UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Conferința științifică națională cu participare internațională „INTEGRARE PRIN CERCETARE ŞI INOVARE”, dedicată Zilei Internaționale a Științei pentru Pace și Dezvoltare

7-8 noiembrie 2024

Științe exacte și ale naturii

Chișinău, 2024

CZU 5(082)
I-58

Conferința științifică națională cu participare internațională
„INTEGRARE PRIN CERCETARE ŞI INOVARE”,
dedicată Zilei Internaționale a Științei pentru Pace și Dezvoltare,
7-8 noiembrie 2024

Științe exacte și ale naturii

Responsabil de ediție:

Georgeta STEPANOV, doctor habilitat, profesor universitar,
Prorector pentru activitate științifică, Universitatea de Stat din Moldova

DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII

"Integrare prin cercetare și inovare", conferință științifică națională (2024; Chișinău). Conferința științifică națională cu participare internațională "Integrare prin cercetare și inovare", dedicată Zilei Internaționale a Științei pentru Pace și Dezvoltare, 7-8 noiembrie 2024 / comitetul științific: Igor Șarov [et al.]. – Chișinău: [S. n.], 2024 (CEP USM) – . – ISBN 978-9975-62-687-3.

Cerințe de sistem: PDF Reader.

Științe exacte și ale naturii. – 2024. – 859 p.: fig., tab. – Antetit.: Universitatea de Stat din Moldova, HR Excellence in Research. – Rez.: lb. rom., engl. – Referințe bibliogr. la sfârșitul art. – ISBN 978-9975-62-808-2 (PDF).

5(082)

I-58

ISBN 978-9975-62-808-2 (PDF)

**** Responsabilitatea asupra conținutului articolelor revine în exclusivitate autorilor.***

© Universitatea de Stat din Moldova, 2024

Comitetul științific:

Igor ȘAROV, *dr., prof. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Rector
Georgeta STEPANOV, *dr. hab., prof. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Prorector pentru activitate științifică, Președinte al Consiliului Științific
Veronica PRISĂCARU, *dr., conf. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Șef al Departamentului Cercetare și Inovare
Carolina ȚURCANU, *dr., conf. cerc.*	Universitatea de Stat din Moldova, Șef al Secției Promovare și Protecția Rezultatelor Științifice
Igor BERCU, *dr., lect. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultăţii de Istorie și Filozofie
Serghei BRÎNZA, *dr. hab., prof. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultăţii de Drept
Victoria BULICANU, *dr., conf. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultăţii de Jurnalism și Științe ale Comunicării
Liliana DMITROGLO, *dr., conf. Univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultăţii de Fizică și Inginerie
Viorica GLADCHI, *dr., prof. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultăţii de Chimie și Tehnologie Chimică
Maia ȘEVCIUC, *dr., prof. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultăţii de Psihologie și Științe ale Educației, Sociologie și Asistență Socială
Maria HĂMURARU, *dr., conf. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultăţii de Științe Economice
Angela NICULIȚĂ, *dr., conf. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultăţii de Matematică și Informatică
Vitalie SOCHIRCĂ, *dr., conf. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultăţii de Biologie și Geoștiințe
Alexandru SOLCAN, *dr., conf. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultăţii de Relaţii Internaţionale, Ştiinţe Politice și Administrative
Ludmila USATÂI, *dr., conf. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultăţii de Litere
Larisa ANDRONIC, *dr. hab., conf. cerc.*	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor
Aculina ARÎCU, *dr. hab., conf. cerc.*	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Institutului de Chimie
Oleg BUJOR, *dr., conf. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Bibliotecii Ştiinţifice (Institut) „Andrei Lupan”
Petru BUNDUC, *dr.*	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Institutului de Ecologie și Geografie
Gheorghe COJOCARU, *dr. hab., conf. univ., membr. cor. AȘM*	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Institutului de Istorie
Nina CORCINSCHI, *dr., conf. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Institutului de Filologie Română „Bogdan Petriceicu-Hașdeu”
Victor JUC, *dr. hab., prof. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Institutului de Cercetări Juridice, Politice și Sociologice
Ion MEREUȚĂ, *dr. hab., prof. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Institutului de Fiziologie și Sanocreatologie,
Igor NICOARĂ, *dr., conf. cerc.*	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Institutului Geologie și Seismologie
Ion ROȘCA, *dr., conf. cerc.*	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Grădinei Botanice (Institut) „Alexandru Ciubotaru”
Olga SHIKIMAKA, *dr., conf. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Institutului de Fizică Aplicată
Inga ȚIȚCHIEV, *dr., conf. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Institutului de Matematică și Informatică „Vladimir Andrunachievici”
Laurenţia UNGUREANU, *dr. hab., prof. cerc., membr. cor. AȘM*	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Institutului de Zoologie
Aurel ZANOCI, *dr., conf. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Șef al Centrului de Arheologie „Ion Niculiță”
Vladimir GUȚU, *dr. hab., prof. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Șef al Centrului de Cercetări Științifice ”Politici educaționale și sociale”
Serghei PALIHOVICI, *dr.*	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Institutului de Administrație Publică
Zinaida BOLEA, *dr., conf. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Școlii Doctorale ”Științe Sociale”
Maria DUCA, *dr. hab., prof. univ., acad. AȘM*	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Școlii Doctorale ”Științe ale Naturii”
Aliona GRATI, *dr. hab., prof. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Școlii Doctorale ”Științe Umaniste și ale Educației”
Svetlana SLUSARENCO, *dr., conf. univ.*	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Școlii Doctorale ”Științe Juridice și Economice”
Florin ARDELEAN, *dr., conf. univ.*	Universitatea din Oradea, România
Grațiela BENGA-ȚUȚUIANU, *dr., cerc.*	Institutul de Studii Banatice „Titu Maiorescu”, Academia Română, Filiala Timișoara, România
Valentin-Cosmin BLÂNDUL, *dr., prof. univ.*	Universitatea din Oradea, România
Ioan BOLOVAN, *dr., prof. univ., membr. cor. AR*	Institutul de Istorie „George Barițiu” - Filiala Cluj-Napoca a Academiei Române, România

Ludmila BRANIȘTE, *dr., conf. univ.*	Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, România
Vlad BRAȘOVEANU, *dr., conf.univ.*	Institutul Clinic Fundeni, București, România
Irina-Ștefana CIBOTARIU, *dr., conf. univ.*	Universitatea „Ștefan cel Mare” din Suceava, România
Igor CREȚESCU, *dr., prof. univ.*	Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, România
George CULEA, *dr., prof. univ.*	Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, România
Adelina DUMITRAȘ, *dr., prof. univ.*	Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară, Cluj-Napoca, România
George ENACHE, *dr., conf.univ.*	Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, România
N.D. HALANGOT, *dr. hab., prof. univ.*	Institutul de Endocrinologie și Boli Metabolice, Ucraina
Heribert HINZEN, *dr., prof. univ., DHC USM*	DVV International, Bonn, Germania
Corneliu IAȚU, *dr., prof. univ.*	Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, România
Tatiana IVANOVA, *dr., conf. univ.*	Universitatea de Științe ale Vieții, Praga, Cehia
Sabine KRAUSE, *dr., conf. univ.*	Universitatea din Leipzig, Germania
Ionel MANGALAGIU, *dr., prof. univ.*	Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, România
Liviu Dan MIRON, *dr., prof. univ.*	Universitatea de Științele Vieții „Ion Ionescu de la Brad” Iași, România
Mirce-Alexandru NEDELEA, *dr., conf. univ.*	Universitatea „Ștefan cel Mare” din Suceava, România
Lilian NIACȘU, *dr. hab., conf. univ.*	Universitatea „Al. Ioan Cuza”, Iași, România
Florentina NIȚU, *dr., conf. univ.*	Universitatea din București, România
Dumitru Mirel POPA, *dr., prof. univ.*	Universitatea „Apollonia”, Iași, Romania
Agatha POPESCU, *dr., prof. univ.*	Universitatea de Stiințe Agronomice și Medicină Veterinară, Bucuresti, Romania
Marian PREDA, *dr., prof. univ., DHC USM*	Universitatea din București, România
Lidia-Simona SAVA, *dr., prof. univ.*	Universitatea de Vest din Timișoara, România
Tatiana SÎRBU, *dr.*	Université catholique de Louvain, Belgia
Laurențiu ȘOITU, *dr., prof. univ., DHC USM*	Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, România
Marius ȘTEF, *dr., conf. univ.*	Universitatea de Vest din Timișoara, România
Constantin Adrian STOICA, *dr. hab., prof. univ.*	Universitatea „Ovidius” din Constanța, România
Romina SURUGIU, *dr., conf. univ.*	Universitatea din București, România
Constantin TICU, *dr., prof. univ.*	Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, România
Tudorel TOADER, *dr., prof. univ., DHC USM*	Universitatea „Al. Ioan Cuza”, Iași, România
Viorel VIZUREANU, *dr., prof. univ.*	Universitatea din București, România
Volker WITTBERG, *dr., prof. univ.*	Universitatea de Științe Aplicate, Germania
Milena YANKOVA, *dr.*	Universitatea Neofit Rilski, Blagoevgrad, Bulgaria

Comitetul organizatoric cu atribuții de coordonare generală a evenimentului științific:

Marianna SAVVA, *dr.*	Universitatea de Stat din Moldova, Specialist principal, Secția Promovare și Protecția Rezultatelor Științifice
Victoria RADU	Universitatea de Stat din Moldova, Specialist principal, Oficiul de Asigurare a Calității în Cercetare
Lilia DOGOTER	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Bibliotecii
Ghenadie SÎRBU, *dr.*	Universitatea de Stat din Moldova, Director al Editurii

Comitetele organizatorice ale secțiilor/ atelierelor:

Secția ȘTIINȚE EXACTE ȘI ALE NATURII

Biologie şi Ecologie	Daniela ELENCIUC, *dr., conf. univ.*
	Valentina CIOCHINĂ, *dr., conf. cerc.*
	Ion BALAN, *dr. hab., conf. univ.*
Geoștiințe și Silvicultură	Ilie BOIAN, *dr., conf. univ.*
	Petru BUNDUC, *dr.*
Chimie şi Tehnologie Chimică	Larisa MOCANU, *dr.*
	Ana POPUȘOI, *dr., lect. univ.*
	Maria COCU, *dr., conf. cerc.*
	Iolanta BĂLAN, *dr.*
Matematică şi Informatică	Ludmila NOVAC, *dr., conf. univ.*
	Alexandra TKACENKO, dr., conf. univ.
Fizică şi Inginerie	Natalia NEDEOGLO, *dr., conf. univ.*
	Alisa MOȘNEAGA, *dr., lect. univ.*

EVALUAREA REZISTENȚEI DIFERITOR HIBRIZI DE PORUMB LA STRESUL DE TEMPERATURĂ NEGATIVĂ ÎN STADIU DE GERMINARE A SEMINȚELOR

EVALUATION OF THE RESISTANCE OF DIFFERENT MAIZE HYBRIDS TO NEGATIVE TEMPERATURE STRESS DURING SEED GERMINATION

CZU: 581.142:633.15:632.111 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.01**

Maria CAUȘ,
ORCID: 0000-0001-7914-3482
e-mail: mcaus2021@yahoo.com
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova
Pantelimon BOROZAN,
ORCID: 0000-0002-4142-2918
e-mail: pantelimon.borozan@yahoo.com
Institutul de Fitotehnie „Porumbeni", Pașcani, Republica Moldova

Summary. *The main objective of the study was to determine the constitutive resistance of 14maize hybrids to negative temperature stress. To achieve the proposed objective, the seeds of the experimental variants were exposed to hypothermic stress, being incubated at negative temperature of -4°C for 16 hours in the climatic chamber RUMED TYPE 3401 (RFG) with the accuracy of maintaining the temperature ± 0.1°C. At the same time, control seeds were incubated at a temperature of +4°C. Then control and experimental seeds were germinated at an optimal temperature of +26°C for 5 days, followed by determination of the final percentage of germination. Pretreatment of maize seeds with negative temperature stress made it possible to identify and evaluate the primary stress resistance of each hybrid. Depending on the degree of constitutive frost resistance of each hybrid, the distribution and classification of the studied hybrids into 3 groups was carried out, including hybrids with high, medium and low frost resistance.*

Keywords**:** *germination, maize seeds, negative temperature stress, resistance.*

INTRODUCERE

Porumbul (*Zea mays* L.) este una dintre cele mai importante culturi de cereale pentru securitatea alimentară globală [1], dar în același timp este și o specie de plantă C_4 foarte sensibilă la stresul de temperaturi extreme, inclusiv ridicate, joase pozitive și negative, în special în stadiile incipiente de dezvoltare [2,3,4]. Moldova este expusă unui risc ridicat de fenomene meteorologice extreme, exacerbate de schimbările climatice, ca

urmare a încălzirii globale [5, p. 13.]. Rezultatele evaluării stării sectorului agricol al Republicii Moldova în perioada 2021-2022 au relevat impactul grav al șocurilor multiple naturale asupra randamentelor culturilor, arătând producția de porumb estimată a fi cu aproximativ 60% sub nivelul mediu din ultimii cinci ani [6, p.1]. Cu toate că fenomenul încălzirii climei globale se simte tot mai mult, stresul temperaturilor scăzute rămâne unul dintre factorii abiotici majori, care afectează foarte mult fazele inițiale de germinare, creșterea ulterioară și productivitatea la nivel mondial, în special la latitudini înalte [2]. În Moldova, din cauza fenomenelor climatice, suprafața cultivată de porumb tinde să se extindă în regiunile nordice [7]. Stresul temperaturilor joase pozitive în stadiile incipiente de creștere a porumbului afectează în primul rând germinarea și viabilitatea semințelor, cu efecte ulterioare asupra creșterii și productivității plantulelor [8, p. 252-258, 9, 2,10].

Cercetările efectuate recent [10] au demonstrat, că expunerea semințelor diferitor hibrizi de porumb înainte de germinare acțiunii stresului de temperatură joasă pozitivă de la 26°C până la + 1°C a cauzat diminuarea % de germinarea a semințelor. Germinarea finală a semințelor diferitor hibrizi de porumb, inclusiv P. 180, P. 374, P. 427 și P. 310 indusă de acțiunea temperaturii joase pozitive de +1°C a fost cu aproximativ 7, 6, 8 și respectiv 1% mai mică decât cea din variantele martor, în care germinarea s-a desfășurat la temperatura de 26°C. Efectul stresului de temperatură joasă pozitivă asupra procesului de germinare s-a reflectat ulterior și asupra indicilor morfologici, inclusiv lungimea radiculei, înălțimii epicotilului, biomasei rădăcinilor și părții aeriene[10].

În ultimele decenii, numeroase investigații s-au concentrat, în principal, pe influența temperaturilor extreme ridicate și joase pozitive asupra dezvoltării proceselor fenologice la porumb, și foarte puține studii au fost consacrate influenței temperaturilor negative asupra creșterii și dezvoltării porumbului.

Pe lângă faptul că este puțin probabil ca temperatura solului în condițiile Republicii Moldova în primăvară să atingă temperaturi negative (-4°C,-6° etc.), dar cu fluctuațiile climatice actuale nu poate fi exclus niciun scenariu.

Rezistența și adaptarea plantelor în condiții nefavorabile sunt asigurate de sistemele de reglare a desfășurării proceselor funcționale din organismele vegetale, care activează la diferite niveluri de organizare [11]. Reacția plantelor la influența temperaturilor extreme este dependentă de un șir de factori, inclusiv de doza și durata factorului de stres, cât și de calitatea semințelor, rezistența specifică a genotipului și de faza de dezvoltare a acestuia. Impactul negativ al dozei factorului de stres termic fiind mai pronunțat în cazul în care expunerea la temperaturile extreme are loc în perioadele critice de dezvoltare a plantelor. Majoritatea plantelor de cultură, inclusiv porumbul, sunt afectate semnificativ de temperaturile extreme în stadiul de germinare [2,3,8, 252-258,10]. De aceea, pentru obținerea unei producții de calitate a culturilor, se presupune utilizarea semințelor de înaltă calitate, cu potențial înalt de germinare și rezistență la acțiunea factorului stresogen [8, p. 252-258, 12,]. Stresul provocat de temperaturile extreme poate reduce sau întârzia germinarea semințelor, creșterea, dezvoltarea și productivitatea ulterioară a plantelor.

Expunerea organismului vegetal stresului de scurtă durată a temperaturi excesive determină diverse modificări funcționale, care asigură rezistența la factorul respectiv, adică manifestă termorezistență, creând un anumit nivel de aclimatizare. Există rezistență constitutivă sau primară, specifică genotipului și care apare pentru prima dată în stadiile inițiale ale ontogenezei la acțiunea unui factor nefavorabil, și rezistență indusă [13, 14]. Pentru obținerea informațiilor fiabile și rapide cu privire la potențialul de germinare al unui anumit lot se semințe, au fost dezvoltate teste standard de laborator [12], au fost identificate metode rapide de apreciere a termotoleranței diferitor genotipuri de grâu la stresul temperaturilor extreme [11]. În acest sens, identificarea unor metode rapide de evaluare a termotoleranței diferitor genotipuri de porumb la temperaturi extreme prezintă un interes deosebit.

Scopul acestui studiu a constat în determinarea metodei rapide de apreciere a termotoleranței diferitor hibrizi de porumb în condiții controlate de laborator, care să fie ușor de folosit ca instrument de screening pentru investigarea diferitor mecanisme de toleranță la temperaturi negative.

MATERIALE ȘI METODE

În cadrul experimentelor au fost utilizați 14 hibrizi de porumb din selecția Institutului de Fitotehnie „Porumbeni”, Republica Moldova. Au fost utilizați următorii hibrizi: Porumbeni (P.) 427, P. 310, P. 374, P. 180, P. 176 MRf, P. 220, P. 221, P. 230, P. 243, P. 305, Bemo (B.) 203, B. 235, Alimentar (Alim.) și Farmec. Înainte de a fi plasate pentru germinare, semințele variantelor martorilor și experimentale au fost selectate pentru uniformitate și scufundate în apă la o temperatură de 4°C timp de 36 de ore. Anterior, s-a demonstrat că după această operație, semințele de porumb sunt uniform și bine pregătite pentru germinare. Ulterior, semințele variantelor experimentale eliberate de apă au fost expuse acțiunii stresului de temperatură negativă (STN) prin incubare timp de 16 ore într-o cameră climatică RUMED-3401 (Germania) la o temperatură de –4°C. Iar semințele variantelor martor, de asemenea eliberate de apă, în acest moment au fost păstrate la frigider la o temperatură de +4°C. După aceea, semințele martor și cele experimentale au fost semănate simultan în recipiente pe discuri umede de bumbac și stabilite pentru germinare și creștere în termostat, la întuneric, la temperatura optimă de 26°C și umiditatea relativă a aerului de 70-85%. Incubația a durat 120 de ore. La fiecare 24 de ore, pe parcursul a 5 zile, a fost monitorizată evoluția germinării semințelor. Sămânța a fost considerată germinată când lungimea radiculei a ajuns la 2-3 mm. La sfârșitul perioadei de incubație, pentru fiecare variantă s-a determinat procentul final de semințe germinate ca procent (%) din numărul total de semințe testate. Experimentele au fost efectuate în trei repetări. La fiecare repetare au fost folosite 50 de semințe. Fiecare experiment a fost repetat de cel puțin trei ori. Datele au fost prelucrate statistic prin determinarea valorii medii iar abaterea standard a mediei a fost calculată cu ajutorul programului „Statistici 7”.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Răspunsul plantelor expuse în stadiile inițiale ale ontogenezei la acțiunea factorului nefavorabil este definit ca rezistență primară (specifică) sau constitutivă [13,14]. Pentru a determina rezistența primară a diferior hibrizi de porumb la acțiunea stresului de temperatură negativă (STN) au fost efectuate experimente preliminare pentru a determina valoarea și durata efectului stresului de temperatură negativă (STN) asupra semințelor, astfel încât, după stresul de temperatură negativă, procentul de germinare a semințelor a fost de 50%. Pentru aceasta, semințele hibridului de porumb P. 427 au fost supuse acțiunii STN de -6°C timp de 16 ore. Procentul rezultat de germinare a semințelor a fost de 16 % cu STN, față de 98 % la martor. Astfel, pentru a evalua rezistența constitutivă a hibrizilor de porumb la acțiunea temperaturii negative în experimentele următoare s-a folosit doză de stres hipotermic de -4°C cu durata de 16 ore. Procentele de germinare a semințelor de porumb ale hibrizilor investigați expuși la STN la temperatura de îngheț de -4°C timp de 16 ore sunt prezentate în tabelul 1. Rezultatele obținute demonstrează diferențe semnificative în procentul de germinare a semințelor hibrizilor de porumb, care au fost pretratați cu STN. Expunerea preventivă a semințelor STN înainte de germinare determină inhibarea ulterioară a procesului de germinare la temperatura optimă (tabelul 1).

Tabelul 1. Efectul stresului de temperatură negativă de -4°C (STN) aplicat semințelor diferitor hibrizi de porumb înainte de germinare timp de 16 ore asupra procentului de germinare ulterioară a semințelor în condiții normale de 26°C. Vârsta plantulelor - 5 zile

Hibrizii de porumb	% de germinare, M ± m		Raportul de germinare al semințelor martor (M,%) față de variantele cu STN (STN,%); M/STN
	Martor	Stres de temperatură negativă (STN)	
Grupa 1			
Alimentar	97,33±0,07	68,97±0,08	1,4
Farmec	98,67±0,08	67,83±0,06	1,5
Porumbeni 305	97,33±0,04	67,80±0,09	1,4
Porumbeni 243	98,67±0,27	67,50±0,46	1,5
Porumbeni 220	96,00±0,46	64,00±0,33	1,5
Porumbeni 221	93,33±0,04	62,52±0,05	1,5
Porumbeni 310	96,00±0,46	62,22±0,38	1,5
Grupa 2			
Porumbeni 176	97,07±0,11	57,20±0,04	1,7
Porumbeni 180	93,33±0,27	54,00±0,33	1,7
Bemo 235	88,00±0,46	52,50±0,40	1,7
Grupa 3			
Bemo . 203	94,00±0,40	45,33±0,09	2,1
Porumbeni 374	92,86±0,02	45,24±0,03	2,1
Porumbeni 230	78,67±0,27	44,17±0,35	2,0
Porumbeni 427	97,33±0,27	39,33±0,19	2,5

Rezultatele au arătat că nivelul de inhibare a germinării semințelor de către STN la hibrizii analizați este diferit, iar diminuarea germinării semințelor de porumb este cu atât mai semnificativă, cu cât este mai scăzută rezistența în faza juvenilă a genotipului la acțiunea STN. În funcție de gradul de inhibare procentuală a germinării semințelor sub influența STN, hibrizii de porumb pot fi separați în 3 grupe. Procentul de germinare a semințelor după aplicarea STN a hibrizilor din grupa 1 este de 69,0-62,2%, în grupa 2 există hibrizi cu o rată de germinare de 57,2-52,5%, iar în grupa 3sunt hibrizi cu cel mai scăzut grad de germinare – 45,3-39,3%. Deci, după aplicarea stresului hipotermic de -4ºC timp de 16 ore, hibrizii Alimentar, Farmec, P. 305, P. 243, P. 220, P. 221 și P. 310 pot fi incluși în grupa 1 de genotipuri foarte rezistente. Hibrizii P. 176, P. 180 și B. 235 din grupa 2 au prezentat rezistență medie, iar semințele hibrizilor P. 203, P. 230 și P. 427 din grupa 3 au demonstrat cea mai mică termotoleranță la aplicarea STN.

De asemenea, s-a determinat raportul dintre procentul de germinație al semințelor martor și procentul de germinație al variantelor experimentale cu STN (tabelul 1). Conform valorilor obținute ale acestui raport, hibrizii de porumb studiați pot fi divizați, de asemenea, în 3 grupe, dar distribuția valorilor acestui raport a fost inversă, față de valorile procentului de germinare a semințelor experimentale cu STN, prezentate în tabelul 1. Hibrizii din grupa 1 cu rezistență înaltă la germinare prezintă cel mai mic raport – 1,4-1,5, valoarea indicelui de 1,7 a fost pentru hibrizii din grupa 2, cu rezistență medie la germinare, iar hibrizii cu rezistență scăzută din grupa 3 se caracterizează prin cea mai mare valoare a indicelui - 2,0-2,1.

CONCLUZII

- Expunerea semințelor acțiunii stresului de temperatură negativă (STN) de -4°C cu durata de 16 ore a cauzat reducerea germinării semințelor de porumb, ce a fost cu atât mai semnificativă, cu cât rezistența în faza juvenilă a genotipului la acțiunea temperaturii extreme negative a fost mai mică.
- Genotipurile de porumb în funcție de rezistența lor la temperatura extremă negativă în primele două zile ale germinării pot fi distribuite în 3 grupe, inclusiv cu rezistență înaltă (1), rezistență moderată (2) și rezistență scăzută (3).
- Valorile raportului dintre % de germinare în variantele martor către % de germinare a semințelor preventiv expuse STN au demonstrat că pentru hibrizii din grupa 3 acestea sunt la un nivel mai înalt (2-2, 5. P.427), urmat de grupa 2 (1,7) și cele mai mici valori sunt pentru grupa 1 (1,4-1,5).

REFERINȚE

1. FAO (Food and Agriculture Organization). 2012. FAOSTAT. [2017-09-08]. Disponibil: http://faostat3.fao.org.
2. AL-SALMAN, Y., GHANNOUM, O., CANO, J. F. Elevated [CO2] negatively impacts C4 photosynthesis under heat and water stress without penalizing bio-

mass. În: *J. Experimental Botany*, 2023, vol. 74, (9), p. 2875–2890, Disponibil: https://doi.org/10.1093/jxb/erad063.

3. WAQAS, M.A., WANG, X., ZAFAR, S.A. et al. Thermal stresses in maize: Effects and management strategies. În: *Plants*, 2021, vol. 10, (293). Disponibil: Doi: 10.3390/plants10020293.
4. CAUȘ, M., DASCALIUC, A, BOROZAN, P. Identification of changes in the metabolic processes of germination and growth of maize seedlings under the influence of heat stress and the use of Reglalg. În: *Ann. Univ. Craiova, Ser. Biol. Hortic. Food Prod. Process. Environ. Eng*., 2022, vol.27, (63), p. 119-124. Disponbil: https://doi.org/10.52846/bihpt.v27i63.20.
5. Strengthening Moldova's Disaster Risk Management and Climate Resilience. Facing Current Issues and Future Challenges, 2020. 56 p. Disponibil: https://documents1.worldbank.org/curated/en/767811616046683526/pdf.
6. FAO. 2022. *Special report − FAO Crop and Food Supply Assessment Mission (CFSAM) to the Republic of Moldova.* 22 November, 2022. Rome. Disponibil: https://doi.org/10.4060/cc3043en.
7. BOROZAN, P., MUSTEATA, S., SPINU, V. Evolution of elements in a maize breeding program. In: *Genetics and Plant Breeding*, 2021, p. 74. Disponibil: Doi: 10.53040/cga11.2021.053.
8. MURARIU, M. Rezistența plantulelor de porumb la temperaturi scăzute. În: *Murariu M., Murariu D., Haş V., et al. Conservarea și utilizarea germoplasmei locale de porumb din România*. 490 p. Editura Pim, Iaşi, 2012 p. 252-258. ISBN 978-606-13-1011-1.
9. MENG, A, WEN, D., ZHANG, C. Maize seed germination under low-temperature stress impacts seedling growth under normal temperature by modulating photosynthesis and antioxidant metabolism. În: *Front. Plant Sci*., 2022, vol. 13 (843033). Disponibil: Doi: 10.3389/fpls.2022.843033.
10. CAUȘ, M., DASCALIUC, A, BOROZAN, P. Responses of seed germination and seedling growth of different maize hybrids to low positive temperature stress. În: *Ann. Univ. Craiova, Ser. Biol. Hortic. Food Prod. Process. Environ. Eng*., 2022, vol. 27(63), p.113-118. Disponibil: https://doi.org/10.52846/bihpt.v27i63.20.
11. JELEV, N. *Evaluarea şi modificarea rezistenței relative a genotipurilor de grâu* (*Triticum aestivum* L.*) la temperaturi extreme*. Teză de doctor în științe biologice, Chişinău, 2022.172 p.
12. PETROVIĆ, T., RADOSAVLJEVIĆ, N., BABIĆ, M. et al. Standard germination and seedling emergence of maize inbred lines in different temperature conditions. În: *Selekcija I Semenarstvo*, 2019, vol. 25, p. 9-14. Disponibil: Doi: 10.5937/SelSem1901009P.
13. DASCALIUC, A. Accelerated methods of determining plants primary and adaptive resistance to extreme temperatures and their use in selection and bre-

eding programs. In*:* In: *Intech Open. Plant Stress Physiology – Perspectives in Agriculture.* 2021, 224 p. ISBN: 978-1-83969-867-5. Disponibil: https://doi.org/10.5772/intechopen.94821.

14. ŞTEFÎRŢĂ, A., VOLOȘCIUC, L., BRÎNZĂ, L. Caracteristica unor soiuri de soia după caracterul „Cros-Toleranță”. In: *Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Științele vieții,* 2021. vol.1, nr. 343, p.70-78. Disponibil: https://doi.org/10.52388/1857-064X.2021.1.09.

NOTĂ. Cercetările au fost realizate în cadrul proiectului Programului de Stat 20.80009.7007.07 *„Determinarea parametrilor ce caracterizează rezistența plantelor cu nivel diferit de organizare la acțiunea temperaturilor extreme în scopul diminuării efectelor schimbărilor climatice”,* și a Subprogramului 011101 *„Abordări genetice și biotehnologice de management al agroecosistemelor în condițiile schimbărilor climatice*”, finanțate de Agenția Națională pentru Cercetare și Dezvoltarea a Republicii Moldova.

CONSERVAREA *EX SITU* ȘI CERCETAREA RESURSELOR DE PLANTE MEDICINALE ÎN GRĂDINA BOTANICĂ: GENUL *TEUCRIUM* L.

EX SITU CONSERVATION AND RESEARCH OF MEDICINAL PLANT RESOURCES IN THE BOTANICAL GARDEN: THE GENUS *TEUCRIUM* L.

CZU: 582.949.22:712.253:58(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.02**

Nina CIOCÂRLAN,
ORCID: 0000-0002-9477-5848
e-mail: nina.ciocarlan@yahoo.com
Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”,
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The paper presents new contributions to the study on 2 spontaneous Teucrium species (T. polium, T. chamaedrys) and 8 allochthonous taxa (T. botrys, T. chamaedrys subsp. nuchense, T. flavum, T. hircanicum, T. lamiifolium, T. lucidum, T. orientale, T. scorodonia), species less exploited, but valuable in terms of therapeutic use. The study of biomorphological peculiarities of the allochthonous species revealed the high adaptive potential and the perspective of their cultivation under local climatic and soil conditions, contributing to the enrichment of the assortment of medicinal plants, constituting new sources of raw material for the pharmaceutical industry.*

Keywords*:ex situ conservation, mobilization, Teucrium L.*
Cuvinte-cheie: *conservare ex situ, mobilizare, Teucrium L.*

INTRODUCERE

Identificarea de noi plante medicinale cu potențial ridicat de utilizare în aplicații terapeutice și investigarea acestora în vederea izolării de noi substanțe biologic active este un aspect important și de actualitate. În acest context, introducerea plantelor medicinale capătă o importanță deosebită deoarece permite mărirea florei cultivate cu noi specii valoroase, contribuind, în același timp, la utilizarea plantelor spontane utile într-un mod mai rațional.

Genul ***Teucrium*** **L.** (familia Lamiaceae) cuprinde peste 300 de specii răspândite pe toate continentele lumii, dintre care circa 50 de specii sunt distribuite în regiunea mediteraneeană [1, 2]. Unii dintre reprezentanții genului sunt plante medicinale, alimentare și ornamentale, multe specii sunt bogate în uleiuri esențiale. În medicina populară, se utilizează, în special, în tratamentul tulburărilor digestive și ale problemelor respiratorii. Extern unele specii de *Teucrium* sunt utile în erupții purulente, furuncule, răni, micoze, abcese cutanate. Studii recente au demonstrat efectul lor hipoglicemiant, hipolipidemic, hemostatic, diuretic, antispastic, antiinflamator, detoxifiant, antiseptic, antifungic, pur-

gativ, analgesic, antibacterian [3]. Studii farmacologice sugerează că unele specii de *Teucrium* sunt surse naturale bogate de noi compuși cu efect anticancer [4].

Lucrarea prezintă noi contribuții la studiul a 10 taxoni din genul *Teucrium* L. (*T. polium* L., *T. chamaedrys* L., *T. flavum* L., *T. orientale* L., *T. botrys* L., *T. hircanicum* L., *T. chamaedrys* subsp. *nuchense* (K.Koch) Rech.f., *T. lucidum* L., *T. scorodonia* L., *T. lamiifolium* d'Urv.) introduși în colecțiile Grădinii Botanice Naționale (Institut) ,,Al. Ciubotaru" (GBNI), specii mai puțin exploatate, dar valoroase din punct de vedere terapeutic.

MATERIALE ȘI METODE

Cercetarea a fost realizată în perioada 2013-2023. Studiile de aclimatizare a noilor specii de plante au fost efectuate în Sectorul experimental al Colecției de Plante Medicinale (Laboratorul Resurse Vegetale) din cadrul GBNI. Mobilizarea resurselor genetice ale speciilor de *Teucrium* s-a realizat prin schimbul internațional de semințe (*Index Seminum*) și prin colectarea semințelor și a materialului vegetal din flora spontană în timpul expedițiilor de teren. Un studiu amplu al literaturii de specialitate a fost realizat în funcție de importanța terapeutică și utilizarea speciilor în medicina populară și modernă. Observațiile fenologice au fost efectuate anual în decursul a mai multor perioade de vegetație conform ghidurilor metodologice utilizate în prezent [5].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Introducerea plantelor medicinale în grădinile botanice presupune următoarele etape: mobilizarea continuă a fondului genetic; studiul caracteristicilor biologice ale plantelor și elaborarea procedeelor primare de cultivare; selectarea celor mai productivi indivizi și populații; obținerea materialului de înmulțire; identificarea plantelor medicinale de perspectivă pentru economia națională.

Actualul fond genetic al plantelor medicinale din colecțiile GBNI constituie 367 taxoni (specii, subspecii, varietăți, cultivaruri), încadrați în 66 familii și 184 genuri [6]. Cercetările de introducere pe termen lung au condus la crearea complexelor generice și realizarea studiilor comparative, complexe și interdisciplinare în vederea evidențierii speciilor de perspectivă pentru sectorul economic. Astfel, în decursul ultimului deceniu au fost reîntregite genurile *Salvia, Artemisia*, *Thymus*, ***Teucrium*****,** *Digitalis*, *Scutellaria*, *Potentilla*, *Achillea*, *Mentha*, *Origanum*, *Tanacetum*, *Vitex* cu taxoni noi valoroși din punct de vedere științific și economic.

Genul *Teucrium* L. este reprezentat în colecțiile GBNI de 10 taxoni: 2 specii spontane (*T. chamaedrys* și *T. polium*) și 8 taxoni alohtoni (*T. botrys, T. chamaedrys* subsp. *nuchense, T. flavum, T. hircanicum, T. lamiifolium, T. lucidum, T. orientale, T. scorodonia*).

Teucrium botrys **L.** (Jugărel racemos). Planta anuală, cu tulpini intens ramificate, glandular-viloase. Frunze opuse, ovale, simple, ternat sectate în segmente scurte, obtuze, alungite. Flori, câte 4–6 la fiecare nod, pe pedicele de 4–8 mm, caliciul de până la 1 cm lungime, lobii mai scurti decât tubul, triunghiulari, cei 2 inferiori mai mici. Florile, de la roz până la

violet, formează verticilii situate pe tulpină, în axila frunzelor. Fruct – nucula. Înflorește în perioada iunie-iulie. Arealul speciei cuprinde Europa, Africa de Nord și de Vest.

Partea aeriană conține flavonoide, compuși fenolici, ulei volatil. Experimental a fost demonstrat efectul antioxidant și citotoxic cu potențial de utilizare în tratamentul fibromului uterin [4].

***Teucrium chamaedrys* L.** (Jugărel comun). Plantă erbacee, perenă cu stoloni care dezvoltă rădăcini subțiri. Tulpini la bază lignificate, erecte sau ascendente, dens-foliate, tomentoase. Frunze opuse, ovate, rar eliptice sau alungite, inegal crenat-dințate, cu bază cuneată și vârf rotund sau acut. Flori pentamere, câte 2-6 în verticile, dense, roze, unite în inflorescențe racemoase terminale. Fruct – nucula ovoidală, lucioasă. Înflorește din mai până în septembrie. Specie răspândită în Europa Centrală, regiunea mediteraneană, Caucaz, Asia Mică, Iran. În flora spontană locală se întâlnește pe întreg teritoriul republicii. Crește în poieni, pe pante stepizate, coline calcaroase.

***Teucrium chamaedrys* subsp. *nuchense* (K.Koch) Rech.f.** Plantă erbacee, perenă. Tulpini numeroase, erecte sau ascendente, pubescente, înalte de 10-30 cm. Frunzele opuse, de 3-4 cm lungime și 1-1.5 cm lățime, moi, pubescente. Flori numeroase, bilabiate, roz-violete, inodore, de până la 2-3 cm lungime unite în inflorescențe spiciforme, apicale de până la 10-15 cm lungime. Fruct – nucula. Înflorește în perioada iunie-iulie. Originară din Caucaz.

În scop terapeutic se utilizează tulpinile, frunzele și florile. Planta conține iridoide, diterpenoide, stigmasterol, ulei esențial, alcaloizi, colină, vitamina C, taninuri, flavonoide, acizi fenolcarboxilici și derivații acestora. Semințele conțin ulei gras. Produsul vegetal are efect astringent, diuretic, antifebril, hemostatic, lactogen, antibacterian [7]. Se utilizează în hiposecreție gastrica, inapetență, gastralgii, diaree, ca și diuretic în reumatism, gută, hemoptizie; decoctul din plantă este folosit ca diaforetic, ușor laxativ, în caz de anemie, boli respiratorii cronice, febră, flatulență. Extern (băi, comprese) – în caz de hemoroizi, leucoree, furunculoză, răni purulente, afecțiuni oculare.

***Teucrium flavum* L.** (Jugărel galben). Plantă subarbustivă perenă, puternic ramificată. Tulpini lignificate la bază, pubescente, de până la 50 cm înălțime. Frunze opuse, ovate, cu marginea zimțată, de culoare cenușie-verde, lucioase pe partea superioară. Flori bilabiate, fin pubescente, de culoare crem până la galben pal, unite în inflorescențe de tip racem. Fruct – schizocarp format din patru nucule ovoide. Înflorește în perioada iunie-iulie. Este distribuită în bazinul mediteraneean.

Partea aeriană conține ulei volatil, flavonoide, polifenoli, taninuri, substanțe amare. Produsul vegetal posedă efect antioxidant, antimicrobian, citotoxic, antifungic, antidiabetic, cardiovascular, analgezic [8].

***Teucrium hircanicum* L.** (Jugărel caucazian). Plantă erbacee, perenă cu tulpini pubescente, lignificate la bază. Frunze ovate sau alungite-ovate, crenate. Flori de culoare mov-roșcat unite în inflorescențe de tip racem spiciform, cu lungimea de aproximativ 15 cm. Fruct – nucula maronie, reticulată. Înflorește în iunie-iulie. Originară din nord-estul Turciei și Iran.

Partea aeriană conține ulei volatil bogat în hidrocarburi sesquiterpenice, flavonoide, diterpene, monoterpene, substanțe tanante, alcaloizi, cumarine, vitamina C. Experimental este demonstrat efectul hemostatic, hipotensiv, antitumoral [9]. Plantă mai puțin studiată pentru aplicabilitatea sa în fitoterapie, dar merită atenție în sensul mai multor cercetări fitochimice și farmacologice, datorită conținutului de principii active. Plantă ornamentală, potrivită pentru containere mixte, stâncării.

***Teucrium lamiifolium* d'Urv.** Plantă subarbustivă perenă, cu tulpini dens viloase de 10-25 cm înălțime. Frunze ovate, pe margini crenate, abaxial glandulare. Flori albe, de 6-7 mm lungime, glandulare, viloase unite în inflorescențe de tip racem spiciform, de până la 16 cm lungime, dense. Fruct – nucula. Arealul nativ de răspândire cuprinde sud-estul Bulgariei până în Turcia. Specie insuficient studiată din perspectiva conținutului de substanțe biologic active și a utilizărilor medicinale. Conține ulei volatil cu componentele majore: β-cariofilenă și trans-β-bergamoten.

***Teucrium lucidum* L.** (Jugărel lucios). Plantă subarbustivă perenă, similară cu *T. chamaedrys*, dar în general de dimensiuni mai mari, cu tulpini de până la 20-40 cm înălțime. Frunze glabre, lucioase, neregulat incizat-crenate, cele superioare bracteate, de până la 4 cm lungime. Flori mici, tubulare, roz-violete, lungi de 14-17 mm, unite în verticile elongate, laxe. Fruct – nucula. Înflorește în perioada iunie-iulie. Specie originară din Alpii de Sud și de Vest.

Extractul hidroalcoolic din părțile aeriene ale plantei a fost evaluat pentru efectul antioxidant și inhibitor al enzimelor implicate în procese antiinflamatorii și poate fi considerat un agent anti-îmbătrânire promițător și o sursă importantă de compuși bioactivi cu efect antiinflamator [10].

***Teucrium orientale* L.** (Jugărel oriental). Plantă erbacee, perenă cu rădăcină lemnoasă, puternic ramificată. Tulpini erecte, lungi de 20–50 cm, glabre sau fin pubescente. Frunze sesile, 2-3-pinnate; segmente liniare, verzi, cu marginea ondulată, glabre sau pubescente. Flori albastru-violete. Fruct – nucula. Înflorește în perioada iunie-iulie. Specie originară din Asia de Vest și Caucaz.

Partea aeriană conține ulei volatil, flavonoide, acizi fenolici, nucleotide, proteine, ulei gras. Experimental este demonstrat efectul antioxidant, antimicrobian și hipotensiv [9]. Plantă benefică în tratarea hemoroizilor. În bucătăria turcă este folosit ca și condiment.

***Teucrium polium* L.** (Jugărel cenușiu). Semiarbust cu rădăcină pivotantă, lignificată. Tulpini erecte sau ascendente, ramificate la bază, suriu-albe, tomentoase sau lanate. Frunze simple, opuse, sesile, liniare sau alungite, cu margini revolute, tomentoase. Flori alb-gălbui în dihazii, grupate în capitule globuloase sau corimb. Fruct – nucula brună. Înflorește în perioada iunie-august. Specie originară din regiunea mediteraneeană și sud-vestul Asiei. În flora spontană locală se întâlnește pe întreg teritoriul republicii. Crește în stepe, pe pante uscate, calcaroase.

În scop medicinal se utilizează partea aeriană recoltată în perioada înfloririi. Produsul vegetal are efect hemostatic, tonic, antioxidant, hipoglicemiant, antimicrobian,

hipolipidemic, antiinflamator, analgezic [11]. Se utilizează în afecțiuni digestive, boli ginecologice, infecții respiratorii, febră, anorexie, reumatism. Uleiul esențial este folosit ca sedativ pentru bolile oculare. În medicina populară se utilizează împotriva negilor, iar în combinație cu alte plante este benefică în probleme de infertilitate. Extern – în eczeme, micoze, abcese cutanate. Plantă utilă în parfumerie și fabricarea săpunului.

***Teucrium scorodonia* L.** (Jugărel de pădure). Plantă subarbustivă, perenă, de 30-50 cm înălțime cu tulpini erecte și ramificate. Frunze simple, pețiolate, cu marginea neregulat-dințată, triunghiular-ovate până la alungite. Flori galben-verzui, tomentoase, situate în axilele frunzelor superioare, cu corola de aproximativ două ori mai lungă decât caliciul, dispuse în inflorescențe unilaterale. Înflorește în perioada iunie-iulie. Este originară din Europa de Vest și Tunisia, naturalizată în multe regiuni, unde se cultivă ca plantă ornamentală.

Produsul vegetal (frunzele și florile) conține ulei volatil, taninuri, acid rozmarinic, saponine, glicozide. Planta posedă proprietăți astringente, antiseptice, carminative, diaforetice, diuretice, cicatrizante, emmenagoge, tonice, expectorante și de îmbunătățire a digestiei [12]. În medicina populară se utilizează în tratamentul afecțiunilor pielii, febrei, răcelii, inapetenței și ca tonic. În homeopatie se folosește tinctura din plantă pentru înlăturarea secrețiilor și expectorațiilor abundente provocate de astmul bronșic, bronșită cronică și alte afecțiuni respiratorii. În unele țări se folosește ca și condiment, iar infuzia din frunze și flori este utilizată ca înlocuitor al hameiului pentru aromatizarea berii.

Toate aceste date relevă o importanță terapeutică semnificativă a speciilor de *Teucrium* astfel încât în ultimele decenii ele au devenit obiectul multor studii științifice.

Speciile alohtone noi (*T. hircanicum, T. chamaedrys* subsp. *nuchense, T. botrys, T. flavum, T. lucidum, T. orientale, T. scorodonia, T. lamiifolium*), în condiții *ex situ* trec toate fazele fenologice ale ritmului sezonier de dezvoltare (inițierea vegetației, butonizare, înflorire, maturizarea semințelor). Perioada generativă culminează cu fructificare abundentă și formarea semințelor viabile, ceea ce demonstrează adaptabilitatea ridicată la condițiile pedoclimatice locale. Metodele de înmulțire prin răsad crescut în sere şi prin divizarea tufelor perene toamna şi primăvara devreme sunt productive și permit extinderea culturii.

Studiul referitor la compoziția chimică şi bioactivitatea uleiului volatil obținut din speciile de *Teucrium* cultivate în Republica Moldova a demonstrat prezența a 59 de compuși și apartenența lor la patru chemotipuri diferite. Compușii principali se referă la hidrocarburile monoterpenice, sesquiterpenele și derivații acestora, reprezentând în acest fel o sursă importantă cu aplicabilitate potențială ca agent antimicrobian și antioxidant [13]. Compoziția elementală a speciilor de *Teucrium*, determinată prin analiza activării neutronilor, a relevat concentrațiile unui șir de elemente majore și oligoelemente, al căror conținut se încadrează în intervalele de valori raportate pentru alte plante medicinale din acest gen. Extractele din speciile de *Teucrium* crescute în condiții locale prezintă activitate antibacteriană și antifungică ridicată, demonstrând perspectiva de aplicare a lor în scopuri terapeutice.

CONCLUZII

Genofondul de plante medicinale din colecțiile GBNI, în decursul ultimului deceniu, a fost completat cu 10 taxoni noi din genul *Teucrium,* specii mai puțin exploatate, dar valoroase din punct de vedere al utilizării terapeutice. Studiile biomorfologice asupra speciilor investigate demonstrează o capacitate de adaptare ridicată a plantelor la condițiile pedo-climatice ale Republicii Moldova. Toate speciile introduse realizează întreg ciclul de vegetație în condiții *ex situ,* inclusiv perioada generativă până la fructificare deplină și formarea semințelor viabile. Datorită aspectului decorativ pot fi utilizate și în scopuri ornamentale pentru amenajarea spațiilor verzi.

REFERINȚE

1. CANTINO, P.D., HARLEY, R.M., WAGSTAFF, S.J. *Genera of Labiatae: status and classification*. /Harley R.M., Reynolds T. (eds.), Advances in Labiatae Science/ Kew: Royal Botanic Gardens, 1992, p. 511-513.
2. TUTIN, T.G., WOOD, D. *Teucrium*. In: Tutin T. G. et al. Flora Europaea, Cambridge: Cambridge University Press, vol. III, 1972, p. 129-135.
3. HASANI-RANJBAR, S., NAYEBI, N., LARIJANI, B. et al. A systematic review of the efficacy and safety of *Teucrium* species; from antioxidant to antidiabetic effects. In: *Int. J. Pharm*. 2010. nr. 6, p. 315-325.
4. STANCOVIC, M. S. et al. *Teucrium* Plant Species as Natural Sources of Novel Anticancer Compounds: Antiproliferative, Proapoptotic and Antioxidant Properties. In: *Int. J. Med. Sci.* 2011. nr. 12(7), p. 4190-4205.
5. МАЙСУРАДЗЕ, Н.И., ЧЕРКАСОВ, О.А., ТИХОНОВА, В.Л. Методика исследований при интродукции лекарственных растений. ЦБНТИ. In: *Сер. Лекарств. раст.* 1984. nr. 3, 33 стр.
6. CIOCARLAN, N. Diversitatea taxonomică a colecției de plante medicinale din Grădina Botanică Națională (Institut) "Al. Ciubotaru". In: *Studia Universitatis Moldaviae. Seria Științe Reale şi ale Naturii.* 2023. nr. 1(171), p. 29-36.
7. POURMOTABBED, A., FARSHCHI, A., GHIASI, G. et al. Analgesic and Anti-inflammatory Activity of *Teucrium chamaedrys* leaves aqueous extracts in male rats. In: *Iran. J. Bas. Med. Sci*. 2010. nr.13, p. 119-125.
8. BELLO, R., BELTRAAN, B., MORENO, L. et al. Evaluation of the analgesic and CNS actions of different fractions from the methanol extract of *Teucrium flavum* L. In: *Phytother. Res.* 1998. nr. 12, p. 65-67.
9. *Дикорастущие полезные растения России* /Отв. ред. Буданцев А.Л., Лесиовская Е.Е. СПб.: Изд. СПХФА. 2001. стр. 351-353.
10. PLAINFOSSÉ, H., BURGER, P., HERBETTE, G. et al. Anti-inflammatory and anti-aging potential of extracts and constituents from *Teucrium lucidum* L. aerial parts. In: *J Pharm Phytochem.* 2023. nr. 12(5), p. 205-220.

11. QABAHA, K., HIJAWI, T., MAHAMID, A. et al. Anti-inflammatory and antioxidant activities of *Teucrium polium* leaf extract and its phenolic and flavonoids content. In: *Asian J. Chem.* 2021. nr. 33, p. 881–884.
12. *Plants for a Future Database.* In: https://pfaf.org/user/plantsearch.aspx [Accessed: 15.06.2024].
13. CIOCARLAN, A. et al. Chemical Profile, Elemental Composition, and Antimicrobial Activity of Plants of the *Teucrium* (Lamiaceae) Genus Growing in Moldova. In: *Agronomy*. 2022. nr. 12(4), p. 772-789.

NOTĂ. Cercetările au fost realizate în cadrul Subprogramului 010101 „*Cercetarea și conservarea ex situ și in situ a diversității plantelor din Republica Moldova*”.

SPECII DIN GENUL *REYNOUTRIA* HOUTT. DIN COLECȚIILE GRĂDINII BOTANICE NAȚIONALE (INSTITUT) „ALEXANDRU CIUBOTARU”

SPECIES OF THE GENUS *REYNOUTRIA* HOUTT. FROM THE COLLECTIONS OF THE NATIONAL BOTANICAL GARDEN (INSTITUTE) „ALEXANDRU CIUBOTARU”

CZU: 582.657:712.253:58(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.03**

Natalia CÎRLIG,
ORCID: 0000-0001-7712-865X
e-mail: nataliacirlig86@gmail.com
Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”,
Universitatea de Stat din Moldova
Victor ȚÎȚEI,
ORCID: 0000-0002-1961-1536
e-mail: vic.titei@gmail.com
Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”,
Universitatea de Stat din Moldova
Ana GUȚU,
ORCID: 0000-0001-8965-2416
e-mail: ag9152633@gmail.com
Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”,
Universitatea de Stat din Moldova
Alexei ABABII,
ORCID: 0009-0002-2250-1060
e-mail: ababiialexei@gmail.com
Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”,
Universitatea de Stat din Moldova
Mihai GADIBADI,
ORCID: 0000-0002-7038-5669
e-mail: mm.gadibadi@gmail.com
Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”,
Universitatea de Stat din Moldova
Veaceslav DOROFTEI,
ORCID: 0009-0008-2117-9018
e-mail: biocom04@gmail.com
Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”,
Universitatea de Stat din Moldova
Andreea ANDREOIU,
ORCID: 0009-0001-3709-275X
e-mail: andreea.andreoiu@pajisti-grassland.ro
Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Pajiști, Brașov, România

Summary. *The species of the genus Reynoutria Houtt are described in the article. grown in the collection of fodder, honeydew and energy plants from the "Alexandru Ciubotaru" National Botanical Garden (Institute). The purpose of the research is the description of the phenological spectrum of Reynoutria sachalinensis and Reynoutria japonica plants, the study of the biological peculiarities of growth and development of the plants in the climatic conditions of the Republic of Moldova. The harvested biomass can be used as feed for animals or as substrate for biomethane production.*

Keywords: *Reynoutria sachalinensis, Reynoutria japonica, phenology, growth.*

INTRODUCERE

Familia Polygonaceae Juss. clasificată în circa 40 de genuri, cuprinde circa 1000 de specii, unele specii sunt cu utilitate multiplă. Genul *Reynoutria* Houtt. (1777, Natuurl. Hirst. 2, 8: 639. – *Polygonum* L. sect. *Reynoutria* (Houtt.) Nakai, 1990, Bot. Mag. Tokyo, 23: 377) constă din 6 specii acceptate *Reynoutria* × *bohemica* Chrtek & Chrtková, *Reynoutria ciliinervis* (Nakai) Moldenke, *Reynoutria compacta* (Hook.f.) Nakai, *Reynoutria forbesii* (Hance) T.Yamaz, *Reynoutria japonica* Houtt., *Reynoutria* × *moravica* (Hodálová & Mereďa) Olshanskyi & Antonenko, *Reynoutria multiflora* (Thunb.) Moldenke, *Reynoutria sachalinensis* (F.Schmidt) Nakai plante perene erbacee, native din zonele temperate ale Asiei [3, 5, 8, 14].

Speciile *Reynoutria sachalinensis* și *Reynoutria japonica* originare din Asia de Est (Japonia, Ins. Sahalin, Kurile, Hokkiado, Honshu, Coreea, Taiwan, Vietnam) [8] sunt plante perene, erbacee, cu toleranță ridicată față de condițiile climatice, viteză mare de crește și capacitate pronunțată de regenerare. Organele subterane sunt reprezentate de rizomi târâtori, cu rădăcini adventive subțiri. Se înmulțesc prin semințe și vegetativ prin segmente de rizomi sau fragmente de tulpini aeriene [9]. În diferite surse literare se menționează ca aceste specii manifestă potențial ornamental, medicinal, furajer, melifer și energetic. În unele țări din Europa sunt descrise ca plante invazive [7]. Analiza literaturii de specialitate denotă că taxonomia speciilor cercetate reprezintă interes pentru mai mulți cercetători, speciile fiind plasate în diferite genuri. Speciile *Reynoutria sachalinense, Reynoutria japonica* și hibridul lor *Polygonum x bohemicum* (Chrtek and Chrtkova) erau considerate câțiva ani în urmă ca o specie unică – *Polygonum cuspidatum* [2]. Sunt recunoscute sub mai multe sinonime: *Reynoutria sachalinensis* (F. Schmidt) Nakai) - *Polygonum sachalinense* Fr. Schmidt ex Maxim; *Fallopia sachalinensis* (F.Schmidt) Ronse Decr.; *Tiniaria sachalinensis* (F.Schmidt) Janch; *Pleuropterus sachalinensis*(F.Schmidt) H. Gross. *Reynoutria japonica* Houtt. - *Polygonum cuspidatum* Sieb & Zucc; *Fallopia japonica* (Houtt.) Ronse Decr; *Tiniaria japonica* (Houtt.) Hedberg; *Pleuropterus cuspidatus* (Siebold & Zucc) H. Gross. [14].

Scopul cercetărilor este studiul particularitățile biologice de creștere și dezvoltare al plantelor de *Reynoutria sachalinensis* și *Reynoutria japonica* în condițiile climatice ale Republicii Moldova, posibilități de valorificare.

MATERIALE ȘI METODE

Cercetările au fost efectuate pe teritoriul Grădinii Botanice Naționale (Institut) „Alexandru Ciubotaru", pe parcursul perioadelor de vegetaţie consecutive 2020-2022. Drept obiecte de cercetare au servit plantele de Hrișcă-de-Sahalin sau troscutul gigant (*Reynoutria sachalinensis* (F. Schmidt) Nakai) și troscotul japonez (*Reynoutria japonica* Houtt.).

Pentru realizarea scopului propus au fost utilizate metodele clasice de cercetare. Studiului fenologic realizate conform indicațiilor metodice „Методика изучения фенологии растений и растительных сообществ", Бейдеман И. [13]. Indicii de calitate a masei proapete recoltate au fost evaluați în perioada înfloriri. A fost determinat conținutului de proteina brută (CP), cenuşa brută (CA), fibre prin tratare cu detergent neutru (NDF), fibre prin tratare cu detergent acid (ADF), lignină sulfurică (ADL), aplicând metoda spectrofotometriei infraroșu apropiat cu utilizarea echipamentului tehnic PERTEN DA 7200 din cadrul Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Pajiști Brașov, România, cu metode standardizate. Conținutul de celuloză (Cel), hemiceluloză (HC), substanță uscată digestibilă (DDM), valoarea relativă a furajului (RFV), energia degestibilă (DE), energie metabolizantă (ME), energie netă lactaţie (NEl) s-a estimat conform ecuaților acceptate. Conținutul de carbon în materia organică s-a calculat conform ecuației reportate de Badger și col., 1979 [1]. Randamentul specific de metan au fost evaluate pe baza conținutului de proteină brută și a compușilor chimici a pereţilor celulari lignină sulfurică și hemiceluloză a masei proaspete recoltate conform Dandikas și col., 2015 [6].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În condiţiile pedoclimatice ale Republicii Moldova specii *Reynoutria sachalinensis* și *Reynoutria japonica* se dezvoltă ca plante perene, recunoscute pentru potențialul înalt de creștere, ca valoroase surse de nectar și polen, productivitate mare de biomasă aeriană și capacități decorative. Lăstarii noi formați la ambele specii, sunt verzi, iar spre sfârșitul vegetației brunifică şi lignifică. În condițiile climatice ale Republicii Moldova, *Reynoutria sachalinensis* poate atinge în înălțime valori de 5 m, în comparație cu *Reynoutria japonica* - 1,5-2,5 m. Dezvoltă tulpini viguroase, erecte, goale la nivelul internodurilor. Sistemul radicular este constituit din rădăcini adventive de ordinul I, II, III, ce se dezvoltă pe rizomi, cu funcția de depozitare a substanţelor de rezervă. Demararea vegetației în anul doi și următorii ani este foarte precoce, coincide calendaristic cu a treia decadă a lunii martie – prima decadă a lunii aprilie. La *Reynoutria sachalinensis,* începutul vegetației, din mugurii dorminzi, o dată cu formarea tulpinii se dezvoltă și primele frunze. La *Reynoutria japonica*, la începutul vegetației, se formează o tulpină asemănătoare cu sparanghelui, iar când aceasta atinge înălțimea de 25-30 cm începe procesul de formare a frunzelor. Frunzele la *Reynoutria sachalinense* sunt mari, simple, pețiolate, cu limbul foliar larg-ovale, vârful acuminat, marginea foliară ondulată. Pe partea inferioară a limbului foliar sunt prezenți peri multicelulari. Florile sunt adunate în

inflorescenţe – panicul. Flori mici, actinomorfe, hermafrodite, rar unisexuate, cu periant simplu, albe-cremă, cu 6-8 stamine, filamentele proximal aplatizate, glabre, stilurile în partea bazală concrescute, stigmatele cu franjuri. Fructul achenă trigonică, maro, ovală, cu suprafaţa lucioasă.

La *Reynoutria japonica* perii lipsesc, însă aspectul de pubescență le oferă celule unice puternic ornamentale. Pe tulpinile viguroase, netede, sunt prezente pete roșii alungite, frunzele simple, pețiolate, cuspidate cu baza triunghiulară. Florile dispuse în inflorescențe axilare (Fig. 1), albe sau alb-verzui. Fructul achenă. Fiind cercetate ca plante cu utilitate multiplă (furajeră, meliferă, decorativă, energetică, medicinală), un aspect important în cercetarea lor este și suprafața foliară, lungimea şi lăţimea frunzelor sunt indicatori importanți în formarea masei vegetale. La mijlocul lunii iunie, ce coincide cu formarea masei verzi, lungimea frunzelor la *Reynoutria sachalinensis* atinge valori medii de 38±0,73 cm, iar lăţimea 29,3±0,60 cm. La plantele de *Reynoutria japonica* limbul foliar este mai mic, lungimea medie fiind de 11,4±0,68 cm, iar lățimea de 10,0±0,45 cm.

La ambele specii, ciclul de dezvoltare este asemănător. Începând cu al 2-lea an de viață, plantele trec în perioada generativă, înfloresc dar nu fructifică. Din anul trei de dezvoltare, trec prin ciclul fazelor fenologice vegetative (demararea vegetației, formarea frunzelor, formarea tulpinilor) și generative (butonizare, înflorire, fructificare, coacerea semințelor), unele aspecte fenologice sunt redate în tabelul 1.



A B C

Fig.1. Faza de înflorire: A – lăstari de *Reynoutria sachalinensis* (stânga) și *Reynoutria japonica; B - Reynoutria japonica; C - Reynoutria sachalinensis*

Capacitatea de germinare a semințelor de *Reynoutria sachalinensis*, după 3 luni de la recoltare, este de 95,8±2,19 %. Semințele de troscot japonez *Reynoutria japonica*, colectate în Grădina Botanică, au o capacitate de germinare mică – 32,33±3,94%.

Tabelul 1. Aspecte fenologice ale speciilor cercetate

Faze fenologice	*Reynoutria sachalinensis*			*Reynoutria japonica*		
	2020	2021	2022	2020	2021	2022
Demararea vegetației	01.04	08.04	31.03	12.04	14.04	05.04
Formarea tulpinilor	11.05	25.06	05.05	14.05	16.06	28.04
Butonizare	30.07	19.08	01.08	18.07	16.08	22.08
Înflorire	16.08	26.08	19.08	14.08	01.09	07.09
Fructificare	06.10	05.10	26.09	10.09	17.09	27.09
Coacerea semințelor	23.11	20.10	17.10	12.11	25.10	25.10

În faza de înflorire, plantele cercetate sunt asaltate de insecte, în mare parte sunt specii din familia Apidae, ce demonstrează potențialul melifer al plantelor. Complexul de insecte depistate pe plantele de *Reynoutria sachalinensis*, a fost clasificat taxonomic în 8 ordine, 21 de familii și 28 de genuri [4]. *Reynoutria sachalinensis* și *Reynoutria japonica*, în condițiile climatice ale Republicii Moldova, se caracterizează prin înflorire îndelungată, abundentă, ce corespunde cu lunile august-septembrie și servesc drept sursă de hrană pentru un spectru larg de insecte polenizatoare și melifere.

Unele specii din familia Polygonaceae prezintă înteres ca furaj pentru animale, dar și ca biomasă pentru producerea diferitor tipuri de biocombustibili [11, 12, 19]. Indicii de calitate a masei proaspete recoltate în perioada de înflorire a plantelor de *Reynoutria sachalinensis* și *Reynoutria japonica* ca furaj și substrat pentru obținerea biometanului sunt prezentate în tabelul 2. Putem menționa că masa proaspătă recoltată de *Reynoutria japonica* se evidențiază printr-un conținut mai redus de fibre și lignină sulfirică, fapt ce s-a răsfrânt pozitiv asupra valorii nutritive și potențialului de obținerea biometanului ca resursă renovabilă de energie.

Tabelul 2. Indicii de calitate a masei proaspete recoltate, al plantelor de *Reynoutria sachalinensis* și *Reynoutria japonica* ca furaj și substrat pentru obținerea biometanului

Indici	*Reynoutria sachalinensis*	*Reynoutria japonica*
Proteină brută (CP), g/kg	108	103
Fibră în acid detergent (ADF), g/kg	488	391
Fibră în detergent neutru (NDF), g/kg	727	566
Lignină sulfurică (ADL), g/kg	93	74
Celuloză (Cel), g/kg	393	317
Hemiceluloză (HC), g/kg	239	175
Cenușă brută (CA), g/kg	110	97
Energie digestibilă (DE), MJ/kg	10.24	11.59
Energie metabolizantă (ME), MJ/kg	8.41	9.52
Energie netă lactaţie (NEl), MJ/kg	4.43	5.54
Carbon, g/kg	494.44	501.67
Azot, g/kg	17.28	16.48
Raportul carbon: azot (C/N)	28.6	30.4
Potențial biometan, l/kg MO	255	281

CONCLUZII

Speciile de plante cercetate în colecția Grădinii Botanice Naționale (Institut) „Alexandru Ciubotaru”, *Reynoutria. sachalinensis* (F.Schmidt) Nakai (Hrișca-de-Sahalin) și *Reynoutria japonica* Houtt. (troscotul japonez) sunt specii ce se caracterizează prin capacitate de adaptare și dezvoltare satisfăcătoare în condițiile pedoclimatice ale Republicii Moldova, longevitate, productivitate înaltă de masă verde. Începând cu anul trei de viață, ambele specii trec prin tot ciclul fazelor fenologice vegetative și generative. Sunt specii cu demararea vegetației timpurie, creștere rapidă, înflorire abundentă (lunile august-septembrie), servesc drept sursă de hrană pentru un spectru larg de insecte polenizatoare și melifere, furaj pentru animale și materie primă pentru obținerea energiei renovabile

REFERINȚE

1. BADGER, C., BOGUE, M., STEWART, D., 1979. Biogas production from crops and organic wastes. New Zeland Journal of Science, 22:11 -20.
2. BAILEY, J., WISSKIRCHEN, R. The distribution and originis of Fallopia x bohemica (Polygonaceae) in Europe. In: Nordic Journal of Botany. Vol. 24, Issue 2. 2004. pp. 173-199. ISSN 1756-1051.
3. BEERLING. D., BAILEY, J., CONOLLY, A. *Fallopia japonica* (Houtt.) Ronse Decraene (*Reynoutria japonica* Houtt.; *Polygonum cuspidatum* Sieb. Zucc.). Journal of Ecology, 82. 1994. pp. 959–979
4. CÎRLIG, N. Biologia speciei *Reynoutria sachalinensis* (F. Schmidt) Nakai (Polygonaceae Juss.)în condițiile Republicii Moldova. Teza de dr. în șt. biol. Chișinău, 2019. 201 p.
5. CONOLLY, A. The Distribution and History in the British Isles of some Alien Species of Polygonum and *Reynoutria*. Watsonia, 11, 1977. pp. 291–311.
6. DANDIKAS, V., HEUWINKEL, H., LICHTI, F., DREWES, J., KOCH, K., 2015. Correlation between biogas yield and chemical composition of grassland plant species. Energy Fuels, 29 (11): 7221-7229.
7. GERBER, E. et al. Exotic invasive knotwets *(Fallopia* spp.) negatively affect native plant and invertebrate assemblages in European riparian habitats. In: Biological Conservation/ Vol. 141, 2008. pp. 646-654. ISSN 0006-3207.
8. SCHNITZLER, A., MULLER, S. Ecologie et biogeographie de plantes hautement invasives in Europe: Les renouees geantes du Japon (Fallopia japonica et F. sachalinensis). In: Revued D’Ecologie. Vol. 53, 1998, 38 p. ISSN 2429-6422.
9. TIEBRE, M. et al. Hybridization and sexual reproduction in the invasive alien *Fallopia* (Polygonaceae) complex in Belgium. In: Annals of Botany. Vol 99. 2007, pp. 193-203. ISSN 0305-7364.
10. ȚÎȚEI V., BLAJ V., ANDREOIU A., MARUȘCA T., MAZARE V., COZARI S., CÎRLIG N., ABABII A., GUȚU A., GARȘTEA N., MOCANUN., DO-

ROFTEI V. Compoziţia biochimică și valoarea nutritivă a furajelor de troscot *Polygonum aviculare*. In. Conferința științifico-practice cu participare internațională „Gestionarea fondului genetic animalier – probleme, soluții, perspective", 28-30 septembrie 2023 Maximovca, Print –Cargo, p. 222 -226. ISBN: 978-9975-175-38-8 În::https: //doi.org/10.61562/mgfa2023.30

11. ŢÎŢEI, V.; CÎRLIG, N.; STAVARACHE, M.; GUȚU, A.; COŞMAN, S. Some biological features and the biochemical composition of *Polygonum sachalinense* in Moldova. Research Journal of Agricultural Science, 2018, 50(3):26-32. ISSN 2066-1843. https://www.rjas.ro/paper_detail/2723
12. ŢÎŢEI, V.; GUDÎMA. A.; MUNTEAN, A.; GADIBADI, M.; LUPAN, A. Prospects for the utilization of the Miscanthus giganteus and Polygonum sachalinense for solid biofuel production in the Republic of Moldova. Scientific Papers. Series A. Agronomy. 2016, 59:543-546. ISSN 2285-5750; ISSN CD-ROM 2285-5769; ISSN Online 2393-2260; ISSN-L 2285-5750. agronomyjournal.usamv.ro/pdf/2016/Art77.pdf
13. БЕЙДЕМАН, И. Методика изучения фенологии растений и растительных сообществ. Новосибирск, Наука, 1974. 155 с.
14. În: https://wfoplantlist.org/

MOBILIZATION AND *EX SITU* CONSERVATION OF THE GENE POOL OF AROMATIC PLANTS IN THE BOTANICAL GARDEN

MOBILIZAREA ȘI CONSERVAREA *EX SITU* A BASCULUI DE GENE AL PLANTELOR AROMATE DIN GRĂDINA BOTANICĂ

CZU: 502.3:575.113:635.7 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.04**

Maricica COLȚUN,
ORCID: 0000-0001-8470-3616
e-mail: mcoltun@mail.ru
„Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute),
Moldova State University

Summary. *Under the current conditions, when we witness a drastic decline in plant diversity globally, the main mission of botanical gardens, which is the preservation and conservation of biodiversity, has become a necessity. The technological progress and the intensive use of natural resources have considerably increased the anthropogenic impact on biological diversity, essentially reducing the number of species and varieties of living organisms. In the global practice, botanical gardens are mainly involved in ex situ conservation activities, based in particular on the creation and maintenance of living plant collections and herbaria, therefore, they propose their own management based on the promotion of the concepts of biodiversity conservation and sustainable use of plant resources, the implementation and influence of the national and international policy on biodiversity conservation.*

Keywords*: collection, conservation, gene pool, mobilization, aromatic plants.*

INTRODUCTION

The mobilization of the gene pool of aromatic plants, the addition of new species to the collections, the research on the ecological and biomorphological peculiarities of endemic and introduced species, highlighting the most promising ones for the national economy, are the basic directives of the current botanical research. Solving the problem of conservation and rational use of natural resources remains one of the most pressing global tasks. In order to maintain the stability of biological resources, a sufficiently developed basis for their reproduction is necessary, based on a preliminary study of the characteristics of the development of individual organisms, both in the natural environment and during their cultivation.

At the heart of the activities of each botanical garden is the solution of introduction of plants from other geographical regions. The main goal in this case, on the one hand, is the enrichment of the flora of a certain region with new economically valuable species, and on the other hand, is the complex and rational use of natural resources. [1].

A significant role in preventing the extinction of species and the decline in their genetic diversity and in the rational use of plant resources by current and future generations

is played by the collections of living or dried plants of the Botanical Garden, such as the collection of aromatic plants. This collection includes a large number of plants, belonging to different families, with an annual, biennial or perennial lifespan and, depending on the species, the vegetative parts, fruits or seeds, characterized by remarkable essential oil content, are investigated, being of interest for aromatherapy, phytotherapy, culinary art, cosmetic and food industry. Due to the wide range of uses, aromatic plants are natural sources that are used throughout the year, fresh or dried.

MATERIALS AND METHODS

Materials and investigation methods for the *ex situ* conservation of aromatic plants comply with the conceptual framework and levels of approach to plant diversity, international reference documents and procedural guidelines used in flora and vegetation research. The research carried out covers the period 2000-2024, during which, the gene pool of aromatic plants was mobilized, based on the collection created by dr. hab. Mihai Bodrug. The experiments were set on the sector of the collection of aromatic plants of the Plant Resources Laboratory. The mobilization of aromatic plant resources was carried out through the International Exchange of Seeds, carried out with over 100 botanical gardens from different countries, through the introduction of plants from the wild flora, and an impressive number of plants was obtained as a result of the collaboration with many specialized scientific research institutions. Over the years, the factors that limit the adaptation of plants to the new conditions of development have been highlighted, research has been carried out on the ontogenetic peculiarities of plants, the content and chemical composition of essential oils have been determined. During the growing season, observations were made on the reaction of plants to low temperatures recorded in the early autumn, late spring frosts, their resistance to frost, the influence of light intensity, the influence of the shortage and excess of atmospheric precipitation, the resistance of plants to diseases and pests. The species of the collections, as mini-populations, are distributed in equal plots (3x1.5 m) that fit into the relief inclined to the East. The rich chernozem soil, in some places a little sandy, favors the normal development of the introduced species.

RESULTS AND DISCUSSIONS

In the spontaneous flora of the Republic of Moldova, there are 163 species of plants that contain essential oil and they are grouped as follows: 68 species occur throughout the territory of Moldova, 23 species occur in the forest areas, 33 – in steppes, 13 – in meadows, 6 – on rocky and calcareous lands, 5 – on soils with an increased level of salinization [2]. The aromatic plants from the wild flora cannot serve as a basis for collecting plant raw material, because their resources are limited, so, they are used as a source of collecting material for its further propagation and growth within the Botanical Garden.

Therefore, many aromatic species from the spontaneous flora have been introduced into the Botanical Garden over the years. The diversity of the species in the collection, as

well as their plasticity, demonstrate an important germplasm potential, which can serve as a basis for identifying the forms with a high productivity of herba and essential oil that would complete the assortment of cultivated ones.

One of the basic tasks of the research group is the introduction of aromatic plants from other geographical regions, the pedoclimatic conditions of our country being an opportunity, since they are favorable for the development and accumulation of biologically active substances. In order to achieve this goal, the research includes the following objectives: the identification of the best propagation techniques and the biomorphological features of plants under the new growth conditions; the assessment of seed production according to plant age; the determination of the essential oil content and its basic components depending on the plant organ where it is produced, phenological stage and plant age; the research on the antimicrobial, antifungal and insecticidal properties of the essential oil; making experiments with herba and essential oil samples in the perfume and cosmetics industry, in the preparation of canned vegetables as flavorings and in the production of flavored wines.



Fig.1. The collection of aromatic plants

The collection of aromatic plants from the “Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute) includes over 150 species and intraspecific units from 67 genera and 14 families. (Fig. 1) Taxonomically, they are representatives of families: Lamiaceae, Apiaceae and Asteraceae, Boraginaceae, Geraniaceae, Verbenaceae, Violaceae, Rosaceae, Rutaceae etc. The origin of most of the aromatic plant species in the collection is the Mediterranean region. More than 60% of the species are native to the Mediterranean and Eurasian areas. The main genera that include species with maximum essential oil content are: *Salvia* L., *Thymus* L., *Satureja* L., *Origanum* L., *Ocimum* L., *Lavandula* L., *Mentha* L., *Calamintha* Lam., *Helichrysum* L., *Ruta* L., *Nepeta* L., *Agastache* O.Kuntze., *Monarda* L., *Tagetis* L., *Teucrium* L., *Tanacetum* L., *Dracocephalum* L., *Elsholtzia* Willd., *Hyssopus* L., *Pyrethrum* L., etc. The strong fragrances and therapeutic properties of aromatic plants are due to the combination of several chemical compounds, which can be identified in different parts of a plant: in leaves, flowers, roots, bulbs, fruits and seeds. The most important components are the

essential oils, which give the plants their specific aromas and antimicrobial, antimycotic and antiseptic properties [3].

The collection itself proposes a multifunctional approach to the use of aromatic plants, which consists in their presentation in specialized exhibitions, the development of original phytocompositions, the selection of an assortment of plants for the creation of melliferous plantations.

Within the collection, aromatic species are highlighted, which contain essential oils and are widely used in aromatherapy (*Lavandula angustifolia* Mill*, Salvia officinalis* L.*, Melissa officinalis* L.*, Achillea odorata (*Lam.) Briq.*, Satureja hortensis* L*, Origanum vulgare* L., *Agastache foeniculum* L., *Hyssopus officinalis* L.), being also important sources of vitamins and minerals; species used over time in food, pastry, to flavor dishes, salads, vinegars or balsamic oils (*Thymus vulgaris* var. citriodorum, *Dracocephalum moldavica* L., *Mentha x piperita* L. 'Black' Mitcham., *Ocimum basilicum* var. citriodorum, *Artemisia dracunculus* L.). Some of them are found as natural remedies, being useful in the prevention and cure of many diseases, thanks to the exceptional antimicrobial, antiviral and antifungal properties scientifically proven in our research (*Koellia virginiana* (L.) Mac.M., *Monarda fistulosa* L., *Perovskia atriplicifolia* Benth.).

The species *Elsholtzia stautonii* Benth.*, Rosmarinus officinalis* L.*,Viola tricolor* L.*, Cephalophora aromatica* Schrad, *Artemisia abrotanum* L. Thunb are widely used in the perfume and cosmetic industry, but also in the biological protection of plants, as a bioinsecticide (*Chenopodium ambrosioides* L., *Pyrethrum cinerariaefolium* Trev.).

Aromatic species are also relevant sources of honey plants, which, due to the content of pollen, nectar and other plant secretions, are used by humans in beekeeping, for the production of honey, propolis and other secondary products. This group is represented by the species: *Nepeta transcaucasica* Grossch, *Ruta graveolens* L., *Agastache nepetoides* (L.) Kuntze, *Artemisia lavandulifolia, Calamintha mentifolia* Host., *Monarda punctata* L., *Prunella grandiflora* (L.) Turra., *Salvia sclarea* L., *Satureja subspicata* Bartl ex Vis., *Thymus praecox* Opiz.

In the collection, there are also species that can be used in the landscape design of green spaces: *Monarda didyma* L., var. Prarienach., *Perilla frutescens* (L.) Britton*., Thymus comosus* Heuff ex Griseb., *Echinacea tennessensis* (Beadle.) Small., *Ceratostigma plumbaginoides* Bunge, *Lavandula hybrida* L., *Hyssopus ambiguus* L. (Trautv*), Iris germanica* L.

The collection of aromatic plants plays an important role in the education of the general public, people who are interested in this group of plants due to their professional specialization or passion, those who want to know these plants, as well as in the didactic process, thus representing a special useful tool for students, a training school for students of the faculties of biology, pharmacy, concerning also the environmental protection, the introduction of new crops, as well as the dissemination of knowledge on the plant world.

The research conducted in recent years within the Plant Resources Laboratory, has been focused on the biomorphological, quantitative and qualitative phytochemical study

of some aromatic species promising for the national economy such as: *Elsholtzia stauntonii* Benth., *Agastache foeniculum* (Pursh) Kuntze, *Perovskia artiplicifolia* Benth., *Monarda fistulosa* L.,

Elsholtzia stauntonii Benth. Is an herbaceous, perennial plant, which develops under the conditions of our country as a typical shrub, consisting of branched stems. The leaves are oblong-ovate. The flowers are pink-purple with a showy appearance. The inflorescences are upright spikes. It blooms in August-September. The fruit – ellipsoid nutlet. The non-lignified aerial part, harvested in the flowering phase, is used. The essential oil is appreciated in the cosmetic and perfumery industry, as an ingredient in the formula of perfumes, cologne, deodorants, in the preparation of soaps. The aroma is subtle, reminding the smell of lemon. It has an antimicrobial, antifungal, hemostatic, diuretic effect. It is indicated in the treatment of bronchitis, jaundice. Buds and flowers are used as a spice [4].

Agastache foeniculum (Pursh) Kuntze is an herbaceous, perennial plant with a very strong fibrous root. The stem is erect, quadrangular, reddish-brown. The leaves are lanceolate with a pointed tip and evenly toothed margins, the basal ones elongated, and the upper ones heart-shaped. Small flowers, grouped in spiky inflorescences, purple-pink, rarely white or blue. Fruit - gray achene. Blooms in June-September. The flowers and non-lignified aerial part harvested during flowering are used. The biologically active substance, the essential oil has anti-inflammatory, cardiotonic, antitussive, carminative, stomachic, tonic, sedative action. It is an ingredient in anti-cellulite creams and balms, slimming preparations, in the manufacture of cosmetics, eye creams, toothpaste [5].

Perovskia artiplicifolia Benth., perennial plant, grows as a bush with whitish-grey stems. It grows numerous, straight, stable shoots. The leaves are opposite, lobed, deeply toothed silver-gray. The flowers are small, purple-blue arranged in branched panicles. It blooms in July-October. Fruit - ovoid nut, dark brown. The leaves and flowers harvested in the flowering phase are used. The essential oil has an antiparasitic, antimicrobial and analgesic effect. The decoction of flowers is considered a remedy for diabetes. Recent studies indicate an inhibitory action on the liver virus. It is used to flavor cocktails. The flowers are added as flavor and decoration in various salads [6].

Monarda fistulosa L. is an herbaceous perennial shrub-like plant with long rhizomes that grow in all directions. The stems are straight, hairy, reddish. The leaves are strongly fragrant, ovate-lanceolate, petiolate. The flowers are violet-lilac, clustered in terminal whorls. It blooms in June-August. The fruit is a nut. The aerial parts are used in the full flowering stage. The essential oil is used as an ingredient of cosmetic products for the care and treatment of skin, hair, nails, and as an antiviral, anti-inflammatory, immunomodulatory agent. It has an antisclerotic, antispasmodic, anti-stress effect. It is recommended externally in the treatment of burns, eczema and against hair loss [7].

Providing raw material of plant origin for economic purposes can only be possible after carrying out the respective scientific researche, followed by the industrial cultivation of aromatic plants, thus protecting the collections from the spontaneous flora, the

repatriation of plants in the natural areas and the foundation of the plantations of the requested assortment.

The research was carried out with the support of the Research Subprogram no. 010101 "*Ex situ* and *in situ* research and conservation of plant diversity in the Republic of Moldova".

CONCLUSIONS

Due to the amplitude of the theme of *ex situ* conservation of the rich gene pool of aromatic and medicinal plants, the Botanical Garden offers opportunities in addressing complex implementation issues in various fields. The collection of aromatic plants, created within the Botanical Garden, which counts over 150 taxa, is considered fundamental and aims at preserving the biological diversity of aromatic plant species from different habitats of our planet, both from taxonomic and environmental point of view.

The complex study of plants includes the systematic aspect, the pedoclimatic conditions of the area of spontaneous growth and introduction, the biomorphological features, the peculiarities of the accumulation of essential oil, the determination of the chemical composition, which allow the identification and multiplication of promising species and the development of primary cultivation technologies.

The more knowledge of the use of various medicinal and aromatic plants is accumulated, in the case of valuable but rare species from the spontaneous flora, it becomes easier to cultivate them and thus to protect the natural flora, which, when exploited irrationally, can lead to the extinction of species and the disruption of the ecological balance.

REFERENCES

1. Diversitatea plantelor în contextul strategiei europene de conservare a biodiversității. coordonator Anca Sârbu. București, Alo, 2001, 320 p. ISBN 973-99666-1-6
2. BODRUG, M., Дикорастущие эфирномасличные растения Молдавии. Кишинев, Штиинца, 1981. 142 с.
3. TELEUȚĂ, A., COLȚUN, M. et.al. Universul plantelor. Plante medicinale. Chișinău: Litera International, 2008, 336 p. ISBN 978-9975-74-009-8
4. ANDREA RASCH, BRIGITTE LOTZ. Plante aromatice. București, 2010. 300 p. ISBN 978-973-724-290-7
5. CAROLE, MINKER. 200 de plante care ne vor binele. București: RAO, 2016, 447 p. ISBN 978-606-776-027-9
6. COLȚUN, M., GILLE. E. Biological and chemical study of volatile oil *Perovskia artilplicifolia* Benth. Species. Journal of Botany, Chisinau 2013, Vol.V.nr.2 (7) . P.74-84.
7. COLȚUN, M. Plante aromatice (Ediția I), Chișinău: "Universul", 2021. 52 p. ISBN 978-9975-47-195-4

HIBRIZI F_1 DE *SALVIA SCLAREA* L., SIMPLI, TRIPLI ȘI DUBLI, CU CONȚINUT ÎNALT DE ULEI ESENȚIAL

F_1 HYBRIDS OF *SALVIA SCLAREA* L., SINGLE, TRIPLE AND DOUBLE, WITH HIGH CONTENT OF ESSENTIAL OIL

CZU: 591.37:635.74:581.135.5 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.05**

Ludmila COTELEA,
ORCID: 0009-0006-1395-2440
e-mail: ludmilacotelea@rambler.ru
Institutul de Genetică, Fiziologie şi Protecţie a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova
Zinaida BALMUȘ,
ORCID: 0000-0002-1164-6435
e-mail: balmuszinaida@yahoo.com
Institutul de Genetică, Fiziologie şi Protecţie a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova
Violeta BUTNARAȘ,
ORCID: 0009-0003-9747-7568
e-mail: butnarasvioleta@gmail.com
Institutul de Genetică, Fiziologie şi Protecţie a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *25 single, triple, double - step F_1 complex hybrids of Salvia sclarea L. were studied. Hybrid genotypes have valuable quantitative characteristics, many of them forming long (50 – 62 cm), compact inflorescences, with a large number of first – order (12 – 15) and second – (15 – 26) branches, vertices and flower, which also results in high inflorescence yields. 13 exceptional hybrids of the most important characteres were selected, identified; they synthesize and accumulate 1,346 – 2,286 % (dry matter) essential oil.*

Keywords: *essential oil, hybrid, quantitative characters, Salvia sclarea* L.

INTRODUCERE

Salvia sclarea L., este o specie aromatică şi medicinală valoroasă, datorită uleiului esenţial pe care îl conţine în inflorescenţe şi este utilizat în medicină, industria parfumeriei, industria de fabricare a vinurilor de tip muscat, etc. [5, p. 199-202]. Importanța produselor din salvie a influențat inițierea și efectuarea lucrărilor de ameliorare, în scopul creării genotipurilor de salvie rezistente la factori nefavorabili de cultivare, de majorare a producției de materie primă, precum și obținerea unui conținut înalt și producției sporite de ulei esențial.

Cercetările de ameliorare, au ca scop crearea, perfecţionarea genotipurilor noi, mai productive, mai rezistente la condițiile mediului, ce ar sinteza şi acumula conţinut cât

mai înalt de ulei esenţial [2, p. 113-119, 3 p. 199-202]. Unul din obiectivele de bază în ameliorarea șerlaiului, este selectarea şi reproducerea materialului iniţial de ameliorare, ce include genotipuri de provenienţă genetică şi geografică diferită, cu caractere cantitative performante, cu înflorire în primul an de vegetație și conținut înalt de ulei esențial în materia primă [1, p. 183-186, 5, p. 199-202, 6, p. 29-36].

Scopul cercetărilor constă în crearea, evaluarea materialului inițial de ameliorare, rezistent la scetă, ger și iernare, cu caractere cantitative performante, conținut înalt de ulei esențial în materia primă.

MATERIALE ȘI METODE

Materialul biologic utilizat în cercetare este reprezentat de 25 hibrizi F_1 inclusiv, simpli – 19, tripli – 5, dubli – 1, de *Salvia sclarea* L. și formele parentale ale acestora, în anul al doilea de vegetație. Experienţele au fost efectuate pe câmpul experimental al Institutului de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor. Tehnologia de cultivare – obișnuită pentru șerlai. Pe parcursul perioadei de vegetație au fost efectuate estimări fenologice și evaluate următoarele faze de dezvoltare: apariția plantulelor, formarea rozetei de frunze, formarea tulpinilor – apariţia internodurilor, butonizarea, înflorirea, maturizarea tehnică a seminţelor. Au fost studiaţi indicii caracterelor morfologice ce influenţează recolta de materie primă şi producţia de ulei esenţial: talia plantei, lungimea inflorescenţei, numărul de ramificaţii de ordinul I şi II al inflorescenței [4, p. 525-541].

Conţinutul de ulei esențial în materia primă s-a determinat prin hidrodistilare în aparate Ginsberg [7, p. 326-329]. Datele obţinute au fost recalculate la substanţa uscată pentru a evita erorile cauzate de diferenţa în umiditate (faza de dezvoltare) a mostrelor analizate de la fiecare genotip. Analiza statistică a datelor experimentale obţinute s-a făcut conform metodelor în vigoare [8, p. 185-245].

REZULTATE SI DISCUTII

În rezultatul hibridărilor efectuate în anii 2019 – 2020 au fost obținute semințe hibride, care ulterior au fost semănate din toamnă (2020), în a doua jumătate a lunii octombrie, în pepiniera de material iniţial de ameliorare, martori servind formele parentale corespunzătoare. Hibrizii F_1 au răsărit în termeni optimi şi s-au dezvoltat normal. Diferenţele între genotipurile hibride F_1, s-au evidenţiat de la începutul fazei „rozeta de frunze” şi până la „maturizarea tehnică“ (coacerea tehnică). Deosebiri mai evidente au fost consemnate la următoarele caractere: talia plantei, lungimea inflorescenţei, raportul talia plantei/lungimea inflorescenţei, numărul de ramificaţii ale inflorescenţei.

Pentru salvie este foarte important de a crea soiuri, hibrizi, cu perioada de vegetație diferită, de la foarte timpurii până la foarte tardive. Aceasta permite procesarea în stare proaspătă, în termeni optimi a unei cantităţi mult mai mari de materie primă atunci, când concentraţia componenţilor principali ai uleiului esenţial este cea mai ridicată. Astfel, fără a majora capacitatea utilajului de procesare, poate fi extinsă considerabil perioada

de recoltare şi respectiv, se pot mări suprafeţele plantaţiilor industriale. Pe de altă parte, hibrizii precoci, timpurii, având o perioadă de vegetaţie foarte scurtă sunt supuși mult mai puţin daunelor aduse de secetă, ploi torențiale, grindină.

Deosebirile între genotipurile cu perioada de vegetaţie diferită apar după faza „rozeta de frunze”. Genotipurile timpurii parcurg perioada de la această fază până la faza „butonizarea”, când în vârful tulpinii florale apare butonul inflorescenţei, în termeni mult mai restrânși. Deosebiri între hibrizi s-au constat atât în anul întâi, cât şi în anul al doilea de vegetaţie, însă ele sunt mai evidente în anul al II–lea. Diferența dintre hibrizii timpurii (98 – 105 zile) şi cei tardivi (115 zile) constituie 17 zile la diferiți hibrizi. Având în vedere, că recoltarea în termeni optimi a oricărui soi sau hibrid se efectuează aproximativ în 10 zile, perioada de recoltare a acestor hibrizi va fi extinsă până la 27 zile.

Studiul hibrizilor F_1 de *Salvia sclarea,* a demonstrat, că aceștia posedă caractere biomorfologice valoroase, care ar asigura o producție de materie primă sporită şi conţinut înalt de ulei esenţial. Genotipurile de diferite tipuri (simpli, triliniari, dubli), în condiţii de temperaturi ridicate, din vara anului 2022, s-au dezvoltat și au format plante cu talia ce a variat de la 93.7 cm până la 118.8 cm (fig. 1). Cele mai mici valori au fost înregistrate la hibridul simplu [AP 2-11 S_4 x NC 60-11 S_4]F_1 (fig. 1, nr. 10). Plante cu talia înaltă (113.4 – 113.9 cm) au format hibrizii simpli [AP 32-11 S_4 x AP 33-11 S_4]F_1, [AP 77-11 S_4 x AP 73-11 S_4]F_1 și [AP 73-11 S_4 x AP 77-11 S_4]F_1 (fig. 1, nr. 13, 18, 17). Plante mai bine dezvoltate, cu înălţimea de peste 116 cm, s-au atestat la hibridul triliniar [M-69 489 S_{14} x [(Cr.p. 1 S_1 x M-69)F_{14}]F_1 (fig. 1, N. 21). Cel mai mare indice la caracterul „talia plantei” a demonstrat hibridul în trepte (S-3 x H_2S_3)F_2 x 0-32 S_3)F_8 x NC 11 -11 S_2]F_1 (fig. 1, nr. 24).

Un alt caracter studiat la genotipurile de salvie, este lungimea inflorescenței. Hibrizii evaluați se deosebesc prin panicule, care variază de la 49.1 cm până la 62.4 cm (fig. 1). Plantele cu talie joasă ale hibrizilor: [AP 2-11 S_4 x NC 60-11 S_4]F_1 (93.7cm) și (0-57 S_5 x 0-20 S_5)F_{11} x AP 115-11 S_4]F_1 (93.9 cm) formează inflorescențe, lungimea cărora constituie 53.5 și 58.9% respectiv, din talia plantei, fapt care indică valoarea genetică a hibrizilor creaţi (fig. 1, nr.10, 22).

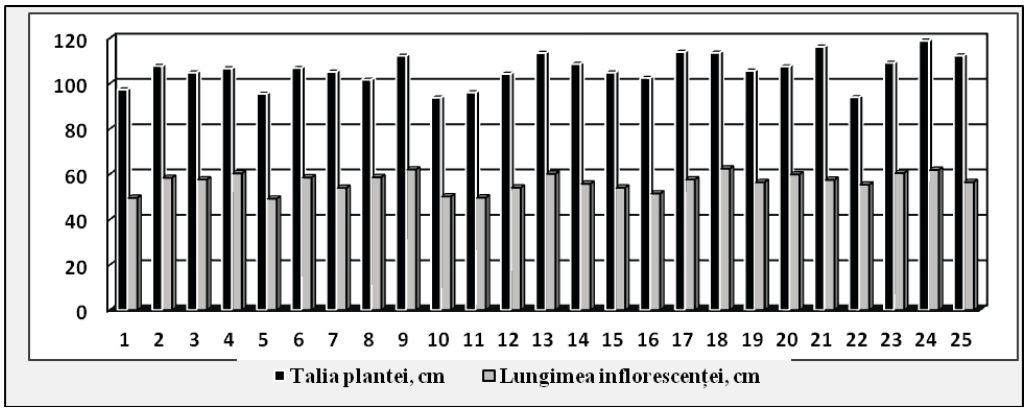


Figura 1. Talia plantei și lungimea inflorescenței la hibrizi F_1 de *Salvia sclarea*

Hibrizii simpli [AP 32-11 S_4 x AP 33-11 S_4]F_1 și [AP 113-11 S_4 x M-69 489 S_{14}]F_1, combinaţiile hibride triple – [NC 27 - 11 S_4 x (0-57 S_5 x 0-20 S_5)F_{11}]F_1 și [AP 26-11 S_4 x (M-69 487-82 S_3 x Rubin 115 b 77)F_{11}]F_1, genotipurile [AP 89-11 S_4 x NC 77-11 S_4]F_1 și [AP 77-11 S_4 x AP 73-11 S_4]F_1, la care talia plantei este mai mare de 110 cm, la unii – depășind 118 cm, inflorescenţele sunt destul de lungi (60.1, 60.3, 60.4, 61.8, 62.0 și 62.4 cm respectiv), constituie 52-57% din talia plantei la diferiţi hibrizi (figura 1, nr. 13, 4, 23, 24, 9, 18). La aceste combinații hibride, în perioada recoltării mecanizate, în materia primă destinată procesării vor nimeri o cantitate mai mică de organe ne oleifere ale plantei (frunze, tulpini), astfel, micşorându-se cheltuielile la distilarea uleiului esenţial.

Se știe, că productivitatea hibridului este direct proporțională de numărul de ramificații al inflorescenței. În condiţii de temperaturi ridicate, genotipurile evaluate, au fost reprezentate prin plante viguroase, cu inflorescențe compacte, cu număr mare de ramificații de gradul întâi și al doilea al inflorescenței. Astfel, acest indice al productivităţii a variat de la 11.8 ramificaţii de gradul întâi la hibridul [NC 27 - 11 S_4 x (0-57 S_5 x 0-20 S_5)F_{11}]F_1, până la 15.2, la genotipul [(Cr.p. 1 S_1x M-69)F_{14} x AP 32-11 S_4]F_1 (figura 2, nr. 23, 20).

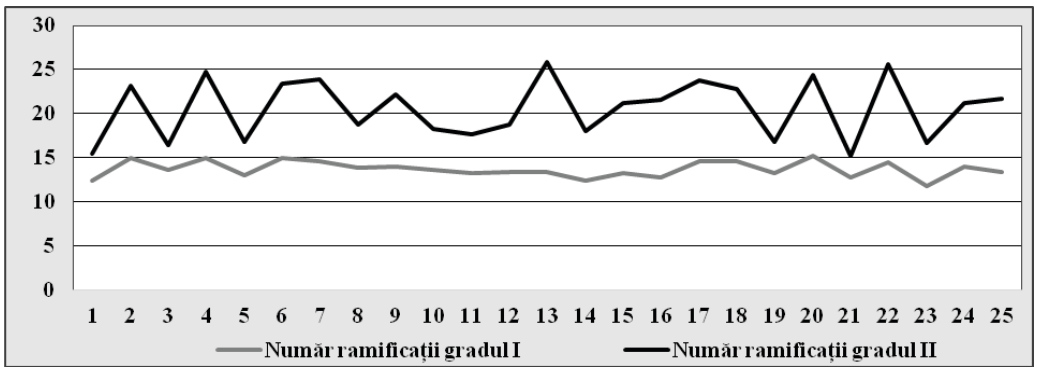


Figura 2. Numărul de ramificații de gradul I și II al inflorescenței la hibrizi F_1 de *Salvia sclarea*

La caracterul „ramificaţii de gradul doi”, inflorescenţele genotipurilor hibride au format de la 15.2 până la 25.8 ramificații la diferiţi hibrizi (figura 2). Hibrizii simpli – [AP 73-11 S_4 x AP 77-11 S_4]F_1, [NC 77-11 S_4 x AP 89-11 S_4]F_1 și [NC 77-11 S_4 x AP 11-11 S_4]F_1, ce s-au evidențiat prin inflorescențe lungi, au manifestat și cu un număr destul mare de ramificații, suma acestora fiind de peste 38 (figura 2, nr. 17, 7, 6).

La hibrizii simpli [AP 113-11 S_4 x M-69 489 S_{14}]F_1, [AP 32-11 S_4 x AP 33-11 S_4] F_1 și combinația hibridă triplă [(Cr.p. 1 S_1x M-69)F_{14} x AP 32-11 S_4]F_1, care de asemenea s-au manifestat prin inflorescențe foarte lungi, (figura 1, nr. 4, 13, 20), suma ramificațiilor a constituit de 39.0, 39.2 și 39.6 respectiv (fig. 2, nr. 4, 13, 20). Cei mai buni indici la acest caracter a demonstrat combinația hibridă triplă (0-57 S_5 x 0-20 S_5) F_{11} x AP 115-11 S_4]F_1 care a înregistrat în sumă 42,6 ramificații de ordinul întâi și al doilea al inflorescenței (fig. 2, nr. 22).

Cum am menționat mai sus, scopul principal în ameliorarea salviei, este sporirea producției de ulei esențial în materia primă (inflorescențe). Structura optimă a plantelor cu talia joasă medie și înaltă, inflorescențe relativ lungi, ce constituie 50 – 60% din talia plantei la genotipurile evaluate, au facilitat sinteza şi acumularea unui conținut de ulei esențial, care a variat de la 0,530 până la 2,286% s.u. (fig. 3). În rezultatul evaluării conținutului de ulei esențial s-a demonstrat, că 72% din ei au acumulat mai mult de 1%, iar la hibridul simplu [AP 2-11 S_4 x NC 60-11 S_4]F_1 acest indice important a fost excepțional – de 2,286% s.u. (fig. 3).

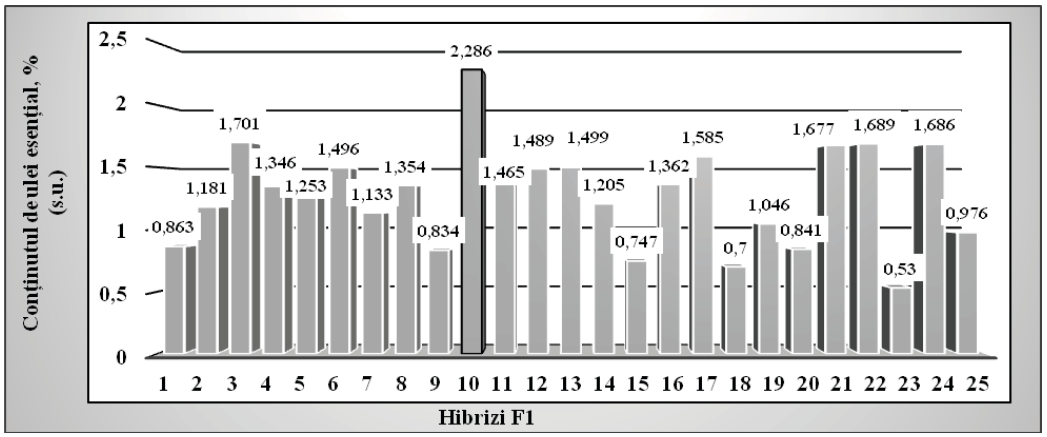


Figura 3. Conținutul în ulei esențial la hibrizi F_1 de *Salvia sclarea* L.

➢ În rezultatul evaluărilor, au fost selectați, identificați 13 hibrizi cu un conținut foarte înalt de ulei esențial în substanța uscată – 1,346 – 2,286 % (s.u.) ulei esențial:

- [AP 113-11 S_4 x M-69 489 S_{14}]F_1 1,346 %, (fig. 3, nr. 4);
- [V-24-86 844 S_{12} x NC 77-11 S_4]F_1 1,354 %, (fig. 3, nr. 8);
- [AP 112-11 S_4 x NC 27 -11 S_4]F_1 1,362 %, (fig. 3, nr. 16);
- [NC 60-11 S_4 x AP 115-11 S_4]F_1 1,465 %, (fig. 3, nr. 11);
- [AP 115-11 S_4 x AP 112-11 S_4]F_1 1,489 %, (fig. 3, nr. 12);
- [NC 77-11 S_4 x AP 89-11 S_4]F_1 1,496 %, (fig. 3, nr. 6);
- [AP 32-11 S_4 x AP 33-11 S_4]F_1 1,499 %, (fig. 3, nr. 13);
- [AP 73-11 S_4 x AP 77-11 S_4]F_1 1,585 %, (fig. 3, nr. 17);
- [M-69 489 S_{14} x [(Cr.p. 1 S_1 x M-69)F_{14}]F_1 1,677 %, (fig. 3, nr. 21);
- [AP 26-11 S_4 x (M-69 487-82 S_3 x Rubin 115 b 77)F_{11}]F_1 1,686 %, (fig. 3, nr. 24);
- [(0-57 S_5 x 0-20 S_5)F_{11} x AP 115-11 S_4]F_1 1,689 %, (fig. 3, nr. 22);
- [AP 26-11 S_4 x AP 115-11 S_4]F_1 1,701 %, (fig. 3, nr. 3);
- [AP 2-11 S_4 x NC 60-11 S_4]F_1 2,286 %, (fig. 3, nr. 10).

CONCLUZII

1. Au fost evaluați 25 hibrizi simpli, tripli și dubli F_1 de *Salvia sclarea* L., care se deosebesc după un şir de caractere biomorfologice: talia plantei, lungimea inflorescenţei, numărul de ramificaţii ale acesteia.

2. Combinațiile hibride posedă caractere cantitative valoroase, mulţi din aceştia formând inflorescenţe lungi (50-62 cm), compacte, cu număr mare de ramificaţii de ordinul întâi (12-15) și de ordinul doi (15-26), verticile şi flori, care rezultă şi producţii ridicate de inflorescenţe.

3. Au fost selectați hibrizi valoroși, cu conținut foarte înalt de ulei esențial în inflorescenţe – 1,346 – 2,286 % (s.u.)

REFERINȚE

1. BALMUŞ, Z., COTELEA, L. Gradul de înflorire în anul întâi de vegetaţie a liniilor consangvinizate de *Salvia sclarea* L. În: *Genetica, fiziologia şi ameliorarea plantelor*: materialele conf. şt. intern., 9-10 oct. 2017. Ed. 6-a. Chişinău: S. n., 2017 (Tipogr. "Print-Caro"), pp. 183-186. ISBN 978-9975-56-463-2.
2. COTELEA, L., GONCEARIUC M., BALMUŞ Z., BUTNARAŞ V., BOTNARENCO P. Evaluarea şi selectarea hibrizilor de *Salvia sclarea* L., în calitate de forme parentale, utilizate în hibridări. Conferința științifică națională cu participare internațională. *„Știința în Nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective" (ediția a treia),* Bălți, 21-22 iunie 2019, pp. 113-119. ISBN 978-9975-3316-1-6.
3. COTELEA L. Hibrizi perspectivi de *Salvia sclarea* L., cu conținut înalt de ulei esențial. În: *Biotehnologii avansate – realizări şi perspective*: al 5-lea simpoz. naţ. cu participare intern., 21-22 oct. 2019: teze. Chişinău, 2019, p. 152 ISBN 978-9975-56-371-0.
4. GONCEARIUC M. Şerlaiul. În: Ameliorarea specială a plantelor. Chişinău, 2004, p. 525-541.
5. GONCEARIUC M. Plante medicinale şi aromatice cultivate. Monografie. Cişinău, 2008, p. 199 – 202.
6. GONCEARIUC, M.; BALMUŞ, Z.; COTELEA, L. Genetic diversification of *Salvia sclarea* L. quality by increasing the storage capacity of the essential oil. Oltenia Journal for Studies in Natural Sciences 2016, (Proceedings of the 23rd International Conference of the Oltenia Museum), Tom. XXXII, No. 1/2016, Romania, pp.29-36.
7. ГИНСБЕРГ, А.С. Упрощённый способ определения количества эфирного масла в эфироносах. Хим. – фарм. промышленность". № 8–9, 1932, с. 326–329.

8. ДОСПЕХОВ В.А. Методика полевого опыта. Москва. Агропромиздат. 1985. с. 185-245.

NOTĂ. Cercetările au fost realizate în cadrul proiectului Programului de Stat 20.80009.5107.07 „*Diminuarea consecinţelor schimbărilor climatice prin crearea, implementarea soiurilor de plante medicinale şi aromatice cu productivitate înaltă, rezistente la secetă, iernare, boli, ce asigură dezvoltare sustenabilă a agriculturii, garantează produse de calitate superioară, predestinate industriei de parfumerie, cosmetică, farmaceutică, alimentară*”, finanțat de Agenția Națională pentru Cercetare și Dezvoltare.

EFECTUL BIOSTIMULATORILOR ALGALI ASUPRA GERMINĂRII SEMINȚELOR DE *ECHINACEA PURPUREA* L.

THE EFFECT OF ALGAE BIOSTIMULATORS ON THE GERMINATION OF *ECHINACEA PURPUREA* L. SEEDS.

CZU: 582.232:581.142:633.88 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.06**

Sergiu DOBROJAN,
ORCID: 0000-0003-0040-5836
e-mail: sergiudobrojan84@yahoo.com
Universitatea de Stat din Moldova
Gheorghe JIGĂ,
ORCID: 0000-0002-4778-2105
e-mail: gheorghe.jigau@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova
Galina DOBROJAN,
e-mail: galinadobrojan87@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova
Cristin MELNIC,
e-mail: melnic.cristi.99@gmail.com
Gospodăria Ţărănească ”Melnic Cristin Victor”, Climauţii de Jos, Șoldănești, Republica Moldova
Tatiana CIOLACU,
ORCID: 0000-0002-9972-9314
e-mail: ciolacutatiana5@gmail.com
Institutul de Ecologie şi Geografie, Universitatea de Stat din Moldova
Eugeniu CIOBANU,
ORCID: 0000-0003-3595-4421
e-mail: eugeniuciobanu@yahoo.com
Universitatea Pedagogică de Stat „Ion Creangă” din Chișinău, Republica Moldova

Rezumat. *Articolul prezintă rezultatele obținute ale experimentelor privind utilizarea biostimulatorilor algali pentru stimularea germinării semințelor de Echinacea purpurea L., evidențiind efectele obținute. Biostimulatorii algali au fost obținuți prin combinarea biomasei algelor Nostoc gelatinosum, Nostoc punctiforme și Nostoc linckia în diverse concentrații. Rezultatele au arătat o creștere semnificativă a facultății germinative și a indicelui de germinare a semințelor de Echinacea purpurea L. tratate cu biostimulatori algali comparativ cu variantele de control. Cele mai bune rezultate s-au obținut în variantele cu biostimulatori algali în concentrația de 1%, timpul de tratare a semințelor 1 oră, și 3% cu expunerea la tratare de 3 ore. Se recomandă utilizarea biostimulatorilor algali pentru tratarea seminţelor de Echinacea purpurea L. în vederea stimulări germinării acestora.*

Cuvinte-cheie: *germinare, biostimulare algali, Echinacea purpurea L.*

Summary. *The article presents the results obtained from experiments on the use of algal biostimulants to stimulate the germination of Echinacea purpurea L. seeds, highlighting the effects observed. The algal biostimulants were obtained by combining the biomass of Nostoc gelatinosum, Nostoc punctiforme, and Nostoc linckia algae in various concentrations. The results showed a significant increase in the germinative capacity and germination index of Echinacea purpurea L. seeds treated with algal biostimulants compared to the control variants. The best results were obtained with algal biostimulants at a concentration of 1%, with a seed treatment time of 1 hour, and 3% with a treatment exposure of 3 hours. The use of algal biostimulants is recommended for treating Echinacea purpurea L. seeds to stimulate their germination.*

Keywords: *germination, algal biostimulation, Echinacea purpurea L.*

INTRODUCERE

Actualmente interesul față de germinarea seminţelor realizată prin intermediul biostimulatorilor algali este generat de necesitatea creşterii calităţii seminţelor, accelerării dezvoltării plantelor (în special în primele etape ale ontogenezei), sporirea rezistenţei acestora la factori biotici și abiotici, creşterea randamentului şi a productivităţii culturilor şi obţinerea recoltelor sănătoase [1].

Efectul stimulator al germinării seminţelor indus de alge se datorează conţinutului bogat de substanţe biologic active sintetizate în biomasa algală. Cele mai semnificative cantităţi şi tipuri de fitohormoni se găsesc în biomasa algelor din încrengătura *Cianophyta,* unele dintre care sunt şi cele mai accesibile pentru ţara noastră [2]. Biomasa speciilor de alge cianofite *Anabaena vaginicola, Nostoc calcicole şi Scytonema bohneri* conţine auxina şi acid indol-3-butiric care are efect biostimulator pronunţat asupra germinării multor seminţe de plante. Cercetările realizate asupra a 34 de alge cianofite din genurile *Nostoc, Synechocystis, Anacystis, Gloeothece, Phormidium, Plectonema, Symploca, Calothrix, Scytonema, Chlorogloeopsis* și *Fischerella* au evidenţiat faptul că aproape toate speciile secretă auxină şi alte substanțe biostimulatoare şi crează premize de utilizare în tratarea seminţelor diferitor plante [3-5].

În afară de fitohormoni biomasa algelor cianofite este bogată şi în aminoacizii care au un efect biostimulator pronunţat şi influenţează pozitiv asupra creșterii plantelor și a performanței culturilor. Suplimentar, biomasa multor microalge este bogată în macronutrienţi (N, P, K) şi micronutrienţi (Fe, Mg, Mn), care influenţează pozitiv procesul de germinare a seminţelor [6, 7].

Datorită creșterii continue a populaţiei umane a Terrei, intensificării proceselor de degradare a mediului, schimbările climatice şi alte probleme de mediu starea de sănătate a populaţiei umane este precară. Populaţia a început să utilizeze din ce în ce mai multe preparate chimice care au efecte adverse nefaste asupra organismului uman. Pentru îmbunătăţirea sau după caz menţinerea stării de sănătate a oamenilor este necesar ca să se utilizeze pe larg preparate, ceaiuri şi alte subproduse de origine vegetală obţinute din biomasa plantelor medicinale. Din grupa plantelor medicinale de interes

major este specia *Ehinacea purpurea* L. care se utilizează pe larg în calitate de plantă medicinală cu efect biostimulator, antiviral, antitumoral, imunostimulator, cicatrizant, antiinflamator, diuretic, adaptogen, antifungic şi nu provoacă nici un efect secundar atunci când este administrată în doză normală. Însă, utilizarea biomasei de *Ehinaceae purpurea* L. colectată din flora spontană nu poate asigura cererea pentru aceasta. Pentru asigurarea necesarului de biomasă de *Ehinaceae purpurea* L. planta este cultivată, iar pentru obţinerea unei recolte semnificative este necesară stimularea biologică a procesului de germinare a seminţelor plantei. Actualmente sunt cunoscute şi utilizate multiple substanţe stimulatoare a germinării seminţelor majoritatea dintre care sunt de origine chimică fapt care influenţează negativ asupra calităţii biomasei de *Ehinaceae purpurea* L. Astfel, pentru obţinerea produselor sigure, calitative şi benefice pentru om este necesar ca stimulenţii germinativi ai seminţelor de *Ehinaceae purpurea* L. să fie de origine biologică.

Astfel, ne-am propus să obţinem şi să experimentăm noi biostimulatori ai germinării seminţelor de plante din biomasa combinată a algelor cianofite *Nostoc gelatinosum, Nostoc punctiforme,* şi *Nostoc linckia*.

MATERIALE ȘI METODE

În cadrul experimentelor au fost utilizată biomasa algelor cianofite *Nostoc gelatinosum, Nostoc punctiforme,* şi *Nostoc linckia*, alge care se află în colecţia LCŞ „Algologie Vasile Șalaru" a Universităţii de Stat din Moldova.

Biostimulatorii au fost obţinuţi prin combinarea, în cantităţi egale, a biomasei colectate de la culturile aflată în faza exponenţială de creştere de pe mediul nutritiv Drew.

În experimente s-a utilizat soluţiile cu concentraţiile de 1-4% obţinute prin diluţia biomasei algale cu apa distilată. Pentru activarea substanţelor biostimulatoare soluţiile obţinute au fost expuse la temperatura înaltă timp de 60 min, ulterior după răcire acestea au fost utilizate pentru tratarea seminţelor.

Seminţele de *Ehinacea purpurea* L. în număr de 100 au fost expuse în soluţiile preparate timp de 1-3 ore, iar în calitatea de control au servit seminţele expuse în apa distilată în acelaşi interval de timp. Pentru studierea procesului de germinare, seminţele au fost plasate în vasele Petri, pe hârtia de filtru umectată cu apă distilată la iluminarea naturală şi temperatura de 24^{o}C. În cadrul cercetărilor a fost determinați următorii indicatori:

- *facultatea germinativă a seminţelor* (FG), conform formulei: FG= Nsg/ Nts*100; unde Nsg – numărul seminţelor germinate; Nts – numărul total de seminţe;
- *indicele de germinare (IG),* conform formulei: IG=∑(Gt/Tt); unde Gt- numărul de seminţe germinate în perioada de timp t, iar Tt – numărul de zile.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Ca rezultat al utilizării biostimulatorilor algali s-a atestat intensificarea procesului de germinare a semințelor de *Ehinacea purpurea* L. fapt caracterizat prin majorarea facultăţii germinative a acestora în variantele experimentale (Tab. 1).

Tab. 1. Facultatea germinativă a semințelor de *Echinacea purpurea* L. tratate cu biostimulatori algali combinaţi din genul *Nostoc*, %

Perioada de tratare a semințelor, ore	Variantele experimentale			
	1%	2%	3%	Control
1-a zi				
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
2-a zi				
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
3-a zi				
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4-a zi				
1	90,00	86,67	83,33	63,33
2	90,00	66,67	53,33	70,00
3	80,00	80,00	100,00	66,67
5-a zi				
1	96,66	93,33	90,00	73,33
2	90,00	83,33	66,66	74,00
3	90,00	96,66	100,00	80,00

Semințele tratare cu biostimulatorii algali au început a germina într-un număr mult mai mare de la a 4-a zi de expunere, iar la a 5-a zi de expunere la germinat cele mai mari rezultate au fost obținute în variantele cu biostimulatori algali de 1% expuse la tratat timp de 1 oră (facultatea germinativă fiind de 96,66%), 2% expuse la tratat timp de 3 ore (unde facultatea germinativă a atins 96,66%) și 3% timp de expunere la tratat de 3 ore unde sa atestat germinarea a 100,00% din totalul semințelor experimentate. În varianta de control cele mai mari valori ale facultăţii germinative a semințelor de *Ehi-*

nacea purpurea L. (80,00%) s-a atestat în lotul cu expunerea în apa distilată timp de 3 ore. Ţine de menţionat că seminţele tratate cu biostimulatori combinaţi de alge din genul *Nostoc* au atesta majorarea facultăţii germinative a seminţelor de *Ehinacea purpurea* L. cu 16,67%-23,33% comparativ cu variantele de control.

Tab. 2. Valorile indicelui de germinare a semințelor de *Echinacea purpurea* L. tratate cu biostimulatori algali combinaţi din genul *Nostoc*

Perioada de tratare a seminţelor, ore	Variantele experimentale			
	1%	2%	3%	Control
1	41,83	40,34	38,83	30,50
2	40,50	33,34	26,66	32,30
3	38,00	39,33	45,00	32,67

Din rezultatele prezentate în tabelul 2 se constată că cele mai înalte valori ale indicelui de germinare a semințelor de *Echinacea purpurea* L. sunt în variantele cu utilizarea biostimulatorilor algali. Astfel, observăm că cele mai semnificative efecte biostimulatoare asupra germinării semințelor se atestă în variantele cu o concentrație de 1% și o perioadă de tratare de 1 oră (41,83), 2% cu expunerea la tratare de 1 oră (40,34) și 3% cu tratarea de 3 ore (45,00). În variantele de control, acest indice a variat între valorile 30,50 și 32,67. Aceasta indică faptul că soluțiile algale experimentate au un efect pronunțat de biostimulare a germinării semințelor de *Echinacea purpurea* L.

CONCLUZII

Biostimulatorii algali obținuți din biomasa combinată a algelor din genul *Nostoc* au un efect semnificativ asupra stimulării germinării semințelor de *Echinacea purpurea* L. Cele mai semnificative rezultate ale facultății germinative a semințelor au fost observate în variantele cu concentrația de biostimulatori algali de 1% și perioada de expunere de 1 oră (96,66%), precum și 2%-3% cu perioada de expunere de 3 ore (96,66%-100%). În variantele cu aplicare de biostimulatori algali, cele mai semnificative rezultate ale indicelui de germinare a semințelor au fost obținute în cazul soluțiilor de tratare de 1% cu timpul de expunere de 1 oră (41,83) și 3% cu tratarea de 3 ore (45,00).

Recomandăm utilizarea soluțiilor de biostimulatori algali din genul *Nostoc* pentru tratarea semințelor de *Echinacea purpurea* L. înainte de semănat, pentru o germinare eficientă și sporită a semințelor acesteia.

REFERINŢE

1. DOBROJAN, S. et al. Perspectiva utilizării algelor în tratarea semințelor de plante // In: Studia Universitatis Moldaviae Revista științifica a Universtității de Stat din Moldova, 2023, nr. 1(171), p. 139-145.

2. DOBROJAN S. et al. Cultivarea algelor. Chișinău: CEP USM, 2016, p. 173.
3. СЕЛЯХ, И.О., СЕМЕНОВА, Л.Р. Синтез и секреция гормоноподобных соединений у цианобактерий // Материалы Международной научной конференции «Автотрофные микроорганизмы», 2000, с 163–164.
4. SERGEEVA, E., LIAIMER, A., BERGMAN, B. Evidence for production of the phytohormone indole-3-acetic acid by cyanobacteria // Planta, 2002, vol. 215, p. 229–238.
5. RODRÍGUEZ, A.A. et al. Effects of cyanobacterial extracellular products and gibberellic acid on salinity tolerance in Oryza sativa L. // Saline Systems, 2006, №2, p. 7–10.
6. RONGA, D. et al. Microalgal biostimulants and biofertilisers in crop productions // Agronomy, 2019, 9(4), p. 1-22.
7. GEBSER, B., POHNERT G. Synchronized regulation of different zwitterionic metabolites in the osmoadaption of phytoplankton // Marine drugs. 2013, 11(6): 2168-2182. În:https://doi.org/10.3390/md11062168.

NOTĂ. Articolul a fost elaborat cu suportul proiectului pentru tineri cercetători cu cifrul 23.70105.7007.07T

STUDIEREA EFECTULUI BIOSTIMULATOR AL LICHIDULUI CULTURAL DE LA CULTIVAREA CIANOBACTERIEI *SPIRULINA PLATENSIS* ASUPRA GERMINĂRII SEMINȚELOR DE *GALEGA ORIENTALIS* LAM. MENȚINUTE ÎN COLECȚII

THE STUDY OF THE BIOSTIMULATOR EFFECT OF THE CULTURAL LIQUID FROM THE CULTIVATION OF THE CYANOBACTERIA *SPIRULINA PLATENSIS* ON THE GERMINATION OF *GALEGA ORIENTALIS* LAM SEEDS. KEPT IN COLLECTIONS

CZU: 582.738:631.547.1/2:582.232 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.07**

Sergiu DOBROJAN,
ORCID: 0000-0003-0040-5836
e-mail: sergiudobrojan84@yahoo.com
Universitatea de Stat din Moldova
Victor MELNIC,
ORCID: 0000-0001-6374-2499
e-mail: melnicvictor088@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova
Victor ȚÎȚEI,
ORCID: 0000-0002-1961-1536
e-mail: vic.titei@gmail.com
Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”,
Universitatea de Stat din Moldova
Galina DOBROJAN,
e-mail: galinadobrojan87@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova
Angela MELNIC,
e-mail: melnicvictor088@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova
Alina TROFIM,
ORCID: 0000-0003-4557-9602
e-mail: alina.trofim@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Tamara MERCIUCARI,
e-mail: team_vit@mail.ru
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *In this study, the potential of biostimulants obtained from the culture medium of the cyanobacterium Spirulina platensis to improve the germination of Galega orientalis L. seeds*

maintained in collection conditions for 4 years was investigated. Throughout the experiments, the germination rate (GR) and germination index (GI) of seeds treated with different concentrations (1%, 2%, 4%) of the biostimulant were evaluated, compared to the control group. The results indicate a significant improvement in the germination of seeds treated with cyanobacterial biostimulants. The concentration of 2% biostimulant with a 2-hour exposure presented the highest germination rate over the analyzed period. These findings suggest that cyanobacterial biostimulants have potential in enhancing the germination efficiency of Galega orientalis L. seeds maintained in collection conditions for 4 years, offering promising applications in the efficient conservation of the species' gene pool in seed collections and for agricultural practices aimed at improving crop performance.

Keywords: *biostimulator, seed germination, spirulina platensis*
Cuvinte-cheie*: biostimulator, germinarea semințelor, spirulina platensis*

INTRODUCERE

Galega orientalis Lam. este o specie perenă din familia *Fabaceae*, cunoscută pentru revigorarea sa precoce. Această plantă formează între 20 și 30 de lăstari per tufă și poate să se mențină pe același teren timp de până la 20 de ani. Este originară din regiunile montane ale Europei de Est și Asiei de Vest. Cunoscută și sub numele de Galega orientală sau lupin albastru, această leguminoasă perenă are o importanță agronomică și ecologică semnificativă. *Galega orientalis* prezintă interes în agricultură datorită capacității sale de a fixa azotul atmosferic în sol prin simbioza cu bacteriile din genul *Rhizobium*, contribuind astfel la îmbunătățirea fertilității solului și reducerea necesității de îngrășăminte chimice [1]. De asemenea, este utilizată ca furaj de înaltă calitate pentru animale, datorită conținutului său ridicat de proteine și digestibilității bune a acesteia [2].

Planta prezintă interes de cercetare, cultivare şi datorită proprietăţilor medicinale, una dintre principalele proprietăți medicinale ale *Galega orientalis* este capacitatea sa de a stimula producția de lapte la mamifere, inclusiv la femei care alăptează. Această calitate lactogenă este datorată prezenței unor compuși bioactivi, cum ar fi galegina, care acționează asupra glandelor mamare pentru a crește secreția de lapte [3]. *Galega orientalis* are, de asemenea, proprietăți hipoglicemiante, fiind utilizată în mod tradițional pentru a controla nivelul de zahăr din sânge. Studiile au arătat că galegina, un alcaloid izolat din această plantă, are efecte similare cu cele ale metforminei, un medicament utilizat în tratamentul diabetului de tip 2 [4]. Galegina acționează prin inhibarea glucozidazei, enzima care descompune carbohidrații în glucoză, reducând astfel absorbția glucozei în intestin și scăzând nivelul de zahăr din sânge [5]. Pe lângă aceste proprietăți, *Galega orientalis* are efecte diuretice și detoxifiante. Extractele din această plantă au fost folosite pentru a trata edemele și retenția de lichide, promovând eliminarea excesului de apă din organism prin creșterea producției de urină [6]. De asemenea, planta posedă proprietăţi antioxidante, datorită conținutului ridicat de flavonoide și alți compuși fenolici care ajută la neutralizarea radicalilor liberi și la protejarea celulelor de stresul oxidativ [7]. *Galega orientalis* posedă proprietățile antiinflamatorii și antimicrobiene. Studiile in vitro au demonstrat că extractele din această plantă pot inhiba creșterea unor bacterii patogene,

cum ar fi *Staphylococcus aureus* și *Escherichia coli*, prezentând un agent antimicrobian natural [8]. Proprietățile antiinflamatorii ale galeginei și ale altor compuși prezenți în plantă sunt utile în tratamentul inflamațiilor și al afecțiunilor inflamatorii cronice [9].

Specia nu se întâlneşte în vegetaţia spontană naţională, iar pentru menţinerea genofondului acesteia este necesară conservarea prin intermediul băncilor de gene pentru menținerea și valorificarea ulterioară a acesteia. Seminţele menţinute în băncile de gene îşi pierd în timp capacitatea de germinare din cauza dormanței tegumentare şi de accea este necesară utilizarea unor tehnici specifice pentru a îmbunătăți rata de germinare [10]. În acest context, utilizarea cianobacteriilor, în special a *Spirulinei platensis*, a fost propusă ca o metodă inovatoare pentru a stimula germinarea semințelor. *Spirulina platensis* este o cianobacterie bine cunoscută pentru conținutul său bogat în proteine, vitamine, minerale și fitohormoni, substanţe care au efecte benefice asupra creșterii și dezvoltării plantelor [11].

Studiile recente au arătat că cianobacteriile, inclusiv *Spirulina platensis*, pot elibera substanțe bioactive în mediul de cultură (fitohormoni, metaboliți şi alți compuși organici) care au efect stimulativ asupra germinării și creșterii plantelor [12, 13]. De menţionat că actualmente se utilizează în practica de exploatare doar biomasa de *Spirulina platensis,* care este separată de lichidul cultural prin diferite tehnici, iar lichidul cultural ce conţine numeroase substanţe biologic active şi săruri minerale prezintă un deșeu nevalorificat ce necesită a fi neutralizat fapt care atrage cheltuieli suplimentare. Astfel, valorificând lichidul cultural prin obținerea de biostimulatori prezintă o modalitate practică de realizare a economiei circulare şi de protecţie ridicată a mediului înconjurător.

Un alt avantaj al utilizării *Spirulinei platensis* este capacitatea sa de a coloniza suprafața semințelor și de a forma un microstrat protector care poate proteja semințele de patogeni și de condițiile adverse de mediu [14]. Astfel, tratamentul semințelor de *Galega orientalis* cu *Spirulina platensis* poate reprezenta o strategie ecologică și eficientă pentru a îmbunătăți germinarea seminţelor menţinute în condiţii de colecţii, asigurarea creșterii sănătoasă a plantelor, prezentând o soluție sustenabilă și eficientă pentru îmbunătățirea productivității plantei și totodată asigurarea conservării acesteia.

Scopul acestei lucrări este de a studia efectul biostimulator al lichidului cultural parvenit de la cultivarea cianobacteriei *Spirulina platensis* pentru germinarea semințelor de *Galega orientalis* Lam. menținute în colecții.

MATERIAL ȘI METODĂ

În cadrul experimentelor a fost utilizată tulpina cianobacteriei *Spirulina platensis* selectată în cultură de către m.c., prof. Vasile Șalaru, acad., prof. Valeriu Rudic și coautorii. Tulpina de *Spirulina platensis*, depozitată în colecția LCȘ „Algologie Vasile Șalaru" a Universității de Stat din Moldova, a fost cultivată pe mediul nutritiv lichid Zarrouk modificat (cu următoarea componenţă (g/l): $NaHCO_3$ – 8; K_3HPO_4 - 0,5; $NaNO_3$ - 2,5; K_2SO_4 – 1; NaCl – 1; $MgSO_4$ – 0,2; $CaCl_2$ – 0,04; $FeSO_4$ – 0,01; NaEDTA – 0,08; apă potabilă – 1 L), inoculul constituind 0,5 g/l (biomasă absolut uscată). La a 20-a zi de

cultivare a cianobacteriei *Spirulina platensis*, biomasa algală a fost separată de lichidul cultural prin centrifugare (la viteza de 6000 rot/min), iar lichidul cultural a fost utilizat pentru obținerea biostimulatorului aplicat în experimente. Biostimulatorul cianobacterian a fost obținut prin activarea termică a lichidului cultural separat.

În experimente s-au utilizat soluțiile cu concentrații de 1-4% obținute prin diluția lichidului cultural generat de la cultivarea cianobacteriei *Spirulina platensis* cu apă distilată. Semințele de *Galega orientalis* L., menţinute în condiţii de colecţie timp de 4 ani, în număr de 100 pentru fiecare lot experimental, au fost expuse în soluțiile preparate timp de 1-4 ore, iar ca martor au servit aceleași semințe expuse în apă distilată în același interval de timp. Semințele experimentale de *Galega orientalis* L. au fost puse la dispoziţie de către dr. Victor Ţiţei angajat a Grădinii Botanice Institut Al. Ciubotaru a Universităţii de Stat din Moldova. Pentru studierea procesului de germinare, semințele au fost plasate în vasele Petri, pe hârtia de filtru umezită cu apă distilată, la iluminarea naturală și temperatura de 22^{o}C. În cadrul cercetărilor au fost determinați următorii indicatori:

- Facultatea germinativă a semințelor (FG), conform formulei: FG = Nsg/Nts * 100, unde Nsg – numărul semințelor germinate; Nts – numărul total de semințe;
- Indicele de germinare (IG) calculat la a 5-a zi de experiment, conform formulei: IG = $\sum$(Gt/Tt), unde Gt – numărul de semințe germinate în perioada de timp t, iar Tt – numărul de zile.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

După cum am menţionat, biostimulatorii obținuți din *Spirulina platensis*, sunt recunoscuți pentru capacitatea lor de a îmbunătăți germinarea semințelor și creșterea plantelor. Studiile au arătat că acești biostimulatori conțin substanțe bioactive, cum ar fi aminoacizi, vitamine și hormoni de creștere, care stimulează procesele fiziologice și biochimice din plante [15]. În cazul semințelor de *Galega orientalis* L., tratamentul cu biostimulatori algali poate accelera germinarea și îmbunătăți vigurozitatea plantelor tinere, contribuind astfel la o mai bună adaptare și dezvoltare în soluri diverse [16]. De asemenea, biostimulatorii algali pot spori toleranța plantelor la stresuri abiotice, cum ar fi seceta sau salinitatea, prin activarea mecanismelor de apărare și reducerea efectelor negative ale acestor factori asupra metabolismului plantelor [17, 18].

De menționat că pentru conservarea relativ ieftină și sigură a unor plante este necesară menținerea acestora în bănci de semințe. Însă, capacitatea de germinare a semințelor poate scădea odată cu trecerea timpului. În general, pentru unele specii de plante, semințele proaspete au o rată de germinare mai mare comparativ cu cele vechi [19]. De aceea, este esențial ca semințele păstrate pe termen lung să fie stimulate pentru a mări facultatea germinativă.

Utilizarea biostimulatorului cianobacterian experimentat a atestat intensificarea procesului de germinare a semințelor de *Galega orientalis* L. menţinute în condiţii de colecţii fapt caracterizat prin majorarea facultăţii germinative a acestora (Tab. 1).

Tab. 1. Facultatea germinativă a semințelor de *Galega orientalis* L. tratate cu biostimulator obţinut din lichidul cultural rezultat de la cultivarea cianobacteriei *Spirulina platensis*, %

Perioada de tratare a seminţelor, ore	Variantele experimentale			
	1%	2%	4%	Control
1-a zi				
1	30,00	33,00	27,00	7,00
2	20,00	20,00	27,00	10,00
4	10,00	23,00	20,00	10,00
2-a zi				
1	37,00	34,00	30,00	7,00
2	40,00	60,00	37,00	23,00
4	43,00	37,00	43,00	17,00
3-a zi				
1	37,00	34,00	30,00	7,00
2	40,00	60,00	37,00	27,00
4	43,00	37,00	43,00	20,00
4-a zi				
1	37,00	34,00	30,00	7,00
2	40,00	60,00	37,00	27,00
4	43,00	37,00	43,00	20,00
5-a zi				
1	37,00	34,00	30,00	7,00
2	40,00	60,00	37,00	27,00
4	43,00	37,00	43,00	20,00

După cum se observă, din datele prezentate în tab. 1 în general, semințele tratate cu biostimulatori obţinut din lichidul cultural rezultat de la cultivarea cianobacteriei *Spirulina platensis* prezintă o facultate germinativă mai mare comparativ cu grupul de control. De exemplu, pentru varianta experimentală cu concentraţia de 2% tratate timp de 2 ore cu biostimulator, la a doua zi, se înregistrează o rată de germinare de 60%, față de doar 23% în grupul de control. În primele zile de tratament, semințele par să aibă o reacție favorabilă la concentrații mai mari ale biostimulatorului, cu o tendință de stabilizare a ratelor de germinare pe parcursul perioadelor următoare. De menţionat că seminţele menţinute în condiţii de colecţie, chiar şi în condiţiile de biostimulare, atestă valori ale facultăţii germinative de 60%, rezultate care sunt promiţătoare şi deschid perspectiva utilizării biostimulatorilor cianobacterieni pentru germinarea eficientă a seminţelor de *Galega orientalis* L. menţinute în condiţii de colecţii.

Tab. 2. Valorile indicelui de germinare a semințelor de *Galega orientalis* L. tratate cu biostimulator obţinut din lichidul cultural rezultat de la cultivarea cianobacteriei *Spirulina platensis*

Perioada de tratare a semințelor, ore	**Variantele experimentale**			
	1%	**2%**	**4%**	**Control**
1	7,4	6,8	6,0	1,4
2	8,0	12,0	7,4	5,4
4	8,6	7,4	8,6	4,0

Rezultatele indicelui de germinare a semințelor de *Galega orientalis* L. tratate cu biostimulatori obţinut din lichidul cultural rezultat de la cultivarea cianobacteriei *Spirulina platensis,* calulate pentru a 5-a zi de experiment, indică că în general semințele tratate cu biostimulatori la concentrații diferite au indicatoare de germinare variabile în funcție de perioada de tratament. Pentru varianta experimentală cu 2% biostimulator, tratată timp de 2 ore, se înregistrează cel mai mare indice de germinare cu valori de 12. Acest lucru sugerează că concentrația de 2% și timpul de tratament de 2 ore au avut un impact pozitiv asupra germinării semințelor de *Galega orientalis* L. menţinute în condiţii de colecţii. În loturile de control, unde semințele au fost tratate doar cu apă distilată, prezintă cele mai scăzute valori ale indicelui de germinare în toate perioadele de timp de expunere la tratat a seminţelor (Tab. 2). Rezultatele obţinute ne permit să constatăm că lichidul cultural obţinut de la cultivarea cianobacteriei *Spirulina platensis* posedă proprietăţi biostimulatoare asupra germinării seminţelor de *Galega orientalis* L. menţinute în condiţii de colecţie, astfel că acesta poate fi valorificat eficient în practică ca biostimulator germinativ al semințelor.

CONCLUZII

În rezultatul cercetărilor cantitative realizate sa constatat că tratarea semințelor de *Galega orientalis* L., menţinute în condiţii de colecţii timp de 4 ani, cu biostimulator derivat din lichidul cultural al cianobacteriei *Spirulina platensis* a avut ca efect îmbunătățirea semnificativă a facultății germinative și a indicelui de germinare. Cea mai optimă concentraţie de bistimulatori ciaobacterieni cu efect major asupra germinării seminţelor de *Galega orientalis* L. este de 2% cu expunerea seminţelor la tratat timp de 2 ore unde sau atestat cele mai mari rezultate ale facultăţii geminative a seminţelor (60,00%) şi a indecelui de germinare a seminţelor, calculat la a 5-a zi de experiment, (12,0) comparativ cu lotul de control (FG – 27% şi IG- 5,4). Aceste rezultate sugerează că biostimulatorii cianobacterieni obţinuţi din lichidul cultural rezultat de la cultivarea cianobacteriei *Spirulina platensis* ar putea fi utilizați eficient pentru optimizarea germinării semințelor de *Galega orientalis* L. menţinute în condiţii de colecţii, având potențial în practicile agricole pentru îmbunătățirea performanțelor culturilor şi pentru conservarea eficientă a genofondului speciei în condiţii de colecţii de seminţe.

REFERINȚE

1. GILLER, K. E. *Nitrogen Fixation in Tropical Cropping Systems 2 nd edition.* CABI Publishing, 2001. 423 p.
2. SKERMAN, P.J., CAMERON, D.G., RIVEROS, F. Tropical forage legumes. FAO Plant Production and Protection Series No. 2. FAOm, 1988. 609 p.
3. BONE, K.A *Clinical guide to blending liquid herbs: Herbal formulations for the individual patient*. Churchill Livingstone, 2003. 532 p.
4. BAILEY, C.J., DAY, C. Metformin: its botanical background. // *Practical Diabetes International, 2004*, 21(3), p. 115-117.
5. PETROVSKA, B. B. Historical review of medicinal plants' usage. // *Pharmacognosy Reviews,* 2012, 6(11), p. 1-5.
6. CHEVALLIER, A. *The encyclopedia of medicinal plants: a practical reference guide to over 550 key herbs and their medicinal uses*. Dorling Kindersley, 1996. 336 p.
7. KOLEVA, I.I., VAN BEEK, T.A., LINSSEN, J.P., DE GROOT, A., EVSTATIEVA, L.N. Screening of plant extracts for antioxidant activity: a comparative study on three testing methods. // *Phytochemical Analysis*, 2002, 13(1), p. 8-17.
8. RAUHA, J.P., REMES, S., HEINONEN, M., HOPIA, A., VUORELA, H., KAHKONEN, M., VUORELA, P. Antimicrobial effects of Finnish plant extracts containing flavonoids and other phenolic compounds. // *International Journal of Food Microbiology*, 2000, 56(1), p. 3-12.
9. WILLIAMS, C.A., HARBORNE, J.B. Flavone and flavonol glycosides. In The Flavonoids // *Springer, Boston, MA,* 1994, p. 337-385.
10. ALDERETE-CHÁVEZ, A., GARCÍA-SAUCEDO, P., RUTIAGA-QUIÑONES, J. G. Dormancy and germination in seeds of *Galega orientalis*. // *Seed Science and Technology*, 2010, 38(3), p. 556-563.
11. GERSHWIN, M.E., BELAY, A. Spirulina in human nutrition and health 1st Edition. CRC Press, 2008. 326 p.
12. GADEMANN, K., PORTMANN, C. Secondary metabolites from cyanobacteria: complex structures and powerful bioactivities. // *Current Organic Chemistry*, 2008, 12(4), p. 326-341.
13. TATON, A., GRUBISIC, S., BRAMBILLA, E., DE WIT, R., WILMOTTE, A. Cyanobacterial diversity in natural and artificial microbial mats of Lake Fryxell (McMurdo Dry Valleys, Antarctica): A morphological and molecular approach. // *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, nr. 69(9), p. 5157-5169.
14. BENEDETTI, M., VECCHI, M., BARERA, S., DALL'OSTO, L. Biomolecular interactions of Spirulina with the plant system. // Plant Science, 2018, 271, p. 28-38.
15. KHAN, W., RAYIRATH, U. P., SUBRAMANIAN, S., JITHESH, M. N.,

RAYORATH, P., HODGES, D. M., PRITHIVIRAJ, B. Seaweed extracts as biostimulants of plant growth and development. // *Journal of Plant Growth Regulation*, 2009, 28(4), p. 386-399.

16. CROUCH, I. J., BECKETT, R. P., VAN STADEN, J. Effect of seaweed concentrates on the growth and mineral nutrition of nutrient-stressed lettuce. // *Journal of Applied Phycology*, 1992, 4(2), p. 269-272.
17. RATHORE, S.S., CHAUDHARY, D.R., BORICHA, G.N., GHOSH, A., BHATT, B.P., ZODAPE, S.T., PATOLIA, J.S. Effect of seaweed extract on the growth, yield and nutrient uptake of soybean (*Glycine max*) under rainfed conditions. // *South African Journal of Botany*, 2009, 75(2), p. 351-355.
18. KARTHIKEYAN, K., SOMASUNDARAM, E., CHANDRASEKARAN, M. Impact of biostimulant seaweed extract on productivity and nutrient uptake of wheat (*Triticum aestivum*). // *Indian Journal of Agricultural Sciences*, 2007, 77(9), p. 622-625.
19. BEWLEY, J.D., BRADFORD, K.J., HILHORST, H.W., NONOGAKI, H. *Seeds: Physiology of development, germination and dormancy, 3rd edition*. Springer, 2013. 392 p.

TRĂSĂTURI MORFO-FIZIOLOGICE ASOCIATE TOLERANȚEI LA SECETĂ LA CULTURA DE FLOAREA-SOARELUI

MORPHO-PHYSIOLOGICAL TRAITS ASSOCIATED WITH DROUGHT TOLERANCE IN SUNFLOWER CROP

CZU: 581.4:633.854.78:551.577.38 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.08**

Maria DUCA,
ORCID: 0000-0002-5855-5194
e-mail: maria.duca@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Steliana CLAPCO,
ORCID: 0000-0001-7147-2740
e-mail: steliana.clapco@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Angela PORT,
ORCID: 0000-0003-3994-8918
e-mail: angela.port@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Ana MUTU,
ORCID: 0000-0001-8603-142X
e-mail: ana.mutu@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Rodica MARTEA,
ORCID: 000-0002-1244-7147
e-mail: rodica.martea@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *Drought affects the growth and development of plants, inhibits the absorption of nutrients from the soil, significantly reducing crop productivity. Water deficit reduces the size and mass of organs in Helianthus annuus L. plants, such as leaves, stems, head diameter, simultaneously affecting the parameters associated with productivity, such as number and weight of total and full seeds per head, hectoliter mass, 1000-seeds weight. One of the main strategies to reduce the negative impact of drought is the creation and introduction into culture of genotypes characterized by tolerance to water deficit. The present work includes an analyzes of sunflower (Helianthus annuus L.) phenotypic responses to drought stress and revealing of some morpho-physiological traits, which can be used r for germplasm screening. Each of the applied methodologies, in addition to the obvious advantages, has a series of limitations that create impediments in the correct assessment of genotypes. In this context, integration of morpho-physiological and biochemical traits with genetico-molecular approaches and involvement of different analysis tools (correlational, ANOVA, PCA) are recommended for efficient screening and development sunflower hybrids adapted to drought stress.*

Keywords: *drought stress, morpho-physiological traits, screening, sunflower, yield.*

INTRODUCERE

Schimbările climatice reprezintă una dintre cele mai complexe probleme cu care se confruntă omenirea în ultimii ani, impactul negativ al acestora fiind mai vizibil în sectorul agricol. Astfel, s-a raportat că cca 18%-43% din variația randamentului culturilor agricole poate fi atribuită evenimentelor meteorologice extreme, în special secetei [1].

Seceta limitează creșterea și dezvoltarea plantelor, inhibă absorbția substanțelor nutritive din sol, diminuând semnificativ productivitatea culturilor. Deși floarea-soarelui, una dintre cele mai importante culturi oleaginoase, este considerată tolerantă la deficitul de apă, seceta severă din ultimii ani o afectează semnificativ, în special în perioada critică de dezvoltare de la înflorirea timpurie până la umplerea achenelor. Dintr-o perspectivă morfologică, seceta reduce dimensiunea și masa organelor la plantele de *Helianthus annuus* L., cum ar fi frunzele, tulpinile, diametrul calatidiilor, afectând concomitent și indicatorii asociați cu productivitatea, precum masa și numărul semințelor totale/pline per calatidiu, masa hectolitrică și cea a 1000 de achene [2-4].

Una dintre principalele strategii de diminuare a impactului negativ al secetelor este crearea și introducerea în cultură a genotipurilor caracterizate prin rezistență la factorii limitatori. Toleranța sporită la secetă poate fi obținută prin încorporarea unor trăsături care ajută planta să facă față eficient stresului cauzat de secetă, o etapă cheie fiind prezentată de screening-ul materialului ameliorativ. Majoritatea trierilor sunt empirice bazate pe utilizarea drept criteriu de selecție a randamentului culturii în condiții de stres, comparativ cu cel remarcat în condiții normale de dezvoltare, selectându-se indirect genotipuri cu trăsături care conferă un avantaj adaptiv. Rata de succes a programelor de ameliorare depinde într-o măsură majoră de eficiența tehnicii de screening pentru caracterul de interes [5].

Prezenta lucrare include o serie de analize ce vizează caracterizarea răspunsurilor fenotipice ale culturii de floarea-soarelui (*Helianthus annuus* L.) la diferite scenarii de stres hidric și relevarea unor particularități morfo-fiziologice cu statut de indicator fiabil de triere a germoplasmei.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Acțiunea secetei asupra plantelor de cultură determină activarea unor mecanisme de răspuns remarcate la diverse nivele de organizare ale plantei, exprimate în modificări ale expresiei genelor, indicatorilor fiziologici și biochimici și, în cele din urmă, a fenotipului plantei. Amploarea efectului acesteia variază în funcție de genotip, faza de creștere a culturii, caracteristicile solului, severitatea, frecvența și durata stresului [6].

Plantele expuse deficitului de apă prezintă modificări în mai multe procese fiziologice și biochimice, cum ar fi intensitatea fotosintezei, acumularea de acid abcizic, închiderea stomatelor și reducerea asimilării dioxidului de carbon, activitatea enzimelor antioxidante, precum superoxiddismutaza, glutation reductaza, catalaza și peroxidaza, sinteza moleculelor mici cu efect antioxidant (acidul ascorbic, glutationul, α-tocoferolul, flavonoidele și carotenoidele), creșterea concentrației de aldehidă malonică ca un indicator al deteriorării celulelor, acumularea de substanțe reglatoare osmotice (ca ex. amino-

acidul prolina, zaharuri) ș.a. Monitorizarea proceselor și dozarea substanțelor sintetizate ca răspuns la acțiunea stresogenilor stau la baza majorității metodelor de evaluare a rezistenței la secetă, valoarea acestora servind drept indiciu pentru discriminarea genotipurilor în tolerante/sensibile [7, 8].

Abordările complexe sunt aplicate, în special, pentru analiza unui număr mic de genotipuri, în cazul unor analize de triere în volum mai mare fiind mai avantajoasă utilizarea metodelor mai ieftine și mai puțin laborioase. Unul dintre procedeele folosite eficient pentru analiza rezistenței la stresul termic și hidric a diferitor specii de plante în laborator, este testul de germinare în condiții de secetă indusă artificial cu aplicarea diferitor concentrații de polietilenglicol (PEG).

Germinarea semințelor este cea mai critică și sensibilă fază a ciclului de viață a plantelor, iar floarea-soarelui fiind o cultură de semințe oleaginoase este deosebit de susceptibilă la lipsa de apă la etapa dată. Perturbarea procesului a fost confirmată în multiple studii, cercetările relevând scăderea ratei de germinare și acumulare de biomasă la diverse genotipuri de floarea-soarelui concomitent cu creșterea nivelului stresului osmotic în mediul de germinare, precum și creșterea timpului mediu de germinare, instalarea slabă și nesincronizată a răsadului, limitarea creșterii timpurii a acestuia [2, 9, 10]. Rezultatele obținute au indicat că rata de germinare poate fi utilizată drept criteriu de screening pentru toleranța la stres, deși, un șir de cercetători consideră că acest parametru reflectă, în special, calitatea semințelor (vârsta, mărimea, maturitatea, condițiile de depozitare, compoziția biochimică a semințelor) și mai puțin toleranța la stres. Testul de germinare este util pentru trierea loturilor mari de semințe viguroase, cu capacitatea germinativă înaltă, diferențele genetice între genotipuri fiind apreciate inclusiv din perspectiva diferitor indici de dezvoltare a plantulelor stresate – înălțimea, lungimea rădăcinii, masa biomasei proaspete și uscate, conținutul relativ al apei, în raport cu cele crescute în condiții normale [4, 11]. Aplicând testul de germinare, urmat de analiza parametrilor morfo-fiziologici, cercetătorii au reușit să clasifice genotipurile studiate în grupe distincte după nivelul de toleranță la secetă și să identifice genotipuri de perspectivă [2, 12, 13].

La faza de dezvoltare vegetativă stresul cauzat de secetă reduce înălțimea tulpinii principale, diametrul tulpinii, numărul de noduri sau frunze per plantă, suprafața frunzelor și conținutul relativ al apei din frunză, crescând totodată lungimea rădăcinii și raportul rădăcină-tulpină [6, 14].

Se cunoaște că floarea-soarelui este considerată o cultură bine adaptată la secetă, în special, datorită sistemului radicular bine dezvoltat, capabil să pătrundă adânc în profilul solului și să absoarbă apa și substanțele nutritive. Cu toate acestea în cazul în care straturile de sol sunt dure în profunzime sau compactate la suprafață, potențialul de înrădăcinare profundă a culturii scade dramatic, reducându-se, totodată, înălțimea plantelor, diametrul tulpinii, numărul și masa achenelor [15].

Genotipurile cu rădăcini mai lungi și mai dense pot explora straturile mai adânci de sol, prezentând un nivel ridicat de toleranță în condiții de stres [16], iar trăsăturile acestora, precum lungimea și diametru, densitatea, volumul, masa proaspătă și uscată,

reprezintă indicatori importanți în evaluarea rezistenței la secetă a genotipurilor și screening-ul materialului ameliorativ [5, 16-18].

La aplicarea deficitului de apă [18] s-a observat o lungime mai mare a rădăcinii la liniile consangvinizate tolerante la secetă și, respectiv, mai redusă la cele susceptibile. Totodată, practic la toate genotipurile, creșterea tulpinii este reprimată, modificându-se raportul rădăcină-tulpină. S-a demonstrat că intensificarea creșterii în lungime a rădăcinii se datorează capacității mai mari de ajustare osmotică a genotipurilor tolerante la secetă, această trăsătură corelând pozitiv puternic cu greutatea biomasei uscate și lungimea rădăcinii. Creșterea greutății rădăcinii se poate datora unei alocări mai mari a substanțelor organice, cum ar fi zaharoza și glucoza, către rădăcini, ceea ce reduce potențialul osmotic, contribuind la extragerea din sol a apei și mineralelor, menținând astfel creșterea și funcționarea rădăcinilor în condiții de secetă [19, 20]. Rezultatele privind distribuția biomasei între organele aeriene și subterane sunt contradictorii. În unele cazuri, deși lungimea rădăcini crește, masa acesteia este reprimată sau variază independent de lungime, fără a exista o relație pozitivă sau negativă dintre aceste două trăsături. Scăderea greutății rădăcinilor se poate datora efectului inhibitor al secetei asupra rădăcinilor laterale, care influențează greutatea totală a rădăcinilor [16, 18, 21, 22].

În condițiile unui stres moderat de secetă lungimea rădăcinilor la un șir de hibrizi de floarea-soarelui experimentali din Republica Moldova a depășit nivelul martorului cu 26,9-165,9%, radicelele fiind însă foarte subțiri, cu un volum radicular redus [9] . Rezultate similare au fost obținute și în studii realizate în câmp, reducerea conținutului solului în apă de la 70% la 40% având ca efect scăderea semnificativă a volumului sistemului radicular [23].

Prin urmare, valorile mai mari ale lungimii rădăcinii și a raportului rădăcină : tulpină, pot fi utilizate ca indicatori în discriminarea genotipurilor tolerante la secetă și cele susceptibile, în ultimii ani fiind înregistrate progrese semnificative în înțelegerea bazei genetice a acestor variații. Numeroase studii au raportat identificarea locilor de trăsături cantitative (QTL) asociate cu creșterea lungimii rădăcinii principale, laterale, a biomasei subterane, precum și conținutul relativ de apă, concentrația de clorofilă. În cele mai multe cazuri, trăsăturile rădăcinii s-au dovedit a fi sub control genetic complex, cu QTL-uri multiple cu efect de la slab până la moderat [14, 24, 25].

Pe de altă parte, fenotiparea trăsăturilor rădăcinilor este destul de dificilă și laborioasă, atât la nivel de câmp, cât și în experiențe realizate în vase de vegetație. Astfel, impedimentul remarcat în testările din câmp constă în imposibilitatea extragerii complete a sistemului radicular din sol [5]. O abordare alternativă este evaluarea genotipului la fazele incipiente de dezvoltare, în condiții controlate, în vase de vegetație cu dimensiuni suficiente pentru a asigura dezvoltare rădăcinii. Arhitectura sistemului radicular a fost studiată cu succes de Masalia și colab. [24] constatându-se o variație substanțială a morfologiei rădăcinii plantulelor și a trăsăturilor de creștere.

Limitarea cantității de apă reduce înălțimea tulpinii principale și diametrul acesteia, influența negativă fiind mai puțin accentuată la genotipurile tolerante la secetă [2].

Rezultatele unor studii de câmp [16] sugerează că, în condiții de alimentare adecvată cu apă, hibrizii de floarea-soarelui caracterizați prin înălțime mai mare prezintă indici de productivitate superiori genotipurilor pitice, în timp ce plantele cu statură mai mică mențin productivitatea în condiții limitate de apă din sol. Înălțimea plantei, diametrul tulpinii și calatidiului au fost identificate ca indicatori morfologici eficienți pentru screening-ul genotipurilor de floarea-soarelui în condiții de stres hidric.

Răsucirea și fragilitatea frunzelor, ofilirea, scăderea turgescenței, îngălbenirea, creșterea ratei de senescență și cădere prematură a frunzelor sunt unele dintre cele mai omniprezente simptome ale stresului cauzat de secetă în plante [26]. Deficitul de apă afectează expansiunea frunzelor, conductanța stomatelor și, respectiv, rata de transpirație, efectul fiind distinct la diferite faze de dezvoltare a genotipurilor de floarea-soarelui. Altfel, înainte de înflorire, este influențată puternic expansiunea frunzelor, ceea ce afectează creșterea, interceptarea radiației solare și utilizarea apei, în timp ce după înflorire, conductanța somatică influențează puternic regimul hidric al plantei, ceea ce afectează extinderea celulelor și activitatea metabolică, cu efecte negative asupra fotosintezei, polenizării și fecundării [27]. Comportamentul genotipurilor de floarea-soarelui este convențional divizat în strategii „conservatoare", în care plantele reacționează la stresul cauzat de secetă reducând expansiunea frunzelor și închizând stomatele atunci când cantitatea de apă din sol este încă relativ mare și „productivă" – cultura continuă să se extindă și să transpire în pofida intensificării secetei. Totodată, din cauza relației dintre starea apei din sol și starea apei din frunze, comparația răspunsurile plantelor la deficitul de apă este destul de dificilă fără un control a stării apei din sol. Genotipurile cu strategia conservatoare sunt mai adaptate la mediile cu deficite severe de apă, în timp ce genotipurile cu strategia productivă sunt adaptate, în special, la mediile cu deficite de apă scurte, frecvente și moderate care alternează cu perioade bine udate. Deficitul de apă după înflorire poate crește, de asemenea, senescența frunzelor și diminua randamentul culturii prin scurtarea etapei de umplere a semințelor [26].

Suprafața frunzelor corelează semnificativ negativ cu eficiența utilizării apei, fiind sugerată crearea hibrizilor cu suprafața redusă a frunzelor, care rezistă mai ușor condițiilor nefavorabile. Pe de altă parte, reducerea suprafeței frunzelor diminuează capacitatea fotosintetică a plantei, reduce producția de biomasă proaspătă și uscată și poate afecta negativ randamentul culturii. Alternativ, pierderile de transpirație pot fi minimizate prin selecția pentru frunze cu cantități sporite de ceară cuticulară [28, 29], în acest caz fiind întreprinse încercări de introducere în liniile de elită de floarea-soarelui a genelor asociate trăsăturilor precum suprafață redusă a frunzei, cantitatea înaltă de ceară cuticulară, pilozitate intensă, de la specia sălbatică *Helianthus argophyllus* [30].

Suprafața frunzelor, temperatura frunzelor sunt trăsături importante pentru screening-ul genotipurilor de floarea-soarelui în programele de selecție datorită simplității măsurării. Se consideră că liniile tolerante cu temperatură mai scăzută a frunzelor pot controla excesul de energie a luminii care poate fi disipată sub formă de căldură sau reemisă ca fluorescență a clorofilei. Reducerea fluorescenței clorofilei Fv/Fm după stresul

sever a fost raportată în frunzele de floarea-soarelui expuse unui aport limitat de apă. Are loc reducerea conductanţei difuzive a frunzelor şi modularea dezvoltării atât a suprafeţei foliare, cât şi a sistemului radicular. Concomitent cu reducerea suprafeţei foliare scade şi numărul de frunze. Evitarea deshidratării frunzelor se poate face inclusiv prin reducerea transpiraţiei [14, 23].

CONCLUZII

Selecția pe bază de fenotip este o practică comună în ameliorarea plantelor de cultură tolerante la secetă. Pentru a îmbunătăți și mai mult eficiența programelor de ameliorare, cercetătorii au identificat un șir de trăsături fiziologo-morfologice utile în discriminarea rapidă și mai puțin laborioasă a genotipurilor pentru toleranța la secetă. Deși mecanismele de toleranță la secetă sunt foarte complexe, anumite trăsături, precum sistemul radicular mai bine dezvoltat, cu volum, lungime totală și biomasă mai mare, conținutul mai înalt de clorofilă și apă relativă în frunze, potențialul de ajustare osmotică indică, de regulă, asupra unor performanțe mai bune în condiții de secetă. De remarcat că fiecare dintre metodologiile aplicate pe lângă avantajele evidente au și un șir de limitări care creează impedimente în aprecierea corectă a genotipurilor. În acest context, pentru screening-ul și dezvoltarea hibrizilor de floarea-soarelui mai bine adaptați la stresul hidric, ar trebui să fie asociați, la diferite etape de selecție, mai mulți indicatori morfo-fiziologici, biochimici, inclusiv combinarea acestora cu abordările genetico-moleculare și implicarea unor instrumente de analiza (statistici descriptive, corelative și multicoliniaritate, analiza varianței ANOVA, componentelor principale etc.) pentru stabilirea relațiilor dintre diverse trăsături, factorii de mediu și randamentul culturii.

REFERINȚE

1. VOGEL, E. et al. The effects of climate extremes on global agricultural yields. In: *Environmental Research Letters.* 2019. 14.5: 054010
2. AHMAD, S. , AHMAD, R., YASIN, M. A., et al. Sunflower (*Helianthus annus* L.) response to drought stress at germination and seedling growth stages. In: *Pak. J. Bot.* 2009. 41(2), p. 647-654.
3. DARBANI, S.P., MEHRABI, A.A., PORDAD, S.S. et al., Effect of drought stress on agro-morphological traits in sunflower (*Helianthus annuus* L.) genotypes and identification of informative ISSR markers. In: *Plant Genetic Resources: Characterization and Utilization.* 2020. 18(2), p. 49-62.
4. RAZZAQ H. et al. Screening of sunflower (*Helianthus annus* L.) accessions under drought stress conditions, an experimental assay. In: *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2017. 17(3), p. 662-671.
5. NAGARATHNA, T.K., SHADAKSHARI, Y.G., et al. Examination of root characters, isotope discrimination, physiological and morphological traits and their relationship used to identify the drought tolerant sunflower (*Helianthus annuus* L.) genotypes. In. *Helia.* 2012. 35(56), p. 1–8.

6. HUSSAIN, M., FAROOQ, S., HASAN, W., et al. Drought stress in sunflower: Physiological effects and its management through breeding and agronomic alternatives. In: Agricultural Water Management, 2018. 201, p. 152–166.
7. SHEN, J., WANG, X., SONG, H. et al. Physiology and transcriptomics highlight the underlying mechanism of sunflower responses to drought stress and rehydration, In: *iScience*, Volume 26, Issue 11, 2023, 108112.
8. SAUDY, H.S., EL–BIALLY, M., EL–METWALLY, I.M., SHAHIN, M.G. Physio–biochemical and agronomic response of ascorbic acid treated sunflower (*Helianthus annuus*) grown at different sowing dates and under various irrigation regimes. In: *Gesunde Pflanz.* 2021. 73, p. 169–179
9. CLAPCO, S., TABARA, O., MUTU, A. et al. Screening of some sunflower hybrids for drought tolerance under laboratory conditions,În: *Lucrări Ştiinţifice. seria Agronomie*. 2018. vol. 61(1), p. 205-210.
10. VASSILEVSKA-IVANOVA, R., SHTEREVA, L., KRAPTCHEV, B., KARCEVA, T. Response of sunflower (*Helianthus annuus* L) genotypes to PEG-mediated water stress. In: *Open Life Sciences*, vol. 9, no. 12, 2014, pp. 1206-1214.
11. ABBAS, A., BASHIR, A., ASHRAF, K. et al. Screening of morphological traits in sunflower (*Helianthus annus* L.) under normal and drought stress. In: *JETIR*. 2023, Volume 10, Issue 11.
12. MWALE, S.S., HAMUSIMBI, C., MWANSA, K. Germination emergence and growth of sunflower (Helianthus annuus L.) in response to osmotic seed priming, Seed Sci. Technol., 2003, 31, 199-206
13. HANKERGOUD, I., SHESHAIAH, K. C. Rapid *in vitro* screening of sunflower genotypes for moisture stress tolerance using PEG-6000. In: *19th International Sunflower Conference,* Edirne, Turkey, 2016, p. 705- 715
14. SHI H, WU Y, YI L. et al. Analysis of QTL mapping for germination and seedling response to drought stress in sunflower (*Helianthus annuus L.*). In: *PeerJ*. 2023. 3;11:e15275SCAPINELLI, A, DEINA, FR, VALADAO, DD, et al. Root system and productive components of the sunflower in a compacted soil. In: *Bragantia.* 2016. 75, p. 474–486.
1. SCAPINELLI, A, DEINA, FR, VALADAO, DD, et al. Root system and productive components of the sunflower in a compacted soil. In: *Bragantia.* 2016. 75, p. 474–486.
2. ANGADI, S. V., ENTZ, M. H. Water Relations of Standard Height and Dwarf Sunflower Cultivars, In: *Crop Science*, 2002,Volume 42, Issue1, p. 152-159.
3. ANTON, F. G., CONȚESCU, L., JOIȚA-PĂCUREANU, M. et al. Identification of sunflower genotypes tolerant at drought. In: *Lucrări Ştiinţifice. seria Agronomie*. 2023. vol. 66(1), p. 79-84.
4. RAUF S, SADAQAT HA, AHMAD R, KHAN IA. 2009. Genetics of root characteristics in sunflower (*Helianthus annuus* L.) under contrasting water regimes. *Ind J. Plant Physiol* 14: 319–327

5. RAUF, S. AND SADAQAT, H. A., 2008, Effect of osmotic adjustment on root length and dry matter partitioning in sunflower (*Helianthus annuus* L.) under drought stress. Acta Agric. Scand. Sect. B-Soil Plant Sci. 58 : 252 – 260
6. JAVAID, T, BIBI, A, SADAQAT, H, JAVED, S. Screening of sunflower (*Helianthus annuus* L.) hybrids for drought tolerance at seedling stage. In: *International Journal of Plant Science and Ecology.* 2015. 1:616.
7. MANIVANNAN, P., RABERT, G. A., RAJASEKAR, M., SOMASUNDARAM, R. Drought stress-induced modification on growth and pigments composition in different genotypes of *Helianthus annuus* L. In: *Current Botany.* 2014. Vol. 5, p. 7-13
8. PEKCAN, V., EVCI, G., YILMAZ, M. et al. Effects of Drought Stress on Sunflower Stems and Roots, In: *IJSRST*. 2015. Volume 1, Issue 6
9. PETCU, E., GEORGESCU, F., ARSINTESCU, A., STANCIU, D., The effect of hydric stress of some characteristics of sunflower plants. In: *Romanian Agricultural Research,* 2001. 16, vol. 15-22.
10. MASALIA, R.R., TEMME, A.A., TORRALBA, N.L., BURKE, J.M. Multiple genomic regions influence root morphology and seedling growth in cultivated sunflower (*Helianthus annuu*s L.) under well-watered and water-limited conditions. In: *PLoS One*. 2018. 13(9):e0204279.
11. GEETHA, A., SIVASANKAR, A., PRAYAGA, L., et al. Screening of sunflower genotypes for drought tolerance under laboratory conditions using PEG. In: *Journal of Breeding and Genetics*. 2012. Vol. 44(1), p. 28-41
12. CASADEBAIG, P., DEBAEKE, P., LECOEUR, J. Thresholds for leaf expansion and transpiration response to soil water deficit in a range of sunflower genotypes. In: *European Journal of Agronomy.* 2008. 28(4), p. 646–654.
13. GUL, R. M. S. et al. Evaluation of drought-tolerant sunflower (*Helianthus annuus* L.) hybrids in autumn and spring planting under semi-arid rainfed conditions. In: *OCL.* 2021.
14. SOUQUES, L., ALLETTO, L., BLANCHET, N. et.al. Cover crop residues mitigate impacts of water deficit on sunflower during vegetative growth with varietal differences, but not during seed development. In: *European Journal of Agronomy*, 2024. 155, 127139
15. DONG, N., PRENTICE, I. C., WRIGHT, et al. Components of leaf-trait variation along environmental gradients. In: *New Phytologis*t. 2020. Vol. 228, p. 82–94.
16. HUSSAIN, M. M., RAUF, S., WARBURTON, M. L. Development of drought-tolerant breeding lines derived from *Helianthus annuus* × *H. argophyllus* interspecific crosses. In: *Plant Breeding.* 2019. doi:10.1111/pbr.12731

NOTĂ. Studiul a fost realizat în cadrul Subprogramului „*011101 Abordări genetice și biotehnologice de management al agroecosistemelor în condițiile schimbărilor climatice*”, finanțat de Ministerul Educației și Cercetării.

EFICIENŢA SUBSTANŢELOR BIOLOGIC ACTIVE CU PROPRIETĂŢI CAIROMONALE ASUPRA INDICILOR BIOLOGICI A ENTOMOFAGULUI *TRICHOGRAMMA EVANESCENS WESTW*

THE EFFICIENCY OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES WITH KAIROMONAL PROPERTIES ON THE BIOLOGICAL INDICES OF THE ENTOMOPHAGE *TRICHOGRAMMA EVANESCENS* WESTW

CZU: 595.792:57.08 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.09**

Lidia GAVRILIȚA,
ORCID: 0000-0001-9266-4565
e-mail: lidia_gavrilita@yahoo.com
Institutul de Genetică, Fiziologie şi Protecţie a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova
Tudor NASTAS,
ORCID: 0000-0002-0322-710X
e-mail: tudor_nastas@mail.ru
Institutul de Genetică, Fiziologie şi Protecţie a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The research conducted during the years 2020-2023 has demonstrated that in the experimental variant (in the presence of biologically active substances), the prolificacy of Trichogramma evanescens females increased by approximately 1.4-1.5 times compared to the prolificacy of females in the control variant. As a result, there is a quantitative saving of Sitotroga cerealella eggs in the reproduction process by 20-25%, and of the elite entomophage Trichogramma spp. by about 15-20%. The searching capacity of the entomophage Trichogramma evanescens, as a result of the influence of biologically active substances with kairomonal properties, showed results approximately 1.6 times higher in the experimental variant than in the control, indicating that females in the control move more slowly. In the case of experiments conducted under field conditions, the action of kairomonal substances was confirmed to significantly increase the rate of parasitized eggs compared to the control variant (Td=2.5-4.8 > 1.96=T0.05). Biologically active substances play a crucial role in the biological protection of plants.*

Keywords*: Trichogramma evanescens, kairomone, parasitism, S. cerealella Ol.*

INTRODUCERE

Rolul kairomonilor în controlul biologic al dăunătorilor la culturile agricole, a fost descris de autorii Ramasamy Kanagaraj, Murali-Baskaran, Kailash Chander Sharma, (2017) [4]. Impactul fenoliilor vegetali ca semichimici asupra performanţei *Trichogram-*

ma chilonis Ishii, a fost descrisă de autorii Pathipati Usha Rani, Pratyusha Sambangi, Kurra Sandhyarani, 2017 [3].

Pentru a compensa capacitatea limitată de zbor şi pentru a avea acces la ouăle gazdă proaspăt depuse a parazitoizilor de ouă, s-au dezvoltat mai multe strategii cum ar fi utilizarea kairomonilor. Gontariu, I.[1]. Efectul kairomonal al unor hidrocarburi saturate asupra parazitoizilodelor din ou, *Trichogramma brasiliensis* (Ashmead) şi *Trichogramma exiguum*, *T. pintoi*, (Paul, A Singh, S., Singh A.K., Pathipati, 2017) [5].

Cercetările noastre anterioare au demonstrat, că un rol important la înmulţirea entomofagului Trichogramma îl au factorii biotici şi abiotici, există o serie de procedee, care provoacă un efect pozitiv de stimulare şi majorare a indicilor biologici de 1,5-3 ori, iar eficacitatea în câmp cu 10-20%. De exemplu: Înmulţirea entomofagului Trichogramma pe ouă de gazde naturale (pasage), Mamestra brassicae, Ostrinia nubilalis, Ephestia кuhniella, hrănirea suplimentară cu miere a Trichogramma; tratarea ouălor de Sitotroga cerealella cu raze gamma, raze ultraviolete, raze infraroşii, tratarea cu DDW (apă sărăcită în deuteriu), fluid magnetic Fe3O4, înmulţirea pe mediu „in vitro”, prezenţa Substanţelor Biologic Active cu proprietăţi cairomonale la înmulţirea Trichogramma. Toate aceste procedee s-au comparat cu martorul, adică Trichogramma înmulţită pe ouă de diferite gazde netratate, unde indicii biologici au fost semnificativ mai mici (Tabelul 1).

În rezultatul cercetărilor efectuate s-a demonstrat, că calitatea Trichogramma depinde de condiţiile de adaptare – regimul termic, intensitatea luminii, fotoperioada, durata păstrării, ritmul ecloziunii şi parazitării a Trichogramma.

Procedeele şi metodele de producere şi aplicare a entomofagului Trichogramma cu calităţi sporite au fost elaborate şi implementate în câmp pentru protecţia culturilor anuale şi multianuale pe o suprafaţă de mai mare de 3000 de hectare. Procedee elaborate de producere şi aplicare a entomofagului Trichogramma pentru diminuarea densităţii dăunătorilor în protecţia integrată a culturilor agricole au fost verificate în diferite gospodării din Republica Moldova.

Sporirea semnificativă a indicilor biologici de Trichogramma spp. obţinută conform procedeelor descrise de noi, dau posibilitatea de a economisi Trichogramma spp. de elită cu 20-25% şi de ouă de molia cerealelor cu 15-20%.), Gavriliţa, L. [2].

Rezultatele investigaţiilor obţinute de noi, permit rezolvarea unor probleme în aplicarea entomofagului *Trichogramma* spp. în combaterea speciilor de dăunători, economic importante pentru agricultura Republicii Moldova.

Un rol important în reducerea densităţii populaţiilor de dăunători o are populaţia naturală a entomofagului *Trichogramma* spp. Însă densitatea populaţiei entomofagului este insuficientă pentru protecţia culturilor agricole de dăunători, de aceea se efectuează lansări suplimentare în agrocenozele culturilor agricole. Agentul biologic *Trichogramma* spp. se utilizează la stadiul de ou al dăunătorilor la culturile pomicole, viticole, silvice, tehnice, graminee, legumicole şi cele leguminoase în combaterea complexului de buhe, molii şi albiliţe.

Aplicarea metodologică bine argumentată ştiinţific, a permis asigurarea reducerii de până la 70-80% de ouă a speciilor de dăunători şi un adaos semnificativ la recolta culturilor agricole.

Cercetările s-au efectuat în condiţii de laborator şi în câmp în Institutul de Genetică, Fiziologie şi Protecţie a Plantelor din Chişinău, Universitatea de Stat din Republica Moldova, cu scopul de a estima eficienţa substanţelor biologic active cu proprietăţi cairomonale asupra comportamentului entomofagului *Trichogramma evanescens* Westw.

MATERIALE ŞI METODE

Ca sursă de kairomoni (SBA) s-a folosit extract de alcool şi ouă de molia cerealelor (Sitotroga cerealella Ol). A fost evaluată acţiunea fracţiilor extrase din solzi de molii asupra capacităţii de căutare a *T. evanescens* W, care este o componentă activă pentru îmbunătăţirea calităţii entomofagului şi reducerea densităţii insectelor dăunătoare. În experimentele din 2020-2023, a fost utilizată Substanţa biologic activă cu proprietăţi optime obţinută în 2020 folosind programul „Optimclas” şi conform Planului Box 3.

Formula pentru determinarea cantităţii de apă necesară pentru a dilua alcoolul la tăria necesară este următoarea: X = P * (N/M-1). Unde X- este cantitatea de apă necesară pentru a dilua alcoolul etilic la tăria necesară; P-este cantitatea de alcool etilic pentru diluare în fiecare variantă; N- este 96% - tăria iniţială a alcoolului etilic; M- este 30% - puterea necesară de alcool etilic.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Cercetările s-au efectuat în condiţii de laborator în laboratorul Fitofarmacie şi Ecotoxicologie pe parcursul anilor 2020-2023. Obiectul de studiu a fost entomofagul *Trichogramma evanescens* W. şi gazda de laborator *Sitotroga cerealella* Ol.

Tabelul 1. Procedee de sporire a vitalităţii *Trichogramma* spp. crescută pe ouă de diferite gazde

Gazdele	**Mamestra brassicae**	**Ostrinia nubilalis**	**Ephestia кuhniella**	**Sitotroga cerealella**
Procedee	Prolificitatea, ouă/femelă			
1. Pasage pe gazda naturală	40,4±1,8	23,0±1,0	30,8±1,3	30,0±2,0
2. Hrănire suplimentară cu miere	34,5±1,8	26.6±1,5	32,3±1,7	32,5±1,5
3. Hrănire suplimentară cu sirop de zahăr 20%	33,1±1,8	25,5±1,5	32,6±1,8	33,4±1,9
4. Raze gamma, grei	60,4±2,9	23,1±1,6	50,8±2,9	50,0±2,5
5. Raze ultraviolete, ore	46,0±2,8	21,3±1,5	29,3±1,8	27,6±1,3
6. Raze infraroşii	-	-	-	26,7±1,5
7.Tratarea cu DDW	-	-	-	30,5±1,5

8. Fluid magnetic Fe_3O_4	-	-	30,3±1,5	37,0±1,7
9. Mediu „in vitro”	-	-	24,8±1.6	25,0±1,6
10. Prezenţa cairomonilor	-	-	-	28,7±1,9
11. Gazde netratate (martor)	23,2±2,9	13,3±1,0	25,3±1,4	20,3±1,2
DEM	(Tf = 2,4-3,3 >$T_{0,05}$ = 1,96).			

Un deosebit interes prezintă procedeul alternativ de sporire a vitalităţii *Trichogramma* spp., care se manifestă prin acţiunea Substanţelor biologic active cu proprietăţi cairomonale. Pentru aprecierea comportamentului entomofagului *Trichogramma evanescens* Westw. la acţiunea Substanţelor biologic active cu proprietăţi cairomonale s-au dezvoltat mai multe strategii de sporire a calităţii cum ar fi utilizarea „kairomonilor”. În prezenţa cairomonului de *Sitotroga cerealella* Ol. s-au determinat următorii indici biologici**:**

1. Determinarea prolificităţii femelelor entomofagului *Trichogramma evanescens* w. în prezenţa substanţelor biologic active cu proprietăţi cairomonale.

S-a constatat, că în prezenţa substanţelor cu proprietăţi cairomonale -prolificitatea a variat de la 28,5 până la 32,6 ouă/femelă. În varianta Martor prolificitatea femelelor a variat de la 19,1 până la 22,8 ouă/femelă. Astfel, în varianta experimentală prolificitatea femelelor s-a majorat de circa 1,4-1,5 ori faţă de prolificitatea femelelor din varianta martor. În rezultat, are loc o economie cantitativă a ouălor de *Sitotroga cerealella* în procesul de înmulţire cu 20-25% şi a entomofagului de elită *Trichogramma* spp. cu circa15-20%. (Tabelul 2)

Tabelul 2. Prolificitatea femelelor *Trichogramma evanescens* determinată în prezenţa substanţelor biologic active cu proprietăţi cairomonale

Anii	**Prolificitatea, ouă parazitate/femelă**	
	Varianta cu SBA (24ore)	**Martor, fără SBA**
2020	31,8±1,0	22,8±0,3
2021	30,5±0,8	20,4±0,4
2022	32,6 ±2,3	19,1±1,4
2023	28,5±2,2	22,8±2,1
media	30,8±0,9	20,9±1,1
DEM0,05	Td=1,98-3,7>1,96=T0,05	

SBA-Substanţa Biologic Activă

2. Estimarea procentului de ouă parazitate în rezultatul influenţei Substanţelor Biologic Active cu proprietăţi cairomonale de *Sitotroga cerealella* Ol.

Pentru pregătirea Substanţelor biologic active cu proprietăţi atractive s-a folosit alcool de 30%, unde s-a introdus ouăle de gazdă, apoi s-a lăsat (expoziţia) 5 min**.**

Pentru efectuarea cercetărilor de estimare a numărului de ouă parazitate în rezultatul influenţei cairomonului de *Sitotroga cerealella* Ol. asupra comportamentului entomofagului *Trichogramma evanescens* W. s-au folosit vase din sticlă de doi litri. În fiecare variantă (vas) s-a lansat entomofagul *Trichogramma evanescens* cu raportul optimal de parazit:gazdă, de 1:30, adică la 1 femelă ia revenit 30 ouă de molia cerealelor. Experienţele s-au efectuat în 5 repetări. S-a determinat numărul de ouă parazitate, în fiecare variantă**.**

I. Variantă Pe suprafaţa internă a vaselor s-a aplicat extractul cu proprietăţi optimale (alcool de 30%, cu expoziţia de 5 min) şi cu ouă de molia cerealelor cu diferite vârste de 24, 48,72 ore, larve, adulţi, s-a determinat procentul de parazitare în fiecare variantă, care a variat de la 73,5-89,71%.

II. Variantă Martor - Pe suprafaţa internă a vaselor s-a aplicat apă şi ouă de molia cerealelor cu diferită vârstă de 24 ore, 48,72 ore, fără SBA procentul de parazitare a variat de la 69,3-73,33%, diferenţa este semnificativă cu 5,3-11,25%, mai mare în varianta cu SBA, DEM (Td=1,88-2,7>1,96=To,o5.

Tabelul 3 Procentul de parazitare a ouălor de *S. cerealella* de către *T. evanescens*, în dependenţă de prezenţa substanţelor biologic active*,* 2023

Data	Vârsta ouălor de molia cerealelor, din extract, ore	Numărul total de ouă parazitate în variante		Procentul de parazitare în variante	
		Cu SBA	Martor fără SBA	Cu SBA	Fără SBA
28.03.23	24	2674	2200	89,71 ±4,6	73,33±4,0
29.03.23	48	2339	2154	78,0±4,4	71,80±3,6
30.03.23	72	2245	2079	74,80±4,1	69,3±3,5
31.03.23	larve	2205	-	73,50±3,1	-
04.04.23	adult	2376	-	79,20±4,5	-
DEM	(Td=1,88-2,7>1,96=To,o5				

3. Comportamentul entomofagului *Trichogramma evanescens* W. în prezenţa substanţelor biologic active cu proprietăţi cairomonale în mini olfactometru.

Rezultatele obţinute au demonstrat o majorare semnificativă a ratei ouălor parazitate de către femelele entomofagului *Trichogramma evanescens* sub influenţa substanţelor cu proprietăţi cairomonale. Rata ouălor parazitate în mini olfactometru a variat de la 69,6% până la 89,9%, în varianta martor rata ouălor parazitate a variat de la 69,1% până la 74,3%. Astfel, s-a demonstrat, că datorită influenţei substanţelor cairomonale, femelele entomofagului *Trichogramma evanescens* sunt mai active în căutarea ouălor pentru parazitare, cu circa 10% faţă de varianta martor (Tabelul 4).

Tabelul 4. Efectul modificării comportamentului entomofagului *Trichogramma evanescens* în prezența substanțelor cairomonale în mini olfactometru

Anii	Experiență (diferite vârste a ouălor și larve de molie)				Martor (diferite vârste a ouălor de molie)		
	24	48	72	larve	24	48	72
2020	88,5	81,5	-	-	71,4	69,9	-
2021	86,8	78,54	-	-	70,4	66,4	-
2022	89,7	88,4	80,0	70,2	78,0	70,0	70,0
2023	94,4	88,0	75,2	69,0	77,3	71,9	68,2
media	89,9	84,1	77,6	69,6	74,3	69,5	69,1
DEM0,05	Tf = 2,4-3,3 > T0,05 = 1,96						

Capacitatea de căutare a ouălor pentru parazitare de către femelele entomofagului *Trichogramma evanescens,* depinde în mare măsură de factorii abiotici: de temperatură, și umiditatea relativă a aerului, unde procentul de parazitare este mai mare, când temperatura este cuprinsă între valorile optimale de dezvoltare a entomofagului.

Timpul parcurs de femele în prima variantă a variat de la 32,43-44,66 minute, în martor acest indice a variat de la 45,40-66,3 minute, cea ce este semnificativ mai mare în varianta martor, deoarece SBA are proprietăți atractive și femelele se mișcă mai repede în prezența cairomonilor.

Experiențele în câmp s-au efectuat cu scopul testării *Trichogramma evanescens Westw.* pe parcele în prezența Substanțelor Biologic Active la cultura de soia, cu suprafața parcelelor de 4m^2, fiecare variantă s-a efectuat în 3 repetări.

I. Variantă. În colțurile parcelelor s-au tratat câte 4 plante cu extractul de SBA cu proprietăți cairomonale de molia cerealelor (varianta optimală) cu concentrația de 30%, expoziția de 5min.

S-a determinat capacitatea de căutare a *T. evanescens* în rezultatul influenței Substanțelor biologic active cu proprietăți cairomonale a *Sitotroga cerealella* Ol. la stadiul de ouă. Pe plantele tratate, după ce s-au uscat, s-au fixat etichete cu ouă de molia cerealelor cu vârsta de 24 ore, apoi s-au efectuat 3 lansări cu *T. evanescens* în mijlocul parcelelor, cu un interval de 7 zile. Analiza etichetelor cu ouă parazitate s-a efectuat la a șasea zi. Astfel s-a constatat, că procentul de parazitare a variat de la 57,2% până la 64,3%. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 5.

Tabelul 5. Aprecierea influenţei substanţelor cairomonale asupra gradului de parazitare a ouălor de către femelele entomofagului *Trichogramma evanescens* în condiţii de câmp

Variantele	Data evidenţei	Numărul de ouă parazitate	Procentul de parazitare
	Prima lansare 16.06.23		
Experienţă	14.06.23	5147	57,2±3,4
Martor	14.06.23	1625	10,5±3,0
	A doua lansare 22.06.22		
Experienţă	22.06.23	5422	60,2±3,5
Martor	22.06.23	1684	18,7±2,1
	A treia lansare 28.06. 22		
Experienţă	28.06. 22	5786	64,3±2,4
Martor	28.06. 22	1843	20,5±1,8
Experienţă	14.06-28.06. 23	16355	16355x100/27000=60,6
Martor	14.06-28.06. 23	5152	5152x100/27000=19,1
DEM0,05	Td=2,5-4,8>1,96=T0,05		

Varianta martor a fost montată după aceeaşi schemă ca şi în varianta experimentală. Entomofagul *Trichogramma evanescens* s-a lansat în centrul parcelei. Analiza etichetelor cu ouă s-a efectuat la a şasea zi. Astfel s-a constatat, că rata ouălor parazitate în martor a variat de la 10,5% până la 20,5%, diferenţa este semnificativ, mai mare în varianta cu cairomon. DEM a Td=2,5-4,8>1,96=$T_{0,05.}$

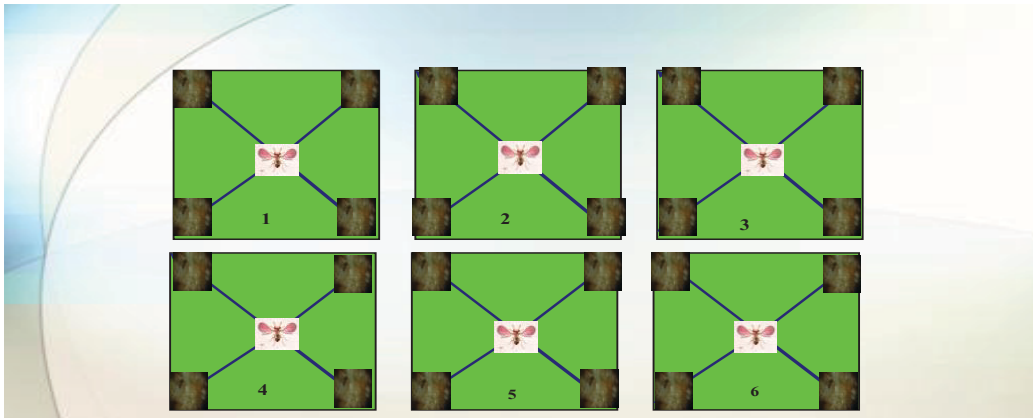


Fig.1. Planul câmpului experimental cu lansări a *Trichogramma evanescens* în prezenţa Substanţelor Biologic Active cu proprietăţi cairomonale.
•1. 2. 3. – Câmpurile cu lansări a *Trichogramma evanescens* (în mijloc) în prezenţa Substanţelor Biologic Active cu proprietăţi cairomonale.
•4. 5. 6. – Câmpurile cu lansări cu *Trichogramma evanescens* în lipsa Substanţelor Biologic Active. (Martor*)*

CONCLUZII

1. În varianta cu substanţe biologic active cu proprietăţi cairomonale prolificitatea a constituit în mediu 28,75 ouă/femelă, în martor, prolificitatea a fost de 22,75 ouă/femelă, în varianta cu SBA cu 6,00 ouă la o femelă mai mare, decât în varianta martor.
2. Procentul de parazitare (în cilindri) în varianta, unde s-a aplicat cairomonul cu proprietăţi optimale (alcool de 30%, cu expoziţia de 5 min) şi cu ouă de molia cerealelor cu diferite vârste de 24, 48,72 ore, larve, adulţi, în fiecare variantă, a variat de la 73,5-89,71%, în martor procentul de parazitare a variat de la la 69,3-73,33%, diferenţa este semnificativ, mai mare în varianta cu cairomon. DEM (Td=1,88-2,7>1,96=To,o5.
3. Procentului de parazitare a ouălor de *S. cerealella* de către *T. evanescens* în varianta cu cairomon în mini olfactometru a variat de la 69,6% până la 89,9%, unde acest indice este mai mare semnificativ, decât în varianta martor.
4. Timpul parcurs de femele pe variante a variat de la 32,43-44,66 minute, în martor acest indice a variat de la 45,40-66,3 minute, cea ce este semnificativ mai mare în varianta martor, deoarece SBA are proprietăţi atractive şi femelele se mişcă mai repede în prezenţa cairomonilor.
5. Astfel s-a constatat, că procentul de parazitare a ouălor în câmp a variat de la 57,2% până la 64,3%, în martor a variat de la 10,5% până la 20,5%, diferența este semnificativ, mai mare în varianta cu cairomon. DEM a Td=2,5-4,8>1,96=$T_{0,05.}$

REFERINŢE

1. Gontariu, I., „Sisteme Integrate de Protecție a Plantelor”, *Note de curs*, Universitatea Ștefan cel Mare din Suceava. 2018. p. 5-10.
2. Gavrilita, L. Influence of sterilization of *Sitotroga cerealella* Ol. eggs, and of passage on biological indices and efficacy of *Trichogramma* spp. *În materialele Conferinţei ştiinţifice internaţionale "Studii şi comunicări*". Secţia Ştiinţele Naturii a Muzeului Olteniei, Categoria B+, Indexată pentru baza de date internaţionale (Thomson Reuters, former ISI). Craiova, T. 33, nr.2, 2017, 102-106, ISSN 1454-6914.
3. Pathipati Usha Rani, Pratyusha Sambangi, Kurra Sandhyarani. Impact of Plant Phenolics as Semiochemicals on the Performance of *Trichogramma chilonis* Ishii, *Journal of Insect Behavior*, 2017. 30, 1, (16).
4. Ramasamy, Kanagaraj Murali-Baskaran, Kailash Chander Sharma, Pankaj Kaushal, Jagdish Kumar, Packirisamy Parthiban, Sengottayan Senthil-Nathan and Richard W. Mankin, *Role of kairomone in biological control of crop pests-A review*, *Physiological and Molecular Plant Pathology*. 2017.

5. Paul, A., Singh,S., Singh A.K., Pathipati. Kairomonal effect of some saturated hydrocarbons on the egg parasitoids, *Trichogramma brasiliensis* (Ashmead) and *Trichogramma exiguum*, Pinto, Platner and Oatman (Hym., *Trichogrammatidae)*, https://doi.org/10.1046/j.1439-0418.2002.00661.x 2017.

NOTĂ. Cercetările au fost realizate în cadrul Subprogramului 011103 Titlul subprogramului: „*Elaborarea mijloacelor ecologic inofensive de reducere a impactului organismelor dăunătoare ale culturolor agricole pe fundalul schimbărilor climatic*”. finanţat de Ministerul Educaţiei şi Cercetării.

ALLIUM FUSCUM WALDST. ET KIT. AND *A. SPHAEROPODUM* KLOKOV (ALLIACEAE) – RARE SPECIES PROPOSED FOR PROTECTION IN THE REPUBLIC OF MOLDOVA

ALLIUM FUSCUM WALDST. ET KIT. ȘI A. *SPHAEROPODUM* KLOKOV (ALLIACEAE) – SPECIE RARĂ PROPUSĂ PENTRU PROTECȚIE ÎN REPUBLICA MOLDOVA

CZU: 582.572.225:632.93(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.10**

Veaceslav GHENDOV,
ORCID: 0000-0001-6405-3935
e-mail: v_ghendov@mail.ru
”Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute),
Moldova State University
Tatiana IZVERSCAIA,
ORCID: 0009-0003-8530-0140
e-mail: t_izverskaya@mail.ru
”Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute),
Moldova State University

Summary. *The article presents data on distribution of two rare species of vascular plants – Allium fuscum Waldst. et Kit. and Allium sphaeropodum Klokov (Alliaceae Juss. family) in the spontaneous flora, proposed for protection and inclusion in the Red Book of the Republic of Moldova, 4th edition. The following data for these taxa are indicated: Latin, Romanian and Russian names, synonymy, category and criteria of rarity, general and local distribution, habitat, limiting factors, biological and ecological characteristics, aspects of cultivation and use, status and conservation measures protection in the republic.*

Keywords: *Allium fuscum, Allium sphaeropodum, flora, rare species, Republic of Moldova.*

Rezumat. *Articolul prezintă date privind distribuția a două specii rare de plante vasculare – Allium fuscum Waldst. et Kit. și Allium sphaeropodum Klokov (familia Alliaceae Juss.) în flora spontană, propuse pentru protecție și includere în Cartea Roșie a Republicii Moldova, ediția a IV-a. Pentru acești taxoni sunt indicate următoarele date: denumirea în limba latină, română și rusă, sinonimia, categoria și criteriile de raritate, răspândirea generală și locală, habitatul, factorii limitativi, caracteristicile biologice și ecologice, aspecte de cultivare și utilizare, starea și măsurile de conservare în republică.*

Cuvinte-cheie: *Allium fuscum, Allium sphaeropodum, floră, specii rare, Republica Moldova.*

INTRODUCTION

In the last three decades plant diversity in the Republic of Moldova has been facing increasing anthropogenic pressure, which causes deterioration and loss of habitats and direct destruction of specie's populations by trampling, grazing, infrastructural development, stone-pitting, etc. It became urgently necessary to update and re-evaluate the risk of extinction for the species in the Moldavian flora.

The spontaneous flora of the Republic of Moldova comprises over 1820 species [1] inhabiting one of the most fragmented landscape in Eastern Europe with only a tiny fraction of its land surface that can be considered as wilderness.

The genus *Allium* L. is probably one of the most diverse and taxonomically difficult groups of the petaloid monocotyledons. Formerly regarded as member of the Liliaceae s.l., in contemporary system of Flowering Plants it is the largest genus of Alliaceae (Angiosperm Phylogeny Group, 2003), comprising about 750-800 species [2]. Most species occur naturally in the northern hemisphere, with a main centre of diversity in the mountains of Southwest to Central Asia and second centre in western North America. The genus *Allium* in the flora of Republic of Moldova is represented by 15 species [1, 3].

This paper is a continuation of the intensive floristic and chorological studies of the vascular flora of the Republic of Moldova undertaken during the last two decades. Besides the field survey, checking and revision of herbarium material and numerous literature sources were used to supplement the distribution records. During the field survey of botanical study of Alliaceae species of the local flora, a number of new collections of *Allium* were made. The aim of this work was to identify the rare species of the genus in order to establish the relative risk of extinction, with the main purpose of cataloguing and highlighting those taxa that are facing a higher risk of extinction.

MATERIAL AND METHODS

In order to investigate the state of rare species, a considerable amount of herbarium exsiccatae was collected. These samples were critically processed in laboratory conditions using specific regional floras and herbarium specimens [1, 3-8]. The correctness of the designation was verified in the Herbarium of the National Botanical Garden (Institute) of the Moldova State University. The nomenclature of the species is given in accordance with the modern literature [1, 7, 9]. The general distribution area is indicated according to the literature data [5, 9, 10]. Distribution in the Republic of Moldova is given on the basis of label data on herbarium specimens stored in the National Botanical Garden of the Republic of Moldova and literature data. The rarity category applied at regional level in the Republic of Moldova has been assessed according to the IUCN criteria [11, 12]. The following symbols are used to denote the species occurrence: ○ – locality, where the species has grown in the past (before 1970) and ● – locality, where the species grows in the present (from 1970 to 2023).

The article contains the following data for each species: Latin, Romanian and Russian names, the plant family, biological and ecological characteristics, distribution, habitats, the rarity category with criteria, protection status in the republic, as well as the presence in the Red Book of vascular plants of Ukraine [14] and protection measures.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Allium fuscum Waldst. et Kit. – **Ceapă brună – Лук бурый**

Status. Critically Endangered species [CR]. A4ce; B2ab(i,ii,iii,iv); D2

Distribution. In the spontaneous flora of Republic of Modova species is met in the vicinity of Vadul lui Isac (Cahul district) and Zloți (Cimișlia distr.) villages (Fig. 1a). The native distributional range of this species is Central Europe (Romania), Balkan peninsula (Bulgaria), Asia Minor (Turkey, Cyprus) and Africa north-west (Algeria, Morocco) (Fig. 1b) [5, 9, 10].

Habitat. Sunny slopes; the steppe grasslands, eroded and steep; in the glades of downy oak forests (Fig. 2b).

Quantitative aspect. Small populations of the species represent isolated specimens or in groups are found. The largest population occupies an area of about 0.5 ha, with an abundance of 1-2. Stable population, represented by individuals of different ages, plant density reaching up to 2-5 mature plants per 1 m^2.

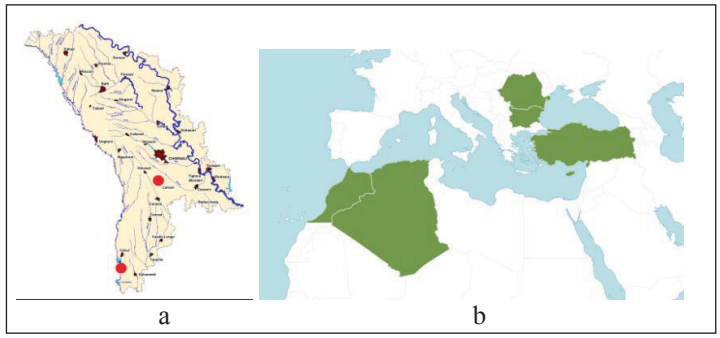


Figure 1. *Allium fuscum* Waldst. et Kit.:
a – distribution in the Republic of Moldova, b – distribution worldwide.

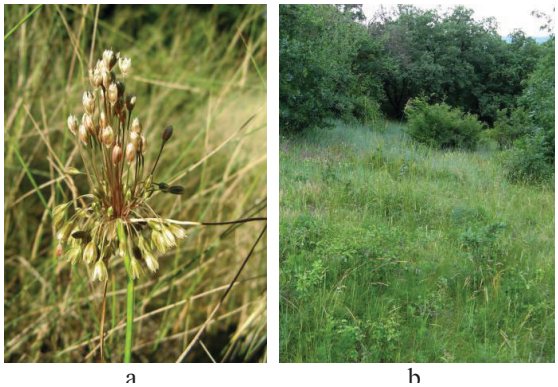


Figure 2. *Allium fuscum* Waldst. et Kit.:
a – inflorescence, b – habitat.

Limitation factors. Extreme conditions at the edge of the distributional range; intensive grazing; ruderalization of the steppes and downy oak forests.

Biological and ecological characteristics. A perennial, bulbous plant, geophyte (Fig. 2a). Blooms in July and fructifies in August. Propagates by seeds. A xerophilous steppic species.

Cultivation. Specimens are cultivated in the experimental plot of rare species in the ”Al. Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute).

Protection status. Territorially protected in the landscape reserve ”Carbuna”.

Protection measures. Inclusion in the State Protected Species List and to the Red Book of the Republic of Moldova, 4th edition as Critically Endangered (category CR). Monitoring of the status of extant populations and identification of new growing sites of the species; species propagation in *ex situ* conditions and its repatriation to the natural habitats.

Economic importance. It is an ornamental plant.

Allium sphaeropodum Klokov – **Ceapă sferopodă – Лук круглоногий**

Status. Endangered species [**EN**]. A4cde; B2ab(i,ii,iii,iv)

Distribution. In the spontaneous flora of Republic of Modova species is met in the vicinity of villages Slobozia Mare (Cahul district), Chirsova and Ferapontievca (Gagauzia region), Goian (Transdniestrian region) (Fig. 3a). Outside the boundaries of the republic it is met in Romania and Ukraine (Fig. 3b) [5, 9, 10].

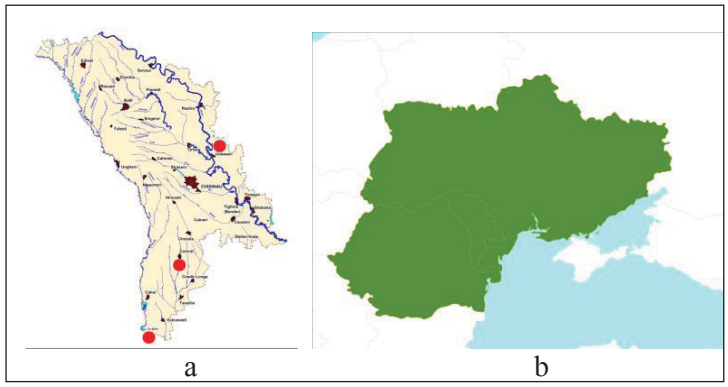


Figure 3. *Allium sphaeropodum* Klokov:
a – distribution in the Republic of Moldova, b – distribution worldwide.

Habitat. The rocky steppe hills, the steppe sectors with loessoid soils in the Bugeac steppe (Fig. 4b).

Quantitative aspect.

In primary steppes in the south of the country it grows in separate clusters of 5-10 mature individuals. Forms dispersed groups of 1-2 m^2, with an abundance of 1. Populations represented by individuals of different ages, plant density reaching up to 2-5 mature plants per 1 m^2.



a b

Figure 4. *Allium sphaeropodum* Klokov:
a – inflorescence, b – habitat.

Limitation factors. Extreme conditions on the limits of natural area of occurence, limited number of specific habitats, intensive grazing, destruction of growth sites following recreation and afforestation activities with non-native species; ruderalization of the steppes.

Biological and ecological characteristics. A perennial, bulbous plant, geophyte, up to 20-40 cm high (Fig.

4a). Blooms in June and fructifies in August. Propagates by seeds. A xerophilous steppic species.

Cultivation. Specimens are cultivated in the experimental plot of rare species in the ”Al. Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute).

Protection status. Territorially protected in the scientific reserve ”Iagorlic”. The species is included in the Red Book of Ukraine as Vulnerable [14].

Protection measures. The species should be included in the State Protected Species List and to the 4th edition of the Red Book of the Republic of Moldova as Endangered (category EN); monitoring and control over extant populations, conservation of populations on surfaces outside protected areas, undertaking *ex-situ* conservation measures.

Economic importance. It is an ornamental and medicinal plant.

CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS

As the result of the vascular flora of the Republic of Moldova new locations of rare species of vascular plants from Alliaceae family were identified – *Allium fuscum* Waldst. et Kit. (in the vicinity of Vadul lui Isac (Cahul district) and Zloți (Cimișlia district) villages) and *Allium sphaeropodum* Klokov (in the vicinity of villages Slobozia Mare (Cahul district), Chirsova and Ferapontievca (Gagauzia region), Goian (Transdniestrian region).

For the effective protection of these species in the Republic of Moldova we recommend both species to be included in the State Protected Species List and to the 4th edition of the Red Book of the Republic of Moldova.

Acknowledgments. The research was supported by the Moldova State University through the Project “Research and *ex situ*, *in situ* conservation of the plant diversity of the Republic of Moldova”, (010101).

BIBLIOGRAPHY

1. NEGRU, A. Determinator de plante din flora Republicii Moldova. Chişinău, „Universul”, 2007. 391 p.
2. NERIMAN, Ö., MINE, K. Pollen morphology of *Allium* species (Alliaceae) in European Turkey and around Istanbul. In: Phytologia Balcanica. 2009. 15(2), p. 199-208.
3. ГЕЙДЕМАН, Т.С. Определитель высших растений МССР. Изд. 3-е, Кишинев, «Штиинца», 1986. 636 с.
4. SĂVULESCU, Tr., RAYSS, T. Materiale pentru flora Bassarabiei. In: Bull. Agriculturii. Bucureşti, 1926. Vol. 3, p. 81-230.
5. STEARN, W.T. *Allium* L. In: Flora Europaea. Cambridge: Cambridge University Press, 1980. Vol. 5. P. 49-69.
6. ПАЧОСКИЙ, И.К. Материалы для флоры Бессарабии. In: Тр. Бессараб. о-ва естествоиспыт. и любителей естествозн. Кишинев, 1911-1912. Т. 3. 91 с.

7. ЧЕРЕПАНОВ, С.К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). Санкт-Петербург, 1995, 990 с.
8. ШМАЛЬГАУЗЕН, И.Ф. Флора Средней и Южной России, Крыма и Северного Кавказа. 1895. Т. 1. 468 с.
9. *Plants of the World online. Kew Science*. http://www.plantsoftheworldonline.org/
10. ОМЕЛЬЧУК-МЯКУШКО, Т.Я. Лук – *Allium* L. In: Флора Европейской части СССР. Ленинград: Изд-во «Наука», 1979. Т. IV, с. 261-275.
11. IUCN STANDARDS AND PETITIONS SUBCOMMITTEE. *Guidelines for Using the IUCN Red List Categories and Criteria.* Version 8.1. Prepared by the Standards and Petitions Subcommittee in March 2010. 2010. Downloadable from http://intranet.iucn.org/webfiles/doc/SSC/RedList/RedListGuidelines.pdf
12. IUCN STANDARDS AND PETITIONS COMMITTEE. Guidelines for Using the IUCN Red List Categories and Criteria. Version 15. Prepared by the Standards and Petitions Committee. 2022. Downloadable from https://www.iucnredlist.org/documents/RedListGuidelines.pdf.
13. CARTEA ROȘIE A REPUBLICII MOLDOVA. *Plante și Animale*. Ediția a 3-a. Chișinău: Știința, 2015. 492 p.
14. ЧЕРВОНА КНИГА УКРАЇНИ. *Рослинний свит*. Ред. Я.П. Дідуха. Київ: Глобалконсалтинг, 2009. 912 с.

MONITORIZAREA CICLULUI ONTOGENETIC DE DEZVOLTARE A ENTOMOFAGULUI *BRACON HEBETOR SAY*. ȘI GAZDEI DE LABORATOR *GALLERRIA MELLONELLA* L.

MONITORING THE ONTOGENETIC DEVELOPMENT CYCLE OF THE ENTOMOPHAGE *BRACON HEBETOR SAY*. AND LABORATORY HOSTS GALLERRIA MELLONELLA L.

CZU: 57.08:595.792 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.11**

Corina GLIBICIUC,
ORCID: 0009-0005-6238-2440
e-mail: corina.glibiciuc@sti.usm.md
Institutul de Genetică Fiziologie și Protecție a Plantelor,
Universitatea de stat din Moldova
Tudor NASTAS,
ORCID: 0000-0002-0322-710X
e-mail: tudor.nastas@sti.usm.md
Institutul de Genetică Fiziologie și Protecție a Plantelor,
Universitatea de stat din Moldova

Summary. *The aim of the current investigations was to monitor the ontogenetic development cycle of the entomophagous Bracon hebetor on the larvae of the laboratory host Galleria mellonella, multiplied on the standard nutrient medium. The entomophagous Bracon hebetor and the laboratory host Galleria mellonella served as test objects. For the laboratory host, the experiences were set up in 15 repetitions and for the entomophagous – in 5 repetitions. In the given article is to determine the development of an ontogenetic cycle of the entomophagous Bracon hebetor and the laboratory host Galllerria mellonella under controlled condition to optimize multiplication. Thus, is was experimentally demonstrated that under controlled conditions the laboratory host Gallerria mellonella has an ontogenetic development cycle equal to about 45 days, and the entomophagous Bracon hebetor – about 25 days.*

Keywords: *Bracon hebetor,* egg, *Gallerria mellonella*, *larva, pupa.*
Cuvinte-cheie: *Bracon hebetor*, *Gallerria mellonella*, imago, larvă, ou, pupă.

INTRODUCERE

Pe fundalul schimbărilor climatice sporește vădit impactul dăunătorilor asupra culturilor agricole. Ca urmare se majorează interesul asupra procedeelor tehnologice de producere a agenților biologici, care duc sporirea randamentului de protecție a plantelor fără afectarea stării ecologice a agroecosistemelor contemporane. Activitățile necontrolate în domeniul agriculturii din ultimii ani au afectat ecosistemele, reducând biodiversitatea și creând noi condiții pentru dezvoltarea intensă a mai multor agenți fitosanitari.

Drept consecință, FAO (Organizația Națiunilor Unite pentru Alimentație și Agricultură) a fixat ca 12 mai de a fi Ziua Internațională a Sănătății Plantelor. Aceasta a determinat necesitatea abordării profunde a problemelor de protecție a plantelor orientate spre elaborarea metodelor alternative, nechimice, de menținere sub control densitatea populațiilor de dăunători [1]. Una din aceste metode se atribuie către elaborarea procedeelor tehnologice de multiplicare a entomofagului *Bracon hebetor* folosind în calitate de gazdă de laborator specia dăunătorului *Gallerria mellonella*.

Entomofagul *Bracon hebetor* face parte din rândul speciilor de insecte benefice și cu perspectivă vădită în domeniul protecției biologice a plantelor, deoarece evolutiv și-a creat un mod de viață specific, orientat spre parazitarea stadiei de larvă a mai multor dăunători. Până în prezent s-au efectuat un șir de investigații în diferite țări, consacrate metodelor de aplicare al acestui entomofag în sistemele integrate de protecție a plantelor [2]. Există o necesitate stringentă de a elabora medii nutritive optimale pentru înmulțirea speciei *Gallerria mellonella* în calitate de gazdă de laborator și obținerea unor larve de calitate, nestresate, cu o variabilitate genetică minimală. Sunt la faza de căutare și a unor medii nutritive optimale de înmulțire a gazdei de laborator *Galleria mellonella* [3]. De asemenea, există o serie de lucrări științifice închinate investigațiilor de apreciere a unei gazde de laborator, optimale pentru multiplicarea în masă a entomofagului *Bracon hebetor* în condiții de laborator [4].

Scopul investigațiilor actuale a fost de a monitoriza ciclul ontogenetic de dezvoltare a entomofagului *Bracon hebetor* pe larvele gazdei de laborator *Galleria mellonella*, multiplicată pe mediul nutritiv standard.

MATERIALE ȘI METODE

Entomofagul *Bracon hebetor* și specia *Galleria mellonella* (în calitate de gazdă de laborator), au servit ca test obiecte în experiențele planificate. Materialul biologic necesar a fost obținut prin multiplicare în condiții controlate de laborator. Variantele experiențelor au fost montate și întreținute în climocameră specializată de tip ,,NITEH", la temperatura medie de 27^{0}C și umiditatea relativă 60%. Multiplicarea ambelor specii a avut loc prin folosirea boxelor alimentare cu un volum de 10 litri (Fig. 1).



Fig.1. Multiplicarea gazdei de laborator *Galleria mellonella* în condiții controlate de laborator.

Specia *Galleria mellonella* a fost întreținută pe mediu nutritiv elaborat în mod experimental de noi. Pentru obținerea a circa 350 larve este necesar de un kilogram mediu nutritiv standard, care conține o serie de componenți (Tabelul 1).

Tabelul 1. Componența mediului nutritiv pentru multiplicarea speciei *Galleria mellonela*

Varianta	Componenții la obținerea 1 kg de mediu nutritiv							
	Tărâțe (g)	**Făină de grâu (g)**	**Făină de porumb (g)**	**Miere de albine (g)**	**Glicerină (g)**	**Lapte praf (g)**	**Merva (g)**	**Drojdie (g)**
Mediul nutritiv Standard	140	150	130	120	120	90	210	40

De asemenea, s-a multiplicat și întreținut în condiții similare de laborator și entomofagul *Bracon hebetor*, cu scopul determinării indicilor biologici. Pentru determinarea duratei de dezvoltare a unui ciclu ontogenetic a entomofagului *Bracon hebetor* și gazdei de laborator *Gallerria mellonella* s-a efectuat un șir de experiențe. Pentru gazda de laborator *Gallerria mellonella* au fost montate experiențe în 15 repetări, iar pentru entomofagul *Bracon hebetor* – în 5 repetări. Monitorizarea dezvoltării a fost efectuată zilnic, pe întreg ciclu ontogenetic de dezvoltare. Femelelor entomofagului *Bracon hebetor* îi erau propuse pentru parazitare doar larvele, care au atins vârsta III-IV. După fiecare 24 ore – larvele de *Gallerria mellonella* erau înlăturate și supuse observărilor ulterioare (Fig. 2).



Fig. 2. Aprecierea potențialului de dezvoltare a unui ciclu ontogenetic a entomofagului *Bracon hebetor* și a gazdei de laborator *Gallerria mellonella* în condiții controlate.

Rezultatele obținute au fost analizate și prelucrate matematic cu utilizarea pachetului de programe Microsoft Excel.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pe parcursul experiențelor a fost determinat, că temperatura optimală de dezvoltare a gazdei de laborator *Galleria mellonella* este de 27-28^{0}C și umiditatea relativă de 65-70%. În asemenea condiții o femelă, după faza de copulare, depune în medie 186 ouă în primele 24 ore. Pe parcursul vieții (circa 120 ore), o femelă depune în total circa 965 ouă, dintre care 94% o constituie ouăle fertile și 6% - ouăle sterile. Aceasta ne demonstrează, că mediul nutritiv elaborat nu influențează negativ asupra fertilității femelelor.

Pentru examinarea ratei de viabilitate a gazdei de laborator *Galleria mellonella*, pe parcursul ciclului ontogenetic, au fost montate experiențe în care sau luat numărul de ouă mediu depus de o femelă în 24 ore (186 ouă), și urmărită dezvoltarea până la stadia de imago. În rezultatul analizei datelor obținute s-a constatat, că din cele 186 ouă luate inițial, au ecluzat 182 larve (97,8%). Observările vizuale efectuate au permis de a constata, că larvele ecluzate la a 4 zi sunt de culoare alb-gălbuie, cu capul brun. S-a constat, că perioada de dezvoltare a stadiei de larvă a gazdei de laborator *Galleria mellonella*, în condiții controlate, durează circa 30-31 zile (de la stadia I până la stadia II - 14 zile; de la stadia III până la stadia IV - 10 zile; iar stadia V - 7 zile). Ulterior, în dezvoltarea speciei are loc trecerea lentă la stadia de pupă. Pupele nou formate, sunt de culoare galben-deschis, iar după 6 zile – sunt de o culoare maro închis. Pupele sunt adesea aranjate în grupuri iar coconii se află în rânduri aproape unul de celălalt. Analizele rezultatelor ne-a permis de a constata, că pe parcursul dezvoltării gazdei de laborator *Galleria mellonella* de la stadia de larvă până la stadia de pupă pot fi obținute 172 pupe dintre care 76 femele și 96 masculi. Astfel a fost demonstrat, că în rezultatul dezvoltării unui ciclu ontogenetic a gazdei de laborator *Galleria mellonella* în condiții controlate și prin aplicarea mediului nutritiv elaborat, se obține un raport între femele și masculi egal cu 1,2:0,8. Rezultatele obținute ne indică, că înmulțirea gazdei de laborator *Galleria mellonella* pe mediul nutritiv elaborat (componența este mai sus indicată în Tabelul 1), și în condiții controlate, e posibil de a obține un raport între genuri aproape de 1:1, ceea ce este caracteristic în condiții naturale de dezvoltare a specie date (Tabelul 2).

Tabelul 2. Viabilitate dezvoltării gazdei de laborator *Galleria mellonella* în condiții controlate pe durata unui ciclu ontogenetic

Numărul mediu total ouă/femelă			**numărul inițial de ouă**	**nr. de larve ecluzate %**	**nr. de pupe obținute %**	**nr. de imago obținuți**			**Durata unui ciclu ontogenetic (zile)**
Total	**Fertile %**	**Sterile %**				♀ **%**	♂ **%**	**Raport ♀ : ♂**	
965	94,1	5,9	186	97,8	92,5	44,2	55,8	1,2:0,8	42

Astfel, în mod experimental a fost demonstrat, că durata unui ciclu ontogenetic de dezvoltare a gazdei de labo*rator Galleria mellonella*, pe mediul nutritiv elaborat, și în condiții controlate, este egal cu circa 40-42 zile.

Pe parcursul experiențelor totodată a fost demonstrat, că dezvoltarea optimală a entomofagului *Bracon hebetor* are loc la aceeași temperatură ca și gazda de laborator *Galleria mellonella*, adică la temperatura de 27-28^{0}C și umiditatea relativă 65-70%.

S-a constatat, că o femelă a entomofagului *Bracon hebetor* poate depune în medie 167 ouă pe parcursul vieții (circa 14 zile), dintre care 97% ouă fertile și 3% ouă sterile. În continuarea cercetărilor au fost montate o serie de experiențe pentru a fi apreciată viabilitatea entomofagului pe întreg ciclu de dezvoltare ontogenetică. Inițial, a fost luat pentru experiențe un număr de ouă mediu depus de o femelă, adică 162 ouă, și urmărită dezvoltarea lor până la stadia de imago. Este necesar de menționat, că femelele entomofagului *Bracon hebetor* încep depunerea ouălor după 24 de ore de la stadia de copulare. Ouăle sunt depuse direct pe larvele gazdei de laborator *Galleria mellonella*. În rezultatul analizei datelor obținute s-a constatat, că din 162 de ouă au ecluzat în medie circa 162 larve (100%). S-a constatat, că larvele ecluzează din ou după 3 zile și au o culoare alb-gălbuie. Ele își prelungesc perioada de nutriție direct pe larvele gazdei de laborator. Perioada de dezvoltare a stadiei de larvă entomofagului *Bracon hebetor*, în condiții controlate, durează circa 4 zile. Ulterior, larvele trec în stadia de pupă. Pupele nou formate sunt de culoare galben-deschis, iar după 3 zile – devin mai întunecate. Pe parcursul dezvoltării de la stadia de larvă până la stadia de pupă au fost obținute 162 pupe (100%), dintre care 33,3% femele și 66,7% masculi. Astfel a fost demonstrat, că în rezultatul dezvoltării unui ciclu ontogenetic a entomofagului *Bracon hebetor*, în condiții controlate, pe gazda *Galleria mellonella*, se obține un raport între femele și masculi egal cu 0,5:2,0. S-a constatat, că cilul ontogenetic de dezvoltare a unei generații a entomofagului *Bracon hebetor*, pe larvele gazdei de labo*rator Galleria mellonella*, durează circa 23-25 zile (Tabelul 3).

Tabelul 3. Viabilitatea dezvoltării entomofagului *Bracon hebetor*, în condiții controlate, pe larvele gazdei de labo*rator Galleria mellonella*, pe durata unui ciclu ontogenetic

Numărul mediu de ouă/femelă			**nr. de larve ecluzate %**	**nr. de pupe obținute**	**nr. de imago obținuți**			**Durata dezvoltării unui ciclu ontogenetic (zile)**
Total	**Fertile %**	**Sterile %**			**♀ %**	**♂ %**	**Raportul ♀ : ♂**	
167	97	3	97	162	33,3	66,7	0,5:2,0	23-25

Astfel, în mod experimental a fost demonstrat, că în condiții controlate, gazda de laborator *Gallerria mellonella* are un ciclu ontogenetic de dezvoltare egal cu circa 42 zile, iar entomofagul *Bracon hebetor,* multiplicat pe larvele gazdei *Gallerria mellonella* – circa 25 zile.

CONCLUZII

1. S-a constatat, că pe parcursul vieții o femelă *Gallerria mellonella* depune 965 ouă (94% fertile și 6% - sterile), iar o femelă *Bracon hebetor* - 167 ouă (97% fertile și 3% sterile).
2. A fost demonstrat, că în condiții controlate gazda de laborator *Gallerria mellonella* are un ciclu ontogenetic de dezvoltare egal cu 42 zile, iar entomofagul *Bracon hebetor* – circa 25 zile.

REFERINȚE

1. VOLOȘCIUC, L. De la combaterea organismelor dăunătoare spre aplicarea mecanismelor naturale și a mijloacelor ecologic inofensive de reglare a densității populațiilor de agenți fitosanitari. În materialele Simpozionul Științific International Protecția Plantelor - Realizări şi Perspective, 2-3 octombrie 2023, Chișinău, p. 3-7. ISBN 978-9975-62-563-0;
2. BRADOWSKY, V., BRADOWSKAYA, N., POGORLETSKAYA, A. Advances in the elaboration of methods for the entomophagy rearing and application. In: International Symposium "Actual Problems of Zoology and Parasitology: Achievements and Prospects", 13 october 2017. Chisinau, 2017. 283-286. ISBN 978-9975-66-590-2;
3. BRADOWSKY, V., BRADOWSKY, N., NASTAS, T. State, problems and perspectives for development of the industrial entomophages rearing and their application. *Revista ,,Scientific Studies and Researches", Biology series*. Indexată pentru 5 baze de date internaționale (Master Journal List ISI Thomson Reuters, PROQUEST LLC**,** EBSCO, Index Copernicus, SCIPIO Platform**)**. Universitatea V. Alexandri, Bacău, 2016, 25(2), pp. 77-81. ISSN: 1224-919X;
4. БРАДОВСКАЯ, Н., БРАДОВСКИЙ, В., НАСТАС, Т. Усовершенствование питательной среды для разведения *Galleria mellonella* – хозяина энтомофага *Bracon hebetor*. In: International Research and Practice Conference ,,Biotechnological Production Systems and Application of Agriculture Biologization". Information Bulletin IOBS EPRS. Odessa, on october 3-7, 2016. nr. 49. pp. 55-57. ISBN 978-617-7337-46-0.

NOTĂ. Cercetările au fost realizate în cadrul Subprogramului *011103 ,,Elaborarea mijloacelor ecologic inofensive de reducere a impactului organismelor dăunătoare ale culturilor agricole pe fundalul schimbărilor climatice"*, finanțat de Ministerul Educației și Cercetării.

HERITABILITATEA UNOR CARACTERE AGROMORFOLOGICE LA COMBINAȚIILE HIBRIDE DE ORZ DE TOAMNĂ ÎN DIFERITE CONDIȚII DE AN

HERITABILITY OF SOME AGROMORPHOLOGICAL TRAITS IN WINTER BARLEY HYBRID COMBINATIONS IN DIFFERENT CONDITIONS OF THE YEAR

CZU: 575.1:631.527.5:633.16 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.12**

Tatiana GRIGOROV,
ORCID: 0000-0003-1906-4322
e-mail: tatiana.grigorov@igfpp.md
Institutul de Genetică, Fiziologie şi Protecţie a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova
Larisa ANDRONIC,
ORCID: 0000-0002-2761-9917
Institutul de Genetică, Fiziologie şi Protecţie a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova
Svetlana SMEREA
ORCID: 0000-0002-1978-0452
Institutul de Genetică, Fiziologie şi Protecţie a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The aim of our research was to estimate the heritability (h^2,%) and genetic advantage (GA, %) of agro-morphological traits of winter barley hybrids forms (Strălucitor x Igri and Ciuluc x Igri) under different years conditions. Evaluation of genotypic variance components reveals high value of h^2 (>60%) associated with high (>20%) and moderate GA, % (10-20%) for important traits (**plant height, spike length, apical internode length, number of spikelets and kernel per spike, productive tillers per plant, thousand kernel weight**) in the 8 productive two-rowed and four-rowed selected hybrids forms. This reflects additive effects in the inheritance of traits, a fact that allowed the efficient selection of interest forms with the potential for use in the further breeding work of winter barley.*

Keywords: *genetic advantage, quantitative characters, hybrid forms, heritability, autumn barley.*

Cuvinte-cheie: *avantaj genetic, caractere cantitative, forme hibride, heritabilitate, orz de toamnă.*

INTRODUCERE

Selectarea eficientă a formelor de orz cu caractere agrobiologice valoroase distinctive de cele inițiale este indispensabilă, deoarece diversitatea genetică a plantelor de cultură reprezintă materia primă pentru dezvoltarea soiurilor adaptate la condițiile climaterice variabile [1].

În rezultatul cercetărilor orientate spre extinderea variabilității și diversității orzului de toamnă au fost obținute combinații hibride prin încrucișarea genotipurilor de orz de toamnă din diferite zone geografice, ceea ce prezintă un interes deosebit pentru această cultură recalcitrantă, cu un nivel limitat al diversității genetice. Pentru utilizarea eficientă a formelor și liniilor de orz în programele de diversificare și ameliorare este necesară aprecierea potențialului genetic, naturii variabilității, factorilor majori ce contribuie la manifestarea fenotipică a caracterelor de interes și modalității de moștenire a diferitor elemente ale productivității [2]. Prin urmare, estimarea variației genotipice și fenotipice, a coeficientului de variație genotipică și fenotipică, heritabilității, avantajului genetic va determina condițiile eficiente pentru ameliorarea și implementarea selecției caracterelor valoroase la orzul de toamnă. Totodată, prezintă interes evaluarea heritabilității caracterelor agronomic valoroase la aceeași linie hibridă de orz de toamnă timp de mai multe generații, în diferiți ani de cercetare.

Luând în considerare cele relatate scopul lucrării a fost aprecierea heritabilității și avantajului genetic ale caracterelor agro-morfologice la formele hibride de orz de toamnă în dependență de condițiile de an.

MATERIALE ȘI METODE

Pentru realizarea celor propuse au fost evaluate liniile hibride de orz de toamnă *Strălucitor* x *Igri*, *Ciuluc* x *Igri* (spice cu 2 și 4 rânduri) obținute prin încrucișarea formelor parentale s. Strălucitor, Ciuluc (spice cu 4 rânduri; or. Bălți, Moldova) și s. Igri (spice cu 2 rânduri; Marea Britanie, 2/0129). Astfel, au fost analizate 4 linii de orz de toamnă (F_4 - F_6) din varianta combinației hibride *Ciuluc* x *Igri (C* x *I)*: *C* x *I -9B* (spic cu 2 rânduri), cu valori mai ridicate ale indicilor: lungimea spicului principal (LSP), numărul de spiculețe (NSP), boabe per spic principal (NBSP), masei a 1000 boabe (MMB), care a prezentat stabilitate (3 generații) pentru expresia caracterelor morfologice ale frunzelor (frunze late, de culoarea verde-gălbuie, acoperite cu strat ceros subțire), toleranță la făinare în comparație cu forma paternă și celelalte linii hibride, maturitate timpurie; *C* x *I-1A-3* (spic cu 2 rânduri), *C* x *I-5A-9, C* x *I-10AB* (spic cu 4 rânduri) care se disting de formele parentale prin combianția valoroasă a caracterelor ce țin de arhitectura plantei (valori medii mai joase ale taliei plantei (TPL) și lungimii ultimului internod (LUI), pai gros) și caracterele ce determină direct productivitatea (valori mari ale MMB, boabe mari).

De asemenea, din variantele combinației -*Strălucitor* x *Igri (S* x *I)* au fost selectate 4 forme hibride: *S* x *I-3B, S* x *I-9B, S* x *I-6A* (spice cu 2 rânduri), cu valori mai înalte ale caracterelor NSP, NBSP, MMB și forma *S* x *I-26B* (spic cu 4 rânduri), cu valori mai joase ale TPL, LUI comparativ cu formele parentale. În plus, linia *S* x *I-3B* a prezentat stabilitate (3 generații) pentru expresia caracterelor morfologice ale spicului (spic compact, ariste de culoare galben-aprins)

Cu ajutorul programului STATGRAPHICS Plus (versiunea 5.1). a fost realizată analiza variației (ANOVA) a 7 caractere cantitative: TPL, LSP și LUI, NSP și NBSP,

MMB și numărul fraților fertili (NFF). În baza testului ANOVA, au fost calculate varianța genotipică și fenotipică, coeficientul variației genotipice (CVG) și fenotipice (CVF), avantajul genetic (AG,%), coeficientul de heritabilitate în sens larg (h^2,%) [3].

Valorile CVG și CVF au fost clasificate ca valori joase (<10%), medii (10-20 %) și înalte (>20%). Valoarea heritabilității a fost clasificată în indici mici (<30%), medii 30-60%) și mari (>60%). Valorile AG, % au fost clasificate în trei categorii: mic (<10%), moderat (10-20%) mare (>20%) [4].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Determinarea naturii și magnitudinii variabilității, precum și a factorilor esențiali ce contribuie la exprimarea fenotipică a caracterelor de interes la formele hibride de orz de toamnă este indispensabilă pentru realizarea unui proces de ameliorare eficient. Este cunoscut faptul că varianța genotipică indică despre contribuția factorilor genetici în manifestarea fenotipică a caracterului, iar varianța fenotipică aportul factorilor de mediu. Prin urmare, evaluarea indicilor variației caracterelor ce determină arhitectura și productivitatea la liniile hibride de orz de toamnă crescute în diferite condiții, timp de 2-3 ani, denotă că, valorile variației fenotipice (Vph) au fost mai mari decât cele ale variației genotipice (Vg), pentru toate caracterele, la toate combinațiile hibride de orz de toamnă. În același timp, diferența dintre valori este mică (1,01 - 1,20 ori) pentru majoritatea caracterelor la toate formele hibride analizate, ceea ce denotă aportul similar al condițiilor de mediu și genotipului în manifestarea caracterelor studiate (Tabelul 1 , 2).

Tabelul 1. Indicii variației ale caracterelor la combinațiile hibride *Strălucitor x Igri*

Caractere	$\overline{xx}$ ± Es	Vg	Vph	CVG, %	CVF, %
SxI - 26B	**F_4 - F_6 (2020-2022)**				
TPL, cm	64,97±2,04	130,91	131,28	17,61	17,64
LSP, cm	8,39±0,16	0,46	0,47	8,09	8,21
LUI, cm	14,06±0,70	10,03	10,23	22,52	22,75
NFF	1,87±0,15	0,04	0,06	10,14	12,79
NSP	68,76±1,36	21,62	22,84	6,76	6,95
NBSP	54,33±1,75	48,91	50,55	12,87	13,09
MMB, g	39,49±1,06	15,46	16,14	9,96	10,17
SxI - 6A	**F_4 - F_6 (2020-2022)**				
TPL, cm	87,09±2,19	172,30	172,97	15,07	15,10
LSP, cm	10,91±0,19	0,98	0,99	9,07	9,13
LUI, cm	20,66±0,72	13,65	13,85	17,89	18,02
NFF	2,31±0,15	0,22	0,24	20,45	21,20

NSP	31,84±0,46	3,94	4,05	6,23	6,32
NBSP	26,89±0,50	2,53	2,71	5,92	6,12
MMB, g	55,60±0,75	4,83	5,29	3,95	4,14
SxI - 3B	**F_4-F_6 (2020-2022)**				
TPL, cm	78,78±1,84	102,56	103,05	12,85	12,89
LSP, cm	9,24±0,15	0,33	0,35	6,26	6,37
LUI, cm	25,69±1,25	44,96	45,26	26,09	26,18
NFF	2,79±0,15	0,01	0,03	3,68	6,40
NSP	28,44±0,34	0,64	0,74	2,81	3,02
NBSP	24,41±0,41	1,29	1,43	4,66	4,89
MMB, g	61,69±0,85	13,97	14,31	6,06	6,13
SxI - 9B	**F_4 - F_6 (2020-2022)**				
TPL, cm	76,46±1,99	110,14	111,07	13,73	13,78
LSP, cm	10,33±0,15	0,02	0,04	1,30	1,96
LUI, cm	22,01±1,31	50,53	50,87	32,30	32,41
NFF	2,17±0,13	0,13	0,14	16,50	17,44
NSP	28,17±0,37	0,33	0,46	2,04	2,42
NBSP	24,19±0,59	1,57	1,89	5,18	5,68
MMB, g	61,60±0,94	8,29	8,97	4,67	4,86

De asemenea, pentru aprecierea mărimii variabilității caracterelor evaluate este necesar de stabilit valorile CVG și a CVF, care indică despre gradul de variație a caracterelor în dependență de variația genotipului sau a mediului. Prin urmare, evaluarea gradului de variabilitate a caracterelor agromorfologice a atestat cele mai mici valori pentru parametrul LSP, liniile *S* x *I-9B* (CVG – 1,30%; CVF – 1,96%,) și *C* x *I-9B* (CVG – 0,75%; CVF – 1,12%), iar pentru caracterul LUI, formele *S* x *I-9B* și *C* x *I-5-9*, cele mai înalte grade de variație genotipică (CVG – 32,30%; 39,81%) și fenotipică (CVF – 32,41%; 39,94%) la ambele combinații hibride (Tabelul 1 și 2).

Tabelul 2. Indicii varianței ale caracterelor la combinațiile hibride *Ciuluc x Igri*

Caractere	$\overline{xx}$ ± Es	Vg	Vph	CVG, %	CVF, %
CxI - 10AB	**F_4 - F_6 (2020-2022)**				
TPL, cm	80,02±2,11	179,49	179,98	16,74	16,76
LSP, cm	9,17±0,12	0,09	0,11	3,31	3,54
LUI, cm	20,14±0,85	24,75	24,93	24,70	24,79
NFF	2,17±0,14	0,22	0,23	21,44	22,22

NSP	76,65±1,16	14,68	15,72	5,00	5,17
NBSP	54,99±1,46	36,66	37,98	11,01	11,21
MMB, g	43,11±0,70	9,50	9,79	7,15	7,26
CxI - 1A-3	**F_4 - F_6 (2020-2022)**				
TPL, cm	96,76±2,79	191,02	191,61	14,28	14,31
LSP, cm	10,89±0,23	1,10	1,11	9,61	9,67
LUI, cm	32,2±1,59	50,42	51,04	22,05	22,19
NFF	1,67±1,67	0,33	0,34	34,48	35,21
NSP	28,15±0,35	0,22	0,33	1,66	2,04
NBSP	22,14±0,50	0,21	0,46	2,07	3,08
MMB, g	66,69±1,05	1,64	2,69	1,92	2,46
CxI 5A - 9 - 4	**F_5 - F_6 (2021-2022)**				
TPL, cm	92,12±3,67	444,33	445,78	22,88	22,92
LSP, cm	11,26±0,21	0,28	0,31	4,67	4,98
LUI, cm	25,20±1,84	100,69	101,35	39,81	39,94
NFF	2,47±0,15	0,02	0,04	5,72	8,37
NSP	76,26±3,96	442,08	445,82	27,57	27,69
NBSP	58,42±3,41	301,10	304,58	29,70	29,87
MMB, g	51,33±2,03	127,89	128,58	22,03	22,09
CxI - 9B	**F_5 - F_6 (2020-2022)**				
TPL, cm	120,86±2,15	158,55	158,98	10,42	10,43
LSP, cm	13,36±0,11	0,01	0,02	0,75	1,12
LUI, cm	31,33±1,11	36,23	36,49	19,21	19,28
NFF	3,79±0,19	0,55	0,57	19,53	19,93
NSP	37,16±0,29	0,87	0,93	2,51	2,60
NBSP	32,43±0,35	0,21	0,33	1,41	1,76
MMB, g	62,07±0,57	0,25	0,59	0,81	1,23

În plus, conform clasificării valorilor CVG și CVF menționate în compartimentul Material și Metodă, caracterele LUI, (la ambele combinații hibride, cu excepția liniilor *S* x *I-6A* și *C* x *I-9B)* și NFF (formele hibride: *S* x *I-6A, C* x *I-10AB, C* x *I-1A-3*), au fost atribuite grupei cu valori înalte (>20%) a indicilor respectivi. Similar, în această categorie, au fost incluse și caracterele TPL, NSP, NBSP, MMB la linia hibridă *C* x *I-5A-9.* Iar caracterele TPL (pentru ambele variante hibride, cu excepția liniei *C* x *I-5A-9*), LUI (*S* x *I-6A, C* x *I-9AB*), NFF (*S* x *I-9B, C* x *I-9B*), NBSP (*S* x *I-26AB;* și *C* x *I-10AB*) și MMB (*S* x *I-26AB*), au fost incluse în clasa cu valori medii (10 - 20%) ale coeficientului de variație.

Grad mic de variație (< 10%) au prezentat parametrii: LSP, NSP, NBSP, MMB la trei linii hibride din combinația *Strălucitor* x *Igri* (*S* x *I-6A, S* x *I-3B, S* x *I-9B*) și două din varianta *Ciuluc* x *Igri* (*C* x *I-1A-3, C* x *I-9B*). Rezultate asemănătoare au fost comunicate de mai mulți cercetători atât la diferite soiuri, forme locale și linii mutante de orz [6]. Astfel, caracterele ce țin de arhitectura plantei (TPL și LUI) au prezentat un grad înalt și mediu de variație genotipică și fenotipică, iar indicii ce determină arhitectura spicului principal și productivitatea spicului (LSP, NSP, NBSP), precum și MMB au variat slab, cu unele excepții (Tabelul 1, 2).

De asemenea, este important de relevat că deși valorile CVF sunt mai înalte decât cele ale CVG, diferențele sunt mici (1,01 - 1,26 ori) pentru majoritatea caracterelor, la ambele combinații hibride de orz, pe parcursul a trei ani de cercetare. Acest fapt indică despre contribuția similară a factorilor de mediu și de genotip asupra variației caracterelor. La fel, diferențele mici între CVF și CVG pentru caracterele cantitative au fost obținute la diferite genotipuri de orz [6].

În scopul aprecierii naturii variabilității (ereditară sau neereditară) caracterelor agromorfologice evaluate a fost stabilită heritabilitatea în sens larg, parametru ce reprezintă cota variației fenotipice ereditare, ce se datorează variației genotipului pentru caracterul respectiv. Heritabilitatea (h^2) caracterelor analizate la combinațiile hibride *Strălucitor* x *Igri* a variat de la 99,72% (TPL) până la 33,08% (NFF), iar la variantele hibride *Ciuluc* x *Igri* de la 99,73% (TPL) până la 13,00% (MMB). Conform clasificării indicelui heritabilității, majoritatea caracterele au prezentat la ambele combinații hibride valori înalte (>60%) ale coeficientului de heritabilitate (Figura 1, 2).

Valorile înalte ale heritabilității la caracterele analizate la ambele combinații hibride de orz indică despre contribuția majoră a variației genotipului asupra variației fenotipice, stabilitatea expresiei fenotipice în diferite condiții ale mediului și răspunsul așteptat la selecție a caracterelor respective.

De asemenea, este un indicator despre fiabilitatea înaltă a valorii fenotipice a caracterelor și posibilitatea selectării eficiente a plantelor în baza acestei valori [1]. Cu toate acestea, heritabilitatea ridicată a caracterelor evaluate nu oferă o imagine completă asupra progresului așteptat ca răspuns la selecția întreprinsă [6].

În scopul precizării efectului final al selecției este necesar de determinat relația directă dintre indicele heritabilității și răspunsul la selecție, care se referă la avantajul genetic al caracterelor respective. Prin urmare, avantajul genetic reprezintă un indicator important al progresului genetic așteptat ca rezultat al selecției aplicate asupra caracterelor analizate și contribuie la sporirea utilității valorii heritabilității. În plus, aprecierea valorii heritabilității în asociere cu indicii avantajului genetic menționează despre efectele aditive sau neaditive a genelor în controlul caracterelor poligene.

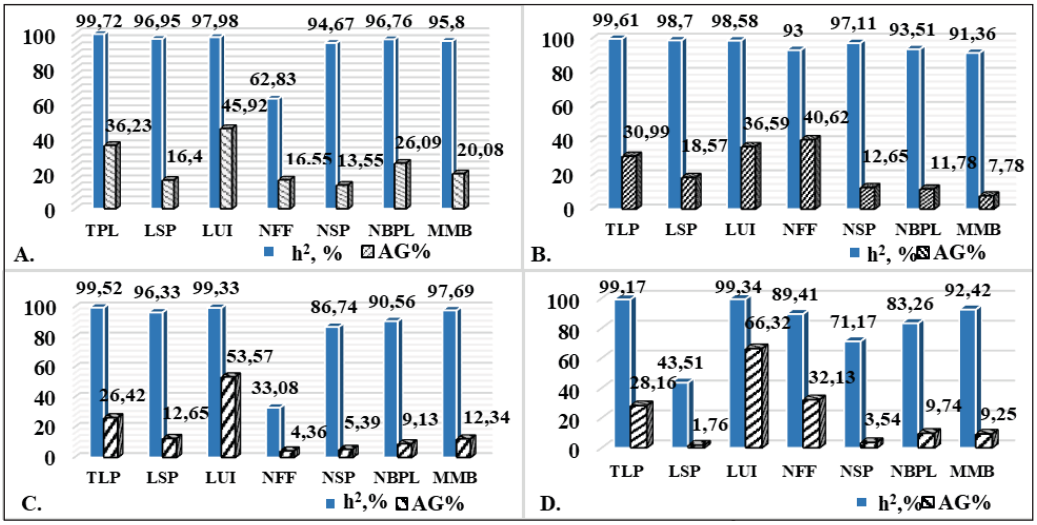


Fig.1. Reprezentarea grafică a indicilor heritabilității în sens larg (h^2, %) și avantajului genetic (AG, %) la combinația hibridă *Strălucitor* x *Igri:* **A.** *S* x *I-26AB,* **B.** *S* x *I-6A,* **C.** *S* x *I-3B,* **D.** *S* x *I-9B*

Heritabilitatea înaltă cuplată cu avantajul genetic ridicat (AG > 20%) a fost atestată pentru caracterele: TPL, LUI (la ambele combinații, toate liniile hibride), NFF (la ambele variante hibride, liniile – *S* x *I-6A, S* x *I-9B și C* x *I-1A-3, C* x *I-9B,* spice cu 2 rânduri), NBSP, MMB (liniile hibride *S* x *I-26 AB, C* x *I-5A-9, C* x *I-10AB,* spice cu 4 rânduri) (Figurile 1, 2).

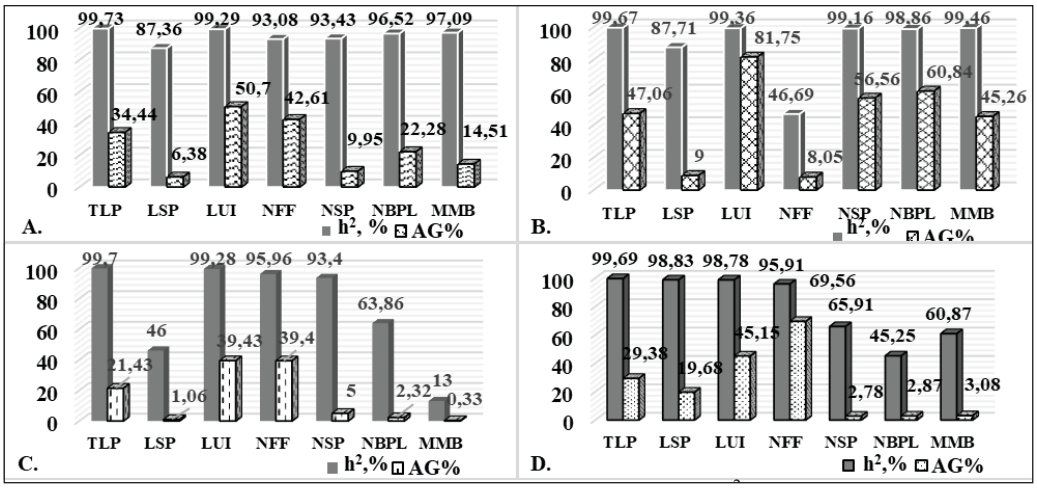


Fig.2. Reprezentarea grafică a indicilor heritabilității în sens larg (h^2, %) și avantajului genetic (AG, %) la combinația hibridă Ciuluc x *Igri:* **A.** *C* x *I-10AB,* **B.** *C* x *I-5A-9,* **C.** *C* x *I-1A-3,* **D.** *C* x *I-9B*

Valori similare ale parametrilor genetici pentru majoritatea din caracterele respective au fost relatate și de alți cercetători la diferite genotipuri de orz [7]. De asemenea, în cercetările realizate de noi, pentru caracterele LSP, NSP (liniile hibride *S* x *I-26 AB, S* x *I-6A* , *S* x *I-3B; C* x *I-1A-3*) și MMB

(*S* x *I-3B*) s-au atestat valori moderate ale avantajului genetic (AG = 10 - 20%), combinate cu heritabilitatea înaltă. Prin urmare, la liniile hibride remarcate anterior, caracterele respective sunt guvernate de efectele aditive ale genelor și selecția pentru acești indici poate fi eficientă și avantajoasă. Totodată, este necesar de menționat că caracterele: LSP (liniile hibride *S* x *I-9B; C* x *I-10AB, C* x *I-5-9, C* x *I-9B*), NSP, NBSP (*S* x *I-3B, S* x *I-9B; C* x *I-1A-3, C* x *I-9B*) au prezentat heritabilitate înaltă cuplată cu un avantaj genetic scăzut (Figurile 1, 2). Astfel, putem presupune că în manifestarea acestor caractere sunt implicate efectele genice neaditive (dominante și epistatice) și selecția poate fi dificilă. Cu toate acestea, indicii respectivi pot fi luați în considerare în ameliorarea orzului.

CONCLUZII

Totalizând, cele expuse putem relata că evaluarea componentelor variației genotipice a scos în evidență valori ale heritabilității înalte asociate cu avantaj genetic moderat sau ridicat pentru caractere agronomice valoroase la majoritatea liniilor hibride evaluate, ceea ce reflectă efectele aditive în moștenirea caracterelor respective, fapt ce permite selecția eficientă a formelor de interes cu potențial de utilizare în ameliorare.

REFERINȚE

1. SCHMITZ, S., et al. Crop diversity, its conservation and use for better food systems. The crop trust perspective. In: *United Nations Food Systems Summit.* 2021, pp.1-4.
2. DRAGOV, R., et al. Genetic variability, heritability and genetic advance for important quantitative traits related to the productivity and quality in F2 generation of durum wheat: part II. In: *bulg. J. Agric. Sci.*, 2022, vol. 28 (4), pp.699–708. ISSN: 13100351
3. FALCONER, D., Introduction to quantitative genetics. 3th Ed. In: *Logman Scientific and Technical, Logman House, Burnt Mill, Harlow, Essex, England*. 1989, 438p. ISBN:0470211628
4. FALCONER, D., MACKAY, T. Introduction to quantitative genetics. In: *4th Ed.* 1996, *Benjamin Cummings, England*. 464 p. ISBN-10: 0582243025.
5. GHIMIRE, N. H., MAHAT, P. M., Variability, heritability and genetic advance of advanced breeding lines of barley *(Hordeum vulgare* L.) under mountain environment of Nepal. In: *Int. J. Adv. Res. Biol. Sci*. 2019, vol. 6 (11), pp. 34-42. ISSN: 2348-8069.

6. DYULGEROVA, B. et al. Yield and Yield-related Traits of Advanced Lines of Winter Barley. In: *International Journal of Innovative Approaches in Agricultural Research*, 2021, vol. 5(4), pp. 344-351. ISSN: 2602-4772.
7. MATIN, M. et al. Genetic Variability and Path Analysis Studies in Barley (*Hordeum vulgare L.*). In: *Int. J. Appl. Sci. Biotechnol.*, 2019, vol 7(2), pp.243-247. ISSN: 2091-2609.

NOTĂ. Cercetările au fost realizate în cadrul subprogramului 011101 „*Abordări genetice și biotehnologice de management al agroecosistemelor în condițiile schimbărilor climatice*”, finanțat de către Ministerul Educației și Cercetării al Republicii Moldova.

CERCETĂRI PRIVIND ACŢIUNEA UNOR FERTILIZANŢI ORGANICI ASUPRA CREŞTERII ŞI PRODUCTIVITĂŢII LA ALUN

RESEARCH ON THE ACTION OF SOME ORGANIC FERTILIZERS ON HAZELNUT GROWTH AND PRODUCTIVITY

CZU: 631.86:631.547.2:634.54 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.13**

Sava GRIŢCAN,
ORCID: 0000-0002-8612-2011
e-mail: sava.gritcan@mail.ru
Institutul Ştiinţifico-Practic de Horticultură şi Tehnologii Alimentare,
Chişinău, Republica Moldova
Zinaida DADU,
ORCID: 0000-0003-0898-0210
e-mail: dadu.z@mail.ru
Institutul Ştiinţifico-Practic de Horticultură şi Tehnologii Alimentare,
Chişinău, Republica Moldova
Lidia POLIHOVICI,
ORCID: 0000-0002-7275-4456
e-mail: polilida52@mail.ru
Institutul Ştiinţifico-Practic de Horticultură şi Tehnologii Alimentare,
Chişinău, Republica Moldova

Summary. *The paper presents the results of the research carried out for the first time on the hazelnut culture regarding the fertilization with Orgazot and Grinex applied in the soil to the projection of the crown of the trees.*

Fertilizers improved the nutrient regime of the soil, increased the content of nitrogen, phosphorus and potassium in the leaves, which favored the accumulation of chlorophyll pigments (chlorophyll A, B and carotenoids), increased the growth of shoots and foliar surface of the leaves.

The hazelnut harvest increased by 13% after the application of Grinex fertilizer and by 12% after Orgazot.

Keywords**:** *Fertilizer, fertilizers, nutrition, pigments, harvest*
Cuvinte-cheie: Fertilizant, îngrăşăminte, nutriţie, pigmenţi, recoltă.

INTRODUCERE

Obţinerea producţiei sporite de alune este strâns legată de fertilizarea raţională a pomilor, care prevede îndestularea optimală cu substanţe nutritive pe întreaga perioadă de vegetaţie îndeosebi în fazele de dezvoltare.

Cercetările efectuate asupra nutriţiei minerale a alunului în SUA, Franţa, Italia şi România au arătat, că alunul este o plantă, care după necesităţile biologice specifice are nevoie de hrăniri suplimentare şi răspunde la fertilizare cu diferite elemente nutritive în funcţie de tipul de sol şi condiţiile climaterice.

O acţiune evidentă asupra creşterii şi rodirii alunului o au azotul, fosforul, potasiu, calciul şi mai puţin magneziul, sulful, borul şi a.. Aceste elemente având fiecare un anumit rol, se pot găsi în sol în cantităţi insuficiente în anumite perioade de timp. Prin urmare fertilizarea de toamnă ori primăvara devreme prin încorporarea îngrăşămintelor în sol este necesară pentru alun. Din aceste considerente şi din lipsa cercetărilor privind fertilizarea alunului în condiţiile Republicii Moldova s-au studiat fertilizanţi organici cu un conţinut balansat de elemente nutritive.

Orgazotul este un fertilizant organic cu azot, care asigură o eliberare lentă a substanţelor nutritive în sol aducând un aport constant de substanţe nutritive în zona sistemului radicular. Serveşte o sursă nutriţională evitând levigarea nitraţilor în sol. Fertilizantul organic Grinex conţine macroelemente: N-5,77%; P_2O_5 -2,6%; K_2O – 2,4%; CaO -1,59%; Na_2O – 0,17%; SO_3 – 131,7 mg/kg şi microelemente: B – 15,5 mg/kg; Fe – 152 mg/kg; Mn - 439,2 mg/kg; Mo – 0,56 mg/kg.

MATERIALE ŞI METODE

Cercetările au fost efectuate în anii 2021-2023 în plantaţia de alun situată în comuna Zăicana r-ul Criuleni. Condiţiile climaterice în perioada cercetărilor au fost favorabile pentru creşterea alunului. Livada a fost plantată în anul 2016 cu schema de plantare 5x2 m şi este amplasată pe teren plan. Solul – cernoziom tipic moderat lutos pe lut argilos cu conţinut mediu de fosfor şi potasiu şi scăzut cu azot. În livadă este instalat sistemul de irigare prin picurare.

Solul în intervalele dintre rânduri s-a întreţinut prin înierbare cu amestec de ierburi perene, care s-au cosit pe parcursul perioadei de vegetaţie formând un strat de mulci la suprafaţa solului. Fâşia de-a lungul rândului cu lăţimea de 1,2-1,5 m s-a întreţinut în stare curată de buruieni prin aplicarea erbicidelor.

Îngrăşămintele au fost utilizate în următoarele variante:

1. Martor fără îngrăşăminte, 2. Grinex – 900 kg/ha, 3. Grinex – 1200 kg/ha, 4. Orgazot – 200 kg/ha, 5. Orgazot – 250 kg/ha.

Pentru evitarea degradării sistemului radicular al pomilor introducerea îngrăşămintelor s-a executat localizat în gropi la proiecţiile coroanei pomilor prin încorporare în sol a Orgazotului la adâncimea de 18-20 cm iar fertilizantul Grinex la 10-12 cm. Cercetările agrochimice, fiziologice şi biochimice s-au efectuat conform metodelor recomandate în pomicultură. Pentru determinarea nivelului elementelor nutritive în sol s-au efectuat analize până la adâncimea stratului de sol de 0-60 cm unde este răspândit sistemul radicular al pomilor. Conţinutul elementelor nutritive în frunze s-a determinat în lunile iunie şi august.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Rezultatele obţinute la analiza probelor de sol recoltate la începutul lunii mai sunt prezentate în tabelul 1 de unde se observă că, conţinutul de nitraţi în locul unde s-au aplicat îngrăşămintele Grinex în doza de 1200 kg/ha s-a mărit considerabil comparativ cu martorul şi Grinex doza de 900 kg/ha. Indicii fosforului şi potasiului la martor sunt mai scăzuţi decât la variantele fertilizate respectiv cu 1,38-1,61 şi 4,0-6,4 mg/100g sol uscat.

La variantele cu Orgazot - 200 kg/ha şi Orgazot - 250 kg/ha se observă o mărire esenţială a azotului comparativ cu martorul.

Tabelul 1. Acţiunea fertilizantului organic asupra substanţelor nutritive în sol (mg/100 g sol uscat)

Varianta	Adânci-mea, cm	2021			2022			2023		
		NO_3	P_2O_5	K_2O	NO_3	P_2O_5	K_2O	NO_3	P_2O_5	K_2O
Martor	0-20	2,55	1,60	21	2,30	2,03	22	3,20	2,61	22,0
	20-40	1,78	1,18	18	1,51	1,94	19	2,63	2,06	20,1
	40-60	1,13	1,18	16	1,25	1,23	17	1,61	0,66	18,5
	media	**1,82**	**1,32**	**18,3**	**1,67**	**1,73**	**19,3**	**2,48**	**1,77**	**20,2**
Grinex 900 kg/ ha	0-20	2,46	2,01	21	7,68	3,58	25	4,31	3,10	24,4
	20-40	1,87	1,87	19	4,32	3,12	24	5,04	2,95	24,2
	40-60	1,52	2,00	18	2,30	2,64	21	3,15	0,83	20,6
	media	**1,95**	**1,96**	**19,3**	**4,76**	**3,11**	**23,3**	**4,16**	**2,29**	**23,0**
Grinex 1200 kg/ ha	0-20	2,83	2,15	20	7,15	3,99	28	7,88	4,43	24,2
	20-40	2,58	1,82	18	6,32	3,56	27	3,12	2,81	25,5
	40-60	1,87	2,69	18	3,25	2,49	22	1,30	0,74	19,7
	media	**2,43**	**2,22**	**18,6**	**5,57**	**3,34**	**25,7**	**5,77**	**2,66**	**23,1**
Orgazot 200 kg/ ha	0-20	3,06	1,98	22	5,75	3,76	23	3,14	3,80	23,3
	20-40	2,63	2,23	20	5,86	4,22	25	2,85	2,69	25,4
	40-60	1,28	1,64	19	4,38	2,58	22	1,30	1,45	19,0
	media	**2,32**	**1,95**	**20,3**	**5,33**	**3,52**	**23,0**	**5,43**	**2,64**	**22,5**
Orgazot 250 kg/ ha	0-20	2,97	2,36	22	6,03	4,15	26	2,95	4,15	25,0
	20-40	3,04	2,66	23	5,45	4,28	28	3,37	2,96	23,4
	40-60	1,24	1,72	20	5,15	2,82	23	0,99	0,70	18,4
	media	**2,42**	**2,25**	**22,0**	**5,54**	**3,75**	**26,0**	**5,44**	**2,60**	**22,3**

Nivelul maxim a elementelor nutritive în frunze se reflectă în lunile iulie - august pentru aceasta s-au colectat probe de frunze pentru determinarea conţinutului de elemente nutritive în frunze. Rezultatele analizelor sunt prezentate în tabelul 2. Conţinutul de azot este de 2,45 % la martor fără îngrăşăminte iar la variantele fertilizate nivelul azotului în frunze a crescut până la 2,89 % la varianta cu Grinex 900 kg/ha şi până la 2,92 % la varianta cu Grinex 1200 kg/ha, fosforul rămâne neschimbat iar conţinutul de potasiu s-a ridicat cu 0,03% la varianta Grinex 900 kg/ha şi cu 0,09% la varianta Grinex 1200 kg/ha. La a doua determinare, în luna august, valorile azotului în variantele fertilizate este de 2,95 -3,13%, conţinutul de fosfor – 0,22 - 0,23% şi potasiu – 1,07 -1,21%, iar la martor respectiv – 2,58%; 0,19%; 0,98%. Din analiza rezultatelor reese că, conţinutul elementelor nutritive în frunze în ambele determinări se încadrează în limitele optime pentru alun (azot – 2,4-3,5%; fosfor - 0,15-0,40%; potasiu - 0,6 – 2,4%; magneziu - 0,25- 0,40 %).

Tabelul 2. Conţinutul elementelor nutritive în frunzele de alun, (%)

Variante	N			P			K		
	2021	**2022**	**2023**	**2021**	**2022**	**2023**	**2021**	**2022**	**2023**
	Iunie								
Martor	2,37	2,45	2,52	0,15	0,16	0,16	0,92	0,90	0,97
Grinex 900 kg/ha	2,39	2,89	2,95	0,15	0,18	0,19	0,95	0,96	1,20
Grinex 1200 kg/ha	2,41	2,92	3,42	0,16	0,18	0,19	0,98	0,99	1,00
Orgazot 200 kg/ha	2,35	2,76	2,85	0,16	0,16	0,18	0,92	0,94	1,16
Orgazot 250 kg/ha	2,56	2,98	3,39	0,18	0,19	0,21	0,98	1,00	1,21
	August								
Martor	2,35	2,58	2,50	0,17	0,19	0,20	0,90	0,98	0,96
Grinex 900 kg/ha	2,42	2,95	3,04	0,16	0,22	0,22	0,93	1,07	1,10
Grinex 1200 kg/ha	2,50	3,13	3,58	0,18	0,23	0,25	0,92	1,21	1,26
Orgazot 200 kg/ha	2,58	2,87	2,97	0,18	0,18	0,20	0,93	0,99	1,04
Orgazot 250 kg/ha	2,62	3,09	3,33	0,21	0,23	0,22	0,98	1,03	1,11

Datele prezentate în tabelul 3 ne arată că, fertilizanţii organici Grinex şi Orgazot au favorizat creşterea lăstarilor anuali la dozele mai mari şi nu s-au observat schimbări esenţiale asupra masei şi suprafeţei frunzelor.

Tabelul 3. Acţiunea fertilizantului organic asupra creşterii anuale a lăstarilor şi suprafeţei frunzelor

Variantele	Lungimea lăstarilor, cm			Masa 100 frunze, g			Suprafaţa unei frunze, cm^2		
	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023
Martor	7	6	7	78,34	79,21	79,14	40,76	40,69	40,28
Grinex 900 kg/ha	9	8	9	78,56	80,58	80,62	40,61	40,90	40,92
Grinex 1200 kg/ha	11	10	12	81,01	81,23	81,45	40,92	40,98	40,85
Orgazot 200 kg/ha	8	9	9	81,21	82,14	82,18	40,13	40,78	40,89
Orgazot 250 kg/ha	9	9	10	83,21	83,14	82,96	40,36	40,32	40,52

Mărirea conţinutului de substanţe nutritive în frunze în variantele fertilizate a creat condiţii favorabile pentru acumularea pigmenţilor clorofieni. Conţinutul clorofilei şi carotinoidei în frunze la variantele fertilizate s-a mărit comparativ cu martorul fără îngrăşăminte. Suma clorofilei A+B în anul 2021 la variantele cu Grinex 900 kg/ha şi Grinex 1200 kg/ha este 6,10 - 6,48 mg/l, la variantele cu Orgazot 5,18 – 5,64 mg/l având o mărire nesemnificativă faţă de martor iar în anii 2022 – 2023 se observă o mărire esenţială faţă de martor. Valorile raportului sumei clorofilei A+B faţă de carotinoide s-a mărit în anii 2022-2023 (tab. 4).

Tabelul 4. Conţinutul de clorofilă şi carotinoide în frunze la alun

Variantele experienţei	Clorofila mg/l			% faţă de martor	Carotinoide		A+B/carotinoide
	A	B	A+B		mg/l	% faţă de martor	
2021							
Martor	2,18	2,85	5,03	100	1,09	100	4,61
Grinex 900 kg/ha	2,49	3,61	6,10	121	1,04	95	5,86
Grinex 1200 kg/ha	3,07	3,41	6,48	128	1,26	115	5,92
Orgazot 200 kg/ha	2,29	2,89	5,18	103	1,23	112	4,21
Orgazot 250 kg/ha	2,31	3,13	5,64	112	1,35	123	4,18
2022							
Martor	2,905	4,139	7,044	100	1,164	100	6,05
Grinex 900kg/ha	4,003	5,737	9,537	157	1,522	130	6,27
Grinex 1200 kg/ha	5,015	6,034	11,04	182	1,596	137	6,92
Orgazot 200 kg/ha	3,691	4,268	7,959	113	1,458	125	5,46
Orgazot 250 kg/ha	3,956	5,378	9,335	132	1,591	137	5,87

2023							
Martor	2,823	3,839	6,662	100	1,236	100	5,39
Grinex 900 kg/ha	4,128	5,376	9,504	142	1,627	131	5,84
Grinex 1200 kg/ha	5,228	6,124	11,352	170	1,638	132	6,93
Orgazot 200 kg/ha	4,007	4,367	8,374	126	1,527	123	5,48
Orgazot 250 kg/ha	4,008	5,421	9,429	141	1,614	130	5,84

Pentru aprecierea eficacității cât mai eficiente a fertilizanților, evaluarea producției de alune s-a făcut la maturarea completă a fructelor pentru fiecare variantă în parte prin numărarea fructelor, determinarea masei medii a unui fruct și calcularea recoltei la un pom și la hectar. Din datele prezentate în tabelul 5 observăm că, masa medie a unui fruct este constantă la toate variantele iar recolta la un pom este de 759 g la martor și respectiv 830 g și 864 g la variantele Grinex 900 kg/ha și Grinex 1200 kg/ha. Rezultatele cercetărilor au arătat că recolta de alune la varianta Grinex 900 kg/ha depășește martorul cu 9 % iar la varianta Grinex 1200 kg/ha cu 13%, iar la variantele Orgazot 200 kg/ha cu 8 % și la varianta Orgazot 250 kg/ha cu 12 % față de martor.

Tabelul 5. Acțiunea fertilizantului organic asupra masei medii a fructelor și producției de alune

Variante	**Numărul de fructe/ pom, buc.**	**Masa medie a unui fruct, g**	**Recolta**		**% față de martor**
			g/pom	**kg/ha**	
2021					
Martor	315	2,2	700	700	100
Grinex 900 kg/ha	300	2,2	660	660	94
Grinex 1200 kg/ha	320	2,2	704	704	100,5
Orgazot 200 kg/ha	317	2,2	697	697	99,6
Orgazot 250 kg/ha	320	2,2	704	704	100,5
2022					
Martor	345	2,2	759	759	100
Grinex 900 kg/ha	346	2,4	830	830	109
Grinex 1200 kg/ha	360	2,4	864	864	113
Orgazot 200 kg/ha	340	2,3	782	782	103
Orgazot 250 kg/ha	342	2,4	821	821	108
2023					
Martor	343	2,3	788	788	100
Grinex 900 kg/ha	370	2,4	888	888	112
Grinex 1200 kg/ha	386	2,4	926	926	117
Orgazot 200 kg/ha	355	2,4	852	852	108
Orgazot 250 kg/ha	352	2,5	880	880	112

CONCLUZII

În rezultatul investigaţiilor efectuate pot fi făcute următoarele concluzii:

Aplicarea fertilizanţilor organici au acţionat pozitiv la îmbunătăţirea regimului de nutriţie a pomilor cu azot, fosfor şi potasiu.

Fertilizantii organici Grinex şi Orgazot aplicaţi în sol au îmbunătăţit regimul nutritiv al solului, au mărit semnificativ conţinutul de azot, fosfor şi potasiu în frunze şi au contribuit la sporirea pigmenţilor în frunze.

Rezultatele analizelor au demonstrat că, fertilizanţii organici au acţionat pozitiv asupra creşterii lăstarilor, suprafeţei frunzelor şi au mărit masa medie a unui fruct cu 0,2 g iar recolta s-a mărit cu 12-13 % faţă de martor.

În baza datelor obţinute recomandăm aplicarea fertilizantului Orgazot 250 kg/ha iar fertilizantul Grinex 1200 kg/ha.

REFERINŢE

1. Доспехов, Б. А. Методика полевого опыта/ Б.А.Доспехов. – М.: Колос, 1990. –351 с.
2. Îndrumări metodice pentru testarea produselor chimice şi biologice de protecţie a plantaţiilor de dăunători, boli şi buruieni în Republica Moldova / Chişinău 2012, 286 p.
3. Трунов, Б.А. Минеральное питание и удобрение яблони/ Б.А.Трунов, - Мичуринск – наукоград Российской Федерации, 2010- 398 с.
4. Grigheli Gh., Dadu C., Lungu V., Galbură O., Îngrăşămintele organice şi rolul lor în restabilirea fertilităţii solului Chişinău 2012, 90 p., ISBN978-9975-56-045-0.
5. Семенюк Г.М. Диагностика минерального питания плодовых культур, Кишинев, «Штиинца», 1983, 322 с.

BIOLOGICAL FEATURES OF *ISATIS TINCTORIA* AND THE QUALITY OF ENSILED BIOMASS UNDER THE CONDITIONS OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

CARACTERISTICI BIOLOGICE ALE *ISATIS TINCTORIA* ȘI CALITATEA BIOMASEI ENSILATE ÎN CONDIȚIILE REPUBLICII MOLDOVA

ZU: 57:633.862:631.871(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.14**

Ana GUȚU,
ORCID: 0000-0001-8965-2416
e-mail: ag9152633@gmail.com
“Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute),
Moldova State University
Victor ȚÎȚEI,
ORCID: 0000-0002-1961-1536
e-mail: vic.titei@gmail.com
“Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute),
Moldova State University
Alexei ABABII,
ORCID: 0009-0002-2250-1060
e-mail: ababiialexei@gmail.com
“Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute),
Moldova State University
Mihai GADIBADI,
ORCID: 0000-0002-7038-5669
e-mail: mm.gadibadi@gmail.com
“Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute),
Moldova State University
Veaceaslav DOROFTEI,
ORCID: 0009-0008-2117-9018
e-mail: biocom04@gmail.com
“Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute),
Moldova State University
Serghei COZARI,
ORCID: 0009-0001-3045-181X
e-mail: csv2007@yahoo.com
“Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute),
Moldova State University
Andei GUDIMA,
ORCID: 0000-0002-7250-8423

e-mail: andrei.gudima@tran.utm.md
Technical University of Moldova
Andreea ANDREOIU,
ORCID: 0009-0001-3709-275X
e-mail: andreea.andreoiu@pajisti-grassland.ro
Research-Development Institute for Grassland, Brasov, Romania
Monica TOD,
ORCID: 0009-0004-3465-7120
Research-Development Institute for Grassland, Brasov, Romania
Natalia CÎRLIG,
ORCID: 0000-0001-7712-865X
e-mail: nataliacirlig86@gmail.com
"Alexandru Ciubotaru" National Botanical Garden (Institute),
Moldova State University
Veaceaslav MAZĂRE,
ORCID: 0009-0003-1751-8762
e-mail: valentin.mazare@gmail.com
University of Life Sciences "King Mihai I" from Timisoara, Romania
Romina MAZĂRE,
ORCID: 0000-0002-1247-5551
e-mail: m.romina@gmail.com
University of Life Sciences "King Mihai I" from Timisoara, Romania

Summary. *We studied some biological features and the quality of the silage prepared from Isatis tinctoria plants cultivated in the experimental plot of the "Alexandru Ciubotaru" National Botanical Garden (Institute), Chisinau, R. Moldova. In the second growing season the local ecotype of Isatis tinctoria was characterized by fast growth and development rate, reaching 118-147 cm in height, with a content of leaves and inflorescences of 57%.*

It has been determined that the dry matter of ensiled mass from the local ecotype of Isatis tinctoria was characterized by 196 g/kg CP, 160 g/kg ash, 314g/kg CF, 335 g/kg ADF, 521 g/kg NDF, 37g/kg ADL, 298 g/kg Cel, 201g/kg HC with nutritive value 628 g/kg DDM, 10.16 MJ/kg ME, 6.18 MJ/kg NEl and RFV=112, this fact indicates an optimal quality of the silages prepared for ruminants. The biochemical methane production potential of Isatis tinctoria silage substrates reached 361 L/kg VS.

The ensiled biomass from the local ecotype of Isatis tinctoria can be used as alternative forage for ruminant animals, or as substrates in biogas generators for the production of renewable energy.

Keywords: *biochemical composition, biochemical methane potential, biological features, Isatis tinctoria, silage*

INTRODUCTION

Because the food consumed by humans and animals usually does not contain a sufficient amount of protein for a healthy diet, it is necessary to expand the areas whe-

re protein-rich crops are cultivated, by mobilizing new species that would expand the assortment of both: crops for the production of food for humans and fodder necessary for the development of the animal husbandry sector and poultry farming, as well as raw material for various industries, including the production of renewable energy. The family *Brassicaceae* Burnett (syn. *Cruciferae* Juss.) includes 372 genera and 4.060 accepted species. Most of them are herbaceous annuals, biennials and perennials, warm season shrubs and trees; some are used as agricultural crops and ornamental plants. Most of the species occur in the temperate zone of the Northern Hemisphere (particularly in the Mediterranean and Irano-Turanian regions) and much less in the Southern Hemisphere. In the native flora of Bessarabia, the Brassicaceae family is currently represented by 48 genera with 97 species.

The genus *Isatis* Tourn. ex Lis., *Brassicaceae* family, includes 92 accepted species, most of them native to the Mediterranean region east to central Asia. In the spontaneous flora of Republic of Moldova there are four species of this genus, namely *Isatis campestris* Stev ex DC,. *Isatis taurica* Bieb., *Isatis praecox Kit. ex Trat.* and *Isatis tinctoria* L. [1].

Isatis tinctoria L., commonly known as dyer's woad, is native to the steppe and desert areas of the Caucasus region, Central Asia, as well as eastern Siberia and western Asia and which has been cultivated in south-western Europe, since ancient times, as a source of blue dye for textiles, extracted from its leaves. It also occurs in the local wild flora in meadows, on roadsides or along railways. Dyer's woad develops erect stems, glabrous or hirsute, branched in the upper part, reaching 50-150 cm in height. It has grey-green leaves of different size and shape, depending on their position on the stem. Thus, the basal leaves are long petiolate and oblanceolate, 5-18 cm long and 0.8-4 cm wide, covered with simple hairs, and the upper ones are sessile and sagittate at the base, narrower than the basal leaves, 2-10 cm long and leaf size gradually decreases towards the top. The flowers are grouped in a raceme inflorescence, sometimes forming a large terminal panicle, with four yellow petals, 3-6 mm in diameter and 3.5 cm long, tetradynamous androecium, consisting of six stamens with two filaments shorter than the others, actinomorphic, hermaphrodite. It blooms at the end of April – the first days of May, it bears fruit at the end of June. The fruit – an indehiscent, winged, hanging, oblong-obovate, elliptic-obovate or flattened silique, glabrous or sparsely hairy, dark brown to black when ripe, 8-18 mm long and 2-7 mm wide with a single median seed. The weight of 1000 fruits is about 6-8 g. The seeds are small, red-orange, the weight of 1000 seeds – 2-3 g. The root system is a taproot consisting of a cylindrical, slightly sinusoidal, yellowish-green or yellowish-brown main root, wrinkled longitudinally and transversely lenticellate, which can grow to a depth of 1.5 m or more, with adventitious roots of 20-30 cm, which extend laterally to 30-45 cm. It is a biennial or perennial living up to 3-5 years, a long-day plant, undemanding to the type and structure of the soil, hardy, resistant to drought. It exhibits a higher tolerance to the climatic conditions of our country, as compared with autumn cereal crops and rapeseed. Despite being not very demanding to soils, it develops better on chernozems with medium cohesion. It reacts well to fertilization with organic and mineral fertilizers. It is propagated by seeds. Tolerates

partial shade. Dyer's woad can be sown in pure culture, in the field, in mid-August, with seeders designed for rapeseed, with the rate of 4-8 kg/ha seeds at a depth of 1.5-2.0 cm, or with seeders designed for vegetables and beets with the rate of 24-30 kg/ha fruits at a depth of 3-4 cm and a distance between rows of 45 cm. It can also be sown in spring, preferably in March, performing soil leveling. The seedlings obtained from seeds sown in the soil in August emerge evenly in 2-3 days, those from whole fruits – after 6-9 days. Twenty days after the emergence of seedlings, the growth rate is intense and the plants enter the winter season with a strong rosette of 20-25 leaves. At the end of February – the first days of March, when the air temperature is above 3°C, the plants restart active growth. Generative shoots with flower buds are formed during April. It provides an extra-early source of pollen and nectar for bees and other insects, with a honey production potential of 70-100 kg/ha. It can also be sown in spring mixed with spring cereal crops or perennial grasses. Fresh mass productivity reaches 20-35 t/ha and fruit productivity – 50-800 kg/ha [2].

Since prehistoric times, *Isatis tinctoria* leaves have been used as a natural dye. It is also an important medicinal plant: its leaves are used in traditional medicine mainly for the treatment of infections, specifically: encephalitis, upper respiratory infection and gastroenteritis. The root extract has antibacterial, antiviral and antiparasitic properties and is also used to treat infections [3].

Isatis tinctoria has been studied in several research centers for various purposes: as fodder plant to obtain early spring forage with high content of crude protein, as honey plant, as energy plant etc. [4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13].

The main goal of our research was to evaluate the growth and development rates of the local ecotype of *Isatis tinctoria* and the quality of the preserved mass as animal feed and as substrate for obtaining biomethane as a renewable energy source.

MATERIALS AND METHODS

The local ecotype of *Isatis tinctoria* (dyer's woad), grown in pure culture in the experimental sector of the "Alexandru Ciubotaru" National Botanical Garden (Institute), Chişinău, 46°58′25.7″ latitude and N28°52′57.8″E longitude, served as research subject and *Festuca pratensis* (meadow fescue) was used as control. The experimental design was a randomised complete block design with four replications, and the experimental plots measured 10 m^2. The samples for conservation by ensiling were taken in the second year of vegetation, in mid-May. The harvested plants were chopped into small pieces (about 1.5-2.0 cm) with a laboratory forage chopper, compressed in well-sealed glass containers, stored at ambient temperature (18-20 °C) for 45 days, to allow complete fermentation to occur. The dry matter content was detected by drying samples up to constant weight at 105°C. For biochemical analyses, the silage samples were dried in a forced air oven at 60°C, milled in a beater mill equipped with a sieve with mesh diameter of 1 mm. Some assessments of the main biochemical parameters: crude protein (CP), ash, acid detergent fibre (ADF), neutral detergent fibre (NDF), acid detergent lignin (ADL), have been made by near infrared spectroscopy (NIRS) using PERTEN DA 7200 in the

Research-Development Institute for Grassland Brasov, Romania. The concentration of hemicellulose (HC), cellulose (Cel), digestible energy (DE), metabolizable energy (ME), net energy for lactation (NEl) and relative feed value (RFV) were calculated according to standard procedures. The carbon content of the substrates was calculated according to Badger et al. [14]. The biochemical methane potential was calculated according to the equations of Dandikas et al. [15].

RESULTS AND DISCUSSIONS

In the second year of vegetation, local ecotype of *Isatis tinctoria* (dyer's woad) came out of dormancy when the average recorded temperatures were above 5-7ºC. New leaves grew from the crown bud in the rosette, characterized by fast growth and development rates, forming by 5-9 generative shoots per plant, reaching 118-147 cm in height in the flowering stage. *Isatis tinctoria* started the flowering stage 12 days earlier than *Brassica napus oleifera*, so, it was valuable for bees as a pollen source. It also reached this stage 18 days earlier than *Festuca pratensis*. The *Isatis tinctoria* fodder harvested in the flowering period contained 57% leaves and inflorescences. In the harvested *Festuca pratensis* biomass, the content of leaves and inflorescences was only 43%.

The results regarding the biochemical composition of the dry matter of *Isatis tinctoria* silage are presented in Table 1. It was established that the *Isatis tinctoria* silage was characterized by very high content of crude protein and minerals, as compared with the *Festuca pratensis* silage. The content of cellulose and hemicellulose in the ensiled mass of *Isatis tinctoria* was much lower, but the content of acid detergent lignin was higher as compared with the *Festuca pratensis* silage. Thus, the low content of cell walls had a positive effect on the nutritional value and energy supply of *Isatis tinctoria* silage.

Table 1. The biochemical composition and nutritional value of the silage prepared from the studied species

Indices	*Isatis tinctoria*	*Festuca pratensis*
Crude protein, g/kg DM	196	80
Crude fibre, g/kg DM	314	394
Minerals, g/kg DM	160	96
Acid detergent fibre, g/kg DM	335	411
Neutral detergent fibre, g/kg DM	521	718
Acid detergent lignin, g/kg DM	37	22
Cellulose, g/kg DM	298	389
Hemicellulose, g/kg DM	201	307
Digestible dry matter, g/kg DM	628	569
Digestible energy, MJ/ kg	12.37	11.32
Metabolizable energy, MJ/ kg	10.16	9.29
Net energy for lactation, MJ/ kg	6.18	5.31
Relative feed value	112	74

In the specialized literature, different data are mentioned regarding the biochemical composition and nutritional value of *Isatis tinctoria* fodder. According to Тищенко in the woad silage prepared for plants harvested in the fruiting stage, 1 kg contained 0.11 nutritive units 21.3 g crude protein and 8.01 mg of carotene, but the woad haylage contained 0.16 g nutritive units and 41.4 g of crude protein per kilogram [7]. According to the results of the research conducted by Милашенко when ensiling the green mass of woad harvested in the early fruiting stage, 1 kg of feed contained 248 g/kg dry matter, 21.1 g/kg crude protein, 1.1 g/kg sugar, 8, 1 mg/kg carotene, 2.91 g/kg calcium, 0.49 g/kg phosphorus, 0.22 nutritive units, and 1 kg of haylage contained 437 g/kg dry matter, 40.9 g/kg crude protein, 2.3 g/kg sugar, 13.5 mg/kg carotene, 8.47 g/kg calcium, 1.12 g/kg phosphorus and 0.27 nutritive units [10]. During our previous studies, we found that *Isatis tinctoria* silage prepared from wilted green mass harvested in the seed development stage contained 137.8 g/kg CP, 31.5 g/kg EE, 354.8 g/kg CF, 368.2 g/kg NFE, 107.6 g/kg ash with fodder value 0.23 nutritive units/kg silage and 2.30 MJ/kg metabolizable energy silage and 110 g/ nutritive units digestible protein [16].

Among the fuels from plant biomass, biogas is of great importance and can successfully replace fossil fuels to obtain electric power and heat. The production of energy biomass by anaerobic digestion is carried out in biogas plants, using a wide range of bacteria, which results in methane gas as a fuel for the production of heat and electricity and carbon dioxide, and the residue called 'digestate' is rich in macro- and micro-nutrients and is widely used as a fertilizer in organic farming. The results on the quality of the investigated silage substrates and the biochemical biomethane potential are presented in Table 2. The carbon/nitrogen ratio is a basic factor that influences the correct course of fermentation and the biomethane yield. Methanogenic bacteria need an optimal ratio of carbon to nitrogen for their metabolic processes, thus, ratios higher than 30:1 were found to be inappropriate for optimal digestion, and ratios lower than 10:1 were found to be inhibitory, because of low pH, poor buffering capacity and high concentrations of ammonia in the substrate. The nitrogen concentration in the silage substrate from *Isatis tinctoria* plants reached 31.36 g/kg and the estimated carbon content of 466.67 g/kg, the C/N ratio = 14.88, and in the silage mass substrate prepared from *Festuca pratensis* plants – 12.80 g/kg nitrogen, 466.67 g/kg carbon, C/N ratio = 39.20. As mentioned above, the *Isatis tinctoria* silage has higher lignin content and less hemicellulose than *Festuca pratensis* silage, a fact that can influence the activity of methanogenic bacteria. The biochemical methane potential per amount of organic mass of the investigated silage substrates did not vary essentially, being 361-367 l/kg, but per dry matter the methane biochemical potential of the silage substrate from *Isatis tinctoria* plants was lower – 304 l/kg. Carchesio et al. [17] remarked that the anaerobic digestion test showed that, in *Isatis tinctoria* herbaceous substrates, the net methane production was 153.1 l/kg VS, with 33% estimated degree of conversion. Ţîţei [16] reported that the gas forming potential of organic digestible matter varied from 438 l/kg in the *Isatis tinctoria* green mass harvested in the flowering period to 450 l/kg in the seed development period, but the calculated

methane content in the biogas decreased from 56% to 54%; the calculated biogas capacity of *Isatis tinctoria* silage can reach value 464 l/kg organic substance with 54% methane content Ababii et al. [18] remarked that *Isatis tinctoria* green mass substrate had methane yields 356 l/kg VS, while *Sinapsis alba* green mass substrate had a yield of 349 l/kg and *Raphanus sativus var. oleifera* green mass substrate had a yield of 379 l/kg.

Table 2. The biochemical biomethane production potential of the investigated substrates

Indices	*Isatis tinctoria*	*Festuca pratensis*
Crude protein, g/kg DM	196.00	80.00
Nitrogen, g/kg DM	31.36	12.80
Ash, g/kg DM	160.00	96.00
Carbon, g/kg DM	466.67	502.20
Ratio carbon/nitrogen	14.88	39.20
Acid detergent lignin, g/kg DM	37.00	22.00
Hemicellulose, g/kg DM	201.00	307.00
Biomethane potential, L/kg VS	361.43	367.00
Biomethane potential, L/kg DM	303.60	331.77

CONCLUSIONS

The local ecotype of the species *Isatis tinctoria* is a high-potential plant for diversifying the assortment of agricultural crops grown to produce fodder and energy biomass. The biomass harvested together with other traditional crops could be ensiled and added to the diet of domestic ruminants, but also as a substrate for biomethane production stations.

The research was conducted in the framework of the sub-program 01.01.02. *“Identification of valuable forms of plant resources with multiple uses for the circular economy”*

REFERENCES

1. NEGRU A. Determinator de plante din flora Republicii Moldova. Universul, Chişinău. 2007. 391 p.
2. ȚÎȚEI, V., ROȘCA, I. *Bunele practici de utilizare a terenurilor degradate în cultivarea culturilor cu potenţial de biomasă energetică:* Ghid practic pentru producătorii agricoli. Chişinău: S. n. 2021. 80p.
3. GALLETTI S., BAGATTA M., IORI, R., RAGUSA, L., BRANCA F., ARGENTO, S. Nutraceutical value of woad (*Isatis tinctoria*) flower buds of ecotypes from Sicily, Italy. In: *Acta Horticulturae* 2013. no. *1005*, p.349-353.
4. CÎRLIG, N., GUŢU, A., IURCU-STRĂISTARU, E. *Isatis tictoria L.*– biological peculiarities and usage as honey plant. In: *Ştiinţa în Nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective*, Ed. 8, 23-24 mai 2024, Bălți. Balti, Republic of Moldova: Casa Editorial-Poligrafică „Bons Offices”, 2024, pp. 445-449.

5. МЕДВЕДЕВ П. Ф., СМЕТАННИКОВА А. И. *Кормовые растения европейской части СССР*. Л. 1981. 336 с.
6. СТРУК А.М. Вайда красильная. In: *Кормопроизводство*. 2002, no. 10, p. 28-29.
7. ТИЩЕНКО, Д.О. *Особенности возделывания вайды красильной (Isatis tinctoria) на корм в Южной Лесостепной зоне Омской области*/ Автореферат диссертации на соискание ученой степени
8. кандидата сельскохозяйственных наук. Омск 2003 20с.
9. КШНИКАТКИНА А.Н., ГУЩИНА В.А., ГАЛИУЛЛИН А.А., ВАРЛАМОВ В.А., КШНИКАТКИН С.А. *Нетрадиционные кормовые культуры: учебное пособие*. Пенза. 2005.241 с.
10. ZOUHAR K. *Isatis tinctoria*. In: *Fire Effects Information System*, [Online]. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Rocky Mountain Research Station, Fire Sciences Laboratory (Producer). 2009. Available: https://www.fs.usda.gov/database/feis/plants/forb/isatin/all.html [2024, April 17].
11. МИЛАШЕНКО А. В. Возделывание и использование вайды красильной в условиях Западной Сибири. In*: Вестник ОмГАУ*. 2012. no.4 (8), p.10-14.
12. МАЕВСКИЙ В.В., ГОРБУНОВ В.С., ГУДКОВА Е.В., БЕРДИЕВ Д.Б., ЁРОВ Д.Д., БАЯКОВ Д.А. Предварительные итоги интродукции дикорастущих растений для кормовых целей. In*: Бюллетень Ботанического сада Саратовского государственного университета*. 2013. no.11. С. 153 − 160.
13. АВЕТИСЯН, А.Т. *Кормопроизводство в Красноярском крае*: Курс лекций: учеб. пособие Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2016. – 202 с.
14. ПИМОНОВ К.И. ТОКАРЕВА С.П. *Вайда красильная*: монография. Донской ГАУ, 2018. – 216 с.
15. BADGER, C.M., BOGUE, M.J., STEWART, D.J. Biogas production from crops and organic wastes. In*: New Zeland Journal of Science*. 1979. no.22, p.11 -20.
16. DANDIKAS, V., HEUWINKEL, H., LICHTI, F., DREWES, J. E., KOCH, K. Correlation between biogas yield and chemical composition of grassland plant species. In: *Energy Fuels*. 2015, no. 29(11), p. 7221–7229.
17. ŢÎŢEI, V. Agrobiological peculiarities and prospects for valorification of woad, *Isatis tinctoria* L., in Moldova. In: *Lucrări Ştiinţifice, Seria Agronomie*, 2016. no.59(2). p.267–272.
18. CARCHESIO, M., TATÀNO, F., LANCELLOTTI, I., TAURINO, R., COLOMBO, E., BARBIERI, L. Comparison of biomethane production and digestate characterization for selected agricultural substrates in Italy. *Environmental Technology,* 2014. no.35, p. 2212- 2226.
19. ABABII, A.; CEREMPEI, V.; ŢÎŢEI, V.; GUŢU, A.; CÎRLIG, N.; GADIBADI, M.; MARDARI, L.; DOROFTEI, V.; COZARI, S.; ANDREOIU, A.; GARȘTEA, N.; MAZĂRE, V. Some seeds characteristic and biomass quality of some *Brassicaceae* and *Fabaceae* species in Moldova. *Scientific Papers. Series A. Agronomy*. 2023, no. 66 (1), p. 645-654.

RARE ASPERULA L. (*RUBIACEAE*) SPECIES IN THE SPONTANEOUS FLORA OF REPUBLIC OF MOLDOVA

SPECIE RARĂ ASPERULA L. (*RUBIACEAE*) ÎN FLORA SPONTANĂ A REPUBLICII MOLDOVA

CZU: 582.972:581.9(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.15**

Tatiana IZVERSCAIA,
ORCID: 0009-0003-8530-0140
e-mail: t_izverskaya@mail.ru
”Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute),
Moldova State University
Veaceslav GHENDOV,
ORCID: 0000-0001-6405-3935
e-mail: v_ghendov@mail.ru
Moldova State University

Summary. *The article presents new data on distribution in the spontaneous flora of the Republic of Moldova and the study results on Asperula species: Asperula rumelica Boiss. and Asperula tenella Heuff. ex Degen. – two rare species (Rubiaceae Juss. family) proposed for inclusion in the national Ecological legislation and to the Red Book of the Republic of Moldova, 4th edition. The following data for these taxa are indicated: Latin, Romanian and Russian names, synonymy, category and criteria of rarity, local distribution, habitat, limiting factors, biological and ecological characteristics, status and conservation measures protection in the republic.*
Keywords: *Asperula rumelica, Asperula tenella, flora, rare species, Republic of Moldova.*

Rezumat. *Articolul prezintă date noi de răspândire în flora spontană a Republicii Moldova și rezultatele studiului asupra speciilor din genul Asperula: Asperula rumelica Boiss. Asperula tenella Heuff. ex Degen. – două specii rare (din familia Rubiaceae Juss.) propuse spre includere în legislația ecologică națională și în Cartea Roșie a Republicii Moldova, ediția a IV-a. Pentru acești taxoni sunt indicate următoarele date: denumirea în limba latină, română și rusă, sinonimia, categoria și criteriile de raritate, răspândirea locală, habitatul, factorii limitativi, caracteristicile biologice și ecologice, starea și măsurile de conservare în republică.*
Cuvinte-cheie: *Asperula rumelica, Asperula tenella, floră, specii rare, Republica Moldova.*

INTRODUCTION

One of the features of the spontaneous flora of Republic of Moldova is the presence in it of a high number of rare and endangered species. Rare species of vascular plants now account for about 30% of the total composition of the flora of different categories of rarity. In accordance with the rarity categories, all these species are threatened with

extinction due to the small number of populations and limited distribution across the territory [1-3].

The rarest taxa are included in the Lists of Species Protected by the State and in the Red Book of the Republic of Moldova. The Red Book is an official document that includes a list of critically endangered, endangered, vulnerable plant and animal species of the Republic of Moldova, as well as general information about their status, condition, range, methods of their protection, conservation and dissemination, published at least once every 10 years.

MATERIAL AND METHODS

During our investigation concerning rare species of the *Asperula* genus in the flora of the Republic of Moldova, in order of their inclusion to the 4th edition of the Red Book of the Republic of Moldova, we performed all necessary research. Firstly, we reviewed all published information on the presence of species in the territory [1, 3-10] and consulted specimen materials in several scientific herbaria (Herbarium of the National Botanical Garden (Institute) from Republic of Moldova, Herbarium of the State University of Moldova).

Rare species are identified on the basis of their local distribution in the Republic of Moldova. The following symbols are used to denote the spread of the species on the distribution map of the Republic of Moldova: ○ – locality, where the species has grown in the past (before 1971 i.e. 50 years ago) and ● – locality, where the species grows in the present time (from 1971 to 2024).

The taxonomy of *Asperula* species followed by the recent taxonomical literature [11, 12]. The rarity of species is assessed according to the categories and criteria of IUCN [13].

RESULTS AND DISCUSSIONS

Within the framework of scientific study of the Laboratory of Spontaneous Flora and Herbarium of the National Botanical Garden (Institute) of the Republic of Moldova, it was established that the *Asperula* genus in the flora of the Republic of Moldova includes 3 species – *A. cynanchica* L., *A. rumelica* Boiss. and *A. tenella* Heuff. ex Degen. According to the IUCN criteria two of them are assessed as rare: *A. rumelica* (Critically Endangered species [CR]) and *A. tenella* (Vulnerable species [VU]). They differ in the number and vitality of populations, local distribution and, along with the types of relatively low risk of extinction, are extremely rare.

In the article rare plants of the *Asperula* genus are given in alphabetical order, each with the indication of the following characteristics: Latin, Romanian and Russian names, synonymy, category and criteria of rarity, local distribution (with map of distribution in the Republic of Moldova), habitat, limiting factors, biological and ecological characteristics (including the plant habitus), status and protection measures in the republic.

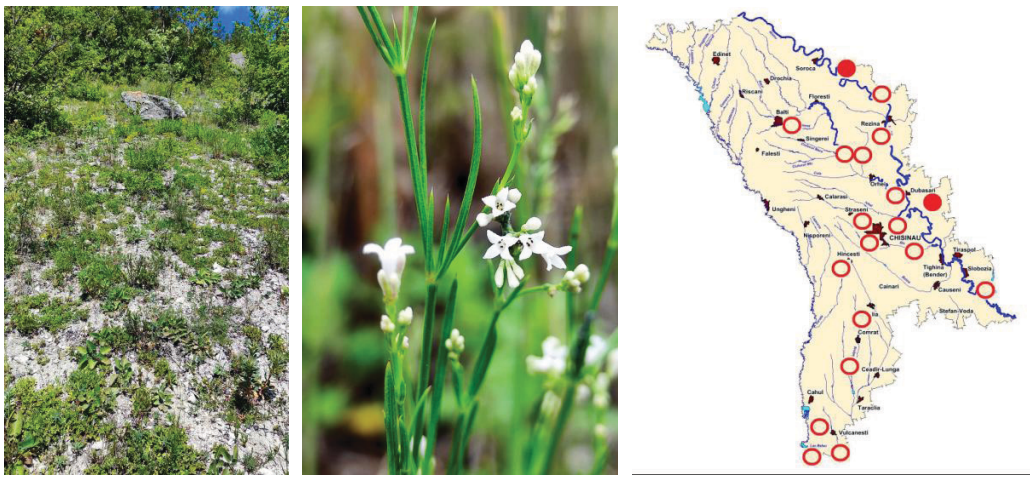
Asperula rumelica Boiss. (=*Asperula montana* Waldst. et Kit., *A. cynanchica* L. var. *graveolens* (M.Bieb. ex Schult. et Schult. fil.) Stojan. et Stef., *A. cynanchica* L. sub-

sp. *rumelica* (Boiss.) Pjatunina, *A. graniticola* Klokov, *A. hypanica* Klokov). – Lipitoare rumelică. – Ясменник румелийский.

Status. Critically Endangered species [CR]. A2ce+4ce; B2ab(i,ii,iii,iv); D2.

Distribution. In the Republic of Moldova it was distributed in the past almost all over the country (whether collected or literature data): in the northern part: Sîngerei, Rezina and Rîbnița districts (Transdniestrian region); central districts: Orhei, Criuleni, Anenii Noi, Hâncești, Grigoriopol (Transdniestrian region), in the vicinity of Chișinău, and in the south part: Cahul, Comrat, Vulcănești (Gagauzia region), Slobozia (Transdniestrian region). At present it is known for certainty from two localities: com. Hîrtop (Grigoriopol distr., Transdniestrian region) and Ocnița (Camenca, Transdniestrian region) (Fig. 1c). Outside the borders of the republic it grows in Balkan peninsula (România, Bulgaria), Eastern (southern) Europe, Asia Minor (Turkey) [4, 11, 14-16].

Habitat. Steppe grasslands, eroded and steep; sunny limestone slopes (Fig. 1a).



a b c

Figure 1. *Asperula rumelica* Boiss.:
a – habitat, b – habitus, c – distribution in the Republic of Moldova.

Quantitative aspect. Species grows in small groups of 2-3 (10) individuals and is scattered throughout the slope. The largest population occupies an area of about 1,5 ha, with an abundance of 1(2). The population is stable, represented by individuals of different ages, most of which are mature flowering plants. Plant density reaching up to 2-3 mature plants per 1 m^2.

Limitation factors. Habitat reduction and ruderalization of steppic and calcareous areas; afforestation of steppe sectors; grazing, tourist and recreational activity.

Biological and ecological characteristics. Perennial, chamaephytic plant (Fig. 1b). Blooms in April-September. It is a steppic, xerophilic plant, multiplies by seeds.

Cultivation. No information.

Protection status. No action is taken. Species is indicated for the several protected areas: Scientific reserve "Lower Prut", National Parc "Orhei", Landscape Reserve "Saharna", Forest nature reserve "Sărata Galbenă".

Protection measures. The species out to be included into the list of species protected by law and to the 4th edition of the Red Book of the Republic of Moldova as Critically Endangered (category CR); monitoring the condition of known populations; highlighting new places of growth; the introduction in the *ex situ* collections of the National Botanical Garden (Institute).

Asperula tenella Heuff. ex Degen (=*Asperula cynanchica* L. var. *elongata* Stev., *A. longiflora* C.Koch, *A. stevenii* V.Krecz., *A. maeotica* M.Pop. et Chrshan., *A. bidentata* Klokov, *A. hypanica* Klokov, *A. attenuata* Klokov). – Lipitoare delicată. – Ясменник нежный.

Status. Vulnerable species [**VU**]. A2ce+4ce; B2ab(i,ii,iii,iv); D2.

Distribution. In the Republic of Moldova it was met in the past in the north-eastern part: Rezina district; central districts: Nisporeni, Grigoriopol (Transdniestrian region), Hînceşti, Cimişlia and in the vicinity of the city of Chisinau, and southern districts: Leova, Cahul, Taraclia, Comrat and Vulcăneşti (Gagauzia region). At present it is known for certainty from 7 localities: comm. Hârtop (Grigoriopol district, Transdniestrian region), Sărata Galbenă (Hânceşti), Cazaclia (Comrat, Gagauzia region), Slobozia Mare, Văleni, Câşliţa-Prut (Cahul) and Ciumai (Taraclia district) (Fig. 2c). Outside the borders of the republic it grows in Central (Hungary, doubtfully present in Romania) and Eastern (southern) Europe, Crimea, Balkan peninsula, Asia Minor [4, 11, 14-16].

Habitat. Limestone slopes, steppe hills (Fig. 2a).



a b c

Figure 2. *Asperula tenella* Heuff. ex Degen:
a – habitat, b – habitus, c – distribution in the Republic of Moldova.

Quantitative aspect. The total number of plants has not been determined. In the growing places there are solitary individuals or groups of 2-3 (5) specimens in each.

Limitation factors. Habitat reduction and ruderalization through plowing steppic areas; afforestation of steppe sectors; grazing, tourist and recreational activity.

Biological and ecological characteristics. Perennial, chamaephytic plant (Fig. 2b). Blooms in April-August. It is a steppic, xerophilic plant, multiplies by seeds.

Cultivation. No information.

Protection status. No action is taken. Territorially the species is indicated for the several protected areas, within the: Scientific reserve “Lower Prut”, Landscape Reserve “Saharna”, National Parc “Orhei”, steppe sector in the south of Bugeac “Ciumai” and the Forest nature reserve “Sărata Galbenă”.

Protection measures. The species out to be included into the list of species protected by law and to the 4th edition of the Red Book of the Republic of Moldova as Vulnerable (category VU); monitoring the condition of known populations; highlighting new places of growth; the introduction in the *ex situ* collections of the National Botanical Garden (Institute).

CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS

In conclusion, we propose to include in the State Protected Species List and in the 4th edition of the Red Book of Republic of Moldova both species from Asperula genus: *A. rumelica* Boiss. (as Critically Endangered (category CR) and *A. tenella* Heuff. ex Degen. (as Vulnerable (category VU).

Acknowledgments. The research was supported by the Moldova State University through the Project “Research and *ex situ*, *in situ* conservation of the plant diversity of the Republic of Moldova”, (010101).

BIBLIOGRAPHY

1. GHENDOV, V., IZVERSCAIA, T., SHABANOVA, G. Pre-identified Red List of vascular plants in the flora of Republic of Moldova. In: Journal of Botany, 2012. Vol. IV, № 1 (5), p. 41-52.
2. IZVERSCAIA, T., GHENDOV, V. Threatened with regional extinction vascular plants recommended for state protection in the Republic of Moldova. In: Mediul ambiant, 2014. № 4 (76), p. 1-3.
3. PÂNZARU, P., NEGRU, A., IZVERSCHII, T. Taxoni rari din flora Republicii Moldova. Chişinău, 2002. 148 p.
4. IZVERSCAIA, T. Rubiaceae Juss. In: FLORA BASARABIEI: (plantele superioare spontane): [în 6 vol.]. Vol. IV. Magnoliophita, sub red.: Andrei Negru; Ministerul Educației, Culturii și Cercetări al republicii Moldova, Grădina Botanică Națională (Inst.) ”Alexandru Ciubotaru”. Chişinău: Universul, 2021, p. 258-296.
5. NEGRU, A. Determinator de plante din flora Republicii Moldova. Chişinău, „Universul”, 2007. 391 p.

6. SĂVULESCU, Tr., RAYSS, T. Materiale pentru flora Bassarabiei. In: Bull. Agriculturii. Bucureşti, 1926. Vol. 3, p. 81-230.
7. ГЕЙДЕМАН, Т.С. Определитель высших растений МССР. Изд. 3-е, Кишинев, «Штиинца», 1986. 636 с.
8. ПАЧОСКИЙ, И.К. Материалы для флоры Бессарабии //Тр. Бессараб. о-ва естествоиспыт. и любителей естествозн. Кишинев, 1911-1912. Т. 3. 91 с.
9. ПАЧОСКИЙ, И.К. Херсонская флора. Т. II. Poznan, 2008. 505 с.
10. ШМАЛЬГАУЗЕН, И.Ф. Флора Средней и Южной России, Крыма и Северного Кавказа. 1895. Т. 1. 468 с.
11. *Plants of the World online. Kew Science***.** http://www.plantsoftheworldonline.org/
12. ЧЕРЕПАНОВ, С.К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). Санкт-Петербург, 1995, 990 с.
13. IUCN STANDARDS AND PETITIONS COMMITTEE. Guidelines for Using the IUCN Red List Categories and Criteria. Version 15. Prepared by the Standards and Petitions Committee. 2022. Downloadable from https://www.iucnredlist.org/documents/RedListGuidelines.pdf.
14. EHRENDORFER, F., KRENDL, F. *Asperula* L. In: Flora Europaea. Cambridge University Press, 1976. Vol. IV, p. 4-14.
15. ЕЛЕНЕВСКИЙ, А.Г., ПЯТУНИНА, С.К. Род *Asperula* L. (Rubiaceae) в европейской части бывшего СССР (систематический обзор). В: Бюлл. Моск. о-ва испыт. природы. Отд. биол. 1995. Том 100, № 4б с. 70-80.
16. ПОБЕДИМОВА, Е.Г. Ясменник – *Asperula* L. In: Флора европейской части СССР. Л.: Наука, 1978. Т. 3, с. 90-100.

STUDII ALE VARIABILITĂȚII ȘI HERITABILITĂȚII CARACTERELOR DE PRODUCTIVITATE ȘI CALITATE LA GRÂUL COMUN

STUDIES OF VARIABILITY AND INHERITABILITY OF PRODUCTIVITY AND QUALITY CHARACTERS IN COMMON WHEAT

CZU: 575.1:633.11 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.16**

Galina LUPAȘCU,
ORCID: 0000-0003-3363-3595
e-mail: galina.lupascu@sti.usm.md
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova
Svetlana GAVZER,
ORCID: 0000-0001-9435-1159
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova
Nicolae CRISTEA,
ORCID: 0009-0008-7259-3884
e-mail: nicolae.cristea@sti.usm.md
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova
Angela RUDACOVA,
ORCID: 0000-0001-9638-2151
e-mail: angela.rudacova@usm.md
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova
Ala CHERDIVARĂ,
ORCID: 0000-0003-1276-4959
e-mail: ala.cherdivara@usm.md
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The article presents the results of the genetic-environmental control study of the productivity elements of the common autumn wheat spike (7 genotypes during the years 2020-2022). The objects of the work: i) recording the elements of productivity; ii) establishing the weight (%) of the year, genotype, year x genotype interaction factors of in the source of variability character; iii) calculation of genetic parameters of variability and heritability, heritability coefficient; iv) determination of the biochemical quality of wheat grains. Research methods: biometric, biochemical, mathematical, statistical. Results obtained - the particularities were established: i)*

variability, heritability, the factorial weight of the conditions of the year and the wheat genotype in the source of variation of the productivity elements of the spike; ii) heritability and genetic advance; iii) the content of proteins, wet gluten, dry gluten, carbohydrates in grains during the years of study.

Keywords*: heritability, productivity, quality, variability, wheat.*

INTRODUCERE

Grâul hexaploid (*Triticum aestivum* L.) prezintă produsul alimentar de bază pentru majoritatea populaţiei de pe glob. Este una dintre cele mai importante culturi de cereale din lume, fiind folosită în producția unei game variate de alimente procesate, tradiționale și moderne. Succesul acestei cereale este asociat în mare parte cu capacitatea proteinelor sale din boabe și ale glutenului de a forma un aluat viscoelastic care permite transformarea făinii de grâu într-o varietate largă de forme de hrană de bază în alimentația umană [1]. Grâul este capabil să crească în regiunile temperate, mediteraneene și subtropicale, în principal datorită diversității sale genetice enorme. Conform unor

date, există peste 25.000 de soiuri de *Triticum aestivum* L. adaptate la diferite condiții ambientale temperate [2]. Deși grâul comun este adaptat la condițiile ambientale nefavorabile, totuși fluctuațiile puternice de temperatură și insuficiența de umiditate se reflectă în cel mai direct mod asupra realizării potențialului de productivitate. Masa boabelor *per* spic, de rând cu alte însuşiri, contribuie la formarea recoltei generale de boabe, iar fiecare component al acesteia este controlat de multiple gene, manifestarea cărora este influenţată de factorii de mediu [3].

Heritabilitatea este măsura varianţei fenotipice atribuită factorilor genetici, indicatorul transmiterii caracterului de la părinţi la descendenţi și are rol predictiv în ameliorarea plantelor. Nivelul înalt al parametrului denotă influenţa slabă a mediului ambiant asupra varianţei estimate [4] și, totodată, contribuția majoră a componentei genotipice în formarea caracterului [5]. Oportunitățile heritabilității sunt avantajate de *progresul genetic*, care indică nivelul de câștig al caracterului la o anumită presiune de selecție [4]. Caracterele care deţin un coeficient genotipic de variaţie, heritabilitate şi avantaj genetic înalt sunt relevante pentru ameliorarea culturii [6, 7].

În legătură cu cele menționate, sunt deosebit de actuale cercetările cu privire la influența factorilor de mediu asupra elementelor de productivitate și calitate a boabelor de grâu comun, variabilității și heritabilității acestora.

MATERIALE ŞI METODE

Experiențele de câmp au fost efectuate în anii 2020-2022 pe terenul experimental al Institutului de Genetică, Fiziologie şi Protecţie a Plantelor din R. Moldova. Menţionăm că anii 2020, 2022 au fost marcați de secetă severă. În calitate de material de studiu au servit 8 genotipuri – 5 linii de perspectivă de grâu comun de toamnă, selectate pe parcursul a 5-6 ani din populaţii segregante – L Selania/Accent, L S.B.S., S.i. Cub.101/ Basarabeanca, L 1/3 x M 30, 5) L M16 x Bas./M și 3 soiuri omologate în R. Moldova

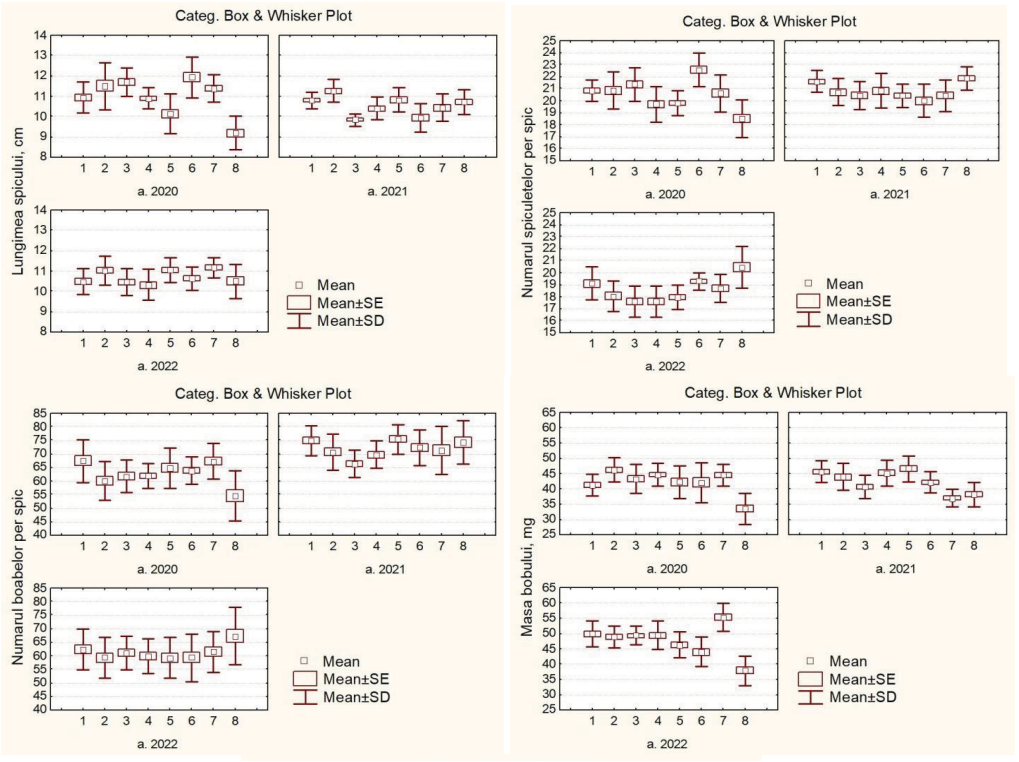
– Moldova 16, Moldova 66, Cuialnic. Analiza elementelor de productivitate ale spicului principal s-a efectuat în baza a 20 de spice pentru fiecare genotip.

Pentru analiza variabilității genetice, heritabilității şi progresului genetic au fost stabiliţi următorii parametri: σ^2_g – varianța genotipică (*genetic variance*); σ^2_{ph} – varianța fenotipică (*phenotypic* variance); h^2 – coeficientul de heritabilitate în sens larg (*heritability in broad sense*); PCV – coeficientul de variație fenotipic (*phenotypic coefficients of variation, %*); GCV – coeficientul de variație genotipic (*genotypic coefficients of variation, %*) ; GAM – progresul genetic (*genetic advance*, %) pentru diferențialul de selecție K=2,06 la presiunea de selecție de 5% [8, 9].

Au fost determinați următorii parametri biochimici ai făinei de grâu: conținutul de proteine [10], gluten [11] și glucide [12]. Datele au fost prelucrate în baza analizelor varianţei și factoriale în pachetul de soft STATISTICA 7.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Datele obținute au demonstrat că lungimea spicului a variat la genotipurile aflate în studiu în limitele: 9,19-12,0 cm; 9,9-11,3 cm; 10,3-11,2 cm; numărul de spiculețe: 18,5-22,6; 20,4-21,9; 17,6-20,5; numărul boabelor *per* spic: 54,5-67,4; 66,4-75,4: 59,2-67,2; masa unui bob: 33,4-46,1 mg; 36,9-46,5 mg; 37,8-55,2 mg; masa boabelor per spic: 1,81-3,0 g; 2,6-3,5 g; 2,6-3,4 g, respectiv, anilor 2020, 2021, 2022 (Fig. 1).



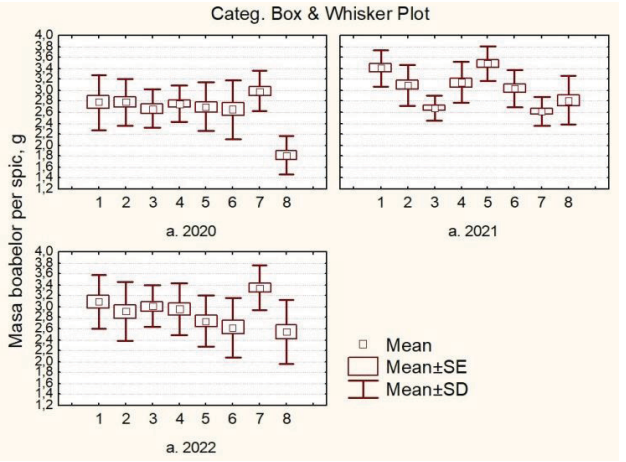


Fig. 1. Indicii elementelor de productivitate a spicului de grâu în anii 2020-2022
Notă: 1 – L Selania/Accent, 2 – L S.B.S., 3 – L Cub.101/Basarabeanca, 4 – L1/3 x M30, 5 – Moldova 16, 6 – Moldova 66, 7 – Cuialnic.

Coeficientul de variație (%) a înregistrat următoarele valori: 4,7-10%, 3,2-7%, 4,4-8,1% – lungimea spicului; 4,3-8,5%, 4,4-6,9%, 3,8-8,5% – numărul spiculețelor per spic; 7,5-17%, 7,8-12,3%, 10,1-15,7% – numărul de boabe per spic; 8,4-15,7%, 8,1-10%, 6,2-11% – masa bobului; 12-20,3%: 8,5-16%; 12,6-23,1% – masa boabelor per spic.

Prin analiză factorială a variantei s-a constatat că doar pentru lungimea spicului cea mai înaltă contribuție în sursa de variație a revenit interacțiunilor *an x genotip*: 36,2%, la diferență nesemnificativă fiind factorul de an: 33,2%, urmat de genotip: 28,4%. Pentru sursa de variație a celorlalte caractere, o pondere decisivă a înregistrat factorul de an: 56,46 ... 91,35%. Rolul genotipului a avut o pondere mai mare în cazul masei bobului (27,69%) și masei boabelor per spic (28,24%) (tab. 1).

Tabelul 1. Analiza bifactorială a elementelor de productivitate ale spicului de grâu comun (2020-2022)

Sursă de variaţie	Grad de libertate	MS	F	p	Contribuție în sursa de variaţie, %
Lungimea spicului					
An	2	7,64	15,5	0,00	33,22
Genotip	7	6,54	13,2	0,00	28,44
An x genotip	14	8,33	16,9	0,00	36,22
Efecte aleatorii	456	0,49			2,13
Numărul de spiculeţe per spic					
An	2	257,7	154,9	0,00	85,42
Genotip	7	18,0	10,8	0,00	5,97

An x genotip	14	24,3	14,6	0,00	8,05
Efecte aleatorii	456	1,7			0,56
Numărul de boabe per spic					
An	2	5111	97,93	0,00	91,35
Genotip	7	198	3,80	0,00	3,54
An x genotip	14	234	4,48	0,00	4,18
Efecte aleatorii	456	52			0,93
Masa unui bob					
An	2	1538,6	81,76	0,00	62,99
Genotip	7	676,3	35,94	0,00	27,69
An x genotip	14	209,0	11,10	0,00	8,56
Efecte aleatorii	456	18,8			0,77
Masa boabelor per spic					
An	2	6,111	33,09	0,00	56,46
Genotip	7	3,056	16,55	0,00	28,24
An x genotip	14	1,471	7,97	0,00	13,59
Efecte aleatorii	456	0,185			1,71

*-p≤0,05.

Pentru caracterele de productivitate ale spicului s-au înregistrat valori mult mai înalte ale varianței fenotipice (σ^2_P) comparativ cu cea genotipică (σ^2_G), ceea ce confirmă rolul important al factorilor de mediu în formarea fenotipului acestora (tab. 2).

Tabelul 2. Heritabilitatea și variabilitatea elementelor de productivitate ale spicului

Parametru	**Lungimea spicului**	**Num. de spiculeţe per spic**	**Num. de boabe per spic**	**Masa unui bob**	**Masa boabelor per spic**
σ^2_G	0,303	0,815	7,3	32,88	0,144
σ^2_P	0,793	2,515	59,3	51,68	0,329
h^2, %	0,382	0,324	0,123	0,636	0,438
GCV, %	5,13	4,53	4,15	13,03	13,26
PCV, %	8,30	7,96	11,81	16,34	20,06
GAM, %	6,69	6,39	3,50	18,91	16,95

Raportul σ^2_G / σ^2_P semnifică capacitatea de transmitere ereditară, astfel fiind constatate valori h^2 în limitele 0,123-0,636 pentru caracterele aflate în studiu. Masa unui bob și masa boabelor *per* spic au înregistrat cei mai înalți coeficienți h^2: 0,636 și 0,438, respectiv, ceea ce relevă oportunitatea mai înaltă a elementelor de productivitate menționate la crearea genotipurilor cu productivitate înaltă a spicului. Pentru aceste 2 caractere au fost înregistrate și cele mai înalte valori ale GCV,%: 13,03% și 13,26%, ceea ce relevă

un determinism genetic pronunțat. Asocierea valorilor relativ înalte ale coeficientului h^2 pentru masa bobului și masa boabelor per spic cu cele ale GAM (%): 18,91% și 16,95%, respectiv, denotă implicarea genelor cu efect aditiv în controlul caracterelor.

Analiza biochimică a boabelor de grâu a demonstrat o variabilitate de nivel jos-mediu al conținutului de proteine, gluten umed, gluten uscat, glucide în cadrul lotului cercetat (tab. 3).

Tabelul 3. Calitatea biochimică a boabelor de grâu comun

Nr.	Genotip	Proteine, %	Gluten umed, %	Gluten uscat, %	Glucide, %
2020					
1	L Selania/Accent	14,2	39,0	14,0	63,7
2	L S.B.S.	13,9	37,9	14,4	65,3
3	L Cub. 101/Bas.	13,1	39,7	13,0	62,4
4	L 1/3 x M 30	15,2	39,6	14,4	65,4
5	Moldova 16	15,1	39,9	14,8	62,5
6	Moldova 66	13,0	39,2	12,8	61,8
7	Cuialnic (martor)	12,3	27,4	10,1	70,2
	Medie:	**13,8±0,4**	**37,5±1,7**	**13,4±0,6**	**64,5±1,1**
	V,%	**7,9**	**12,0**	**12,2**	**4,5**
2021					
1	L Selania/Accent	14,3	29,0	12,2	49,7
2	L S.B.S.	13,9	31,1	12,4	45,4
3	L Cub. 101/Bas.	14,0	29,9	12,1	44,0
4	L 1/3 x M 30	14,1	38,2	14,2	48,8
5	Moldova 16	13,9	27,0	11,1	51,1
6	Moldova 66	13,0	27,6	10,7	48,8
7	Cuialnic (martor)	14,2	27,0	10,7	59,8
	Medie:	**13,91±0,2**	**30,0±1,5***	**11,9±0,5**	**49,7±1,9***
	V,%	**3,1**	**13,2**	**10,4**	**10,3**
2022					
1	L Selania/Accent	15,5	42,6	14,8	57,9
2	L S.B.S.	17,4	46,7	15,9	58,7
3	L Cub. 101/Bas.	17,4	48,7	16,8	56,9
4	L 1/3 x M 30	18,2	43,8	16,1	56,3
5	Moldova 16	17,2	48,7	16,4	59,9
6	Moldova 66	15,5	43,5	15,7	56,6
7	Cuialnic (martor)	13,9	36,2	13,0	57,6
	Medie:	**16,4±0,6***	**44,3±1,7***	**15,5±0,5***	**57,7±0,5***
	V,%	**9,2**	**9,8**	**8,2**	**2,2**

*- diferență de anul 2020 ($p<0,05$).

Cu excepția glucidelor, conținutul mediu al celorlalți compuși a fost mult mai înalt în anul 2022, comparativ cu a. 2020 ($p<0,05$). În ani secetoși 2020, 2022 s-a înregistrat un conținut înalt de gluten umed și gluten uscat practic la toate genotipurile. Este de menționat că la linia L1/3 x M30 în fiecare an s-a constatat cel mai înalt conținut de proteine: 14,1-18,2%. Pot fi considerate surse de calitate înaltă a boabelor și liniile L Selania/Accent, L S.B.S., L Cub. 101/Bas. care au înregistrat constant indici înalți de proteine și gluten (umed, uscat).

CONCLUZII

1. Aprecierea caracterelor de productivitate ale spicului la 7 genotipuri de grâu comun de toamnă pe durata anilor 2020-2022 a demonstrat variabilitatea diferențiată a acestora în funcție de caracter și condițiile anului. Cei mai înalți coeficienți de variație (V,%) s-au înregistrat pentru *numărul de boabe* și *masa boabelor* per spic. O variabilitate mai ridicată a caracterelor s-a manifestat în anii secetoși – 2020, 2022.
2. Analiza factorială a variației a demonstrat că o contribuție (%) decisivă în sursa de variație a numărului de spiculețe, numărului de boabe per spic, masei bobului, masei boabelor per spic a înregistrat factorul de an: 85,4, 91,4, 63, 56,5%, respectiv. Pentru lungimea spicului, un rol mai important, comparativ cu alți factori, l-au deținut interacțiunile *an x genotip* (36,2%).
3. Cele mai înalte valori ale coeficientului de heritabilitate (0,44-0,64) și avantajului genetic (17-18,9%) s-au înregistrat pentru *masa unui bob* și *masa boabelor per spic*, ceea ce denotă implicarea genelor aditive în controlul acestor caractere, care oferă șanse reale de eficientizare a tehnologiilor aplicate în ameliorare.
4. Condițiile anului au influențat calitatea biochimică a boabelor de grâu, cei mai înalți indici fiind înregistrați în anii secetoși. S-a constatat că genotipurile L Sel./Accent, L S.B.S., L Cub. 101/Bas, L 1,3 x M30 au manifestat o calitate bună, constantă în anii de studiu – *proteine*: 13,1-15,2%, 13,9-14,3%, 15,5-18,2%; *gluten umed*: 37,9-39,7%, 29-38,2%, 42,6-48,7%, *gluten uscat*: 13-14,4%, 12,1-14,2%, 14,8-16,8%, respectiv, anilor 2020, 2021, 2022.

REFERINȚE

1. De SOUSA, T., et al. The 10.000-Year Success Story of Wheat! In: *Foods,* 2021, 10*,* 2124. În:https://doi.org/10.3390/foods10092124. ISSN 2304-8158
2. SHEWRY, P.R. Do ancient types of wheat have health benefits compared with modern bread wheat? In: *J. Cereal Sci.,* 2018; 79, p.469–476. doi: 10.1016/j.jcs.2017.11.010. Linking ISSN (ISSN-L): 0733-5210
3. KNEŽEVIĆ, D., RADOSAVAC, A., ZELENIKA, M. Variability of grain weight per spike in wheat grown in different ecological conditions. In: *Acta Agri-*

culturae Serbica, 2015, Vol. XX, 39, p. 85-95. DOI:10.5937/AASER1539085K ISSN, 0354-9542 ; eISSN, 2560-3140

4. EID, M.H. Estimation of heritability and genetic advance of yield traits in wheat (*Triticum aestivum* L.) under drought condition. In: *Int. J. of Genet. and Mol. Biol*., 2009, 1(7), p. 115-120. ISSN 2006-9863
5. WOLDE, T. et al. Genetic variability, heritability, and genetic advance for yield and yield-related traits in 68 durum wheat *(Triticum durum* L.) accessions. In: *Sky J. Agricultural Research*, 2016, 5(3), p. 042-047. ISSN 2315-8751
6. LARIK A.S. et al. Assessment of heritability and genetic advance for yield and yield components in *Gossypium hirsutum* L. In: *Scientific Khyber*., 2000, 13, p. 39-44. ISSN 1017-3471
7. ROSMAINA, et al.. Estimation of variability, heritability and genetic advance among local chili pepper genotypes cultivated in peat lands. In: *Bulgarian J. of Agricultural Science*, 22, 2016, nr. 3, p. 431–436. ISSN: 1310-0351. eISSN: 1310-0351.
8. ADENIJI, O.T. Genetic variation and heritability for foliage yield and yield component traits in edible *Amaranthus cruentus* [L.] genotypes. In: *Bangladesh J. Agril. Res*., 2018, 43(3), p. 513-524. ISSN 0258-7122 BALKAN, A. Genetic variability, heritability and genetic advance for yield and quality traits in M2-4 generations of bread wheat (*Triticum aestivum* L.) genotypes. In: *Turkish J. of Field Crops*, 2018, 23, p. 173-179. ISSN 1301-1111
9. KANAYA, K., HIROMI, K. Determination of Low Concentratios of Protein by the Biuret Metod Using the „Stopped-flow Time Difference Analysis" Technique. In: *Agric. Biol. Chem*., 51(7), 1987, p. 1885-1892
10. ГОСТ 27839 Мука пшеничная. Метод определения количества и качества клейковины. М., 2013.
11. Практикум по биохимии / Под ред. С. Е. Северина и Г. А. Соловьевой, 2-е изд. – М.: Изд. МГУ. 1989. 509 с. ISBN 5-211-00406-X

NOTĂ. Cercetările au fost efectuate în cadrul Proiectului 20.80009.7007.04 *„Biotehnologii și procedee genetice de evaluare, conservare și valorificare a agrobiodiversității"* (2020-2023), finanțat de ANCD și Subprogramului 011102 „*Extinderea și conservarea diversității genetice, ameliorarea genofondurilor de culturi agricole în contextul schimbărilor climatice*", finanțat de Ministerul Educației și Cercetării a R. Moldova (2024-2027).

EFECTELE TEMPERATURII RIDICATE LA DIFERITE ETAPE ONTOGENETICE ASUPRA UNOR INDICI FENOTIPICI LA PLANTELE DE TOMATE

THE EFFECTS OF HIGH TEMPERATURE AT DIFFERENT ONTOGENETIC STAGES ON SOME PHENOTYPIC INDICES IN TOMATO PLANTS

CZU: 575.16:635.64:632.111 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.17**

Liliana MĂRÎI,
ORCID: 0000-0003-3702-3583
e-mail: liliana.marii@sti.usm.md
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova
Larisa ANDRONIC,
ORCID: 0000-0002-2761-9917
e-mail: larisa.andronic@sti.usm.md
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova
Marionela SAHANOVSCHIH,
ORCID: 0009-0007-1317-7701
e-mail: marionela.sahanovschih@sti.usm.md
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova
Angela IONAȘCU-URECHII,
ORCID: 0009-0002-4376-7466
e-mail: angela.ionascu@sti.usm.md
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The study aims to investigate the tomato plants response to heat stress applied at the germination and seedling stages, evaluating certain phenotypic parameters in order to highlight possible particularities associated with adaptability to unfavorable environmental conditions. The research included three tomato genotypes with determined stress reactions that were designed into four variants: optimal-optimal, optimal-stress, stress-optimal, and stress-stress. The application of high temperatures at the germination stage significantly affects the subsequent development of tomato plants, resulting in a decrease in the average values of morphological traits compared to optimal conditions variants. The effects of heat stress vary depending on the genotype and the analyzed trait, with certain variants exhibiting specific vulnerabilities. Variance analysis shows that the temperature conditions and the stress application scheme significantly contribute to the variability of morphological traits, with stress at the*

germination stage having a dominant impact on architectural traits of plants, while genotype becomes the major influencing factor at the seedling stage. The results emphasize the importance of plant adaptability to thermal stress at different developmental stages.

Keywords: *phenotypic character, germs, plant, thermal stress, tomato.*
Cuvinte-cheie: *caracter fenotipic, germene, plantă, stres termic, tomate.*

INTRODUCERE

Abaterile bruște cu amplitudine mare ale factorilor mediului de viață ce duc la perturbarea homeostaziei organismului sunt calificate ca stare de stres [1]. Pe de altă parte, aclimatizarea este procesul prin care un organism se aclimatizează treptat la schimbările mediului său, permițându-i să-și mențină performanța în diverse condiții de mediu [2]. Toleranța la căldură la tomate este o trăsătură cantitativă [3]. Mai multe studii au vizat evaluarea toleranței la temperaturi ridicate la tomate folosind diferiți parametri. Indicele fenotipic este un instrument de diagnostic direct care poate reflecta gradul de deteriorare la stres [4]. Prin urmare, indicele daunelor termice este preferat și cel mai de încredere indicator pentru evaluarea deteriorării termice a răsadurilor de tomate în condiții de stres hipertermic [5]. Indicii fiziologici și biochimici [6, 7] sunt, de asemenea, instrumente de evaluare fiabile, mai ales că aceste modificări răspund mai rapid decât restructurările morfologice la stresul indus de temperaturi ridicate. Multe trăsături fiziologice și biochimice sunt asociate cu toleranța plantelor de tomate la factori abiotici. De asemenea, există caracteristici corelate cu toleranța la stres și indici indirecți ai acesteia [8].

În contextul acestor considerente ne-am propus ca scop evaluarea particularităților răspunsului plantelor de tomate în cazul aplicării stresului unic sau repetat la 2 etape diferite de dezvoltare a plantei - germene și plantulă.

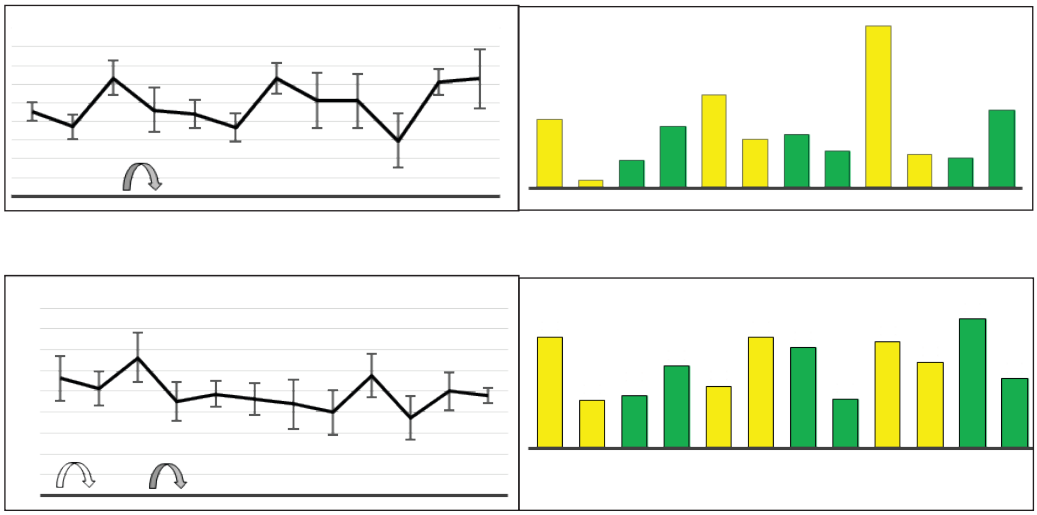
MATERIALE ȘI METODE

În studiu au fost incluse 3 genotipuri de tomate: *Solanum pimpinellifolium*, Mary Gratefully, și soiul Rufina - genotip marcat după genele de rezistență la virusul mozaicului tutunului Tm-1/Tm-2^2. Experiențele au fost realizate în condiții de laborator. Stresul termic a fost modelat în camera climaterică Sanio MLR-351H cu regim controlat de lumină, umiditate și temperatură. Evaluările morfologice au fost efectuate în dinamică, până la stres și post-stres. Pentru fiecare genotip aparte au fost modelate 4 variante: CC - plante menținute în *condiții optime* de temperatură zi/noapte (26/21 ^{0}C) și regim hidric optim; TC - plante menținute în *condiții optime*, dar obținute din germeni (etapa 07-09 scara BBCH) expuși la șoc termic de scurtă durată (42^{0}C, 6 ore); CT - plante (etapa 13-14 scara BBCH) expuse *temperaturilor înalte* 42/25^{0}C zi/noapte timp de 7 zile (umiditatea cca 65-70 %), obținute din germeni menținuți în condiții optime; TT - plante expuse *temperaturilor înalte* timp de 7 zile, obținute din germeni supuși șocului termic de scurtă durată (42^{0}C, 6 ore). Conform schemei expuse rezultă următoarele variante: optim-optim, optim-stres; stres-optim; stres-stres. Pentru fie-

care variantă au fost evaluate câte 15 plante. În acest studiu sunt prezentate evaluările efectuate pentru 3 caractere arhitecturale: înălțimea plantei, lungimea frunzei la același nod pentru fiecare variantă și numărul de frunze pe axul principal. Datele au fost prelucrate statistic și prezentate grafic cu ajutorul aplicațiilor Excel și STATGRAPHICS Plus 5.0.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Aplicarea stresului termic la etapa de germene are impact asupra dezvoltării ulterioare a plantelor de tomate, ceea ce se exprimă prin diminuarea valorilor medii ale caracterelor analizate, față de condițiile optime. Astfel, la genotipul *S. pimpinellifolium* diminuarea valorilor medii, pentru caracterele înălțimea plantei și numărul de frunze per axul plantei, a fost semnificativă doar pentru variantele expuse stresului dublu – la stadiile de germen și plantulă (TT) - comparativ cu cele expuse la stres la etapa de plantulă (CT), micșorarea valorilor constituind 27 și 32%, respectiv (Figura 1 A și 1 C). În același timp, variantele soiului Mary Gratefully au prezentat valori semnificativ mai mici pentru înălțimea plantei și numărul de frunze per axul plantei, 72 și 35%, respectiv, doar între variantele expuse stresului la etapa de germine (CC-TC) (Figura 1 A, C, E). Lungimea frunzei s-a dovedit a fi influențată de stresul hipertermic în 4 din 6 variante analizate, diminuarea constituind între 22-43% față de martor (CC sau CT) (Figura 1 E). Rezultate similare au fost atestate și în altă lucrare în care semințele au fost obiectul expunerii la șocul termic [9] sau plantele au fost supuse stresului repetat la diverse etape, ceea ce poate constitui un indicator al adaptabilității la etapele ontogenetice mai avansate. Tratarea repetată cu stres hipertermic de scurtă durată ar avea efecte inhibitoare asupra plantelor, de rând cu aplicarea stresului de lungă durată [10].



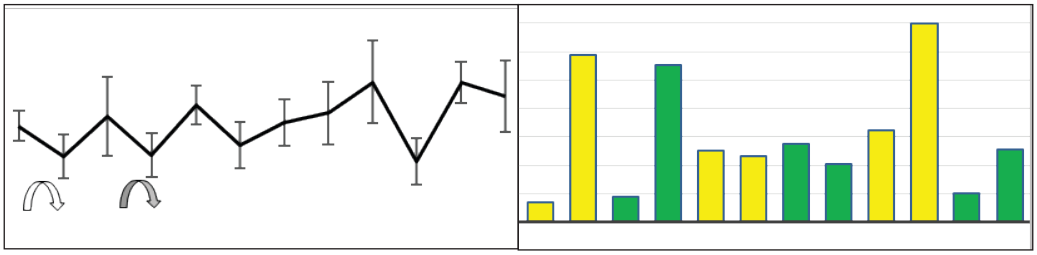


Figura 1. Valorile medii ale caracterelor plantelor de tomate ($X \pm S_x$, A, C, E) în variantele cu expunere la stresul hipertermic și creșterea valorilor medii între 2 evaluări, % (B, D, F).
Notă: Valorile în % din figurile A, C, E reprezintă diminuarea raportat la variantele CC sau CT (martor relativ). CC - germeni și plante în condiții optime ; TC - germeni expuși la stresul termic, plante în condiții optime; CT - germeni în condiții optime, plante expuse la stresul termic; TT -germeni și plante expuși la stresul termic. Abrevieri: SP - *S. pimpinellifolium*, RUF - Rufina, MG - Mary Gratefully.
*, ** diferențe semnificative pentru $P \leq 0,5$ și 0,01, respectiv, pentru variantele CC-TC și CT-TT.

Valoarea indicelui de creștere al plantelor (până la inițierea stresului și 14 zile după, inclusiv 7 zile de reabilitare post-stres) a fost redusă considerabil în variantele expuse stresului la etapa de germene (TC) comparativ cu condițiile optime (CC): de până la 8,8 ori la *S. pimpinellifolium*, de 1,9 ori la Rufina și de 4,8 ori la Mary Gratefully (Figura 1 B). În cazul plantelor expuse stresului doar la etapa de plantă (CT), comparativ cu cele tratate repetat (TT), s-a observat o scădere de 1,4 ori la Rufina și o creștere de 2,2 ori la *S. pimpinellifolium* și de 2,6 ori la Mary Gratefully. Un răspuns diferențiat la stres în dependență de caracterul evaluat a fost atestat și de alți cercetători [11].

Unele manifestări specifice s-au atestat pentru lungimea frunzei, unde, la două dintre cele trei genotipuri (*S. pimpinellifolium* și Mary Gratefully), în variantele tratate la etapa de germene (TC) comparativ cu condițiile optime (CC), creșterea a fost mult mai mare (de 8,2 și 5,6 ori), similar cu tendința variantelor tratate repetat (TT) la etapa de plantă față de cele expuse la stres o singură dată (CT) (de 6,2 și 2,5 ori, respectiv) (Figura 1 F).

Apreciind indicii statistici, diferențele între valorile medii ale caracterlor analizate pentru pantele din diferite variante, se explică prin modificarea spectrelor de distribuție a valorilor, precum și prin incidența diferită a anumitor valori. Astfel, constatăm că pentru toate genotipurile analizate, în cazul variantelor plantelor provenite din germenii expuși stresului hipertermic (TC) (Figura 2 A) atât minimele, cât și maximile au fost deplasate spre valori mai mici comparativ cu plantele descendente de la germeni menținuți în condiții optime (CC) (Figura 2 A), cel mai mare decalaj fiind atestat pentru genotipul Mary Gratefully.

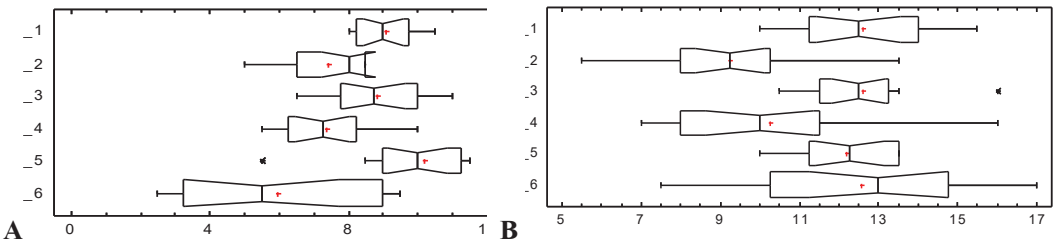


Figura 2. Distribuția valorilor caracterului înălțimea plantei ca rezultat al expunerii la stres hipertermic (cm): A. variante martor (CC – Nr. 1, 3, 5) și tratate la etapa de germene (TC – Nr. 2, 4, 6); B. variante tratate doar la etapa de plantă (CT - Nr 1, 3, 5) și tratate repetat –etapa de germene și plantă (TT – Nr. 2, 4, 6); 1, 2 - *S. pimpinellifolium*, 3, 4 - Rufina și 5, 6 - Mary Gratefully**.**

Un tablou diferit putem urmări pentru variantele expuse stresului hipertermic la etapa de plantă (CT, TT), în cazul în care una din variante a fost expusă anterior aceluiași stres la etapa de germene (Figura 2 B), doar că în acest caz decalajul mai mare între distribuția valorilor se atestă pentru genotipurile *S. pimpinellifolium* și Rufina. Acestea rezultate vin în concordanță cu tentințele obținute pentru valorile medii ale caracterelor.

Specificitatea răspunsului la stres, prin prisma a mai multor factori luați în calcul, dictează utilizarea analizei dispersionale a variabilității. Analiza variației denotă că răspunsul plantelor studiate este în dependență de schema de aplicare a stresului, caracterul analizat, dar și de genotip. Astfel, cea mai mare contribuție în variabilitatea caracterelor morfologice revine pe seama regimului de temperatură, în cazul aplicării stresului unic la etapa de germene față de control (CC-TC), în același timp un tablou mult mai specific se atestă pentru caracterele analizate la aplicarea stresului la etapa de plantulă – unic sau repetat (CT-TT) (Figura 3). Pentru acestea din urmă variante genotipul determină cea mai mare variabilitate pentru lungimea frunzei și numărul de frunze per ax, dar nu și pentru înălțimea plantei. Practic toți factorii studiați și interacțiunea lor influențează statistic semnificativ variația manifestării caracterelor analizate, ceea ce denotă natura complexă a răspunsului înregistrat de noi.

Contribuția genotipului în variația caracterelor a constituit 5, 28 și 20% pentru *înălțimea plantei, numărul de frunze per ax* și *lungimea frunzei*, iar a regimului de aplicare a stresului de 12 și 13 %, respectiv, în cazul în care stresul se aplică la etapa de plantă diferențiat - stres unic sau repetat ontogenetic (CT-TT). Conform schemei metodologice similare aplicate, genotipului îi revine 0, 5 și 7 % din variația caracterelor plantelor în cazul aplicării temperaturii ridicate doar la etapa de germene (CC-TC), iar stresul contribuie cu 28, 46 și 18%.

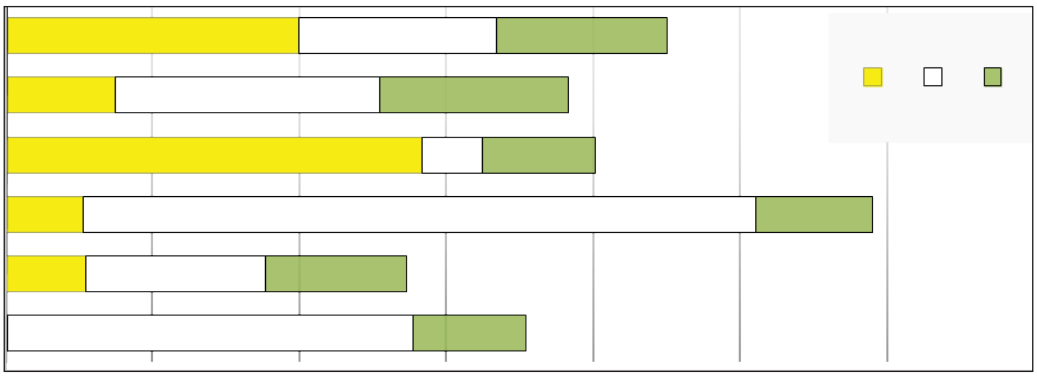


Figura 3. Aportul factorilor în variabilitatea caracterelor cantitative la tomate în cazul aplicării a 2 regimuri de temperatură la 2 etape ontogenetice, CC-TC și CT-TT (în baza analizei bifactoriale, ANOVA), %.
*, **, *** semnificativ pentru P ≤ 0,5, 0,01 și 0,001.

Astfel, stabilim o redistribuire a puterii de influență a factorilor *genotip* și *stres* în funcție de schema de aplicare a stresului, încât în cazul expunerii stresului la etapele de germene stresul are efect dominant asupra caracterelor arhitecturale, iar în cazul aplicării stresului (unic sau repetat) la etapa de plantulă, genotipul a avut impact prioritar. Efectele stresului termic variază în funcție de genotip și caracterul analizat, anumite variante prezentând vulnerabilități specifice. O partajare a efectului deprimant al stresului termic sau hidric în funcție de condiții specifice este descrisă pentru tomate și de alți cercetători [7].

CONCLUZII

Specificitatea acțiunii stresului termic, în funcție de schema de aplicare - unică sau repetată, la etapa de germene sau plantulă, a fost relevantă pentru manifestarea indicilor arhitecturali ai plantelor de tomate. Variantele plantelor de la germeni expuși stresului hipertermic au avut, de regulă, indici mai mici ca cele provenite din germeni netratați, iar cele expuse acțiunii repetate (germine-plantă) cu temperaturi ridicate prezintă valori mai mici ale caracterelor decât cele tratate o singură dată. Analiza variației demonstrează că regimul de temperatură și schema de aplicare a stresului contribuie semnificativ la variabilitatea caracterelor morfologice, stresul la etapa de germene având un impact dominant asupra caracterelor arhitecturale, în timp ce genotipul devine factorul major de influență la etapa de plantulă**.**

REFERINȚE

1. KOOLHAAS, J.M, et al. Stress revisted: a critical evaluation of the stress concept. În: *Neurosci Biobehav Rev*. 2021, 35, p. 1291-1301. doi: 10.1016/j.neubiorev.2011.02.003.

2. ZHOU, R., et al. Combined high light and heat stress induced complex response in tomato with better leaf cooling after heat priming. În: *Plant Physiology and Biochemistry*. 2020, 151, p. 1–9. doi:10.1016/j.plaphy.2020.03.011
3. WEN J., et al. Identification of heat-tolerance QTLs and high-temperature stress-responsive genes through conventional QTL mapping, QTLseq and RNA-seq in tomato. În: *BMC Plant Biol*. 2019; 19, p. 398. doi: 10.1186/s12870-019-2008-3
4. TUBEROSA, R. Phenotyping for drought tolerance of crops in the genomics era. În: *Front Physiol*. 2012, 19; 3, p. 347. doi: 10.3389/fphys.2012.00347. PMID: 23049510; PMCID: PMC3446691. doi:10.3389/fphys.2012.00347
5. BHATTARAI, S., et al. Exploring Morpho-Physiological Variation for Heat Stress Tolerance in Tomato. În: *Plants.* 2021, 10, p. 347. doi:10.3390/plants10020347
6. SIDDIQUI M.H., et al. Nitric oxide and calcium induced physio-biochemical changes in tomato (Solanum lycopersicum L.) plant under high-temperature stress. În: *Fresen Environ Bull*. 2017, 26, p. 1663–1672.
7. ZHOU R., et al. Physiological response to heat stress during seedling and anthesis stage in tomato genotypes differing in heat tolerance. In: *Journal of Agronomy and Crop Science*, 2017, 203(1), p. 68-80. doi:10.1111/jac.12166
8. LEE, K., et al. Comprehensive understanding of selecting traits for heat tolerance during vegetative and reproductive growth stages in tomato. În: *Agronomy*. 2022, 12, p. 834. doi:10.3390/agronomy12040834
9. IBRAHIM, S., EL-MUQADAM L. Enhancing thermotolerance of tomato plants (*Lycopersieon esculentum* Mill.) by heat hardening of seeds. In: *Bulletin of the National Research Centre*. 2019. 43, p. 126.
10. ABDELMAGEED, A.H.A., GRUDA N. Influence of heat shock pretreatment on growth and development of tomatoes under controlled heat stress conditions. In: *J. Appl. Bot. Food Qual*. 2007. 81, p. 26–28.
11. ZHOU, R., et al. Drought stress had a predominant effect over heat stress on three tomato cultivars subjected to combined stress. În: *BMC Plant Biology*. 2017, 17, p. 1– 13. https://doi.org/10.1186/s12870-017-0974-x

NOTĂ. Cercetările au fost realizate în cadrul Subprogramului 011101 „*Abordări genetice și biotehnologice ale managementului agroecosistemelor în condiții a schimbărilor climatice”*, finanțat de Ministerul Educației și Cercetării, R. Moldova.

EFFECT OF PLANT PARASITIC NEMATODES ON OLIVE PLANTLETS OF *XYLELLA*-RESISTANT CULTIVAR FAVOLOSA©

EFECTUL NEMATODELOR PARAZITARE A PLANTELOR ASUPRA PLANTELELOR DE MĂSLIN DE CULTIVAR FAVOLOSA REZISTENT LA *XYLELLA*

CZU: 632.3:634.63 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.18**

Nicola SASANELLI,
ORCID: 0000-0001-9783-2687
e-mail: nicola.sasanelli@ipsp.cnr.it
Formarly at Institute of Sustainable Plant Protection, CNR, Bari, Italy
Pasqua VERONICO,
ORCID: 0000-0003-2704-7936
e-mail: pasqua.veronico@ipsp.cnr.it
Institute for Sustainable Plant Protection, CNR, Bari, Italy
Crescenza DONGIOVANNI,
ORCID: 0000-0001-7956-0286
e-mail: enzadongiovanni@crsfa.it
CRSFA - Centro di Ricerca, Sperimentazione e Formazione in Agricoltura "Basile Caramia", Locorotondo (Bari), Italy
Ion TODERAS,
ORCID: 0000-0003-1599-838X
e-mail: iontoderas@yahoo.com,
Institute of Zoology, Moldova State University
Stefan RUSU,
ORCID: 0000-0002-3204-5436
e-mail: rusus1974@yahoo.com
Institute of Zoology, Moldova State University
Alexei BIVOL,
ORCID: 0009-0003-5709-7173
e-mail: bivolalexei65@gmail.com
Institute of Zoology, Moldova State University
Elena IURCU-STRAISTARU,
ORCID: 0000-0003-3499-0084
e-mail: iurcuelena@mail.ru
Institute of Zoology, Moldova State University
Trifone D'ADDABBO,
ORCID: 0000-0001-9211-8521
e-mail: trifone.daddabbo@ipsp.cnr.it
Institute for Sustainable Plant Protection, CNR, Bari, Italy

Abstract. *Two experiments were carried out to verify the susceptibility of olive plantlets of the* Xylella fastidiosa - *resistant cultivar Favolosa to the root-knot nematode* Meloidogyne javanica *and the root lesion nematode* Pratylenchus vulnus*. In the first experiment the relationship between the nematode population density and the olive plants growth was assessed. Plant growth parameters, main shoot length and diameter and number of nodes, were analysed by the SeinFit program in order to calculate the tolerance limit* (T) *to the nematode attack and the minimum relative per cent growth* (m) *of the plants. In the second trial, the reaction of olive plantlets to* P. vulnus *was assessed by measuring the growth parameters after* P. vulnus *inoculations (200 juveniles/plant). The susceptibility to the nematode was evaluated on the base of the reproduction factor* r = Pf/Pi *according to* r *value: NH (non host) =* Pf<Pi*; PH (weak host) =* Pi<Pf *(maximum 300 nematodes/plant) and H (host) = Pf >300 nematodes/plant. For each trial ten replications were considered. Both trials indicated a susceptibility of the cv. Favolosa to both phytoparasitic nematodes despite of its resistance to Xylella fastidiosa.*

Keywords: *cultivar Favolosa, Meloidogyne incognita, olive, Pratylenchus vulnus, Xylella fastidiosa.*

INTRODUCTION

A huge number of olive plants from the provinces of Lecce, Brindisi, Taranto (Apulia region, Southern Italy) were destroyed by the bacterium *Xylella fastidiosa* (subsp. *pauca*) Wells *et al*. 1986 (*Xfp*), the agent of the “olive quick decline syndrome”, throughout the last decade [1]. The pathogenic bacterium is carried by the carrier *Phylaneus spumarius* (*Ps*) Linnaeus 1758 (Hemiptera Aphrophoridae) very abundant both on spontaneous vegetation and on olive plants [2]. The phenomenon is so serious that it has required regional and national legislations on plant protection with mandatory phytosanitary measures to control the bacterium vector [3].

The many studies carried out to verify the susceptibility or resistance of olive cultivars to *Xfp* have indicated the cultivar Favolosa© as resistant to *Xfp* [4].

According to their population density in the soil, also root-knot and root lesion nematodes from genus *Meloidogyne* and *Pratylenchus*, respectively, can severely affect olive plant growth and vigour by the reduced uptake of nutrient solutions through the altered root tissues. Moreover, the mechanical action of nematode stylet opens ways of penetration to also to different soil pathogens, such as *Verticillium dhaliae*, the agent of severe wilt symptoms [5,6]. As many olive plants affected by *Xfp* have recently shown serious nematological problems, two greenhouse studies were carried out to assess the impact of soil infestation with the root-knot nematode *M. javanica* (Treub) Chitw. and the root lesion nematode *Pratylenchus vulnus* Allen *et* Jensen on olive plantlets from a key cultivar for olive survival to *Xfp* such as the Favolosa.

MATERIALS AND METHODS

Experiment on Meloidogyne javanica

Ten months old self-rooted olive cuttings of cultivar Favolosa were transplanted into clay pots filled with 600 mL of a sandy soil (pH 7.20; sand > 99.00%; silica <

1.00%; clay < 1.00% and organic matter = 0.75%). Appropriate amounts of an inoculum, consisting of roots of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) cv. Rutgers infested by *M. javanica* finely cut and mixed with 3 kg of sterile soil were added to the soil of each pot to obtain population densities of 0, 0.0625, 0.125, 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 and 256 eggs and juveniles/mL of soil. Ten pots for each inoculum density were arranged on benches in a glasshouse at 25 ± 2°C according to a randomized block design.

Olive plantlets were pruned as to leave only the main shoot and then mantained in the greenhouse for six months. Length, number of nodes and diameter of the shoot at the base of its insertion on the stem were assessed at transplant and at the end of the experiment, calculating the percentage increase.

Data from the experiment were fitted to the Seinhorst's model [7,8]

$$y = m + (1\text{-}m)\, z^{(P\text{-}T)}$$

in which y is the relative plant growth, m = the minimum plant growth, z a constant < 1 with $z^{T} = 1.05$ and P = initial nematode population density and T = the tolerance limit (P values below which no plant growth reduction is expected). The Seinhorst equation was fitted using the SeinFit program [9]. The goodness-of-fit of data to the equation was assessed by the coefficient of determination (R^2) and the residual sum of squares,

Experiment on Pratylenchus vulnus

The inoculum of *P. vulnus* was constituted by an Italian population reared in sterile conditions on carrot discs [10]. Favolosa self-rooted cuttings were transplanted in clay pots filled with 500 mL of sandy soil two weeks before the nematode inoculation. As in the experiment on *M. javanica*, there were 10 inoculated plants (200 juveniles/plant) arranged in a greenhouse at 25 + 2ºC. Ten uninoculated plants were used as control.

At the end of the experiment, 120 days after the nematode inoculation, percentage increase of length, number of nodes and diameter of the main shoot were recorded.

The final nematode population density (*Pf*) in each pot was determined extracting nematodes from soil and roots. An amount of 75 mL of soil, rappresentative of the soil in each pot, was put in a bag of "non-woven fabric" to allow nematode extraction by Baermann's funnels method [11]. Juveniles extracted from soil were collected every 12 hours for 2 days, time in which no other viable juveniles were collected. Nematodes were extracted from the olive roots by comminuting each root system in a blender for 3 periods of 20 sec [12]. The grinded roots were sieved on 250 and 22 µm pore sieves and centrifuged for 5 min at 2,000 rpm in a magnesium sulphate solution (specific gravity 1.165), as to separate nematode specimens from root tissues and debris.

The reaction of Favolosa cultivar to *P. vulnus* was estimated on the basis of the reproduction factor $r = \underline{Pf}/Pi$, according to the Marull and Pinochet [12] classification, in which: NH (not host) = $Pf < Pi$; PH (weak host) = $Pi < Pf < 300$ nematodes/plant; H (host) = $Pf > 300$ nematodes/plant.

Data of growth parameters and of nematode reproduction were subjected to analysis of variance and means compared by the *t* Student's test. Statistical analysis was performed using the Plot It software Ver. 3.2.

RESULTS AND DISCUSSION

Experiment on Meloidogyne javanica

The application of SeinFit software to the data from the pathogenicity test allowed to calculate values of *T* and *m*. Values of *Pi* lower than 0.61 eggs and juveniles/mL soil (T_{slnn}) did not result in any reduction of shoot length (sl) and number of nodes (nn) in comparison to the uninfected olive plants or in plants with a nematode population lower than T_{slnn}. The shoot diameter was reduced by increase of *Pi* above 0.91 eggs and juveniles/mL soil (T_{diam}).

Minimum relative plant growth valus (*m*) were 0.55 and 0.6 for shoot length and number of nodes and shoot diameter, respectively.

So the Seinhorst equation $y = m + (1\text{-}m)\, z^{(P-T)}$ resulted to be:

$y = 0.55 + 0.45\, z^{(P-0.61)}$ for shoot length and number of nodes ($z = 0.923$) and

$y = 0.60 + 0.40\, z^{(P-0.91)}$ for shoot diameter ($z = 0.947$).

The value of *z* was easy to calculate considering that $z^{-T} = 1.05$

therefore $\text{Log}_{1.05}\, z^{-T} = \text{Log}_{1.05}\, 1.05 = 1$

$-T \times \text{Log}_{1.05}\, z = 1$; $z = 1.05^{(-1/T)}$

On the base of *T* (0.61 or 0.91 for shoot length and number of nodes and shoot diameter, respectively) and *m* values (0.55 or 0.60) it is possible a quick and easy graphical estimation of olive growth impairment considering the ratio between *Pi* and *T* (Fig. 1) [13]. The “Curve of Nematode Pathogenicity” allows an appropriate management of the pest by the farmers [14] in function of the soil nematode population density.

Experiment on Pratylenchus vulnus

The cultivar Favolosa resulted highly susceptible to the root lesion nematode on the base of the reproduction factor of the nematode. The statistical comparison between the non-infested and the infested plants showed no significant difference of percentage increases of the growth parameters (Table 1).

The reproduction of the root-lesion nematode on the olive roots was very high (427 individuals/g root). The total nematode population *Pf* (derived summing the nematodes extracted from soil and roots) was 8,127 individuals with a reproduction factor (*Pf/Pi*) of 40.7 (Table 2). On the base of the *Pf* value and the evaluation proposed by Marull and Pinochet [12] the cv. Favolosa was rated as a host of *P. vulnus* (H).

CONCLUSIONS

The experiments indicated a susceptibility of the cultivar Favolosa to both *M. javanica* and *P. vulnus*. Therefore, in the areas where a simultaneous presence of *Xylella fastidiosa* and one or both the nematode species occurs, a soil disinfection in pre-transplant can be a phytosanitary practice necessary to ensure a safe olive tree cultivation.

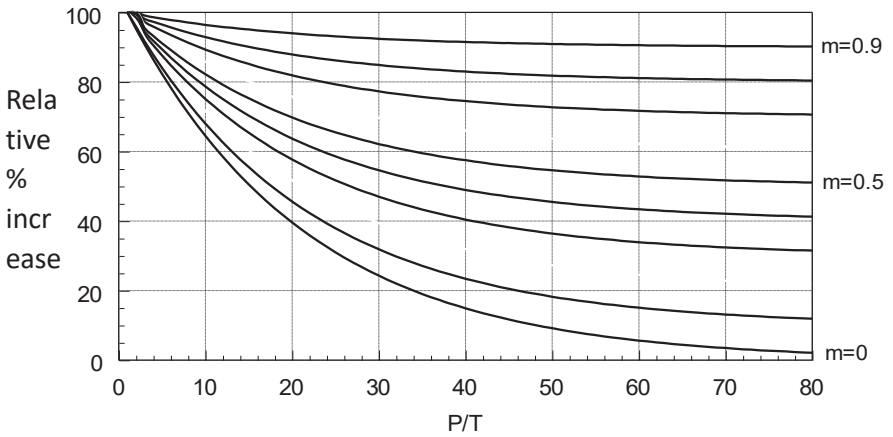


Fig. 1. Curves of Nematode-Pathogenicity for a quick and easy evaluation of relative per cent olive growth impairment. For shoot length and number of nodes (T_{slnn} = 0.61 and m =0.55); for shoot diameter (T_{diam} = 0.91 and m = 0.6).

Table 1. Effect of *Pratylenchus vulnus* on growth parameters of plants of the *Xylella*-resistant cv. Favolosa

Olive cultivar		**Fresh top weight (g)**	**Root weight (g)**	**% increase***			
				Shoot length	**Stem diameter**	**Shoot diameter**	**N° nodes**
Favolosa	Uninfested control	10.1[1]	11.7	304.8	42.4	81.3	174.1
	Inoculated	7.5[2]	7.8	269.0	41.3	89.3	164.9

[1] Each value is an average of ten replications;
[2] Data were compared according to the Student's *t* test. * for P=0.05, ** for P=0.01.
*compared to initial parameter values [after 120 days after inoculation (200 juveniles/plant)]

Table 2. Reproduction of *Pratylenchus vulnus* on olive plants of the *Xylella*-resistant cv. Favolosa

Olive cultivar		**Initial nematode population density (*Pi*/plant)**	**Nematodes/g root**	**Total population/pot (from roots and soil)**	***r* (*Pf/Pi*)**	**Plant reaction**
Favolosa	Uninoculated control	0	0	0	0	---
	Inoculated	200	427[1,2, **]	8,127**	40.6**	H

[1] Each value is an average of ten replications;
[2] Data were compared according to the Student's *t* test. * for P=0.05, ** for P=0.01.
H = host (*Pf* > 300 nematodes/plant)

REFERENCES

1. KRUGNER, R., SISTERSON, M.S., CHEN, J., STENGER, D.C., JOHNSON M.W. Evaluation of Olive as a Host of *Xylella fastidiosa* and associated sharpshooter vectors. *Plant Dis*., 2014, Vol. 98, 9, 1186-1193. DOI 10.1094/PDIS-01-14-0014-RE
2. MARTELLI, G.P., BOSCIA, D., PORCELLI, F., SAPONARI, M. The olive quick decline syndrome in south-est Italy: a threatening phytosanitary emergency. *Eur. J. Plant Pathol*., 2016, 144, 235-243. Doi: 10.1007/s10658-015-0784-7
3. CORNARA, D., SAPONARI, M., ZEILINGER, A. R., DE STRADIS, A., BOSCIA, D., LOCONSOLE, G., BOSCO D., MARTELLI G. P., ALMEIDA R. P. P., PORCELLI, F. Spittlebugs as vectors of *Xylella fastidiosa* in olive orchards in Italy. *J. Pest Science*, 2017, 90(2), 521-530. DOI 10.1007/s10340-016-0793-0
4. SURANO, A., NIGRO, F., ABOU KUBAA, R., ALTAMURA, G., LOSCIALE, P., SAPONARI, M., SALDARELLI, P. Susceptible and resistant olive cultivars show differential physiological response to *Xylella fastidiosa* infections. *Front. Plant Sci.*, 2022, 13, https://doi.org/10.3389/pls.2022.968934
5. LAMBERTI, F., CICCARESE, F., SASANELLI, N., AMBRICO, A., D'ADDABBO, T., SCHIAVONE, D. Relationships between plant parasitic nematodes and *Verticillium dahliae* on olive. *Nematologia medit*., 2001, 29, 3-9.
6. SASANELLI, N. Olive nematodes and their control. In: "*Integrated Management of Fruit Crops and Forest Nematodes*". (Eds. A. Ciancio & G. Mukerji). 2009, Pp. 275-315.
7. SEINHORST, W. The relationship between nematode density and damage to plants. *Nematologica*, 1965, 11, 137-154.
8. SEINHORST, W. Nematodes and growth of plants: formulation of the nematode-plant system. In: *Root-knot nematodes* (Meloidogyne *species*), *Systematics, Biology and Control*. (Eds. F. Lamberti and C.E. Taylor). 1979, Academic Press, London (UK).
9. VIANE, N.M., SIMOENS, P., ABAWI, G.S. SeinFit a computer program for the estimation of the Seinhorst equation. J. Nematol., 1997, 29, 474-477.
10. MOODY, E.H., LOWNSBERY, K., AHMED J.M. Culture of the root-lesion nematode *Pratylenchus vulnus* on carrot disks. *Journal of Nematology*, 1973, 5, 225-226.
11. GRECO, N., CARLETTI, B. Estrazione, Allevamento e Conservazione dei Nematodi. In: "Nematologia Agraria Generale ed Applicata". (Ed. Società Italiana di Nematologia). 2014, Cap. 9: 121-124.
12. MARULL, J., PINOCHET, J. Host suitability of prunus rootstock to four *Me-*

loidogyne species and *Pratylenchus vulnus* in Spain. *Nematropica*, 1991, 21, 185-195.

13. SASANELLI, N., TODERAS, I., IRCU-STRAISTARU, E., RUSU, S., MIGUNOVA, V., KONRAT, A. Yield losses caused by plant parasitic nematodes graphical estimation. *International Symposium "Functional Ecology of Animals"*, Chisinau 21 September 2018. Pag. 319-329.
14. SASANELLI, N., KONRAT, A., MIGUNOVA, V., TODERAS, I., IURCU-STRAISTARU, E., RUSU, S., BIVOL, A., ANDONI, C., VERONICO, P. Review on Control Methods against Plant Parasitic Nematodes Applied in Southern Member States (C Zone) of the European Union. *Agriculture* 2021, 11, 602. https://doi.org/10.3390/agriculture11070602.

RĂSPUNSUL GRÂULUI COMUN LA ACȚIUNEA ASOCIATĂ A FACTORILOR DE STRES BIOTIC ȘI ABIOTIC

COMMON WHEAT RESPONSE TO ASSOCIATED ACTION OF BIOTIC AND ABIOTIC STRESS FACTORS

CZU: 633.11:632.3:632.111 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.19**

Elena SAȘCO,
ORCID: 0009-0003-1014-4016
e-mail: elenasasco5@gmail.com
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The Integral Plant Vigor Index recorded high specificity of Alternaria alternata, Drechslera sorokiniana and Fusarium solani isolates in phenotype formation, with both tolerance and susceptibility of the trait being attested. The highest Percentage Index reduction was recorded for the interactions of fungal isolates with M614. The M614 genotype showed a greater trait reduction in wheat response to the separately acting PEG 6000 treatment. The concomitant action of biotic and abiotic stress factors caused negative effects, namely additivity (increased susceptibility), but also positive effects (tolerance) for Plant Vigor Index. The combined action of the three A. alternata isolates with PEG 6000 produced the greatest reduction in the index, a phenomenon associated with the high aggressiveness of Alternaria spp. toxins under drought conditions. The action of D. sorokiniana and F. solani in coexistence with drought modulated the reduction or increase of the effect of the associated action of stress factors. F. solani isolates in coexistence with drought induced the positive tolerance effect of the index. The similar distribution (Ward`s method) of wheat genotypes in the PEG treatment separately, but also in the combined FC + PEG treatment confirms the importance of drought in modulating wheat x necrotrophic fungi interactions.*

Keywords: *Culture filtrate, necrotrophic fungi, PEG 6000, Plant Vigor Index, tolerance.*
Cuvinte-cheie: *Filtrat de cultură, fungi necrotrofi, PEG 6000, Indice de Vigoare a Plantelor, toleranță.*

INTRODUCERE

Triticum aestivum L. este cea mai importantă cultură de cereale din lume. Fiind cultivat pe o suprafață de 216 milioane de hectare, grâul prezintă o producție totală de 765 milioane de tone cu un randament mediu de 3,5 t/ha. Impactul schimbărilor climatice globale, însoțite de creșterea deficitului de resurse de apă presupun o pierdere considerabilă a randamentului, dar și o redistribuire pe scară largă a patogenilor asociați cu complexul de agenți în agroecosistemele cerealelor din întreaga lume. Crearea hărților de predicție pentru distribuția globală a *Fusarium* spp în diferite scenarii climatice preconizează o schimbare semnificativă a răspândirii acestora în Asia, Europa, Australia și SUA [1, 2, 3].

Agenții patogeni ai speciilor *Alternaria*, *Drechslera* şi *Fusarium* proveniți din sol sau aer, dar și din semințele contaminate înregistrează nocivitate sporită în agrocenoza culturi-

lor cerealiere. Frecvența crescută a secetei și modificarea regimului de precipitații asociate cu schimbările climatice globale conduc la prevalența unor agenți patogeni în zonele de cultivare a grâului [1, 4]. Activitatea patogenă și toxică de diferită intensitate a izolatelor de fungi contribuie la supraviețuirea și adaptabilitatea patogenilor în diferite condiții climatice [5]. Astfel, ciupercile filamentoase *Fusarium* spp. și *Alternaria* spp., agenți patogeni ai spicului de grâu au înregistrat diferențe în strategiile de răspândire și capacitatea de a coloniza diferite gazde în Europa Centrală. *Fusarium* spp. a atestat un comportament agresiv de colonizare a plantelor sănătoase în condiții de microclimat umed și rece, pe când *Alternaria* spp. a manifestat abundență în condiții de secetă și temperaturi ridicate la recoltarea întârziată a cerealelor [6]. Speciile de patogeni, recuperate în Câmpia Chinei de Nord au variat în funcție de variabilele climatice. Astfel, pentru frecvența de distribuție a speciilor *F. pseudograminearum* a fost elucidată o corelație negativă cu precipitațiile medii anuale, dar o corelație pozitivă în cazul speciei *F. asiaticum* [7]. *Drechslera sorokiniana* (Sacc.) Subram. [Syn. *Bipolaris sorokiniana* (Sacc.)] provoacă putregaiul rădăcinii, rozetei și tulpinii, brunificarea frunzelor, dar și embrionul negru (*black point*) la cereale, în mod deosebit la orz și grâul comun. Ciuperca are o distribuție la nivel mondial, dar este cea mai agresivă în condiții de umiditate relativă și temperatură ridicată, asociate cu fertilitatea scăzută a solului [8].

Extremele stresante abiotice precum seceta, temperatura, salinitatea și dezechilibrul nutritiv prezintă provocări majore pentru industria cerealelor, presiunile abiotice reprezentând aproape jumătate din toate pierderile de producție [9]. Strategiile noi de adaptare a grâului la extremele climatice vizează trăsături genetice integrale ca toleranța la temperaturi înalte, vigoarea timpurie a plantelor, anteza târzie, dar și suplimentarea îngrășămintelor cu azot pentru a maximiza câștigul genetic de randament [2]. Indicele de vigoare a plantelor poate fi utilizat cu succes în cuantificarea toleranței culturii la stres în stadiul incipient de creștere [3, 4, 8].

Schimbările climatice globale generează incidența frecventă a stresului asociat, în special, combinațiile de secetă și infecțiile cu agenți patogeni. Seceta asociată cu infecțiile patogenilor necrotrofi cauzează daune majore plantelor, ambii factori de stres perturbă aditiv rădăcina [10]. Schimbările climatice vor extinde gama de gazdă, pe când agenții patogeni prezintă șanse crescute de dezvoltare a tulpinilor virulente [11]. Răspunsul plantelor la diferitele combinații de stres este reglementat de activarea și coordonarea mecanismelor de protecție antioxidantă. Autorii sugerează necesitatea de a produce culturi cu toleranță sporită la combinațiile de stres [12].

Studiul prezent a fost realizat cu scopul de a stabili răspunsul potențialului genetic al grâului autohton la acțiunea asociată a factorilor de stres biotic și abiotic și evaluarea genotipurilor tolerante.

MATERIALE ȘI METODE

Au fost investigate genotipurile de grâu autohton: Moldova 614 (M614), Moldova 66 (M66), L Moldova 5/Mirgorodschi/Odeschi 162 (M5MO) și L Moldova 79/Moldova 5 (M79M5). În calitate de agenți ai stresului biotic a fost investigat filtratul de cultură

(*FC*) a câte 3 izolate ale fungilor *Alternaria alternata*, *Drechslera sorokiniana* şi *Fusarium solani.* Semințele aseptizate și tratate 18 ore cu FC au fost supuse la 2 tratamente: apă și soluție PEG 6000, 20%. Au fost investigați parametrii de germinare (*G*), lungimea rădăcinii și lungimea tulpinii (*LR* și *LT*). Indicele integral de vigoare a plantelor (*IVP*) a fost calculat din produsul: *Capacitatea de germinare* (%) x *lungimea plantei* (cm) / 100 [Raveena, Neelam, 2019, Kumar A. et al., 2022]. Indicele de toleranță a fost calculat în mod arbitrar ca procent de reducere a *IVP* în condiții de stres. Rezultatele au fost prelucrate conform testului ANOVA, pachetul de soft STATISTICA 7.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În variantele de acțiune separată a FC au fost evaluate efecte de majorare, dar și diminuare a indicilor *G*, *LR* și *LT*. Fenotipul *G* a manifestat doar toleranță în varianta *Tratament FC* pentru M66. În răspunsul la unele din FC *D. sorokiniana* și *F. solani* genotipurile M614, M79/MO și M5MO au atestat în raport cu varianta martor reducere a *G* (-20%...-11,8%), prezentând toleranță moderată. În răspunsul la FC a tuturor izolatelor de fungi la genotipul M614 a fost atestată diminuarea, pe când la M5MO doar stimularea *LR* și *LT*. În reacția la *Tratamentul PEG 6000* fenotipul *G* a manifestat reducere doar la M614 –-25,5%, fiind atestată succesibilitatea caracterului. Disecatul PEG a modulat răspunsul *LR* la cele 4 genotipuri în diapazonul de toleranță. Totodată, *LT* a manifestat toleranță doar la M614, dar susceptibilitate moderată la M66, M5MO și M79/MO. Administrarea tratamentului *FC+PEG* a provocat, cu mici excepții, doar efecte de diminuare a *G* la M614, dar și reducerea *L*R și *LT* la M66. La genotipurile M5MO și M79M5 capacitatea de germinare a atestat doar toleranță sau toleranță moderată. Totodată, indicii *L*R și *LT* au manifestat diminuare, stimulare sau creștere la același nivel cu *Tratamentul FC* (Fig. 1).

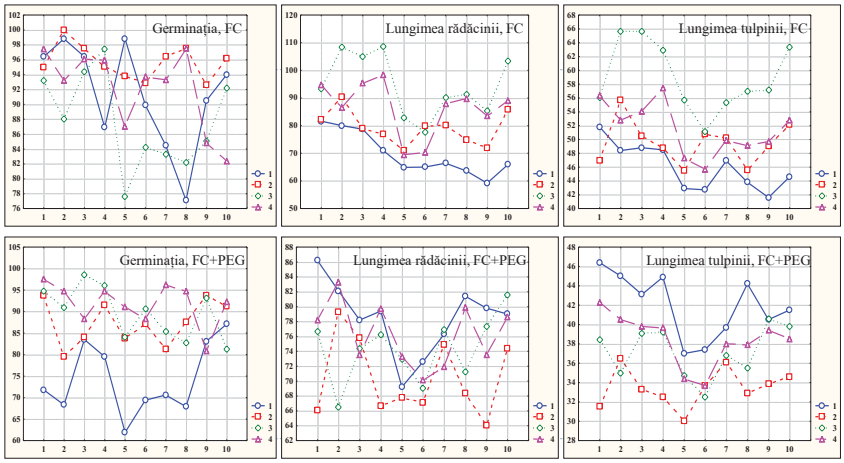


Fig. 1. Răspunsul unor caractere cantitative la acțiunea separată și asociată a factorilor de stres
Pe orizontală: 1–Martor; 2, 3, 4–FC *A. alternata,* 5, 6, 7–FC *D. sorokiniana*; 8, 9, 10–FC *F. solani*; Pe verticală, dreapta: 1-M614; 2-M66; 3-M5MO; 4-M79M5.

Indicele integral de vigoare a plantelor a înregistrat în varianta *Martor* o variabilitate în limitele 12,2…14,7. Tratamentul separat al FC a evidențiat o specificitate înaltă a izolatelor de fungi în formarea fenotipului *IVP* pentru *A. alternata*, *D. sorokiniana* și *F. solani,* fiind atestate toleranța, toleranța moderată dar și susceptibilitatea de diferită gradație. Pentru interacțiunile M614 cu FC *A. alternata*, *D. sorokiniana* și *F. solani* a fost înregistrat cel mai înalt procent de reducere a *IVP*. Indicele *IT* a fost încadrat în intervalul -4,8...-36,6%, susceptibilitatea moderată a *IVP* fiind manifestată în răspunsul M614 la acțiunea separată a FC *A. alternata*, izolata 3, dar și *F. solani*, izolata 1 (tab. 1).

Tabelul 1. Răspunsul *IVP* și *IT* la acțiunea separată a FC *A. alternata, D. sorokiniana* și *F. solani*

V-ta de tratament	M614		M66		M5/MO		M79/M5	
	IVP	***IT,%***	***IVP***	***IT,%***	***IVP***	***IT,%***	***IVP***	***IT,%***
Martor	13,4±0,6	-	12,2±0,5	-	14,0±0,7	-	13,7±0,3	-
Alternaria alternata								
FC, iz.1	12,7±0,4	-4,8	14,6±0,3*	19,8	15,3±0,5*	9,5	13,0±0,6*	-11,5
FC, iz.2	12,3±0,3	-8,0	12,1±0,2	-0,9	16,2±0,7*	15,9	14,4±0,5	-2,1
FC, iz.3	10,3±0,4*	-32,6	12,0±0,5	-2,0	16,7±0,3*	19,6	14,9±0,3	1,4
Media	*11,8*	*-15,1*	*12,9*	*5,6*	*16,0*	*15,0*	*14,10*	*-4,1*
Dreschlera sorokiniana								
FC, iz.1	10,6±0,2*	-20,3	8,7±0,4*	-1,9	10,8±0,2*	-22,7	10,6±0,4*	-28,3
FC, iz.2	9,7±0,4*	-27,7	12,2±0,5	-28,9	10,8±0,7*	-22,2	10,9±0,3*	-26,1
FC, iz.3	9,6±0,3*	-28,1	12,6±0,4	3,4	12,2±0,5*	-12,8	12,8±0,2*	-13,2
Media	*10,0*	*-25,4*	*11,2*	*-9,1*	*11,3*	*-19,2*	*11,4*	*-22,5*
Fusarium solani								
FC, iz.1	8,5±0,2*	-36,6	11,7±0,5	-3,8	12,4±0,4*	-10,7	13,5±0,7*	-8,3
FC, iz.2	9,1±0,3*	-31,7	11,2±0,4*	-7,8	12,1±0,3*	-12,9	11,5±0,4*	-21,7
FC, iz.3	10,4±0,5*	-22,4	13,2±0,4*	8,6	15,4±0,4*	10,1	11,7±0,5*	-20,6
Media	*9,3*	*-30,2*	*12,0*	*-1,0*	*13,3*	*-8,8*	*12,2*	*-16,9*

* – deosebire autentică la nivelul $p<0,05$;

În răspunsul genotipurilor de grâu la acțiune separată *Tratament PEG 6000*, *IVP* a atestat doar diminuare. Astfel, *IT* încadrat în limitele -28,2…-20,2% a înregistrat susceptibilitatea fenotipului pentru genotipurile vizate. M614 a manifestat o reducere avansată a *IVP*.

Acțiunea concomitentă a stresului biotic și abiotic a provocat efecte negative, adică aditivitate (susceptibilitate majorată), dar și efecte pozitive (toleranță) asupra fenotipului *IVP*, în funcție de genotipul de grâu, dar și de factorii asociați. Acțiunea simultană a factorilor asociați cu FC *A. alternata* a provocat, cu unele abateri, majorarea procentului de

reducere *IVP* la cele 4 genotipuri. Astfel, răspunsul M5/MO la acțiunea asociată a celor 3 izolate *A. alternata* cu disecatul *PEG* a manifestat cea mai înaltă reducere *IVP*. Variabilitatea *IT* în limitele -30,7…-36,4% a atestat susceptibilitatea moderată a genotipului. Fenomenul poate fi asociat cu agresivitatea ridicată a toxinelor FC *Alternaria* spp. în condiții de secetă [6]. Acțiunea FC *D. sorokiniana* și FC *F. solani* în coexistență cu seceta a modulat răspunsul grâului în mod diferit, fiind atestată reducerea sau creșterea efectului acțiunii asociate a factorilor de stres. Conform viziunii unor cercetători, susceptibilitate crescută poate fi atribuită reducerii mecanismelor de protecție a plantei la acțiunea disecatului PEG, pe când, toleranța sporită este cauzată de metaboliții secundari produși de patogen, care facilitează interacțiunea [10, 11]. Astfel, la acțiunea metaboliților *F. solani* genotipul M614 a manifestat susceptibilitate pentru indicele *IVP*. Pe când, la acțiunea asociată a factorilor de stres a fost manifestată toleranța indicelui (tab.2).

Tabelul 2. Răspunsul *IVP* și *IT* la acțiunea simultană a FC *A. alternata, D. sorokiniana* și *F. solani* pe fondal PEG 6000 în concentrația de 20%

V-ta de tratament main. pdf	M614		M66		M5/MO		M79/M5	
	IVP	***IT,%***	***IVP***	***IT,%***	***IVP***	***IT,%***	***IVP***	***IT,%***
Martor	9,6±0,2	-28,2	9,1±0,3	-25,1	10,1±0,1	-21,7	10,7±0,2	-14,6
Alternaria alternata								
FC, iz.1	8,7±0,3*	-31,9	9,3±0,5	-36,3	9,7±0,5*	-36,4	11,7±0,2	-10,5
FC, iz.2	10,1±0,4	-17,9	9,3±0,4	-23,4	11,2±0,2	-30,7	10,1±0,4*	-30,2
FC, iz.3	9,9±0,4	10,2	9,1±0,3	-24,0	11,1±0,2	-33,6	11,3±0,3	-24,2
Media	*9,6*	*-13,2*	*9,2*	*-27,9*	*10,7*	*-33,6*	*11,0*	*-21,6*
Dreschlera sorokiniana								
FC, iz.1	6,6±0,3*	-38,2	8,2±0,3*	-5,3	9,1±0,1*	-15,8	9,8±0,2*	-7,2
FC, iz.2	7,6±0,3*	-20,9	8,7±0,2	-28,8	9,2±0,2*	-15,1	9,5±0,5*	-12,9
FC, iz.3	8,6±0,2*	-10,4	9,1±0,1	-27,6	9,7±0,2*	-20,3	10,6±0,4*	-17,1
Media	*7,6*	*-23,2*	*8,7*	*-20,6*	*9,3*	*-17,1*	*10,1*	*-12,4*
Fusarium solani								
FC, iz.1	8,5±0,2*	0,1	8,8±0,4	-24,6	8,8±0,3*	-29,2	10,8±0,2*	-19,7
FC, iz.2	10,0±0,4	9,8	9,2±0,4	-18,5	11,0±0,2	-9,5	9,4±0,2*	-18,2
FC, iz.3	10,5±0,4*	1,0	9,6±0,6	-17,5	9,9±0,2*	-35,7	10,8±0,2*	-7,5
Media	*9,8*	*3,6*	*9,2*	*-20,2*	*9,9*	*-24,8*	*10,3*	*-15,1*

* – deosebire autentică la nivelul $p<0,05$;

Prin analiză clusteriană (*Ward`s method*) a fost stabilit gradul de similitudine a genotipurilor de grâu în baza răspunsului *IT* la acțiunea separată și asociată a factorilor de

stres. La acțiunea separată a izolatelor de fungi, metaboliții *A. alternata*, *D. sorokiniana* și *F. solani* au separat genotipurile M614 și M79M5 în clusterul cu cel mai ridicat procent de reducere a *IVP*, pe când M66 și M5MO au fost încadrate în clusterul cu răspuns de toleranță la FC. Genotipurile M614 și M66 au manifestat succesibilitate similară la acțiunea separată a disecatului [Fig. 3]. Distribuirea similară a genotipurilor de grâu la tratamentul separat PEG, dar și asociat FC + PEG confirmă importanța secetei în modularea interacțiunilor *grâu* x *agent necrotrof* [Pandey P., 2017].

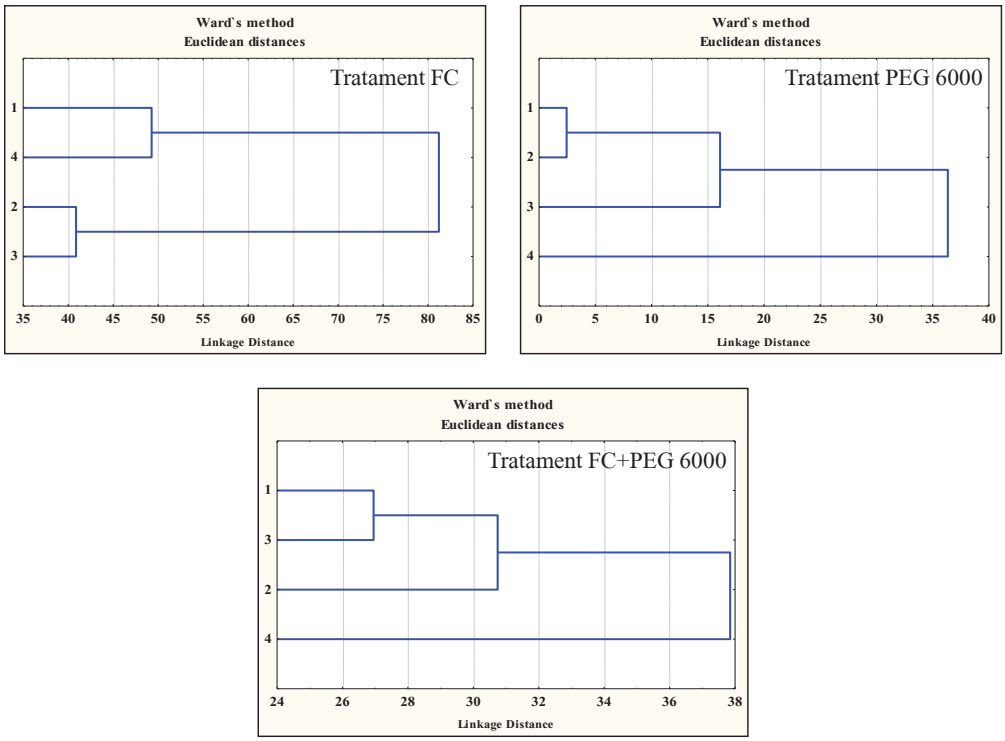


Fig. 3. Distribuția genotipurilor de grâu în clustere (*Ward`s method*) în funcție de reducerea *IVP* la acțiunea separată și asociată a factorilor de stres biotic și abiotic
Pe verticală, stânga: 1 – M614; 2 – M66; 3 – M5/MO; 4 – M79/M5

CONCLUZII

Capacitatea de germinare, lungimea rădăcinii și tulpinii au manifestat toleranță, dar și susceptibilitate la acțiunea separată și asociată a factorilor de stres biotic și abiotic.

Indicele integral de vigoare a plantelor a înregistrat o specificitate înaltă a izolatelor de fungi *A. alternata*, *D. sorokiniana* și *F. solani* în formarea fenotipului, fiind atestate toleranța, toleranța moderată dar și susceptibilitatea de diferită gradație. Cel mai înalt procent de reducere a indicelui a fost înregistrat pentru interacțiunile izolatelor de fungi cu genotipul M614.

Indicele de vigoare a plantelor a atestat doar diminuare în răspunsul grâului autohton la acțiune separată *Tratament PEG 6000.* M614 a manifestat o reducere sporită a caracterului.

Acțiunea asociată a celor 3 izolate *Alternaria alternata* cu disecatul *PEG* a produs cea mai înaltă reducere a *Indicelui*, fenomen asociat cu agresivitatea ridicată a toxinelor *Alternaria* spp. în condiții de secetă. Acțiunea FC *D. sorokiniana* și FC *F. solani* în coexistență cu seceta a modulat reducerea sau creșterea efectului acțiunii asociate a factorilor de stres.

La acțiunea separată a izolatelor de fungi *A. alternata*, *D. sorokiniana* și *F. solani* genotipurile M614 și M79M5 au fost încadrate în clusterul cu cel mai ridicat procent de reducere a *IVP*, pe când M66 și M5MO au fost încadrate în clusterul cu răspuns de toleranță. Distribuirea similară a genotipurilor de grâu la tratamentul separat PEG, dar și asociat FC + PEG confirmă importanța secetei în modularea interacțiunilor *grâu* x *agent necrotrof*.

REFERINȚE

1. AHMADI, et al. An examination of how climate change could affect the future spread of *Fusarium* spp. around the world, using correlative models to model the changes. In: *Environmental Technology & Innovation.* 2023. Vol.31. În:https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103177
2. PEQUENO, D.N. et al. Climate impact and adaptation to heat and drought stress of regional and global wheat production. In: *Environ. Res. Lett.* 2021. Vol.16. 054070 https://doi.org/10.1088/1748-9326/abd970
3. KUMAR, P., RAI, R.C. Spot blotch: A threat to wheat in changing climate-an overview. In: *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*. 2019. Vol.8(2), p.326-331.
4. LUPASCU, G., GAVZER, S. Agenții patogeni ai unor maladii fungice la culturi cerealiere păioase. In: *Revista de Ştiinţă, Inovare, Cultură şi Artă „Akademos”*. 2022. Nr.1(64), p.24-29. DOI: În: https://doi.org/10.52673/18570461.22.1-64.03 https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/158536
5. ZHEMCHUZHINA, N.S. et al. Pathogenic and phytotoxic properties of cereals root rot and black point agents in some areas of Russian Federation. In: *Agrarian science*. 2019. Vol.1, p.142–147.
6. SCHIRO, G. et al. *Alternaria* and *Fusarium* Fungi: Differences in Distribution and Spore Deposition in a Topographically Heterogeneous Wheat Field. In: *J. Fungi (Basel)*. 2018. Vol.4(2): 63. doi: 10.3390/jof4020063
7. XU, F. et al. Spatial Distribution of Root and Crown Rot Fungi Associated With Winter Wheat in the North China Plain and Its Relationship With Climate Variables. In: *Front. Microbiol.* 2018. Vol.9:1054 DOI:10.3389/fmicb.2018.01054
8. MOHI-UD-DIN, M. et al. Multivariate Analysis of Morpho-Physiological Traits

Reveals Differential Drought Tolerance Potential of Bread Wheat Genotypes at the Seedling Stage. In: *Plants*. 2021. Vol.10, 879. În:https://doi.org/10.3390/plants10050879

9. SINGH, J. et al. Correlation and Heritability Analysis for Seed Quality under Controlled Conditions in Wheat (Triticum aestivum L.). In: *Int. J. Environ. Clim. Change.* 2023. Vol.13(12), pp. 1101-1107.
10. PANDEY, P. et al. Impact of Combined Abiotic and Biotic Stresses on Plant Growth and Avenues for Crop Improvement by Exploiting Physio-morphological Traits. In: *Front Plant Sci*. 2017. Vol.8, p.537. doi.org/10.3389/fpls.2017.00537
11. RAMEGOWDA, V., SENTHIL-KUMAR M. The interactive effects of simultaneous biotic and abiotic stresses on plants: Mechanistic understanding from drought and pathogen combination. In: *Journal of Plant Physiology*. 2015. Vol.176, p.47–54. În:http://dx.doi.org/10.1016/j.jplph.2014.11.008
12. SUZUKI, N. et al. Abiotic and biotic stress combinations. In: *New Phytol*. 2014. Vol.203(1), p.32-43. 10.1111/nph.12797

NOTĂ. Cercetările au fost realizate în cadrul Subprogramului *011102,, Extinderea și conservarea diversității genetice, ameliorarea genofondurilor de culturi agricole în contextul schimbărilor climatice"*, finanțat de Ministerul Educației și Cercetării.

PARTICULARS OF GROWTH AND DEVELOPMENT AT *LYCIUM BARBARUM* L. “ALEXANDRU CIUBOTARU” IN THE NATIONAL BOTANICAL GARDEN

DATE DE CREȘTERE ȘI DEZVOLTARE LA *LYCIUM BARBARUM* L. “ALEXANDRU CIUBOTARU” ÎN GRĂDINA BOTANICĂ NAȚIONALĂ

CZU: 582.951.4:712.253:58(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.20**

Maria TABĂRA,
ORCID, 0000-0001-5057-115X
„Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute),
State University of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova
Nina CIORCHINĂ,
ORCID: 0000-0002-5792-5587
„Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute),
State University of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova
Elisaveta ONICA,
ORCID: 0000-0001-6075-5518
„Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute),
State University of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova
Alina CUTCOVSCHI-MUȘTUC,
ORCID: 0000-0002-9005-6977
„Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute),
State University of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova
Ion ROȘCA,
ORCID: 0000-0002-1304-8033
„Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute),
State University of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova
Mariana TROFIM,
ORCID: 0009-0006-6896-8837
„Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute),
State University of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova

Rezumat. *Sunt descrise particularitățile de creștere și dezvoltare ale taxonilor de Lycium barbarum L. 'New Big', 'Amber Sweer' în Grădina Națională Botanică (Institutul) „Alexandru Ciubotaru”, a Universității de Stat din Moldova. Acești arbuști cresc bine, înfloresc, fructifică, se pot utiliza ca plante fructifere, medicinale, meliferă, cu înflorire de lungă durată și ornamentale. Fructele sunt delicioase, ecologice, cu efecte terapeutice benefice, bogate în substanțe biologice prețioase, în condițiile Republicii Moldova se coc treptat din iulie până în octombrie în funcție*

de condițiile climatice. Se disting prin conținutul ridicat și variat în produși bioactivi care poate servi ca materie primă autohtonă, pentru industria alimentară și farmaceutică.

Taxonii cercetați se disting după nuanța culorii petalelor florilor, dimensiunile, și culoarea fructelor. Ei se multiplică prin microclonare și vegetativ – prin marcotaj, butași semilignificați și lignificați, pentru a păstra proprietățile calitative ale plantei mamă.

***Cuvinte-cheie*:** *Lycium barbarum* L., 'New Big', 'Amber Sweer', introduction, fruit, cultivation.

INTRODCTION

It is known that horticulture in the Republic of Moldova is one of the main branches of agriculture that aims to provide the population with quality apples, both fresh and industrially processed. During several decades in the "Alexandru Ciubotaru" National Botanical Garden (Institute) (NBGI) collections of plants with multiple uses were founded, including collections of fruit bushes.

The upward trend in consumer demand and the international scientific interest shown for the fruits of *Lycium barbarum* L., known as Goji, are the main motivations for choosing the research material, due to its curative and gustatory capacities [1, 2]. The pedo-climatic conditions of the Republic of Moldova are relatively favorable for the introduction and cultivation of non-traditional fruit bushes, which easily adapt to the environment and can be introduced without great expense in various branches of the national economy.

The fruits of *Lycium barbarum* L. have a higher beta-carotene content than carrots and contain more iron than soybeans and spinach. They are officially recognized as having the highest amount of antioxidants. Goji ranks first in the ORAC (*Oxygen Radical Absorbance Capacity*) scale. ORAC is the standard test conducted by the US Department of Agriculture to measure the level of antioxidants in foods. A portion of 25 g of goji fruits (the recommended daily amount for consumption) provides the human body with 45% of the recommended daily dose of vitamin A- 8% of the daily dose of vitamin C- 4% of the daily dose of calcium and 12% of the daily dose of iron [3, 1, 4].

Nutritional values of Goji berries/100 g: energy value – 1390 kj/339.09 kcal; proteins – 14.42 g; carbohydrates – 69.99 g, of which sucrose 44.2 g; fats -1.05 g; saturated fatty acids -0.46 g and fiber - 2.0 g.

The benefits of Goji fruits are multiple: acceleration of metabolism; regulation of blood cholesterol level, reduction of blood pressure; protection from cardiovascular diseases; blood sugar regulation. Helps in case of respiratory diseases, asthma, bronchitis, whooping cough; detoxifies the body (liver, kidneys); removes heavy metals from the body; prevents eye diseases; protects the skin, helps heal dermatitis, reduces the risk of malignant tumors. It reduces the negative effects of chemotherapy, helps in the treatment of inflammatory, rheumatic diseases, arthritis, etc. Fresh fruit reduces fatigue, acts as a natural energizer, reduces stress, helps with insomnia, relaxes muscles, calms the nervous system, improves blood circulation, helps prolong life. It is contraindicated for people with pollen allergies and kidney diseases [5, 6]. Semi-ripe fruits contain toxins and can

be poisonous, they are harvested when fully ripe when they are deep red or orange. The fruits cannot be transported fresh over long distances, being perishable. Dried fruits are practically available anywhere and anytime. Drying goji berries does not reduce their properties and benefits for the health of the body [6].

The purpose of this work was to research the particularities of growth and development of the new taxa of *Lycium barbarum* L. introduced in ”Alexandru Ciubotaru” NBGI.

MATERIALS AND METHODS

The research was carried out during the years 2018-2024 within the research project 20.80009.7007.19, with the continuation within the subprogramme 010101 in the nursery of the introduction of the Dendrology Laboratory and the Embryology and Biotechnology Laboratory of NBGI. *Lycium barbarum* L. (′Amber Sweet′ and ′New Big′) cultivars of Chinese selection, which are currently growing and developing vigorously in the collection of non-traditional fruit shrubs of NBGI, served as study material. he mentioned varieties serve as biological material for in vitro multiplication. The fruits are harvested in July to determine the morphological parameters, 100 fresh fruits each in 3 repetitions. The vegetative material obtained was transplanted into containers for fortification. The phenological observations were carried out according to the method developed by the Botanical Garden.

RESULTS AND DISCUSSION

Lycium barbarum L. is a 2-3 m tall shrub with trailing roots. The new Goji varieties introduced in the NBGI in 2018 have stems up to 2 m high, strongly branched, with long, thin branches (macroblasts), at first straight, later arched, thorny. Leaves solitary or fasciculate, shortly petiolate, lanceolate or oblong-elliptic, glabrous, adaxially green, abaxially gray, 2-6 cm long. It blooms from May-June to October. Flowers solitary or grouped by 2-6, pedicellate, lilac or pink-violet. Calyx campanulate, 4-5 mm long, with 2-3 (4-5) unequal lobes. Corolla infundibuliform, 5-lobed, with the cylindrical tube slightly dilated towards the base, 1.5 times longer than the limb. The 5 stamens and the style slightly exserte. The fruits are ovoid and oblong-ellipsoidal berries of 1.5 cm, yellowish in color in the variety ′Amber Sweet′ and red-orange in the variety ′New Big′ depending on the cultivar and with a sweet taste when fully ripe. Reniform, yellow-brown seeds, about 2.5 mm in diameter. The growth of the plants is fast and they dredge very abundantly. The more vigorous dragons were planted in containers for fortification. The most popular varieties of Chinese selection ′New Big′ with large fruits (ranging from 20-23 mm long and 7-8 mm wide) and ′Amber Swet′ (with fruit length 13-15 mm and width 7- 8 mm) both with early ripening were introduced into the collection GBNI in 2018. These varieties are distinguished by the shade of the color of the petals of the flowers, the sizes, and the color of the fruits. The fruits are sweet, they ripen gradually from the second half of July until the end of October depending on the amount of temperatures during this period.



Lycium barbarum L.
Flora spontană



Lycium barbarum
'New Big'



Lycium barbarum
'Amber Sweet'

An interesting property in these taxa as well as in the hedge buckthorn species is the coincidence of flowering and fruiting, when the first flowers in May produce fruits, which ripen in June–July, and flowering continues until late autumn. Depending on the climatic conditions and variety, having on the same plant flower buds, flowers, green fruits and ripe fruits, like citrus fruits. Due to this particularity, the fruit is harvested every 3-4 days during the fruiting period. These varieties are hardy and vigorous, prefer warm, sunny places. It reacts positively to moisture, but the root system does not withstand stagnant water and surface water. Even in the driest periods, only 1-2 waterings per week are necessary. It behaves loyally with any type of soil, it prefers light soils with pH - 6-8. We conclude that the researched varieties are unpretentious to the type of soil, resistant to drought and frost. Goji shrub very well multiplies generatively, but the varieties do not inherit the qualitative biological capacity, for this reason vegetative multiplication is applied - by cuttings, drajons, marcots and *in vitro*. The most widespread and effective method was multiplication by meristem culture and less by lignified, semi-lignified cuttings collected in early spring and summer. The yield of the rhizogenesis process depends on several factors: the age of the donor plant, the younger the donor plant, the greater the rooting capacity, the fertilization of the soil around the donor plants, which stimulates the rooting process of the cuttings, the light that favors rooting of cuttings. The water regime, it is necessary to maintain high values of both the air and the substrate.

Preferable to plant on light soil, if the soil is heavy, then the pits are dug bigger and in this case the plants do not suffer [5]. The main factor is the pH, which should be from weakly acidic to strongly alkaline. The semi-intensive plantation requires 1000-1200 units per hectare, but the intensive one - about 3000 plants. The planting scheme is 2x2 or 2x3 m depending on the soil care mechanism. Gojis have strong, branched roots, so it is necessary that the pits are 20 cm deep and 30-40 cm wide for better development of the root system. Young plants, in the first years, require irrigation and fertilization with nitrogenous mineral or fermented organic fertilizers. The operations of cutting and cleaning the plants are the most important, and flowering and fruiting depend on them. The first cuts are recommended from the first year after planting. At the height of 60-80 cm the top is removed to allow the development of lateral branches, after which the branches are removed for a length of 40-50 cm from the ground to form an obvious

mono-stemmed trunk if desired. The tip of the lateral branches is cut to obtain a plant as branched as possible. In the following year, the plant must have about 6 main branches (the skeleton) arranged 2 in 3 floors, the rest of the branches must be removed. From the third year, the plant is only cut horizontally, thus forming a tree-shaped structure with several floors. Sun rays and air currents easily penetrate into such a crown favoring a higher productivity of the plant. The optimal period for cutting and cleaning dry branches is late autumn - early spring, when the plant is at rest, 1 kg of fruit is obtained per bush, and productivity will increase. The distinctive feature of this species is the gradual ripening of the fruits and their harvesting every 3-5 days. The main enemy of the fruits are birds and underground rodents, therefore methods must be tested to avoid being devoured. Fruits are frozen or stored in dry, well-ventilated rooms for their gradual drying and not artificially dehydrated at high temperatures. The investigated taxa, such as the spontaneous species of *Lycium barbarum* L., their varieties and hybrids are resistant to diseases and pests. Powdery mildew is rarely possible in high humidity. Very rarely, lice can appear. Sanitary treatment is not necessary.

CONCLUSIONS

The researched varieties can be successfully used as fruiting, medicinal, honeydew, long-flowering and ornamental plants. Due to the high and varied content of bioactive products, sea buckthorn can serve as a domestic raw material for the food and pharmaceutical industry. The delicious, ecological fruits, with beneficial therapeutic effects, rich in precious biological substances, in the conditions of the Republic of Moldova ripen gradually from July to October depending on the climatic conditions. Varieties are multiplied by microcloning and vegetatively - by grafting, semi-lignified and lignified cuttings, in order to preserve the qualitative properties of the mother plant. In our conditions, microcloning was the most effective. Planting is carried out in autumn, in lands protected from strong winds and with groundwater at a depth greater than 1m. The land must be sunny, the more sun, the greater the quantity and quality of fruits, delicious and sweet.

The researched varieties are shrubs immune to diseases and pests, which do not need special maintenance, only the loosening of the soil, the administration of organic or mineral fertilizers every 2-3 years, and to preserve regular and uniform fruiting, some of the greedy overgrown shoots are liquidated.

REFERENCES

1. LIN N., YANG Z. X., LIN H. M., ZHANG J.G. Evaluation of the Quality of *Lycium barbarum* from different production areas. Journal of Gansu Agricultural University, 2013, 4, 34-39.
2. TABĂRA MARIA. Dezvoltarea și multiplicarea microclonală a speciei *Lycium barbarum* L. (goji). Rezumat. Chișinău 2020, 30 p.

3. AMAGASE H., FARNSWORTH N. R. A review of botanical characteristics, phytochemistry, clinical relevance in efficacy and safety of *Lycium barbarum* fruit (Goji). Food Research International 44 (2011) p. 1702–1717.
4. WANG J. X., WANG Y. L., CHANG H.YU., XIONG X., TIAN Y. Report on Superior Characteristics of Ningxia Woolfberry New Variety Ningqi 6. Modern Agricultural Science and Technology, 2011, 23, 150–155.
5. MENCINICOPSCHI I. C., BALAN V. Growth and development characteristics of plant individuals from two *Lycium barbarum* L. Varieties. Scientific Papers, Series A. Agronomy, 2013, Vol. LVI, 490-497.
6. Tabăra M.; Ciorchină N.; Trofim M. Cerințele față de mediu și caracteristicile ecologice ale speciei *Lycium barbarum* L. The National Conference with International 131 Participation ,,Dimitrie Cantemir" State University Chisinau, Republic of Moldova., october 21-22, 2019, pp.175-176.

INDICII DE CALITATE A BIOMASEI DE PĂIUȘ ÎNALT, *FESTUCA ARUNDINACEA* ÎN MOLDOVA

QUALITY INDICES OF THE BIOMASS OF TALL LAWN, FESTUCA *ARUNDINACEA* IN MOLDOVA

CZU: 633.2:620.952 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.21**

Victor ȚÎȚEI,
ORCID: 0000-0002-1961-1536
e-mail: vic.titei@gmail.com
Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”
a Universității de Stat din Moldova
Alexei ABABII,
ORCID: 0009-0002-2250-1060
e-mail: ababiialexei@gmail.com
Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”
a Universității de Stat din Moldova
Vasile Adrian BLAJ,
ORCID: 0000-0003-2143-566
e-mail: blajadi@pajisti-grassland.ro
Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Pajiști, Brașov, România
Mihai GADIBADI,
ORCID: 0000-0002-7038-5669
e-mail: mm.gadibadi@gmail.com
Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”
a Universității de Stat din Moldova
Veaceaslav DOROFTEI,
ORCID: 0009-0008-2117-9018
e-mail: biocom04@gmail.com
Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”
a Universității de Stat din Moldova
Andreea ANDREOIU,
ORCID: 0009-0001-3709-275X
e-mail: andreea.andreoiu@pajisti-grassland.ro
Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Pajiști, Brașov, România
Monica TOD,
ORCID: 0009-0004-3465-7120
e-mail: monica.tod@pajisti-grassland.ro
Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Pajiști, Brașov, România
Teodor MARUȘCA,
ORCID: 0000-0001-7452-3814
e-mail: maruscat@yahoo.com
Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Pajiști, Brașov, România

Summary. *We studied the quality indices of the harvested green mass from romanian cultivars 'Adela' and 'Marvla ' of tall fescue Festuca arundinacea grow in the experimental plot of the National Botanical Garden (Institute) "Alexandru Ciubotaru" MSU, Chisinau, R. Moldova. It has been determined that the dry matter of harvested whole plant in the second and third growing seasons from studied tall fescue contained 106-131 g/kg CP, 98-103 g/kg ash, 337-362 g/kg CF, 654-712 g/kg NDF, 338-410 g/kg ADF, 25-39 g/kg ADL, 316- 373 g/kg Cel, 278-313 g/kg HC, 44-161 g/kg TSS, with nutritive and energy value 57.0-62.5% DDM, 9.31-10.11 MJ/kg ME and 5.32-6.14 MJ/kg NEl. The tall fescue green masssubstrates used for anaerobic digestion have optimal C/N ratio, amount of lignin, hemicellulose and the biochemical methane potential of achieved 342-366 l/kg ODM.*

Keywords: *biochemical composition, biochemical methane potential, green mass, Festuca arundinacea, nutritive value*

INTRODUCERE

La nivel global, genul *Festuca* L., family *Poaceae* cuprinde circa 646 specii acceptate, sunt frecvente în compoziţia floristică a pajiștilor permanente și temporare, asigurând hrană pentru animale și materie primă pentru diferite industrii. Sunt utilizate în cultură pură sau în amestec cu alte specii la fondarea covorului ierbos în lucrările antierozionale, la amenajarea terenurilor sportive și spațiilor de recreație. In Romania, the genus Festuca includes 32 species, 22 subspecies, 52 varieties, 87 forms and 3 hybrids (Marușca, 1999). În flora Republicii Moldova sunt atestate 8 specii din genul *Festuca* [1], iar în România genul *Festuca* include 32 specii și 22 subspecii [2].

Păiușul înalt *Festuca arundinacea* Schreber. (sin. *Lolium arundinaceum* (Schreb.) Darbysh., *Schedonorus arundinaceus* (Schreb.) Darbysh) este o specie perenă nativă din Europă, grupa C_3 de activitate fotosintetică, cu tufă rară, cu lăstari erecți de 60-200 cm, frunze plane verzi-întunecate sau glauce de 20-70cm lungime și 3-12mm lățime. Inflorescența -panicul alungit ovoidal, lax, de 15-25 cm lungime, cu spiculețe oblongi-lanceolate de 8-12mm lungime, cu 3-8 flori violaceu nuanțate. Fructul cariopsă cu pericarpul aderent, de culoare galbenă-brunie, glabră, alungit elipsoidală, de 6-9 mm lungime, masa a 1000 semințe – 1.8–2.6 g. Sistemul radicular pătrunde până la 150 cm adâncime în sol, se remarcă prin secreții radiculare care contribuie la mobilizarea și valorificarea substanțelor nutritive din sol. Păiușul înalt se evidențiază printr-o comportare bună atât în condiții de exces de umiditate și de secetă, în același timp se dezvoltă normal pe soluri cu valori pH 5.5-8.0, cât și pe cele colinare erodate și moderat salinizate. Păiușul înalt manifestă o perenitate ridicată, avantajată și de formarea stolonilor scurți, aceștia în perioadele cu exces de umiditate asigură cu oxigen întregul sistem radicular. *Festuca arundinacea* este frecventă în pajiștile umede, aluvionare, din regiunea de câmpie până la munte, posedă valoare furajeră mijlocie, este rezistentă la pășunat, fiind o soluție eficientă în prevenirea problemelor legate de acidozele la vacile de lapte [3,4]. *Festuca arundinacea* este nelipsită în amestecurile pentru pajiști, fâșii de protecție și a gazoanelor din spațiile verzi în Europa și America de Nord, precum și în recomandările științifice elaborate și implementate de Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Pajiști,

Brașov, România [5,6]. Biomasa de *Festuca arundinacea* poate fi valorificată la producerea diferitor tipuri de biocombustibili cu energie curată și renovabilă [7-11].

În Republica Moldova la moment nu se efectuează cercetări în domeniul ameliorării și creării soiurilor de ierburi, în Catalogul soiurilor de plante din Republica Moldova nu sunt înregistrate soiuri de păiuș înalt *Festuca arundinacea.* În România cercetări în domeniul ameliorării, creării soiurilor de ierburi și elaborării elementelor tehnologice de cultivare și utilizare sunt efectuate în mai multe instituții și centre universitare, fiind omologate și permise pentru cultivare 8 soiuri de păiuș înalt, *Festuca arundinacea.*

Scopul cercetării a constat în determinarea compoziției biochimice a plantelor de păiuș înalt, *Festuca arundinacea* soiul ,,Adela” și soiul ,,Marvla” cultivate în condițiile Republicii Moldova, posibilități de valorificare ca furaj pentru animalele de fermă, dar și ca materie primă pentru stațiile de biogaz pentru obținerea energie renovabile.

MATERIALE ȘI METODE

În calitate de obiect de studiu a servit plantele de păiuș înalt *Festuca arundinacea* soiul ,,Adela” creat la Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Pajiști Brașov și soiul ,,Marvla” creat la Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară Cluj, România crescute în cultură pură pe terenul experimental al Grădinii Botanice Naționale (Institut) „Alexandru Ciubotaru” din Chișinău. Mostrele de masă proaspătă pentru evaluare au fost prelevate în anul doi și trei de vegetație, din prima coasă. Plantele de păiuș înalt prelevate pentru cercetări au fost mărunțite și supuse deshidratării în etuvă cu ventilaţie forţată la temperatura de 60°C, la finele fixării materialul biologic a fost măcinat fin la moara de laborator cu bile. Evaluarea conținutului de proteina brută (CP), cenușa brută (CA), conţinutul de fibre prin tratare cu detergent neutru (NDF), conţinutul de fibre prin tratare cu detergent acid (ADF), conţinutul de lignină sulfurică (ADL), total zaharuri solubile (TSS) aplicând metoda spectrofotometriei infraroșu apropiat cu utilizarea echipamentului tehnic PERTEN DA 7200 din cadrul Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Pajiști Brașov, România cu metode standardizate. Conținutul de celuloză (Cel), hemiceluloză (HC), substanță uscată digestibilă (DDM), valoarea relativă a furajului (RFV), energia digestibilă (DE), energie metabolizantă (ME), energie netă lactaţie (NEl) s-a estimat conform ecuațiilor acceptate. Conținutul de carbon în materia organică s-a calculat conform ecuației reportate de Badger și col.[12]. Potențialul de producție a biogazului și randamentul specific de metan au fost evaluate pe baza conținutului de proteină brută și a compușilor chimici a pereţilor celulari lignină sulfurică și hemiceluloză a masei proaspete recoltate conform ecuațiilor reportate de Dandikas și col. [13].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Este cunoscut faptul că indicii de calitate a furajelor vegetale administrate în rațiile animalelor de fermă influențează esențial asupra sănătății, bunăstării și reproductivității animalelor, precum și valorii nutriționale a produselor animaliere obținute. Datele cu

privire la indicii de calitate a masei proaspătă recoltată din soiurile de păiuș înalt investigate în anul doi și trei de vegetație sunt prezentate în Tabelul 1. S-a stabilit că substanța absolut uscată din plantele recoltate de păiuș înalt au o concentrație optimală de 10.6-13.1 % proteină brută. Am putea menționa faptul că furajul proaspăt din plantele recoltate în anul trei de vegetație au un conținut mai redus de carbohidrați stucturali și lignină, fapt ce s-a răsfrânt pozitiv asupra valorii nutritive și asigurării cu energie a furajului. Furajul din soiul „Adela" se evidențiază printr-o concentrație mai diminuată de carbohidrați stucturali și mai ridicat de zaharuri solubile, asigurare mai înaltă cu substanță uscată digestibilă, energie metabolizantă și energie netă lactaţie.

În literatura de specialitate sunt redate rezultate privitor la componența biochimică și valoarea nutritivă a masei proaspete de păiuș înalt *Festuca arundinacea*. Conform datelor prezentate de Медведев & Сметанникова [14] plantele de păiuș înalt au un conținut de 206-258 g/kg substanța uscată cu o concentrație de 7.5-12.8% proteină și 24.4-34.6 38.1 % celuloză. Волченкова [15] menționează că plantele de *Festuca arundinacea* în dependență de fertilizare au o concentrație în substanța uscată de 4.37-9.19% proteină brută, 1.67-2.74% grăsimi, 28.33-40.42% celuloză și7.11-13.40 % cenușă.

Tabelul 1. Compoziția biochimică și valoarea nutritivă a masei proaspete de păiuș înalt, *Festuca arundinacea* în anul doi și trei de vegetație

Indici	Soiul *Adela*		Soiul *Marvla*	
	anul 2	anul 3	anul 2	anul 3
Proteină brută (CP), g/kg	118	106	117	131
Fibră brută (CF), g/kg	362	337	361	347
Fibră în acid detergent (ADF), g/kg	398	338	410	378
Fibră în detergent neutru (NDF), g/kg	676	654	712	666
Lignină sulfurică (ADL), g/kg	39	25	37	28
Total zaharuri solubile (TSS), g/kg	77	161	44	117
Celuloză (Cel), g/kg	359	316	373	350
Hemiceluloză (HC), g/kg	278	313	302	288
Cenușă brută (CA), g/kg	98	98	103	100
Substanță uscată digestibilă (DDM),%	579	625	570	594
Energie digestibilă (DE), MJ/kg	11.50	12.32	11.34	11.78
Energie metabolizantă (ME), MJ/kg	9.44	10.11	9.31	9.67
Energie netă lactaţie (NEl), MJ/kg	5.46	6.14	5.32	5.69
Valoarea nutritivă relativă a furajului (RFV)	80	93	74	87

Walsh [3] relatează că în dependență de perioada recoltării plantele de păiuș înalt au o concentrație în substanța uscată de 8.1-16.2% proteină brută, 30.7-37.5% ADF, 50.9-61% substanță digestibilă, 0.29-0.43% calciu și 0.21-0.29% fosfor. Flores și col. [16] raportează că plantele de *Festuca arundinacea* au o concentrație în substanța uscată de 56.5-67.8 % NDF, 27.7-34.9% ADF, 28.8-34.0% hemiceluloză, 25.0-28.1% celuloză și 3.61-10.05% lignină. În investigațiile efectuate în Australia de Hayes și col. [17]

s-a stabilit că valoarea furajeră a soiurilor de păiuș înalt investigate fiind de 8.2-9.5 % proteină brută, 35.0% ADF, 64.1-64.6 % NDF, 7.0-8.0% cenușă, 58.6-59.6% substanțe digestibile și 8.6 MJ/kg energie metabolizantă. Teleuță&Ţîței [18] menționează că în dependență de gradul de erodare a solului plantele de *Festuca arundinacea* conțin în substanța uscată 64-68 g/kg proteină brută, 0.8-1.4 g/kg fosfor, 15.3-20.3g/kg potasiu, 4.8-8.1g/kg calciu, 1.9-2.8g/kg magneziu, 2.3-2.7mg/kg cupru, 11.0-14.7 mg/kg zinc, 58.9-154.9mg/kg mangan, 59.6-160.0 mg/kg fer, 15.9-24.1 mg/kg stronțiu, 227.5-575.0 mg/kg sodium. McEniry& O'Kiely [19] raportează că, în cadrul cercetărilor efectuate în Irlanda, s-a determinat că plantele de *Festuca arundinacea* în dependență de perioada recoltării conțin 11.2-15.2% proteină brută, 8.6-9.0 % cenușă, 52.9-62.3% NDF, 26.7-37.2 % ADF, 9.2-16.1 % hidrați de carbon solubili. Temel și col. [20] au stabilit că păiușul înalt cultivat în condiții de sol halomorfic nesalinat atinge o productivitate de 5.94 t/ha substanță uscată cu un conținut de 11.86% proteină brută și 58.63% NDF, iar în condiții de sol salin respectiv 4.59 t/ha substanță uscată, 10.86% proteină brută și 55.38% NDF. Scheneiter și col. [21] a stabilit că în dependență de perioada recoltării plantelor de păiuș înalt concentrația de NDF sporește de la 503 la 604 g/kg, iar digestibilitate descrește de la 684 până la 558 g/kg. Кшникаткина și col. [22] remarcă că, în dependență de coasă, compoziția biochimică și valoarea nutritivă a plantelor de păiuș înalt fiind de 8.40-9.25% proteină brută, 5.90-6.51% proteină digestibilă, 1.15-1.32 % grăsimi, 27.80-29.57% celuloză brută, 52.36-53.91% substanțe extractive neazotate, 8.19-8.42% cenușă, 9.62-9.74 MJ/kg energie metabolizabilă, 0.75 -76 unități nutritive, 76.8-86.9 g proteină digestibilă la unitatea nutritive. Pocienė & Kadžiulienė [10] au stabilit că în dependență de fertilizare biomasa de *Festuca arundinacea* conține 14-20 % hemiceluloză, 34-36 % celuloză și 6-9% lignină. Дронова și col. [23] menționează că în condiții de irigare furajul de *Festuca arundinacea* conține 10.3-14.1% proteină brută, 3.12-4.15 % grăsimi, 23.8-27.2% celuloză brută, 38.2-39.9% substanțe extractive neazotate, 0.22-0.23% fosfor, 8.49-9.38 MJ/kg energie metabolizabilă, 0.47-0.51 unități nutritive/kg, 44.3-55.9 g /kg proteină digestibilă. În cercetările noastre anterioare am stabilit că soiul „Adela" de *Festuca arundinacea* atinge o productivitate la prima coasă de 8.51 t/ha substanță uscată cu un conținut de 136 g/kg proteină brută, 89 g/kg cenușă, 329 g/kg celuloză, 229 g/kg hemiceluloză, 9.37 MJ/kg energie metabolizantă și 5.86 MJ/kg energie netă lactație [24]. Amaleviciute-Volunge și col. [25] raportează că Festuca arundinacea conține 7.52 % cenușă, 52.19 % NDF, 31.3 % ADF, 4.02% ADL, 16.4% hidrați de carbon solubili, 27.3 % celuloză, 20.88 % hemiceluloză , 15.05% proteină digestibilă. Coblentz și col. [26] remarcă că compoziția biochimică și valoarea nutritive a plantelor de păiuș înalt fiind 75 g/kg proteină brută, 82 g/kg cenușă, 107.3 g/kg hidrați de carbon solubili, 627 g/kg NDF, 356 g/kg ADF, 27.9 g/kg ADL, 1.40 Mcal/kg energie netă lactație. Dong și col. [27] raportează că plantele de *Festuca arundinacea* au o concentrație de 306 g/kg substanța uscată cu o concentrație 7.29 % proteină brută, 24.8 % ADF, 54.7% NDF, 14.4% hidrați de carbon solubili, 9.08% cenușă, 6.97% grăsimi. González-Lemus și col. [28] raportează că plantele de *Festuca*

arundinacea conțin 12.61% proteină brută, 32.42% celuloză brută, 3.5 % grăsimi. În investigațiile științifice anterioare am stabilit că soiul ,,Valrom" de *Festuca arundinacea* are un conținut de 171.1 g/kg substanța uscată cu o concentrație de 14.10% proteină brută, 3.58 % grăsimi, 31.66% celuloză brută, 36.35% substanțe extractive neazotate, 6.20% zaharuri solubile, 1.54% amidon, 14.31 % cenușă, 2.9 g/kg calciu și 2.5g/kg fosfor [29].

Valorificarea energiei regenerabile este un subiect de actualitate la nivel global, regional și local. Utilizarea fitomasei ca substrat în stațiile de biogaz pentru a obține biometan și fertilizanți organici este foarte promițătoare în regiunea noastră. Datele privitor la indicii de calitatea substraturilor de păiuș înalt,și potenţialului de obținere a biometanului sunt prezentate în Tabelul 2. Am putea menționa că substraturile cercetate se caracterizează printr-un conținut de carbon de 498.3-501.1 g/kg, azot 16.96-20.96 g/kg, C/N= 23.9-29.6, lignină sulfurică 25-39 g/kg și hemiceluloză 278-313 g/kg și se încadrează în cerințele stabilite pentru funcționarea stațiilor de biogaz. Potențialul estimat de obținere a biometanului variază de la 342 la 366 l/kg materie organică. Substratul din soiul *Marvla* colectat în anul trei de vegetație atinge cel mai înalt potențial biochimic de biometan. În literatura de specialitate se menționează cu substratul de biomasa de *Festuca arundinacea* prezintă un potențialul de obținere biometanului de 191- 428 l/kg [8-11,19, 24, 25, 30-32].

Tabelul 2. Potenţialului de obținere a biometanului din biomasa de păiuș înalt, *Festuca arundinacea* în anul doi și trei de vegetație

Indici	***Soiul Adela***		***Soiul Marvla***	
	anul 2	**anul 3**	**anul 2**	**anul 3**
Carbon, g/kg	501.11	501.11	498.33	500.00
Azot, g/kg	18.88	16.96	18.72	20.96
Raportul carbon: azot (C/N)	26.54	29.55	26.62	23.85
Proteină brută, g/kg	118	106	117	131
Lignină sulfurică (ADL), g/kg	39	25	37	28
Hemiceluloză, g/kg	278	313	302	288
Potențial biogaz, l/kg MO	648	691	658	689
Potențial biometan, l/kg MO	342	359	350	366

CONCLUZII

Soiurile ,,Adela" și ,,Marvla" de păiuș înalt se caracterizează prin indicii de calitate optimali, prezintă interes pentru reînsămânțarea și restabilirea pajiștilor permanente degradate, pentru înființarea pajiștilor temporare în cultură pură sau în amestec cu alte specii, iar plantele recoltate pot fi valorificate ca furaj pentru animale de fermă și ca substrat la stațiile de producere a biometanului.

REFERINȚE

1. NEGRU, A. Determinator de plante din flora Republicii Moldova. Universul. Chişinău. 2007, 391 p.
2. MARUSCA, T. Genetic resources of grasses and legumes in Romania. In. *Report of a Working Group on Forages.* Elvas, Portugal, 1999, p.132-136.
3. WALSH, R.A. *Schedonorus arundinaceus*. In: *Fire Effects Information System, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Rocky Mountain Research Station, Fire Sciences Laboratory (Producer).* În:www.fs.fed.us/database/feis/plants/graminoid/scharu/all.htm (Accesat la 15.05.2024)
4. REVENCO, E., ŢÎŢEI, V. Păiuș înalt, *Festuca arundinacea* Schreber. In: *Înierbarea terenurilor agricole ca metodă de conservare a apei și protejare a solului: Ghid practic pentru producătorii agricoli.* Chişinău: S. n., 2021, p.23-24. ISBN 978-9975-87-760-2
5. MARUŞCA, T., TOD, M., SILISTRU, D., DRAGOMIR, N., SCHITEA, M. *Principalele soiuri de graminee şi leguminoase perene de pajişti*. Braşov. 2011, 52 p. ISBN 978-973-98711-6-7
6. MARUŞCA, T., MOCANU, V., HAŞ, E.C., TOD, M.A., ANDREOIU, A.C., DRAGOŞ, M.M., BLAJ, V. A., ENE, T.A., SILISTRU, D., ICHIM, E., ZEVEDEI, P.M., CONSTANTINESCU, C.S., TOD, S.V. 2014. *Ghid de întocmire a amenajamentelor pastorale*. Braşov, 2014. 250 p. ISBN 978-973-98711-8-1
7. ŢÎŢEI, V. Promising perennial plant species for bioenergy production in the Republic of Moldova. In: *Journal of Botany* (Chisinau), nr. 2(11), p. 127-131. ISSN 1857–095X.
8. ŢÎŢEI, V., ROȘCA, I. *Bunele practici de utilizare a terenurilor degradate în cultivarea culturilor cu potenţial de biomasă energetică*: Ghid practic pentru producătorii agricoli. Chişinău, 2021. 80p. ISBN 978-9975-87-778-7
9. KANDEL, T.P., WARD, A. J., ELSGAARD, L., MØLLER, H.B., LÆRKE, P.E. Methane yield from anaerobic digestion of festulolium and tall fescue cultivated on a fen peatland under different harvest managements. In: *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B. Soil & Plant Science*. 2017. https://doi.org/10.1080/09064710.2017.1326522 (Accesat la 15.05.2024)
10. POCIENĖ, L., KADŽIULIENĖ, Z. Biomass yield and fibre components in reed canary grass and tall fescue grown as feedstock for combustion. In: *Zemdirbyste-Agriculture*, 2016, no.103(3), p.297-304.
11. BATOG, J., WAWRO, A., BUJNOWICZ, K., GIEPARDA, W., BILIŃSKA, E., PIETROWIAK, A., ROJEWSKI, S., ADAMCZAK, A. Utilization of *Festuca arundinacea* Schreb. biomass with different salt contents for bioethanol and biocomposite production. In: *Applied Sciences*, 2023, 13, 8738. În:https://doi.org/10.3390/app13158738 (Accesat la 15.05.2024)
12. BADGER, C.M., BOGUE, M.J., STEWART, D.J. Biogaz production from

crops and organic wastes. In*: New Zeland Journal of Science*. 1979. no.22, p.11 -20.

13. DANDIKAS, V., HEUWINKEL, H., LICHTI, F., DREWES, J. E., KOCH, K. Correlation between biogaz yield and chemical composition of grassland plant species. In: *Energy Fuels*. 2015, no. 29(11), p. 7221–7229.
14. МЕДВЕДЕВ, П. Ф., СМЕТАННИКОВА, А. И. *Кормовые растения европейской части СССР*: Справочник. Л. : Колос, 1981, 336 с.
15. ВОЛЧЕНКОВА, И.И. *Продуктивность овсяницы тростниковой при комбинированном использовании на корм и семена* // Автореф. дисс. кандидата с.-х. наук. М.: 1994. - 18 с.
16. FLORES, R., COBLENTZ, W.K., OGDEN, R.K., COFFEY, K.P., LOOPER, M.L., WEST, C.P., ROSENKRANS, C.F. Jr. Effects of fescue type and sampling date on the ruminal disappearance kinetics of autumn-stockpiled tall fescue. In: *Journal of Dairy Science*, 2007, no.90(6), p. 2883-2896
17. HAYES, R.C., DEAR, B.S., LI, G.D., VIRGONA, J.M., CONYERS, M.K., HACKNEY, B.F., TIDD, J. Perennial pastures for recharge control in temperate drought-prone environments. Part 1 Productivity, persistence and herbage quality of key species. In: *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 2010, no.53(4), p.283-302.
18. TELEUŢĂ, A., ŢÎŢEI, V. Particularităţile biologice şi compoziţia chimică a unor plante furajere în condiţii de sol erodat. In: *Lucrări ştiinţifice. Agronomie şi ecologie*, Chişinău 2013. vol. 39, p.300-303. ISBN 978-9975-64-250-7 În: https://ibn.idsi.md/en/vizualizare_articol/78313
19. MCENIRY, J.., O'KIELY, P. Methane production by anaerobic digestion of tall fescue samples pre- and postensiling, prepared by thermal or freeze drying. In: *Agricultural Engineering International: CIGR Journa*l, 2014, no. 16(1), p. 133-142.
20. TEMEL, S., KESKIN, B., ŞIMŞEK, U., YILMAZ, I. Performance of some forage grass species in halomorphic soil. In: *Turkish Journal of Field Crops*, 3015, no. 20(2), p. 131-14120. 10.17557/tjfc.82860.
21. SCHENEITER, J. O., CAMARASA, J., CARRETE, J. R., AMENDOLA, C. Is the nutritive value of tall fescue (*Festuca arundinacea* Schreb.) related to the accumulated forage mass? In: *Grass and Forage Science*, 2016, no. 71(1), p. 102-111.
22. КШНИКАТКИНА, А.Н., ТИМОШКИН, О.А., РЕВНИВЦЕВ, П.В. Приемы повышения продуктивности овсяницы тростниковой. In: *Нива Поволжья*, 2018., no. 3 (48), p. 38 - 44.
23. ДРОНОВА, Т.Н., БУРЦЕВА, Н.И., КУЛИК, Д.К., ЗЕМЦОВА, И.П Основные приемы формирования высокопродуктивных травостоев овсяницы тростниковой при орошении в Нижнем поволжье In: *Известия Нижневолжского Агроуниверситетского Комплекса*, 2018, no.4(52), p. 84-89

24. ȚÎȚEI, V., BLAJ, V.A., MARUȘCA, T. The productivity and the quality of green mass and hay from romanian cultivars of *Festuca arundinacea*, grown in the Republic of Moldova. In: *Journal of Plant Development*, 2019, no. 26, p. 189-196. În:https://doi.org/10.33628/jpd.2019.26.1.189
25. AMALEVICIUTE-VOLUNGE, K., SLEPETIENE, A., BUTKUTE, B. Methane yield of perennial grasses as affected by the chemical composition of their biomass. In: *Zemdirbyste-Agriculture*, 2020, no.107 (3), p. 243–248. DOI 10.13080/z-a.2020.107.031
26. COBLENTZ, W.K., AKINS, M.S., CAVADINI, J.S. Fermentation characteristics and nutritive value of baled grass silages made from meadow fescue, tall fescue, or an orchardgrass cultivar exhibiting a unique nonflowering growth response. In: *Journal of Dairy Science*, 2020, no.103(4), p.3219-3233.
27. DONG, Z., WANG, S., ZHAO, J., LI, J., LIU, Q., BAO, Y., SHAO, T. Evaluating fermentation quality, in vitro digestibility and aerobic stability of a total mixed ration ensiled with different additives on Tibet plateau. In: *Animal Bioscience*, 2021, no. 34(2), p. 223-232.
28. GONZÁLEZ-LEMUS, U., MEDINA-PÉREZ, G., ESPINO-GARCÍA, J.J., FERNÁNDEZ-LUQUEÑO, F., CAMPOS-MONTIEL, R., ALMARAZ-BUENDÍA, I., REYES-MUNGUÍA, A., URRUTIA-HERNÁNDEZ, T. Nutritional parameters, biomass production, and antioxidant activity of *Festuca arundinacea Schreb***.** conditioned with selenium nanoparticles. In: *Plants,* 2022, no. 11**,** 2326. https://doi.org/10.3390/ (Accesat la 15.05.2024)
29. ȚÎȚEI, V., COȘMAN, S., COȘMAN, V., OLAR, M. The quality of fodder from some romanian cultivars of *Festuca arundinacea*, in the Republic of Moldova. In: *Romanian Journal of Grassland and Forage Crops*, 2022, no.25, p.47-57. ISSN 2068-3065.
30. NEKROSIUS, A., NAVICKAS, K., VENSLAUSKAS, K., KADŽIULIENĖ, Ž., TILVIKIENE, V. Assessment of energy biomass potential and greenhouse gas emissions from biogaz production from perennial grasses. In: *Zemdirbyste-Agriculture*, 2014, no. 101, p. 271-278. 10.13080/z-a.2014.101.035.
31. ZHANG, Y., KUSCH-BRANDT, S., SALTER, A.M., HEAVEN, S. Estimating the methane potential of energy crops: an overview on types of data sources and their limitations. In: *Processes* 2021, 9, 1565. https:// doi.org/10.3390/ pr9091565 (Accesat la 15.05.2024)
32. ULUKARDESLER, A.H. Anaerobic co-digestion of grass and cow manure: kinetic and GHG calculations. In: *Scientific Reports*, 2023, no. 13, 6320 https:// doi.org/10.1038/s41598-023-33169-0 (Accesat la 15.05.2024)

NOTĂ. Suport în realizarea cercetărilor subprogram 01.01.02 *„ Identificarea formelor valoroase de resurse vegetale cu utilitate multiplă pentru utilizare în economia circulară”*

INDICII DE CALITATE A MASEI PROASPETE RECOLTATE DE SPARCETĂ DE NISIP *ONOBRYCHIS ARENARIA* ȘI TRIFOI ROZ *TRIFOLIUM HIBRIDUM*

QUALITY INDICES OF FRESH HARVESTED MASS *ONOBRYCHIS ARENARIA* SAND SPARCET AND PINK CLOVERS *TRIFOLIUM HYBRIDUM*

CZU: 633.361:633.32:620.952 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.22**

Victor ȚÎȚEI,
ORCID: 0000-0002-1961-1536
e-mail: vic.titei@gmail.com
Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”
a Universității de Stat din Moldova
Alexei ABABII,
ORCID: 0009-0002-2250-1060
e-mail: ababiialexei@gmail.com
Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”
a Universității de Stat din Moldova
Marcela DRAGOȘ,
ORCID: 0009-0005-5528-9272
e-mail: marcela.dragos@pajisti-grassland.ro
Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Pajiști, Brașov, România
Mihai GADIBADI,
ORCID: 0000-0002-7038-5669
e-mail: mm.gadibadi@gmail.com
Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”
a Universității de Stat din Moldova
Veaceaslav DOROFTEI,
ORCID: 0009-0008-2117-9018
e-mail: biocom04@gmail.com
Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”
a Universității de Stat din Moldova
Andreea ANDREOIU,
ORCID: 0009-0001-3709-275X
e-mail: andreea.andreoiu@pajisti-grassland.ro
Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Pajiști, Brașov, România
Paul ZEVEDEI,
ORCID: 0009-0004-3465-7120
e-mail: paul.zevedei@pajisti-grassland.ro
Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Pajiști, Brașov, România

Teodor MARUȘCA,
ORCID: 0000-0001-7452-3814
e-mail: maruscat@yahoo.com
Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Pajiști, Brașov, România

Summary. *We studied the quality indices of the harvested green mass from local ecotype of species Onobrychis arenaria and Trifolium hibridum grow in the experimental plot of the National Botanical Garden (Institute) „Alexandru Ciubotaru” MSU, Chisinau, R. Moldova. It has been determined that the dry matter of harvested plant from studied species were was characterized by 16.54-16.96% crude protein, 3.17-3.18% crude fats, 22.44-28.72% crude cellulose, 43.74-49.29% nitrogen free extract, 5.54-7.37% sugars, 1.53-1.59 starch, 7.41-8.56 % ash, 0.73-1.14% calcium, 0.25-0.26% phosphorus and energy nutritive value - 8.96-9.96 MJ/kg metabolizable energy and 5.04-5.76 MJ/kg net energy for lactation, this fact indicates a optimal quality of forage for ruminants.*

Keywords: *biochemical composition, green mass, local ecotype, nutritive value, Onobrychis arenaria, Trifolium hibridum*

INTRODUCERE

Familia *Fabaceae* Lindley (sin. *Leguminosae* Juss., *Papilionaceae* Giseke) cuprinde plante erbacee sau lemnoase, anuale, bienale sau perene, subarbuşti, arbuşti sau arbori. Plantele din această familie se evidențiază prin asimilarea si depozitarea azotului în procesul de simbioză cu diferite specii de bacterii, fapt ce contribuie la reducerea utilizării îngrășămintelor chimice cu azot și diminuării emisiilor de gaze cu efect de seră; stopării proceselor de erodare a solului și îmbunătățirii structurii lui. Unele din aceste plante joacă un rol important în asigurarea de alimente și furaje cu conținut ridicat de proteine și aminoacizi esențiali, precum și materie primă pentru diferite industrii. În Flora Basarabiei familia *Fabaceae* cuprinde 146 specii din 35 de genuri, inclusiv genul *Trifolium* L. este reprezentat prin 20 specii și genul *Onobrychis* Mill. este reprezentat prin 3 specii [1].

Trifoiul roz sau trifoiul hibrid *Trifolium hibridum* L. este o planta perenă înaltă de 50-80 cm, cu tulpină verde sau roşiatică, erectă sau ascendentă, ramificată, flexuoasă, neradicantă la noduri, glabră sau în partea de sus păroasă. Stipele sunt coriacee, concrescute cu peţiolul, ovate până la ovat-lanceolate, la vârf subulate. Frunze sunt glabre sau glabrescente, cele bazale lung-peţiolate, cele tulpinile mai scurte. Foliole foarte scurt-peţiolate, obovate, obcordate sau, mai rar rombice, glabre sau abaxial pe nervurile principale păroase, de 1-3 cm lungime şi 1-2 cm lăţime; vârful foliolelor rotund, retezat sau cu emarginaţie. Pedunculii ating 4-7 cm lungime, mai lungi decât frunza bracteantă. Capitule dispuse pe ramificaţiile tulpinii, globuloase, de 1,5-2,5 cm în diametru, compuse din 20-30 flori. Pedicele subţiri, păroase, cele ale frunzelor superioare de 4-5 cm lungime (mai lungi decât bracteolele), după înflorire curbate în jos. Flori sunt de 5-10 mm lungime. Tubul caliciului atinge 1,0-1,5 mm lungime cu 5 nervuri evidente şi cu 5 neevidente; dinţii inegali, îngust-lanceolaţi sau subulaţi, separaţi prin sinusuri largi, de

2-3 mm lungime. Corolă albă, alb-roză, roză până la roşiatică, după înflorire devine brună. Păstaie este eliptică, glabră, cu 3-5 seminţe galbene-verzui. Masa a 1000 seminţe este de 0.63-0.79 g. Rădăcina principală este pivotantă cu ramificaţii numeroase, formează simbioză cu *Rhizobium leguminosarum* cv. *trifolii* [1].

Sparceta de nisip sau sparceta arenicolă *Onobrychis arenaria* (Kit.) DC cunoscută în literatura de specialitate și ca *Onobrychis tanaitica* Spreng., *Onobrychis sibirica* (Besser) P.W.Ball, este o plantă perenă, cu tulpini erecte, albicioase, cu 7–8 internoduri, cu pubescenţă slabă sau glabre, înalte de 40–90 cm și diametrul la bază de 3–5 mm. Frunzele sunt pinate cu 6–15 perechi de foliole eliptice sau liniar-lanceolate, de 10–30 mm lungime, 2–5 mm lăţime, culoarea verde intens sau verde-cenușiu. Stipele sunt libere, brune, cu marginile ciliate. Florile sunt dispuse în racem spiciform sau fusiform de 5–9 см, puţin strâns la vârf, bracteea de 2.5–3.2 mm, peducelul păros de 2 mm, caliciul de 4.3–5.1 mm, corola roz aprinsă sau roz roșiatică de 8–10 mm, stindar egal, uneori mai scurt decât carena, în aripile ating 1.9–2.6 mm. Înflorește în mai-iunie, polenizarea alogamă, fructifică în iulie, potenţial melifer de 90–140 kg/ha miere. Fructul – păstaie mai lungă decât caliciul, rareori egală cu el, semicirculară, cu o nervaţie bine pronunţată sub formă de plasă de-a lungul discului și lungul createi, cu dinţi scurţi, de culoare maro sau verde-cenușiu, monospermă, indehiscentă. Masa a 1000 fructe este de 15– 20 g. Seminţele sunt reniforme, de culoare brun-verzui sau galben-cenușiu, ușor strălucitoare. Masa a 1000 seminţe este de 9–11 g. Rădăcina este pivotantă cu pătrundere adâncă în sol de până la 10 m, dezvoltă și rizomi oblici sau verticali, rădăcinile adventive se formează mai intens în sol la adâncimea de 50–100 cm. Rădăcinile au un număr mare de nodozităţi cu *Rhizobium simplex*, foarte rezistentă la temperaturi mari şi la secetă prelungită, capacitatea de fixare a azotului atmosferic 200–300 kg/ha anual. Secreţiile radiculare au o puternică capacitate de dizolvare a carbonaţilor și fosfaţilor. Având sistemul radicular bine dezvoltat și mai profund, sparceta de nisip este mai puţin pretenţioasă faţă de apă decât sparceta comună și lucerna, manifestă o toleranţă mai înaltă la secetă şi săruri, poate valorifica în mod special terenurile nisipoase, calcăroase, erodate, supuse eroziunii unde alte specii de leguminoase se dezvoltă mai dificil [2].

Speciile de legumenoase *Trifolium hibridum* și *Onobrychis arenaria* sunt cercetate și implementate în cultură pentru obținerea diferitor tipuri de furaje în mai multe regiuni ale Terrei [3-14].

Scopul cercetării a constat în evaluarea indiciilor de calitate a masei proaspete recoltate de trifoi roz *Trifolium hibridum* și sparcetă de nisip *Onobrychis arenaria* ca furaj pentru animale de fermă.

MATERIALE ȘI METODE

Ca obiect de studiu a servit plantele ecotipul local de sparcetă de nisip *Onobrychis arenaria* și a ecotipul local de trifoi roz *Trifolium hibridum* cultivat în cultură pură pe terenul experimental al Grădinii Botanice Naționale, Chișinău latitudine 46°58′25.7″ și longitudine N28°52′57.8″E, lucerna albastră *Medicago sativa* a servit ca martor. Mos-

trele de plante pentru investigații au fost prelevate la prima coasă în anul 2 de vegetație la demararea înfloririi. Mostrele de masa proaspătă-plante întregi au fost mărunțite la tocatorul staționat pentru furaje, supuse deshidratării în etuvă cu ventilaţie forţată la temperatura de 60°C. La finele fixării materialul biologic a fost măcinat fin la moara de laborator. Analizele de laborator efectuate au inclus determinarea următorilor indici: conținutul de substanță uscată, proteina brută, grăsimea brută, celuloza brută, cenușa brută, amidon, zaharul, substanțe extractive neazotate, calciu, fosfor, carotenă. A fost evaluată asigurarea cu energie brută, metabolizantă și netă lactație a furajului, conform procedeelor acreditate.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Am putea menționa că la momentul recoltării, demararea înfloririi, plantele de sparcetă de nisip *Onobrychis arenaria* atingea înălțimea de 95-100cm, plantele de trifoi roz *Trifolium hibridum* de 62-65 cm și lucerna albastră *Medicago sativa* de 82-93 cm. Conținutul de substanțe uscate în masa proaspătă recoltată constituie 166.1 g/kg la sparcetă de nisip, 179.3 g/kg la trifoi roz și 241.9 g/kg la lucerna. Rezultatele privitor la compoziția biochimică a substanțelor uscate și valoarea nutritivă a furajului din speciile investigate sunt prezentate în Tabelul 1. Am putea menționa că conținutul de proteină brută în substanța uscată este optimală și nu diferă esențial între speciile investigate. S-a stabilit că plantele de *Onobrychis arenaria* și *Trifolium hibridum* se evidențiază printr-un conținut ridicat de grăsimi brute, zahăr, fosfor și redus de cenușă, amidon, calciu în substanța uscată comparativ cu plantele de *Medicago sativa.* Furajul de *Trifolium hibridum* are un conținut mai diminuat de celuloză brută și mai înalt de substanțe extractive neazotate față de furajul de *Onobrychis arenaria* și *Medicago sativa.* Asigurarea cu carotenă a furajului din speciile investigate diferă esențial, o concentrație foarte diminuată se atestă în furajul de *Trifolium hibridum,* pe când în furajul de *Onobrychis arenaria* are valori similare furajul de *Medicago sativa.* Încărcătura cu energie metabolizantă fiind de 8.93-9.96 MJ/kg și cu energie netă lactaţie de 5.04-5.76 MJ/kg. Furajul de *Trifolium hibridum* se evidențiază printr-o digestibilitate mai ridicată, fapt ce s-a răsfrânt pozitiv la asigurarea cu energie metabolizantă și energie netă lactație.

În literatura de specialitate sunt prezentate diferite rezultate privitor la conținutul de nutrienți în masa proaspătă de trifoi roz și de sparcetă de nisip. Грязева [3] a stabilit că masa proaspătă de sparceta de nisip are un conținut 238.4-244.6 g/kg substanță uscată cu o concentrație de 18.57-19.31% proteină brută, 2.29-2.36% grăsimi, 29.18-29.41 % celuloză brută, 41.93-44.02% substanțe extractive neazotate, 5.95-6.90% cenușă, iar cea de lucernă 248.9-269.6 g/kg substanță uscată cu 18.62-20.66% proteină brută, 2.49-2.52% grăsimi, 31.18-32.60% celuloză brută, 37.20-39.17% substanțe extractive neazotate, 7.02-9.09% cenușă. Conform lui Панков [4], sparceta de nisip recoltată în perioada de înflorire are o concentrație de 18.4% proteină, 3.1% grăsimi, 27.8 % celuloză, 41.9% substanțe extractive neazotate, 8.8% cenușă, 11.7 g/kg calciu și 1.7 g/kg fosfor. Ates [5] a stabilit că substanță uscată din plantele de trifoi roz au un conținut de 18.97% proteină

brută, 23.83-24.67 % celuloză brută, 1.92-2.13% calciu și 0.38-0.39 % fosfor. Lang& Vejražka [8] raportează că soiul ,,Pooderský" de *Trifolium hybridum* are o productivitate de 9.19 t/ha substanță uscată cu un conținut de 218 g/kg proteină brută, 199.5 g/kg celuloză brută și 6.65 g/kg energie netă lactație. Телеуцэ & Цыцей [9] menționează că substanțele uscate din furajul natural de sparceta de nisip conțin 16.6% proteină brută, 1.0% grăsimi, 32.4% celuloză brută, 34.6% substanțe extractive neazotat, 5.2% cenușă, 9.6g/kg calciu, 1.5g/kg fosfor și 8.5MJ/kg energie metabolizabilă. Petrović [10] a stabilit că ecotipurile investigate de *Trifolium hibridum* au o concentrație în substanță uscată de 18.64 -20.47% proteină brută, 17.78-25.24% celuloză brută și 1.91 - 2.51% grăsimi. Волошин [11] raportează că furajul din soiurile investigate de sparceta de nisip din prima coasă conține 14.51-17.70% proteină brută, 2.47-2.72% grăsimi, 27.13-28.82% celuloză brută, 6.13-6.79% cenușă, 6.09- 6.44% zaharuri, 92.25-137.11 mg/% carotenă, 0.78-0.83 unități nutritive/kg, 9.81-10.12 MJ/kg energie metabolizabilă și 144 g proteină digestibilă la unitatea nutritivă, iar la coasa doua respectiv 15.42-15.92% proteină brută, 2.45-2.60% grăsimi, 21.24-24.38% celuloză brută, 3.00-4.20% cenușă, 5.34-5.61% zaharuri, 142.90-152.43 mg/% carotenă, 0.92-1.01 unități nutritive/kg, 10.61-11.17 MJ/kg energie metabolizabilă. Писковацкая [12] a stabilit că în dependență de perioada recoltării plantelor de *Trifolium hibridum* concentrația de proteină brută în substanța uscată variază de la 223 g/kg la 169 g/kg, iar concentrația de celuloză brută de la 139 g/kg la 275 g/kg. Коберницкая [13] raportează că sparceta de nisip au un conținut de 18.82-20.00% proteină brută, 2.10-2.56% grăsimi, 16.36-21.32% celuloză brută, 6.09- 6.44% zaharuri și 10.17-10.77 MJ/kg energie metabolizabilă.

Tabelul 1. Compoziția biochimică și valoarea nutritive a furajului din speciile investigate

Indicii		*Onobrychis arenaria*	*Trifolium hibridum*	*Medicago sativa*
Substanţa uscată în masa recoltată, g/kg		166,1	179,3	241,9
Proteină brută, %	în substanța absolut uscată	16,96	16,54	16,35
	în masa proaspătă	2,82	2,97	3,95
Proteină digestibilă în masa recoltată, g/kg		21,45	22,54	30,84
Grăsime brută, %	în substanța absolut uscată	3,18	3,17	2,20
	în masa proaspătă	0,53	0,57	0,53
Celuloză brută, %	în substanța absolut uscată	28,72	22,44	27,97
	în masa proaspătă	4,77	4,02	6,76

Cenușă brută, %	în substanța absolut uscată	7,41	8,56	10,10
	în masa proaspătă	1,23	1,54	2,44
Substanțe extractive neazotate, %	în substanța absolut uscată	43,74	49,29	43,38
	în masa proaspătă	7,27	8,84	10,49
Carotenă, mg/kg		45,45	11,72	47,15
Calciu, %	în substanța absolut uscată	0,73	1,14	1,73
Fosfor, %	în substanța absolut uscată	0,25	0,26	0,17
Zahăr, %	în substanța absolut uscată	7,32	5,54	4,80
Amidon, %	în substanța absolut uscată	1,59	1,53	2,32
Energie brută, MJ/kg	în substanța absolut uscată	18,59	18,43	17,99
	în masa proaspătă	2,76	3,30	4,35
Energie metabolizantă, MJ/kg	în substanța absolut uscată	8,96	9,96	8,93
	în masa proaspătă	1,49	1,79	2,16
Energie netă lactație, MJ/kg	în substanța absolut uscată	5,04	5,76	5,08

Belashova [14] menționează că trifoiul roz *Trifolium hibridum* are o concentrație în substața uscată de 216.4 g/kg proteină brută și 6.99 g/kg fosfor. Матолинец& Волошин [15] menționează că furajul proaspăt de *Onobrychis arenaria* în dependență de perioada recoltării conține 239.6g/kg substanță uscată, iar componența chimică a acestora fiind 15.42-17.70 % proteină, 2.46-2.47 % grăsimi, 21.82-28.8229.3 % celuloză, 6.31-6.34 % zăharuri, 3.46-6.36% cenușă, 0.78-1.04 unități nutritive/kg, 9.81-11.07 MJ/kg energie metabolizabilă. Демидась [16] raportează că plantele de *Onobrychis arenaria* nefertilizate au în substața uscată o concentrație 20.5% protein brută, 4.16% grăsimi, 21.7% celuloză brută, 8.05% cenușă, 13.2g/kg calciu și 6.2g/kg fosfor; iar plantele fertilizate respectiv 20.6% protein brută, 4.10-4.22% grăsimi, 21.5-21.9% celuloză brută, 8.12-8.15% cenușă, 13.3g/kg calciu și 6.4-6.5g/kg fosfor. Матолинец [17] menționează că furajul din soirile cercetate de *Onobrychis arenaria* recoltat în anul doi de vegetație are o concentrație în substanță uscată de 12.32-17.26 % proteină brută, 1.60-2.88% grăsimi, 21.51-27.40% celuloză brută, 5.28-10.13% zăharuri, 5.80-7.28% cenușă și o valoare de 10.07-11.13MJ/kg energie metabolizantă și 0.82-1.00 unități nutritive/kg substanță uscată.

CONCLUZII

Ecotipurile locale investigate de trifoi roz *Trifolium hibridum* și sparcetă de nisip Onobrychis arenaria prezintă interes ca material inițial în ameliorare de noi soiuri pentru diversificarea asortimentului de culturi agricole cu potențial furajer.

REFERINȚE

1. IZVERSCAIA, T. 2020. Familia *Fabaceae*. In: *Flora Basarabiei*. Chişinău: Universul, 2020, Vol. 3, p. 388-592. ISBN 978-9975-47-057-5
2. REVENCO, E., ŢÎŢEI, V. Sparceta de nisip, *Onobrychis arenaria* (Kit.) DC. In: *Înierbarea terenurilor agricole ca metodă de conservare a apei și protejare a solului: Ghid practic pentru producătorii agricoli.* Chişinău: S. n., 2021, p.40-41. ISBN 978-9975-87-760-2
3. ГРЯЗЕВА, Т.В. *Селекция люцерны и эспарцета в условиях Ростовской области* / Дис. ... канд. с.-х. наук. Зерноград, 2005, 203 с.
4. ПАНКОВ, Д.М., 2009. Возделывание эспарцета песчаного (*Onobryhis arenaria* (D.C.) на корм в лесостепи Алтайского края. In: *Вестник Алтайского Государственного Аграрного Университета*, 2009, nr.9 (59), p. 9-12. ISSN 1996-4277
5. ATES, E. Some chemical and morphological properties of five clover species (*Trifolium* sp.) at different aspect of pasture in Belovets village (Razgrad) Bulgaria. In: *International Journal of Plant Production*, 2011, no. 5(3), p. 255-262. ISSN 1735-6814
6. ДЗЮБЕНКО, Н.И., АБДУШАЕВА Я.М. Адаптация американских экотипов *Onobrychis arenaria* (Kit.) Ser. в условиях Новгородской области. In: *Сельскохозяйственная Биология*, 2012, nr. 4, p. 106-112. doi: 10.15389/agrobiology.2012.4.106rus
7. ГОЛОБОРОДЬКО, С.П., ГАЛЬЧЕНКО, Н.Н. Эспарцет песчаный в южной степи Украины. In: *Кормопроизводство*, 2012, nr.10, p. 32–33. ISSN 1562-0417.
8. LANG, J., VEJRAŽKA, K. Yields and quality of forage legumes under imbalanced year precipitation conditions on south Moravia. In: *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 2012, no. 6, p. 217–224. ISSN 1211-8516
9. ТЕЛЕУЦЭ, А.; ЦЫЦЕЙ, В. Нетрадиционные растения семейство бобовых - кормовые достойнство и продуктивность в условиях Республики Молдова. In: *Таврійський Науковий Вісник*, 2012, nr. 80 (2) , p.338-342. ISSN 2226-0099
10. PETROVIĆ, M., LUGIĆ, Z., DAJIĆ-STEVANOVIĆ, Z., ANĐELKOVIĆ, B., MARKOVIĆ, J., ZORNIĆ, V. Variability of alsike clover (*Trifolium hybridum* L.) natural populations from Serbia. In: *Quantitative Traits Breeding for*

Multifunctional Grasslands and Turf. Springer, Dordrecht., 2014, p. 61-66. În: https://doi.org/10.1007/978-94-017-9044-4_7

11. ВОЛОШИН, В.А. Предварительные итоги изучения эспарцета песчаного в Пермском крае. In: *Сибирский Вестник Сельскохозяйственной Науки*, 2015, nr.1, p.49-55. ISSN 0370-8799
12. ПИСКОВАЦКАЯ Р.Г., МАКАЕВА А.М., РЕКАШУС Э.С. Тетраплоидный селекционный материал в создании нового сорта клевера гибридного. In: *Адаптивное Кормопроизводство,* 2020, nr. 4 , p.21-29. DOI: 10.33814/AFP-2222-5366-2020-4-21-29 ISSN 2222-5366
13. КОБЕРНИЦКАЯ, Т., ПАРСАЕВ, Е., ФИЛИППОВА, Н. (2023). Оценка продуктивности сортообразцов эспарцета песчаного при возделывании в условиях Акмолинской области. In: *Izdenister Natigeler*, 2023, nr. (4 (100), p. 150–159. În:https://doi.org/10.37884/4-2023/17. ISSN 2304-3334
14. BELASHOVA O.V., KOZLOVA O.V., VELICHKOVICH N.S., FOKINA A.D., YUSTRATOV V.P., PETROV A.N. A phytochemical study of the clover growing in Kuzbass. *Foods and Raw Materials*. 2024, nr.12(1):194–206. În: https://doi.org/10.21603/2308-4057-2024-1-599 ISSN (ISSN-L) 2308-4057.
15. МАТОЛИНЕЦ, Н.Н., ВОЛОШИН В. А. Целесообразность интродукции эспарцета песчаного (*Onobrýchis arenária*) – новой многолетней бобовой культуры. *Аграрный вестник Урала,* 2016, nr.07 (149), p. 28-33. ISSN 1997 - 4868
16. ДЕМИДАСЬ, Г. И., ЛИХОШЕРСТ, Э.С., БУРКО, Л.М. Вміст органічних і мінеральних речовин у кормі різних видів еспарцету залежно від удобрення [Content of organic and mineral substances in feed from different types of sainfoin depending on fertilizing]. In: *Вісник Уманського Національного Університету Садівництва*, 2019, nr.1: 54-58. ISSN 2310-046X
17. МАТОЛИНЕЦ, Н.Н. *Приемы возделывания эспарцета песчаного на кормовые цели в среднем предуралье /* Дис. ... канд. с.-х. наук Пермь, 2020. În:http://ssaa.ru/science/dissovet3/2020/Matolinez_NN/disser.pdf

NOTĂ. Suport în realizarea cercetărilor subprogram 01.01.02 *„ Identificarea formelor valoroase de resurse vegetale cu utilitate multiplă pentru utilizare în economia circulară”*

APLICAREA BACTERIILOR ENTOMOPATOGENE *BACILLUS THURINGIENSIS*, VAR.THURINGIENSIS ȘI FP-09 CONTRA *LEPTINOTARSA DECEMLINEATA* LA CULTURA CARTOFULUI

APPLICATION OF THE ENTOMOPATHOGENIC *BACTERIA BACILLUS THURINGIENSIS*, VAR. THURINGIENSIS AND FP-09 AGAINST LEPTINOTARSA DECEMLINEATA IN POTATO CROPS

CZU: 632.937:635.21 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.23**

Pantelimon ZAVTONI,
ORCID: 0000-0003-1841-0086
e-mail: pantelimon.zavtoni@sti.md
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova
Leonid VOLOȘCIUC,
ORCID: 0000-0001-6621-9919
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova
Aurelia STINGACI,
ORCID: 0000-0002-7475-4310
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *Data were obtained on the application of the entomopathogenic bacterium Bacillus thuringiensis in synergy with FP-09 for the control of Colorado potato beetle on the potato variety Marabel.*

The action of entomopathogenic bacteria in combination with FP-09 was determined in the control of Colorado potato beetle larvae stages I and III of the second generation Colorado potato beetle (Leptinotarsa decemlineata) under field conditions on potato crop of the variety «Marabel», where the average biological efficacy of Bacillus thuringiensis 108+ FP-09 was 75.9%.

The first and third instar larvae control action was determined with FP-09, where the biological efficacy in controlling larvae of Leptinotarsa decemlineata was on average 37.8%.

Keywords*:Entomopathogenic bacteria; Bacillus thuringiensis sp. thuringiensis; insecticid.*

INTRODUCERE

Agricultura ecologică se bazează exclusiv pe folosirea materialelor organice sau biologice degradabile, care asigură echilibrul ecologic al sistemului agricol. Agricultura ecologică reduce la maxim folosirea de produse chimice poluante, nu foloseşte plantele

modificate genetic şi astfel se asigură menţinerea unei biodiversităţi cu productivitate biologică ridicată.

Combaterea biologică se poate realiza prin folosirea diferitor specii de microorganisme entomopatogene cum ar fi bacteriile –*Bacillus thuringiensis* şi altele în combaterea dăunătorilor la diferite culturi agricole. În prezent se cunosc peste 90 specii de bacterii entomopatogene. Unele pot fi crescute şi înmulțite în condiții artificiale, din care se obțin produse bacteriene, care se aplică în combaterea unor specii de dăunători ai plantelor cultivate. Folosirea microorganismelor în combaterea biologică a dăunătorilor prezintă un interes deosebit şi probabil, într-un viitor apropiat, va fi cel mai practic mijloc de combatere în ansamblul măsurilor de tratare. Combaterea microbiologică a dăunătorilor se desfăşoară pe două căi: prin acţiunea agenţilor biologici şi prin utilizarea biopreparatelor pe bază de bacterii. Biopreparatele pot fi folosite singure sau în amestec cu doze scăzute de insecticide şi alte produse de tipul hormonilor sau a substanţelor sterilizante.

Cunoaşterea profundă a particularităţilor biologice ale dăunătorilor şi a relaţiilor lor cu organismele utile. Organismele dăunătoare posedă anumite particularităţi biologice care se manifestă printr-o adaptivitate sporită la diferite fenomene negative, inclusiv la pesticide, care deşi sunt comune tuturor organismelor, totuşi le asigură un grad ridicat de plasticitate ecologică. Doar cunoscând aceste particularităţi şi luând în consideraţie condiţiile concrete ale mediului, devine posibil controlul densităţii populaţiilor de insecte, agenţi patogeni şi buruieni [2, p.71].

Pentru producerea preparatelor biologice, patogene pentru insectele dăunătoare a culturilor agricole se folosesc microorganisme de diferite proveniențe. În asortimentul actual al preparatelor biologice un interes deosebit îl prezintă preparatele produse în baza *Bacillus thuringiensis* (Bt). Spre deosebire de pesticide ele au o acțiune specifică selectivă numai asupra insectelor dăunătoare, și au un spectru larg de acțiune, ce este deosebit de important – nu sunt dăunătoare pentru om, animale, insecte folositoare și mediul înconjurător.

La producerea preparatelor entomopatogene un loc deosebit îi revine calităţii tulpinilor de bacterii, care în condiţiile naturale asigură o reducere eficientă a densităţii populaţiilor de insecte dăunătoare [3, p. 494].

O aplicare largă au insecticidele bacteriene pe baza microorganismelor sporifere *Bacillus thuringiensis*- locuitor natural al biocenozei. Pentru prima dată bacteriile de acest gen au fost izolate din insecte, următoarele cercetări arată răspândirea largă a lor în mediul înconjurător. Unii autori anunță prezența acestor bacterii în sol și frunze (A.W.West și S.F.Petraș, 1985). În lucrările L.I.Burțeva și G.V.Calmâcova se demonstrează prezența bacteriilor în insecte, în așternutul animalelor și pe pășuni [4, p.89].

Experiențele de teren și de laborator pe tuberculi și plante de cartofi au fost efectuate în perioada 2017-2018. Evaluarea de siguranță a nanomaterialelor în laborator a fost efectuată în 5 doze (30 mg, 90 mg, 180 mg, 210 mg și 360 mg) în 3 repetiții. A fost relevat efectul ambiguu al NP-urilor de oxid de siliciu asupra creșterii și dezvoltării plan-

telor. S-a constatat că în a 14-a zi a experimentului după tratamentul tuberculilor, energia de germinare a unei doze (NP) de SiO_2 90 mg a arătat o creștere semnificativă a lungimii germenilor cu 21,4% și a rădăcinilor până la 6,8% în raport cu controlul [5, p.116].

MATERIALE ȘI METODE

Ca obiect de studiu a fost utilizat larvele de *Leptinotarsa decemlineata* de vârsta întâia și a doua la lotul de cartof amplasat pe baza experimentală al IGFPP al USM.

La cercetări s-au aplicat bacteriile entomopatogene de *Bacillus thuringiensis.* Pentru selectarea tulpinelor, cu acţiune antagonistă faţă de fitofagii de origine bacteriană au fost utilizate culturi de *Bacillus thuringiensis* din colecţia naţională de microorganisme nepatogene şi alte culturi izolate din larve colectate din condiţii naturale de Coleoptere. Larvele de Coleoptere infectate cu *Bacillus thuringiensis* a fost colectate din natură şi aduse în laborator și a fost examinate la microscop. Modificările patologice se exprimă la larve de Coleoptere printr-o culoare închisă.

Pentru cultivarea tulpinilor bacteriene au fost utilizate medii nutritive agarizate şi lichide, specifice fiecărei specii. Însămânțările microorganismelor au fost efectuate în conformitate cu metodele aplicate în practica microbiologică.

Pentru izolarea, cultivarea a *Bacillus thuringiensis* sunt utilizate medii de cultură. Mediile pot fi lichide sau solidificate ca agarul. Agarul este un fitocoloid, alcătuit din doua polizaharide: agaroză (cca 70%) şi agaropectinază (în cea mai mare parte galacturonază) obţinute din diferite alge roşii marine(din grupul Rhodophzceae), medii din cartof- glucoză-agar.

Titrul s-a determinat cu ajutorul camerei Goreaev prin calea spălării bacteriilor la 1litru de apă de pe mediul nutritiv ori diluţia mediului lichid până la 1litru.

Titrul s-a calculat după formula

$$T= 25,10^4 \text{ x } A \text{ x } D,$$

A- numărul mediu de bacterii într-un pătrat mare

D- diluţii

T- titrul suspensiei bacteriene la 1 ml

Ţinând cont de faptul că moartea insectelor testate mai poate fi cauzată şi de alţi factori ce nu ţin de potenţialul de infecţie ai bacteriilor, pentru determinarea activităţii biologice a preparatelor se aplică formula Abbot, care ia în considerare şi mortalitatea larvelor în control:

Procentul mortalității larvelor s-a calculat după Abbot:

$$P= \frac{(Mc- Mo)}{100-Mc} \text{ x } 100$$

unde P - activitatea biologică exprimată în procentul de mortalitate a insectelor,

Mo- larve moarte în experiență % ;

Mc- larve moarte în martor %.

Pentru determinarea activităţii biologice a bacteriilor se mai aplică şi timpul letal (TL_{50}), care indică la timpul necesar pentru obţinerea a 50% de mortalitate a larvelor. Acest indice se determină în mod analogic înregestrând rezultatele după diferite intervale de timp.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Testele sau efectuat pe lotul experimental de cartof soiul „„Marabel” pe teritoriul IGFPP al USM .

Schema experienței:

1. Martor; 2. *Bacillus thuringiensis* var. thuringiensis10^8 UFC/ml; 3. *Bacillus thuringiensis* var. thuringiensis10^8 UFC/ml+ FP-09 -50 g; 4. FP- 09 - 50 g; 5. Etalon Coragen 20 SC - 0,06 l/ha. Sunbstanță activă clorantraniliprol 200 g/l

Testele s-au efectuat la larvele de vârsta întâia-a treia a dăunătorului Gândacului din Colorado *Leptinotarsa decemlineata.* Experiența s-a efectuat în 5 variante (Martor, *Bacillus thuringiensis*, FP-09, Et. Coragen cu 3 repetiții, unde s-a tratat larvele cu soluție de cultură. Condițiile climaterice ale anului curent în perioada efectuării experiențelor se caracterizează printr-o varietate destul de variată.

Indicii care caracterizează nivelul temperaturii în luna mai a crescut în comparație cu luna aprilie. În prima și a decadei a doua a lunii temperatura minimală a constituit 8,2 ^{0}C – 12,6^{0}C, cu un nivel al temperaturii maximale de la 19,5^{0}C până la 23,1^{0}C. Temperatura medie lunară a atins nivelul de 14,1^{0}C – 17,6^{0}C. În luna mai cantitatea de precipitații a constituit 21,0 mm, ceea ce constituie un nivel mai redus de cât în luna aprilie.

Astfel, de menționat, că indicii de temperatură s-au menținut pe tot parcursul efectuării experiențelor. Temperatura medie în luna iunie s-a menținut la nivelul de 21,7 ^{0}C ,iar în prima decadă și în decada a trea 22,6 ^{0}C. Nivelul temperaturii maximale a constituit 27,3 ^{0}C. Luna iunie temperature medie în perioada data a variat de la 21,7^{0}C până la 22,6 ^{0}C. Cantitatea de precipitații a costituit 6,7 mm.



Fig. 1. Atacul dăunătorului la lotul experimental de cartof soi „ Marabel”

Tabelul 1. Eficacitatea biologică a suspensiei entomopatogene de *Bacillus thuringiensis* în sinergie cu FP - 09 în combaterea dăunătorului *Leptinotarsa decemlineata*, la cartof, soiul „Marabel" I generație

orcid:	**Varianta**	**Repetiții**	**Norma kg/ha**	**Până la preluc. larve / 10 plante**	**După prelucrare larve/10 plante la zi**				**Eficacitatea biologică, %**
					3	**5**	**7**	**9**	
1	Martor	I		169	171	177	186	195	0
		II		134	140	147	156	162	0
		III		92	96	101	107	111	0
		Media		**131,6**	**135.6**	**141.6**	**149.6**	**156,0**	0
2	*Bacillus thuringiensis* var. thuringiensis	I	10^8 UFC/ml	82	79	49	38	22	73,1
		II		162	154	90	73	48	70,3
		III		192	181	106	86	55	71,3
		Media		**145,3**	**138.0**	**81.6**	**62.3**	**41,6**	**71,5**
3	*Bacillus thuringiensis* var. thuringiensis + FP - 09	I	10^8 UFC/ml + 50g	123	116	67	55	29	76,4
		II		183	173	100	82	42	77,0
		III		112	106	61	50	25	77,6
		Media		**139,3**	**131.6**	**76.0**	**62.3**	**32,0**	**77,0**
4	FP - 09	I	50g.	150	147	127	112	97	35,3
		II		124	121	105	93	86	30,6
		III		169	163	143	126	114	32,5
		Media		**147,6**	**143.6**	**125.0**	**109.3**	**99,0**	**32,8**
5	Et.Coragen 20 SC	I	0,06 l/ha	186	17	13	6	7	96,2
		II		180	15	11	8	8	95,5
		III		119	11	9	7	7	94,1
		Media		**161,6**	**14.3**	**11.0**	**7.0**	**7,3**	**95,2**
	DEM								2,3

Analizând tabelul 1. Eficacitatea biologică a suspensiei entomopatogene de *Bacillus thuringiensis* în sinergie cu FP – 09 în condiții de câmp, putem menționa, că eficaci-

tatea biologică la concentrația 10^8 UFC/ml a fost de 71,5 % iar concentrația 10^8 UFC/ml cu FP - 09 -50g a fost de 32,8 % față de etalonul chimic care a avut o eficacitate de 95,2% .



Fig. 2 (a,b). Infectarea larvelor după prelucrare cu suspensie entomopatogenă de *Bacillus thuringiensis* în sinergie cu FP – 09 la lotul experimental de cartof soi „ Marabel”.

Tabelul 2. Eficacitatea biologică a suspensiei entomopatogene de *Bacillus thuringiensis* în sinergie cu FP - 09 in combaterea dăunătorului *Leptinotarsa decemlineata*, la cartof, soiul „Marabel” II generație

Nr. d/r	**Varianta**	**Repetiții**	**Norma kg/ha**	**Până la preluc. larve / 10 plante**	**După prelucrare larve/10 plante la zi**				**Eficacitatea biologică, %**
					3	**5**	**7**	**9**	
1	Martor	I		41	43	45	48	55	0
		II		32	33	36	39	49	0
		III		34	36	39	41	45	0
		Media		**35,6**	**37.3**	**40.0**	**42.6**	**49,6**	0
2	*Bacillus thuringiensis* var. thuringiensis	I	10^8 UFC/ml	17	15	9	8	5	70,5
		II		21	19	11	9	6	71,4
		III		24	21	13	10	7	70,8
		Media		**20,6**	**18.3**	**11.0**	**9.0**	**6,0**	**70,9**
3	*Bacillus thuringiensis* var. thuringiensis + FP - 09	I	10^8 UFC/ml + 50g	18	16	9	7	4	77,7
		II		19	17	10	8	5	73,6
		III		17	15	9	7	4	76,4

		Media		**18,0**	**16.0**	**9.3**	**7.3**	**4,3**	**75,9**
4	FP - 09	I	50g.	27	24	19	17	16	40,7
		II		26	23	18	18	16	38,4
		III		29	26	21	20	19	34,4
		Media		**27,3**	**24.3**	**19.3**	**18.3**	**17,0**	**37,8**
5	Et.Coragen 20 SC	I	0,06 l/ha	9	2	1	2	1	88,8
		II		12	4	3	2	2	83,3
		III		10	4	2	2	1	90,0
		Media		**10,3**	**3.3**	**2.0**	**2.0**	**1,3**	**87,3**
	DEM								4,3

Analizând tabelul 2. putem menționa, că eficacitatea biologică la concentrația 10^8 UFC/ml a fost de 70,9 % iar concentrația 10^8 UFC/ml cu FP - 09 - a fost de 75,9 % față de etalonul chimic care a constituit o eficacitate de 87.3% .

Suspesia de *Bacillus thuringiensis* var. thuringiensis în sinergie cu FP-09 are un efect intestinal, a cărui impact se manifestă în intestinele larvelor dăunătorului *Leptinotarsa decemlineata* în timpul hrănirii sale active, provocând leziuni interioare și blocarea digestiei cu Fp-09 prin absorbția sucului digestiv, în urma căreia echilibrul osmotic este perturbat și procesele de digestie sunt inhibate. Ca urmare, apare infestarea celulelor și ulterior moartea insectelor.

CONCLUZII

Utilizarea amestecurilor în complex ale bacteriei entomopatogene *B. thuringiensis* în sinergie cu FP-09 pentru combaterea Gândacului din Colorado la cultura de cartof soi ,, Marabel" are un impact pozitiv asupra dăunătorului. Acțiunea bacteriilor entomopatogene în combinație cu FP-09 în combaterea larvelor de vârsta întâia a treia a Gândacului din Colorado (*Leptinotarsa decemlineata*) a doua generație în condiții de câmp la cultura de cartof soi ,,Marabel", unde eficacitatea biologică medie la varianta *Bacillus thuringiensis var. thuringiensis* 10^8 + FP-09 a constituit de la 75,9 % . S-a determinat acțiunea în controlul larvelor de vârsta întâia a treia cu FP-09 unde eficacitate biologică în combaterea larvelor de *Leptinotarsa decemlineata* a constituit în medie de 37,8%. S-a determinat rolul bacteriilor entomopatogene în varianta *Bacillus thuringiensis* var. thuringiensis 10^8 UFC/ml unde eficacitatea biologică a fost de 70,9%, față de etalonul chimic care a avut o eficacitate de 87.3% Pe acest lot experimental a fost determinată acțiunea bacteriilor entomopatogene *Bacillus thuringiensis*, var. thuringiensis și FP-09 și stabilirea fenomenelor sinergice la reglarea densității *Leptinotarsa decemlineata* la cultura cartofului.

REFERINȚE

1. VOLOŞCIUC L. *Biotehnologia producerii şi aplicării preparatelor baculovirale în agricultura ecologică.* Chişinău *,* În: Chişinău: Bons Offices, 2009. 264 p. ISBN 978-9975-9774-5-6.
2. VOLOȘCIUC L. *Protecția integrată a plantelor și calitatea produselor agricole*. In: Akademos, nr. 3. Vol. 34. 2014, p. 71. ISSN 1857-0461
3. GRISHECHKINA S, ERMOLOVA V et. Al. *Polyfunctional properties of the Bacillus thuringiensis var. thuringiensis industrial strain 800/15*. In: *Agricultural Biology*, 2019, Vol. 54, nr. 3, p. 494-504. ISSN 2412-0324 doi: 10.15389/agrobiology.2019.3.494eng
4. КУЗНЕЦОВА Л. *Выделение и биотестирование активных штаммов энтомопатогенных бактерий Bacillus thuringiensis berliner из насекомых природных популяций Крыма*. In: Институт сельского хозяйства Крыма НААН, Гвардейское, Украина. «Биология химия». Том 25 (64). 2012. № 3. с. 89-94. УДК 579.64:632.937.3.
5. АМИНОВА Е, МУШИНСКИЙ А. *Оптимизация применения нанокремния на Solanum Tuberosum L*. In: ФГБНУ, Россия, Журнал Известия, N-5(79). Оренбург.2019 с.116-118.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ФИЗИОЛОГИСЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ И УРОЖАЙНОСТЬ ДЕРЕВЬЕВ ЯБЛОНИ

INFLUENCE OF COMPLEX FERTILIZERS ON PHYSIOLOGICAL STATE AND PRODUCTIVITY OF APPLE TREES

CZU: 631.8:634.11 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.24**

Сава ГРИЦКАН,
ORCID: 0000-0002-8612-2011
e-mail: sava.gritcan@mail.ru
Научно-Практический Институт Садоводства,
Виноградарства и Пищевых Технологий, Республика Молдова
Зинаида ДАДУ,
ORCID: 0000-0003-0898-0210
e-mail: dadu.z@mail.ru
Научно-Практический Институт Садоводства,
Виноградарства и Пищевых Технологий, Республика Молдова
Прасковия КРИВАЯ,
ORCID: 0009-0009-0759-5645
e-mail: pasacriva60@mail.ru
Научно-Практический Институт Садоводства,
Виноградарства и Пищевых Технологий, Республика Молдова
Михаил ЕВТОДИЕВ,
ORCID: 0009-0005-7705-5477
e-mail: mihai.evtodiev@mail.ru
Научно-Практический Институт Садоводства,
Виноградарства и Пищевых Технологий, Республика Молдова

Summary. *It was researched the comparative efficiency of foliar treatment of apple trees with the water-soluble complex fertilizer (Benefit PZ, Nertus Bor, Brexil Zn) as wel as fertilizers containing nitrogen applied by installments on the background of fertilizers with phosphorus and potassium.*

It was established that the physiological state of the apple trees improved, the apple harvest increased and duration of fruits storage enhanced.

Ключевые слова: *комплексные удобрения, некорневое питание, пигменты, яблоня.*

ВВЕДЕНИЕ

Исследована сравнительная эффективность внекорневой обработки деревьев яблони водорастворимыми комплексными удобрениями Benefit PZ который со-

держит N – 72,0 г/л и С органический – 120 г/л, Nertus Bor – содержит В – 150 г/л**,** Brexil Zn –содержит Zn – 60,0 г/л и дробное внесение азотного удобрения на фоне фосфорно-калийных.

Установлено улучшение физиологического состояния деревьев, повышение урожайности и лежкоспособности плодов при хранении.

Применение удобрений имеет большое значение для получения высоких урожаев в интенсивных насаждениях яблони. Однако их эффективность зависит от обеспеченности почв подвижными, доступными для растения формами питательных веществ, применяемой почвенной агротехники и количеством осадков.

Внесение удобрения в почву не всегда позволяет полностью обеспечить растения минеральными элементами, поскольку корневая система из удобрений усваивает 40-60% азота, 20-30% фосфора и 30-50% калия [2].

Высокая эффективность некорневой подкормки яблони доказано многими исследованиями [3]. Известно, что она значительно усиливает физиологическую деятельность листьев, рост побегов повышает урожай плодов и улучшает их качество. В засушливых условиях в период закладки плодовых почек у яблони не всегда достаточно количество осадков и корневое питание минимализируется.

Решать проблему обеспечения растений питательными веществами позволит внекорневое внесение комплексных минеральных удобрений в период вегетации, что и определяет актуальность исследований.

Цель исследования: разработать рекомендации по применению комплексных водорастворимых минеральных удобрений в насаждениях яблони.

Задачи исследований: изучить влияние водорастворимых комплексных минеральных удобрений, применяемыми по фазам развития деревьев яблони на рост, физиологическое состояние деревьев и урожайность плодов яблони в сравнении с почвенным внесением минеральных удобрений.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Опыт проводили в интенсивных насаждениях яблони (сорт Редчиф, схема посадки 4Х1 м,) 2010 года посадки. Почва участка – чернозем обыкновенный тяжелосуглинистый на тяжелом суглинке. Содержание гумуса -2,1%, $К_2О$ -23 мг, $Р_2О_5$ -2,8 мг на 100 г сухой почвы. В течение вегетационного периода апрель – сентябрь 2017 года выпало 357,3 мм осадков, а в 2018 году 353,5 мм.

Система содержания почвы: в приствольных полосах – гербицидный пар, в междурядьях – чередование черного пара с задернением злаковыми травами через одно междурядье с трехкратном подкашиванием травы за сезон. Защита от болезней и вредителей проводилась согласно принятым рекомендациям.

Повторность вариантов трехкратная, в каждой повторности по 10 деревьев, на каждой учетной делянки по четыре дерева.

Опрыскивание растворами Benefit PZ - проводили в период образования плодов двухкратно с интервалом 7 дней по 2,0 л/га. Опрыскивание удобрением **Nertus**

Bor проводили до цветения (розовый бутон) – 2,5 л/га; после цветения – 2,5 л/га; третье опрыскивание проводили через две недели - 2,5 л/га. Удобрением Brexil Zn в дозе по 2,5 л/га опрыскивали после цветения и за два месяца до сбора урожая. Минеральные удобрения суперфосфат и калийную соль вносили осенью в почву на глубину 18-20 см, а аммиачную селитру дробно в три срока по 30 кг д.в. совместно с проведением культивации почвы в междурядьях на глубину 10-12 см.

Комплексные водорастворимые удобрения вносили совместно с инсектицидом ВИ-58 до цветения, после цветения и в период интенсивного роста, используя 300 л раствора на га.

Учеты и наблюдения проводились по общепринятым методикам [3]. В почве определяли содержание легкогидролизуемого азота по методу И.В.Тюрина, подвижного фосфора и обменного калия по Б.П. Мачигину, в листьях – содержание азота, фосфора, калия - методом озоления по К. Кинзбургу и зеленых пигментов (хлорофилл «А», «В» и каротинноиды) по методу Веттшейнду.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате исследований существенной разнице по содержанию NPK в почве не обнаружено.

Листовая диагностика растений проведенная в июле месяце показала, что содержание азота, фосфора и калия в листовых пластинках изменилась в сторону увеличения на всех удобренных вариантах и составила 2,36-2,78% азота, калия 1,56-1,88%, фосфора 0,39-0,41% при необходимым оптимальным уровнем содержания в листьях для яблони 2,2-2,5% азота, 0,3-0,45% фосфора и 1,2-1,8% калия (таб.1). Содержание макроэлементов в листьях накапливались в разных количествах в зависимости от применяемого комплекса удобрений, то есть увеличение находилось в прямой зависимости от вида удобрения и от дозы внесения.

Таблица 1. Влияние удобрений на содержание общего NPK в листьях (% от сухого вещества)

Варианты	N		P_2O_5		K_2O	
	2017	**2018**	**2017**	**2018**	**2017**	**2018**
Контроль без удобрений	2,10	2,19	0,30	0,31	1,38	1,35
Benefit PZ 2,0+2,0 л/га	2,22	2,78	0,38	0,41	1,72	1,87
Nertus Bor 2,5+2,5+2,5 л/га	2,52	2,62	0,31	0,40	1,77	1,72
Brexil Zn 2,5+2,5 л/га	2,16	2,36	0,40	0,41	1,75	1,88
$P_{60}K_{45}$- N_{30}+ N_{30}+ N_{30}	2,39	2,66	0,36	0,39	1,59	1,56
$НСР_{05}$	0,02	0,05	0,01	0,01	0,03	0,05

Анализ содержания хлорофилла «А» и «В» показали, что некорневая обработка комплексными удобрениями способствует существенному росту их суммарного

количества, прежде всего в вариантах где содержится азот - аммиачная селитра и Benefit PZ.

Аналогичная тенденция заметно и по каротиноидам, желтые пигменты менее светозависимы и выполняют вспомогательную функцию при фотосинтезе. Наибольшее их количество в листьях отмечено в вариантах с применением Benefit PZ и внесение удобрения в почву.

Однолетний прирост на вариантах с водорастворимыми удобрениями незначительно отличается от корневого внесения полного минерального удобрения.

Таблица 2. Содержание зеленых пигментов в листьях яблони в среднем за два года

Варианты	**Хлорофилл, мг/г**			**Каротинноиды мг/г**
	A	**B**	**A+B**	
Контроль без удобрений	1,62	0,68	2,30	0,73
Benefit PZ 2,0+2,0 л/га	1,89	0,72	2,61	0,96
Nertus Bor 2,5+2,5+2,5 л/га	1,75	0,79	2,54	0,81
Brexil Zn 2,5+2,5 л/га	1,70	0,85	2,55	0,92
$P_{60}K_{45}$- N_{30}+ N_{30}+ N_{30}	1,67	0,80	2,47	0,75
$НСР_{05}$	0,09	0,05	0,13	0,07

Некорневые подкормки не влияли существенно на количество цветков кроме варианта с применением листового удобрения Benefit PZ, где во втором году исследований было отмечено на 6-7% больше цветков и на 9% больше завязи. Количество завязи увеличилось незначительно (3-4%) на вариантах Nertus Bor и где дробно вносился азот.

Таблица 3. Влияние некорневой подкормки на среднию массу и урожайность яблони

Варианты	**Урожайность, ц/га**			**% к контролю**	**Средняя масса плода, г**			**% к контролю**	**Выход здоровых плодов после хранения, %**
	2017	**2018**	**Среднее**		**2017**	**2018**	**Среднее**		
Контроль без удобрений	192,8	204,9	198,8	100	156	149	152	100	72
Benefit PZ 2,0+2,0 л/га	253,2	261,0	257,1	129	168	173	169	111	90
Nertus Bor 2,5+2,5+2,5 л/га	230,5	255,4	242,9	122	170	172	171	113	88

Brexil Zn 2,5+2,5 л/га	223,4	252,6	238,0	119	166	172	169	111	82
$P_{60}K_{45}$- N_{30}+ N_{30}+ N_{30}	231,3	247,6	239,5	120	175	169	172	113	86
$НСР_{05}$	0,06	0,05	-	-	0,04	0,06	-	-	-

За два года исследований установлено что, двухкратные подкормки Benefit PZ и внесение в почву полного комплекса минеральных удобрений P- 60, K-45, N-90 дробно в три срока позволили существенное увеличение урожайности соответственно на 29 и 20% по сравнению с контролем без удобрений. Средняя масса плода увеличилась в пределах 11-13% на всех удобренных вариантах.

В 2018 году изучали лежкоспособность плодов в зависимости от некорневого внесения водорастворимых удобрений. Установлено, что выход товарной продукции после хранения в варианте внекорневого внесения удобрения Benefit PZ два раза за вегетацию составило 90%, а на остальных вариантах 82-88%.

ВЫВОДЫ

1. Внесение удобрений повлияло положительно на уровень NPK в листьях, обеспечен лучший питательный режим деревьев яблони на всех удобренных вариантах.
2. Повысилось содержание пигментов (хлорофиллов и каротиноидов) в листьях яблони.
3. Некорневые подкормки повысили количество завязи на вариантах с Benefit PZ и при дробным внесении азота на фоне фосфорно-калийных удобрений на 3-4%.
4. Существенное увеличение урожайности на 29% отмечено при двухкратном внесении Benefit PZ и на 20% при дробном внесении азотного удобрения.
5. Выход товарной продукции после хранения отмечали в варианте внекорневого внесения удобрения [Benefit PZ.

ЛИТЕРАТУРА

1. БАБУК, В. Основные показатели минерального питания растений и принцип разработки системы применения удобрений при интенсивной культуре яблони Актуальные вопросы интенсивных технологий в плодоводстве: сб. научных работ/ Кишиневский СХИ: под ред. В.И.Бабука, - Кишинев, 1990. – с. 4-11.
2. ДЕРЖАВИН, Л. Химизация и экология/ Л.М.Державин// Химизация сельского хозяйства – 1991. - № 7. – с. 3-7

3. ДОСПЕХОВ, Б.А. Методика полевого опыта/ Б.А.Доспехов. – М.: Колос, 1990. –351 с.
4. ТРУНОВ, Б.А. Минеральное питание и удобрение яблони/ Б.А.Трунов, - Мичуринск – наукоград Российской Федерации, 2010- 398 с.
5. GRIGHELI Gh., DADU C., LUNGU V., GALBURĂ O., Îngrăşămintele organice şi rolul lor în restabilirea fertilităţii solului Chişinău 2012, 90 p., ISBN978-9975-56-045-0.
6. СЕМЕНЮК Г.М. Диагностика минерального питания плодовых культур, Кишинев, «Штиинца», 1983, 322 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ВНУТРИПОПУЛЯЦИОННОЙ ГЕНОТИПИЧЕСКОЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ У ТОМАТА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДЛЯ ОПЫЛЕНИЯ ТЕРМООБРАБОТАННОЙ ПЫЛЬЦЫ

FORMATION OF INTRAPOPULATION GENOTYPIC VARIABILITY IN TOMATOES WHEN USING HEAT-TREATED POLLEN FOR POLLINATION

CZU: 635.64:631.527 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.25**

Миланья МАКОВЕЙ,
ORCID: 0009-0009-5039-6270
e-mail: m_milania@mail.ru
Институт Генетики, Физиологии и Защиты Растений,
Государственный Университет Молдовы

Summary. *The paper presents the results of studying the effect of tomato pollen heat-treated at 45°C for 8 hours on the degree of genotypic variability in heterogeneous F_1, F_2, F_3 populations obtained by direct and reciprocal crosses. Intra- and interpopulation periodic selections on a complex of traits of male gametophyte (viability, pollen heat resistance, pollen tube length and pollen tube length resistance) are used. It has been shown that cyclic three-fold pollination of the best genotypes (P_1 x P_2 - F_1 x A - F_1 x B and F_2 x A - F_2x B) with preheated pollen increases the probability of combination of desirable genes influencing the resistance of genotypes in populations and can be used to improve parental forms, obtain new resistant genotypes, as well as to increase the effect of heterosis in F_1 hybrids to high-temperature stress.*

Keywords**:** *heat-treated pollen, hybrid population, resistance, tomato, variability*.

ВВЕДЕНИЕ

Повышение устойчивости растений к воздействию экстремальных факторов среды, является одним из приоритетных направлений как фундаментальных, так и прикладных исследований [1, 2, 3, 4, 5]. Генотипоспецифические реакции разных культур и их адаптационные механизмы в значительной степени определяются степенью жесткости стрессовых факторов внешней среды до и во время цветения растений [2, 6]. Как считают авторы, именно влияние разных стрессоров во время формирования и развития мужских гаметофитов и выхода их из пыльников являются причиной резкого снижения и потери урожая. Поэтому, при рассмотрении влияния взаимодействия таких факторов как «генотип х среда» и в целом эволюционных сил, действующих в популяциях высших растений, принципиально важно учитывать роль мужского гаметофитного отбора [7]. Возможность вовлекать в искусственный отбор большое количество генотипов [8, 9], регулировать «жесткость» отбора в условиях, которые можно контролировать [10], указывает на реальность разработки

эффективных подходов к выделению ценных генотипов с использованием популяций пыльцы как тест-системы для исследования их адаптивного потенциала в резко изменяющихся условиях внешней среды [11]. У томата как самоопылителя с низкой вероятностью перекрестного опыления, особенно важно повышение частоты рекомбинаций. Частота рекомбинации может быть значительно повышена при повторной гибридизации ранее отобранных генотипов. Такая схема селекции носит циклический характер, при котором каждый цикл включает оценку и отбор лучших генотипов, и их последующую гибридизацию [12]. По мнению некоторых авторов, [13] периодический отбор вызывает повторяющиеся изменения в частоте генов в популяциях под давлением отбора и эффективен в том случае, если гибриды, полученные из улучшенных популяций, превосходят гибриды исходных популяций. Такой подход к исследованиям предполагает улучшение популяций гибридов, включая и популяции исходных родительских линий, поскольку генетическая изменчивость в них не исчерпана.

Целью наших исследований было изучение влияния поэтапного реципрокного опыления предварительно термообработанной пыльцой на степень генотипической изменчивости в гетерогенных популяциях и поиск оптимального подхода для отбора ценных форм томата, одновременно сочетающих устойчивость к жаре с другими хозяйственными признаками.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Экспериментальным материалом служили гомозиготные по комплексу хозяйственно–ценных признаков линии томата (Л186, Л197, Л214, Л217, Л479, Л828) и гибридные популяции потомств поколений F_1 F_2 F_3, полученные на основе этих линий в результате прямых и реципрокных скрещиваний. На первом этапе проводили оценку каждой линии по признакам мужского гаметофита (пыльцы) на устойчивость к высокотемпературному стрессу (по 25 растений). От вегетирующих растений собирали пыльцу, обрабатывали температурой 45ºС в течение 8 часов и оценивали жаростойкость по прорастанию пыльцы и длине пыльцевых трубок, путем проращивания её на искусственной питательной среде, содержащей 15% сахарозы и 0,006% борной кислоты в условиях *in vitro* [10]. По результатам оценки отбирали лучшие растения из популяции каждой линии, для последующего проведения скрещиваний и получения гибридов. Прямые и реципрокные скрещивания проводили с использованием для опыления свежесобранную пыльцу (контроль) и пыльцу, предварительно обработанную при температуре 45ºС в течение 8 часов (опыт). Следующий этап – оценка устойчивости растений в гетерогенных популяциях F_1 и отбор наиболее устойчивых с повторным опылением их собственной термообработанной пыльцой (45ºС/8 часов). По идентичной схеме проводится оценка и анализ расщепляющихся популяциях F_2 от разных комбинаций скрещивания (по 100 растений в каждой). Выделенные трансгрессивные рекомбинанты, повторно опыляли их собственной прогретой

при 45ºС/8 часов пыльцой. Потомства наиболее устойчивых и продуктивных растений, выделенных из разных гибридных комбинаций, в каждом варианте исследований объединяли в популяции и оценивали в F_3. Отбирали лучшие с высоким совпадением показателей по признакам пыльцы (жизнеспособность, жаростойкость пыльцы, длина пыльцевых трубок и устойчивость по длине пыльцевых трубок) и показателей количественных признаков (масса и число плодов с растения, общая продуктивность). Они впоследствии служили критерием для проведения сравнительного анализа эффективности использования трехкратного опыления термообработанной пыльцой и его влияния на спектр генотипической изменчивости в гетерогенных популяциях. Биометрию основных параметров растений в популяциях F_1, F_2, F_3 и их родительских форм определяли согласно Международному дескриптору для томата (*Solanum lycopersicum* L.) [14]. Учет продуктивности растений по общепринятым методикам [15]. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили с использованием классических методов [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ внутрипопуляционной генотипической изменчивости в результате использования для опыления термообработанной пыльцы, выявил широкий размах вариабельности в гетерогенных популяций F_1, F_2 и F_3 по характеру проявления признаков мужского гаметофита (пыльцы), отражающих степень устойчивости генотипов. Выраженные различия имели место по исследованным признакам в вариантах опыт – контроль как внутри популяции одной гибридной комбинации, так и между ними, в том числе, и в зависимости от генотипических особенностей родительских линий, использованных в скрещиваниях (таблицы 1 и 2).

Оценка спектра генотипической изменчивости в гетерогенных популяциях F_1 на стадии спорофита (прорастание семян и формирование зародышевого корешка на фоне высокой температуры -43°С) показала более высокую однородность, чем по признакам мужского гаметофита (прорастание пыльцы и рост пыльцевых трубок). Совпадение высоких показателей изученных признаков на разных стадиях онтогенеза позволило выделить лучшие растения из каждой гибридной комбинации. Повторное их опыление термообработанной пыльцой (2018 год) и анализ их потомств в F_2 (2019 год), выявляет широкий размах изменчивости по признаку «жаростойкость пыльцы». В расщепляющихся популяциях F_2 от разных комбинаций, полученных во втором цикле опыления прогретой пыльцой, обнаруживается большее число генотипов как с крайне низкими (8,2%-13,2%), так и крайне высокими показателями (78,7%-101,6%), относительно опыленных свежей пыльцой (контроль). Это наглядно демонстрируют лимиты значений (min – max) показателя признака “жаростойкость пыльцы» по каждой комбинации (опыт – контроль) (табл. 1). Тогда как по признаку «устойчивость по длине пыльцевых трубок» в популяциях F_2 спектр генотипической изменчивости уже. Процент

генотипов с короткими пыльцевыми трубками по сравнению с контролем очень низкий и в зависимости от комбинации варьирует от 3,4% до 11,4%. В то время, как у более чем 50,3% генотипов в популяциях разных комбинаций, имели длинные пыльцевые трубки от 62,5 до 124 д.о.м. (табл. 2). В расщепляющихся популяциях F_2, по всем комбинациям независимо от уровня устойчивости родительских форм, показатели признаков «жаростойкость пыльцы и устойчивость по длине пыльцевых трубок» выше, чем в контроле.

Таблица 1. Вариабельность показателей признаков «жизнеспособность и жаростойкость пыльцы» в гетерогенных популяциях F_1, F_2, F_3, полученных от опыления термообработанной при 45°C в течение 8 часов пыльцой

Комбинация гибрида	Гибриды поколения F_2 – 2019 год			Гибриды поколения F_3 – 2020 год		
	Жизнеспособность, %	Жаростойкость, %	К исходному F_1, %	Жизнеспособность, %	Жаростойкость, %	К исходному F_1, %
Л186 х Л217	63,7 ± 0,92	79,1	137,9	52,4 ± 1,22	104,5	107,8
min - max	18 – 72,6	30,0 – 86,0	139,7	31,4 – 72,1	47,6 –116,5	162,0
Л217 х Л186	69,6 ± 1,87	84,5	116,0	67,2 ± 1,04	91,5	151,7
min - max	31,0 – 80,0	28,0 – 93,5	141,2	36,4 – 83,6	51,1 –104,7	158,8
Л214 х Л828	88,6 ± 2,11	102,0	98,4	92,8 ± 2,14	112,0	100,1
min - max	42,5 –106,0	33,0 – 124,0	123,7	98 – 122	56,0 –120,0	139,4
Л828 х Л214	87,4 ± 1,56	105,4	88,3	86,4 ± 1,96	111,1	87,9
min - max	33,0 – 96,5	40,0 – 110,0	130,6	71 – 110	63,5 –118,1	129,0
Л479 х Л198	52,9 ± 1,33	62,4	100,6	48,6 ± 1,67	70,9	90,0
min - max	22,5 – 68,2	20 – 94,5	118,4	23 – 62,5	36,8 – 91,0	107,3
Л198 х Л479	54,6	58,4	120,8	49,8 ± 1,07	63,3	90,5
min - max	26,0 – 62,3	20,7 – 71,7	117,7	39 – 71,4	43,5 – 82,6	104,4
Исходные гибриды F_1 (контроль – опыление свежесобранной пыльцой)						
Л186 х Л217	22,8 ± 0,18	38,0		14,2 ± 0,26	47,9	
min - max	5,2 – 32,6	13,9 – 46,2		5,6 – 27,3	24,7 – 6,2	
Л217 х Л186	21,3 ± 0,33	46,5		11,4 ± 0,19	38,2	
min - max	6,3 – 30,0	22,2 – 53,3		2,3 – 20,2	22,8 – 46,4	

Л214 x Л828 **min - max** Л828 x Л214 **min - max**	25,1 ± 0,51 16,2 – 38,4 28,2 ± 0,61 21,6 – 54,7	50,0 38,2 – 61,4 52,7 36,4 – 70,1		33,1 ± 0,44 14,0 – 36,5 40,1 ± 0,37 20,4 – 47,1	63,9 36,1 – 70,0 62,8 21,0 – 85,4	
Л479 x Л198 **min - max** Л198 x Л479 **min - max**	21,7 ± 0,14 9,1 – 28,6 24,8 ± ,28 6,4 – 31,2	31,1 13,4 – 38,1 34,7 16,2 – 43,4		26,0 ± 0,50 8,1 – 34,0 21,4 ± 0,43 5,5 – 30,2	44,6 19,2 – 53,0 39,2 16,1 – 46,8	

Повторное опыление лучших растений в F_1, а затем и в F_2 приводит к выровненности популяций F_3, где генотипов с крайне низкими показателями изучаемых признаков пыльцы практически нет или обнаруживаются крайне редко, но при этом число генотипов с высокими показателями признаков значительно больше (табл. 1 и 2).

Индивидуальный анализ популяций гибридов поколения F_3 по жаростойкости пыльцы показал, что в комбинации Л186 х Л217 от прямого скрещивания, 52,7% генотипов в популяции имели средний уровень жаростойкости пыльцы (28,6%-44,1%), у остальных она была высокой (52,6%-88,6%). В варианте от реципрокного скрещивания (Л217 х Л186) генотипов со средней жаростойкостью пыльцы (26,1% - 39,4%) было больше (61,2%), у остальных (38,8%) показатель признака варьировал от 49,7% до 74,1% (табл. 1). По признаку «устойчивость пыльцевых трубок» у 68,3% генотипов в популяции от прямого скрещивания, проросшие после термообработки пыльцевые зерна формировали длинные трубки (63,6-72,1 д.о.м.). В варианте от реципрокного скрещивания этот показатель чуть выше и составляет 71% с длиной пыльцевых трубок от 55,4 до 83,6 д.о.м. Как видим различия в показателях изученных признаков в зависимости от направления скрещивания не столь выражены.

В комбинации Л214 х Л828 цикличное трехкратное опыление предварительно прогретой пыльцой привело к получению популяций, где 82,2% генотипов в варианте от прямого и 87,4% реципрокного скрещивания, в поколении F_3 имели жаростойкость пыльцы 60,0% - 104,8%, и 58,6% - 97,4% соответственно, при длине пыльцевых трубок 98,0-122 д.о.м. и 71-110 д.о.м. соответственно (табл. 2).

Таблица 2. Вариабельность показателей признаков «длина пыльцевых трубок и устойчивость по длине трубок» в гетерогенных популяциях F_1, F_2, F_3, полученных от опыления термообработанной при 45°С в течение 8 часов пыльцой

Комбинация гибрида	Гибриды поколения F_2 – 2019 год			Гибриды поколения F_3 – 2020 год		
	Длина трубок, д. о. м.	Устойчивость трубок,%	К исходному F_1, %	Длина трубок, д. о. м.	Устойчивость трубок,%	К исходному F_1, %
Л186 х Л217	63,7 ± 0,92	79,1	137,9	52,4 ± 1,22	104,5	107,8
min - max	18 – 72,6	30,0 – 86,0	139,7	31,4 – 72,1	47,6 – 16,5	162,0
Л217 х Л186	69,6 ± 1,87	84,5	116,0	67,2 ± 1,04	91,5	151,7
min - max	31,0 – 80,0	28,0 – 93,5	141,2	36,4 – 83,6	51,1 –104,7	158,8
Л214 х Л828	88,6 ± 2,11	102,0	98,4	92,8 ± 2,14	112,0	100,1
min - max	42,5 –106,0	33,0 – 124,0	123,7	98 – 122	56,0 –120,0	139,4
Л828 х Л214	87,4 ± 1,56	105,4	88,3	86,4 ± 1,96	111,1	87,9
min - max	33,0 – 96,5	40,0 – 110,0	130,6	71 – 110	63,5 –118,1	129,0
Л479 х Л198	52,9 ± 1,33	62,4	100,6	48,6 ± 1,67	70,9	90,0
min - max	22,5 – 68,2	20 – 94,5	118,4	23 – 62,5	36,8 – 91,0	107,3
Л198 х Л479	54,6	58,4	120,8	49,8 ± 1,07	63,3	90,5
min - max	26,0 – 62,3	20,7 – 71,7	117,7	39 – 71,4	43,5 – 82,6	104,4
Исходные гибриды F_1 (контроль – опыление свежесобранной пыльцой)						
Л186 х Л217	46,2 ± 1,21	56,6		48,6 ± 1,04	64,5	
min - max	21,4 – 60,0	11,7 – 66,4		20,2 – 55,6	23,0 – 77,9	
Л217 х Л186	60,0 ± 2,30	59,7		44,3 ± 2,03	57,6	
min - max	28,5 –74,0	16,3 – 70,2		16,0 – 54,0	18,3 – 74,6	
Л214 х Л828	90,0 ± 1,94	82,5		92,7 ± 2,82	80,3	
min - max	30,5 – 98,0	19,4 – 97,8		41,0–109,0	21,2 –107,7	
Л828 х Л214	99,0 ± 2,0	80,7		98,4 ± 3,11	86,1	
min - max	32,0 – 114	22,4 – 91,1		37,0–116,0	30,0 –101,0	
Л479 х Л198	52,6 ± 1,64	52,7		54,0 ± 1,44	66,1	
min - max	31,0 – 62,5	12,6 – 72,4		26,0 – 64,7	21,4 – 77,9	
Л198 х Л479	45,2 ± 1,09	49,6		55,0 ± 1,02	60,7	
min - max	27,0 – 51,3	14,4 – 65,3		10,0 – 71,5	17,2 – 81,3	

В данной комбинации, цикличное трехкратное опыление термообработанной пыльцой в сочетании с наличием высокой устойчивости у родительских линий, привело к получению высокоустойчивой популяции, как в варианте прямого, так и реципрокного скрещиваний.

Иные результаты получены по комбинации Л479 х Л198 и наоборот Л198 х Л479. Эти родительские линии характеризуются как неустойчивые к высокой температуре. В данной комбинации, большая часть генотипов (64,7% и 61,9%) в популяциях F_3 от прямого и реципрокного скрещиваний имели низкие

значения признака «жаростойкость пыльцы» – 21,3%-30,2 (табл. 1). По признаку «устойчивость пыльцевых трубок» значения несколько выше. У 68,3% генотипов длина трубок составила 50,5-71,5 д.о.м. Пыльцевые зерна остальных генотипов формировали трубки меньшей длины (23,6-39,7 д.о.м.). Идентичные результаты получены и в популяции от реципрокного скрещивания (табл. 2).

Таким образом, результатами исследований показано, что значения изученных признаков у генотипов в популяциях F_1, полученных от опыления термообработанной пыльцой были выше, чем у их родительских линий. Установлено, что спектр изменчивости в популяциях F_2 (потомства F_1, опыленные прогретой пыльцой) был значительно уже, чем в варианте опыления свежей пыльцой (контроль). Это происходило за счет, наличия в популяциях большего числа генотипов со средними значениями признаков как по пыльце, так и длине пыльцевых трубок. В то же время в популяциях F_2 выявлено наличие большего числа генотипов, значения признаков у которых превышают таковые лучшего родителя и отсутствие генотипов с крайне низкими показателями. В популяциях генерации F_3, потомств лучших рекомбинантов, обнаруживается больше генотипов с высокими показателями обоих признаков мужского гаметофита и стабильным их проявлением, что характеризует их как устойчивые к высокотемпературному стрессу. Последовательный, поэтапный отбор с использованием для опыления предварительно прогретой пыльцы оказался наиболее эффективным в гибридной комбинации Л214 х Л828 как от прямого, так и реципрокного скрещиваний, из популяций которых удалось выделить новые линии томата с оригинальным сочетанием устойчивости к высокотемпературному стресс-фактору с другими хозяйственно-ценными признаками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цикличное трехкратное опыление (P_1 х P_2 – F_1 х А – F_1 х В и F_2 х А – F_2 х В) предварительно термообработанной пыльцой увеличивает вероятность сочетания желательных генов влияющих на устойчивость генотипов и компоненты урожайности и может быть использован для улучшения родительских форм, получения новых генотипов, сочетающих устойчивость к высокой температуре с другими селекционно-ценными признаками, а также повышения эффекта гетерозиса у гибридов F_1 к высокотемпературному стрессу.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. ДРАГАВЦЕВ, В.А., ЛОПАТИНА, Л.М. Управление продуктивностью с-х культур на основе закономерностей их генетических и фенотипических изменений при смене лимитов внешней среды. Краснодар. 2003. 208 с. ISBN: 5-98272-006-2.
2. KANG, M.S. Breeding: Genotype-by-environment interaction. In: R.M. Good-

man (ed.). Encyclopedia of Plant and Crop Science. New York: Marcel-Dekker; 2004. pp. 218-221. ISBN: 0491334386.
3. ЖУЧЕНКО, А.А. Адаптивное растениеводство (эколого-генетические основы) теория и практика. М.: Агрорус. 2009. Том II. с. 647-651. ISBN: 5-9900364-1-8.
4. LUPAȘCU, G., GAVZER, S. Influenţa etapei ontogenetice a plantei-gazdă şi condiţiilor climatice asupra complexului fungic care produce putregaiul de rădăcină la grâu. Buletinul Academiei de Ştiinţe a Moldovei. Ştiinţele vieţii, 2020, Nr 2 (341), pp. 80-86.
5. DE STORME, N, GEELEN, D. The impact of environmental stress on male reproductive development in plants: biological processes and molecular mechanisms. Plant Cell Environ. 2014. No 37(1). pp. 1-18.
6. ЖУЧЕНКО, А. А. Мобилизация генетических ресурсов цветковых растений на основе их идентификации и систематизации. Москва. 2012. 581 с. ISBN: 978-5-85941-452-9.
7. PFAHLER, P.L. Comparative effectiveness of pollen genotype selection in Higher plants. In: Pollen: Biology and Implications for Plant Breeding. N.Y. 1982. pp. 361-366. ISBN: 978-0444007384.
8. MULCAHY, D.L., MULCAHY, G.B., POPP, R., FONG, et al. Pollen selection for stress tolerance or the advantage of selecting before pollination. In: Sexual reproduction in higher plants. 1988. pp. 43-50.
9. FROVA, C., PORTALUPPI, P., VILLA, M., SARI-GORLA, M. Sporophytic and gametophytic components of thermotolerance effected by pollen selection. In: *J. of Heredity.* 1995. Vol. 86. No 1. pp. 50-54.
10. МАКОВЕЙ, М.Д. Селекция томата на устойчивость к стрессовым абиотическим факторам с использованием гаметных технологий. Кишинев. 2018. 473 с. ISBN: 978-9975-56-565-3.
11. МАКОВЕЙ, М. Метод отбора и его влияние на интенсификацию селекционного процесса. В: *Овощи России.* Москва. 2020. № 5. с. 21-25.
12. КИЛЬЧЕВСКИЙ, А.В., АНТРОПЕНКО, Н.Ю., ПУГАЧЕВА, И.Г. Результаты циклической гаметофитной и спорофитной селекции томата на холодостойкость и продуктивность. Известия Национальной академии наук Беларуси (Серия Аграрных наук*)*. 2007. № 2. с. 53-57. ISSN: 1817 – 7204.
13. ТАРУТИНА, Л.А., МИШИН, Л.А., КАВЦЕВИЧ, В., ХОТЫЛЕВА, Л.В. Реализация генотипической изменчивости у томата (*Lycopersicon esculentum* Mill) в условиях защищенного грунта в процессе периодического отбора. Сельскохозяйственная биология. 2013, № 3. с. 45 - 50.
14. Tomato - UPOV (*Solanum lycopersicum* L.) V 2012 0007 TG/44/11 Rev. Geneva. 15. ORZAN, V., IONESCU, C. Metodica și Tehnica Experimentala pentru incercarea soiurilor de legume de câmp. București, 1989. 268 p. 16. ДОСПЕХОВ, Б.А. Методика опытного дела. М.: Агромпромиздат, 1985. 416 с.

ВЛИЯНИЕ ЭКСТРАКТА ИЗ *JUNIPERUS SABINA* L. НА МОБИЛИЗАЦИЮ РЕЗЕРВНЫХ ВЕЩЕСТВ И КРАХМАЛА ПРИ ПРОРАСТАНИИ СЕМЯН КУКУРУЗЫ

INFLUENCE OF *JUNIPERUS SABINA* L. EXTRACT ON THE MOBILIZATION OF RESERVE SUBSTANCES AND STARCH DURING THE GERMINATION OF CORN SEEDS

CZU: 633.15:581.142:582.477.6 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.26**

Екатерина ПОПОВСКИЙ,
ORCID: 0000-0002-6620-4597
e-mail: ecaterina.popovschi@sti.usm.md
e-mail: popovschi.ecaterin@gmail.com
Институт Генетики, Физиологии и Защиты Растений,
Государственный Университет Молдовы
Дина ЕЛИСОВЕЦКАЯ,
ORCID: 0000-0003-0521-6428
e-mail: dina.elisovetcaia@sti.usm.md
Институт Генетики, Физиологии и Защиты Растений,
Государственный Университет Молдовы
Елена ЛУЦКАН,
ORCID: 0000-0001-9967-6665
e-mail: elena.lutcan@sti.usm.md
Институт Генетики, Физиологии и Защиты Растений,
Государственный Университет Молдовы
Раиса ИВАНОВА,
ORCID: 0000-0002-2554-2039
e-mail: raisa.ivanova@sti.usm.md
Институт Генетики, Физиологии и Защиты Растений,
Государственный Университет Молдовы
Наталья МАЩЕНКО,
ORCID: 0000-0003-1869-1357
e-mail: natalia.mascenco@sti.usm.md
Институт Генетики, Физиологии и Защиты Растений,
Государственный Университет Молдовы

Summary. *Starch is considered the main reserve substance of corn seeds. The purpose of our research was to study the effect of a natural growth regulator isolated from the aerial part of Juniperus sabina L. (JS) on the mobilization of reserve substances and starch from corn seeds during germination. Treatment of corn seeds before germination with diluted solutions*

of JS extract to a concentration of 0.001% and 0.0001% contributed to both an increase in the overall germination of seeds and an increase in the length of roots and the proportion of reserve substances used for their growth. The initial starch content in the seeds of the corn hybrid P427 averaged 71.67±1.66%, and during germination of intact seeds, about 6-7% of starch is mobilized. Treatment with JS solutions at various concentrations (0.1...0.0001%) increased the consumption of starch used for germination of corn seeds by 9.39-12.92%. A direct correlation has been shown between the amount of mobilized starch and metabolic efficiency.

Keywords: *corn seeds, plant extract, reserve substance, starch mobilization.*

Резюме. *Крахмал считается основным запасным веществом семян кукурузы. Целью наших исследований было изучение влияния природного регулятора роста, выделенного из надземной части Juniperus sabina L. (JS), на мобилизацию запасных веществ и крахмала из семян кукурузы при прорастании. Обработка семян кукурузы перед проращиванием разбавленными растворами экстракта JS до концентрации 0,001% и 0,0001% способствовала как повышению общей всхожести семян, так и росту длины корней и доли резервных веществ, использованных для их роста. Исходное содержание крахмала в семенах кукурузы гибрида P427 составляло в среднем 71,67±1,66%, а при прорастании интактных семян мобилизуется около 6-7% крахмала. Обработка растворами JS в различной концентрации (0,1…0,0001%) увеличивала расход крахмала, используемого на прорастание семян кукурузы на 9,39-12,92%. Показана прямая корреляция между количеством мобилизованного крахмала и метаболической эффективностью.*

Ключевые слова: *мобилизация крахмала, растительный экстракт, резервные вещества, семена кукурузы.*

ВВЕДЕНИЕ

Кукуруза (лат. *Zea mays* L.) занимает третье место в мире по площади посевов (после пшеницы и риса) и первое по объемам производства [1]. Эта культура широко используется в питании человека, кормах для животных, а также в качестве сырья для промышленных нужд. Питательная ценность зерна кукурузы обусловлена наличием определенных компонентов, а именно белков, жиров и углеводов, важнейшим из которых является крахмал [2]. Этот полисахарид накапливается в мучнистой части эндосперма и служит энергетическим материалом для прорастания семян, а также считается основным запасным веществом в кукурузе. Количественное содержание крахмала в семенах кукурузы варьирует в широком диапазоне (30-75%) в зависимости от генотипа или гибрида кукурузы [3].

Возделывание кукурузы в Республике Молдова имеет ряд преимуществ: благоприятные географические условия, плодородная почва для выращивания. Однако влияние таких абиотических факторов как изменяющиеся климатические условия в сторону повышения среднегодовых температур, особенно в летний период, создают трудности для получения стабильных урожаев. Способность природных препаратов в низких концентрациях стимулировать рост и развитие растений, повышать устойчивость к стрессовым условиям выращивания и увеличивать продуктивность культурных растений характеризует их как биорациональные и экологически безопасные регуляторы роста [4].

Установлено, что условия выращивания могут изменять физиологические показатели растений, равно как и использование природных биорегуляторов, которые, в зависимости от применяемой концентрации, влияют на общую всхожесть и мобилизацию резервных веществ из зерна, в том числе и крахмала [4, 5]. В настоящее время применяется достаточное количество растительных препаратов в качестве регуляторов роста кукурузы [6].

В представленной работе был использован экстракт из *Juniperus sabina* L., в состав которого входят различные сахара, полифенольные, дубильные, терпеновые соединения и другие биологически активные вещества, благодаря которым экстракт может проявляет антибактериальные, антиоксидантные свойства и другую биологическую активность [7].

Цель наших исследований состояла в изучение влияния различных концентраций растительного экстракта, полученного из надземной части можжевельника казацкого (*Juniperus sabina* L.), на мобилизацию резервных веществ и изменение содержания крахмала в семенах кукурузы в процессе их прорастания.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта изучения использовали семена гибрида кукурузы П427, полученного в Институте растениеводства «Порумбень» Национального центра исследования и производства семян Республики Молдова. Опыты проводили на интактных семенах и семенах, обработанных растительным экстрактом из *J. sabina* различных концентраций (0,1; 0,01; 0,001 и 0,0001 %). Суммарный экстракт был получен исчерпывающей экстракцией надземной части измельченного можжевельника казацкого 70%-ным водным этанолом при нагревании с последующей фильтрацией и упариванием экстракта на роторном испарителе под вакуумом до сухого остатка. Сухой остаток экстракта был использован для приготовления растворов различных концентраций и исследования его биорегуляторных свойств на семенах кукурузы.

Проращивание семян кукурузы осуществляли в лабораторных условиях в 4-х повторностях по 50 семян в каждой в течение 7 дней при температуре 25ºС в соответствии с положениями международных правил [8]. Количество резервных веществ, мобилизованных из семян, и эффективность использования резервных веществ для прорастания семян или метаболическую эффективность определяли согласно методу и формулам расчета [4, 5]. Влажность семян кукурузы определяли общепринятым методом [9], а изменение содержания крахмала в семенах кукурузы определяли по методу Эверса [5, 10].

Анализ данных и построение графиков проводились с использованием функций программы Microsoft Office Excel. Значения были представлены как среднее значение четырех повторностей со стандартным отклонением. Взаимосвязь между отдельными параметрами исследовали с помощью коэффициента корреляции Пирсона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Начальная лабораторная всхожесть семян гибрида П427 была 92,0±3,3%. Обработка семян растворами экстракта JS высокими концентрациями 0,1 и 0,01% приводила к снижению общей всхожести семян до 62,0 и 85,0% соответственно, что указывало на подавление прорастания семян. При этом доля резервных веществ, мобилизованных на рост корней у проросших семян, также значительно уменьшилась, до 9,1% (рис.1). Этот факт еще раз подтверждает вывод о том, что на рост корней семян кукурузы сильнее, чем на проростки воздействуют неблагоприятные экзогенные факторы [4].

Использование более разбавленных растворов экстракта JS (0,001% и 0,0001%) для обработки семян кукурузы перед проращиванием способствовало как повышению общей всхожести до 94,0±2,3%, так и росту длины корней и доли резервных веществ, использованных для их роста (рис. 1).

Начальные показатели качества семян гибрида Р427 были следующими: влажность 8,51±0,61%, и содержание крахмала 71,67±1,66%. Содержание крахмала в семенах кукурузы после прорастания уменьшается в зависимости от их предварительной обработки. Так содержание крахмала в интактных семенах кукурузы (контроль) после прорастания составило 65,02±1,11%. Необходимо отметить, что из общей массы резервных веществ, израсходованных на прорастания интактных семян порядка 20% составляет крахмал.

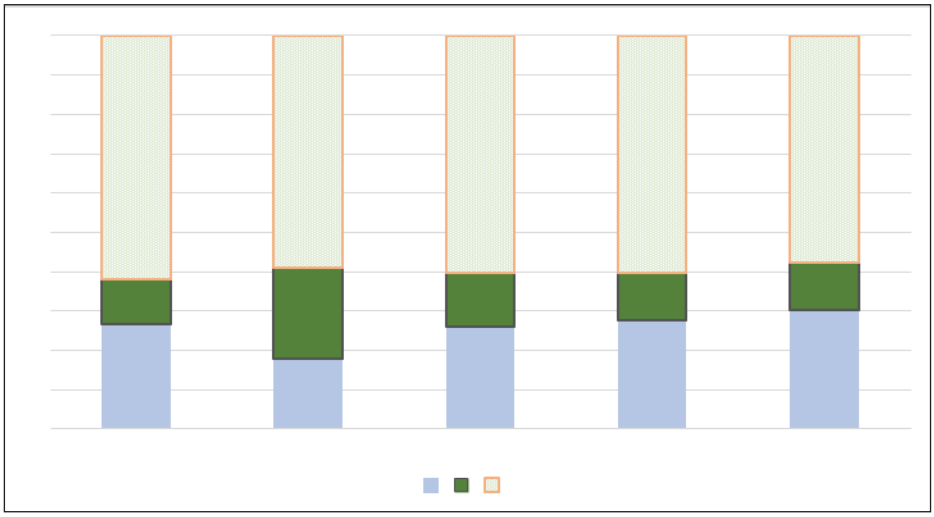


Рисунок 1. Доля резервных веществ семян кукурузы, мобилизованных при их прорастании

Под влиянием растительного экстракта JS количество крахмала, мобилизованного для прорастания семян, увеличивается от 1,4 раза (JS 0,1%) до 1,9 раза (JS

0,0001%) по сравнению с контрольными семенами (табл. 1). При этом процентное соотношение крахмала в общей массе мобилизованных резервных веществ также значительно увеличивается до 38,7 и 45,9%, соответственно для семян, обработанных JS 0,0001% и JS 0,1%. Объясняется это тем, что экзогенное воздействие растительным экстрактом приводит к дополнительной нагрузке на физиологические процессы прорастания семян, которые нуждаются в дополнительной энергии, получаемой из гидролизованного крахмала. Экстракт JS в концентрации 0,1% проявил себя как ингибитор роста корней кукурузы гибрида П427, то, что является закономерным для любого растительного биорегулятора роста растений. В зависимости от концентрации биорегулятора, вида растения и даже сорта одного и того же вида, по отношению к которому применяется препарат, он может оказать как ингибиторное, так стимулирующее действие на рост растения [11]. Итак, по мере снижения концентрации растительного экстракта JS наблюдали увеличение биомассы корней и количество крахмала, используемого для их роста и энергетического поддержания процессов прорастания кукурузы (табл. 1). При этом биомасса проростков варьировала незначительно, что отразилось и в слабых корреляционных связях между мобилизированным крахмалом и биомассами корней и проростков. Прямую положительную корреляцию выявили между мобилизованным крахмалом и метаболической эффективностью семян кукурузы гибрида П427, что подтверждается ранее найденными нами корреляциями для гибридов П180 и П369 [5].

Таблица 1. Распределение резервных веществ, мобилизованных из семян кукурузы на их прорастание

Вариант	**Масса крахмала, мг/ сем**	**Биомасса корней, мг/ сем**	**Биомасса проростков, мг/ сем**	**Метаболическая эффективность**
Контроль	20,30±2,39	27,2±3,3	11,4±0,6	0,6146
JS 0,1%	28,67±3,58	11,1±4,0	14,6±0,3	0,6984
JS 0,01%	39,44±0,34	22,9±7,2	12,2±2,2	0,6598
JS 0,001%	31,05±0,60	26,5±4,7	11,8±0,6	0,6638
JS 0,0001%	38,22±1,19	30,0±4,5	11,7±1,3	0,7329
Коэффициент корреляции Пирсона		**0,1358**	**-0,0260**	**0,6394**

ВЫВОДЫ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при обработке семян кукурузы экстрактом из *Juniperus sabina* L. отмечается интенсивный расход крахмала на прорастание по сравнению с контролем, который зависит от применяемой концентрации. Крахмал, гидролизующийся до глюкозы, используется как для

роста проростков и корешков, так на увеличение метаболической эффективности прорастания кукурузы. Учитывая положительное влияние экстракта в концентрации 0,0001% на всхожесть семян, увеличение длины и биомассы корней, а также повышение метаболической эффективности, можно рекомендовать использование его в качестве регулятора роста кукурузы

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность доктору наук Ваньковичу Н.Г. из Института Растениеводства «Порумбень» за предоставленные для исследований семена кукурузы.

Исследование было проведено в рамках Субпрограммы ***011101 «Генетические и биотехнологические подходы к управлению агроэкосистемами в условиях изменения климата»***, финансируемой Министерством Образования и Науки Республики Молдова.

ЛИТЕРАТУРА

1. ERENSTEIN, O., JALETA, M., SONDER, K., MOTTALEB, K., PRASANNA, B.M. 2022. Global maize production, consumption and trade: trends and R&D implications. *Food security*, vol. 14, p. 1295-1319. Доступно: https://doi.org/10.1007/s12571-022-01288-7.
2. BARANOWSKA, A. The nutritional value and health benefits of sweet corn kernels (*Zea mays ssp. Saccharata*). Health Prob Civil. 2023, vol.17, nr.4, p. 408-416. Доступно: https://doi.org/10.5114/hpc.2023.133364.
3. ОРЛОВСКАЯ, О., ВАКУЛА, С., ХОТЫЛЕВА, Л., КИЛЬЧЕВСКИЙ, А. Анализ содержания запасных углеводов в эндосперме образцов различных подвидов кукурузы (*Zea mays L.).* Молекулярная и прикладная генетика. 2016, том 21, с. 31-36. Доступно: https://doi.org/10.47612/1999-9127-2021-31-42-52
4. БОРОВСКАЯ, А.Д., ИВАНОВА, Р.А., МАЩЕНКО, Н.Е. Влияние теплового стресса и биологически активных веществ из *Linaria genistifolia* на прорастание семян кукурузы и содержание в них крахмала. In: Genetica, fiziologia şi ameliorarea plantelor. Conferința științifică internațională (Ediția a VII-a), 4-5 octombrie 2021. /com. șt. Andronic L. et al., Chișinău: Prin Caro SRL, 2021, p. 18-21. Доступно: https://doi.org/10.53040/gppb7.2021.04.
5. MASHCENKO, N., BOROVSKAIA, A., IVANOVA, R. Influence of heat shock on maize seeds germination by changes in starch content. In: Advanced biotechnologies - achievements and prospects. The VIth International scientific symposium of IGPPP, October 03-04, 2022, Chisinau, p.104-106. ISBN 978-9975-159-81-4. https://doi.org/10.53040/abap6.2022.34
6. ИВАНОВА, Р.А., БОРОВСКАЯ, А.Д., ЛУЦКАН, Е.Д., МАЩЕНКО, Н.Е., ВАНЬКОВИЧ, Н.Г., МИСТРЕЦ, С.И., СПЫНУ, А.П., ГУЗУН, Л.З. Применение биологически активных веществ природного происхождения для

инкрустации семян кукурузы (*практические рекомендации*). Кишинев: CEP USM, 2023. 41 с. ISBN. 978-9975-62-595-1.

7. ЕЛИСОВЕЦКАЯ, Д.С., НАСТАС, Т.Н., ИВАНОВА, Р.А. Растительные экстракты в качестве альтернативных средств защиты растений от вредителей. *В кн.: Экологизация защиты растений для сохранения биоразнообразия насекомых и опылителей,* отв. ред. Иванова Р.А., Бриндза Я., Нитра: Словацкий сельскохозяйственный университет в Нитре, 2020, с. 39-99. Доступно: https://doi.org/10.15414/2020.9788055222783 .
8. ISTA (International Seed Testing Association). International rules for seed testing. Chapter 5: The germination test. 2017 (1). Доступно: https://doi.org/10.15258/istarules.2017.05
9. ГОСТ 13586.5-2015. Зерно. Метод определения влажности. Межгосударственный стандарт. М: Издательство стандартов, 2019, 12 с. Доступно: https://internet-law.ru/gosts/gost/60687/
10. ГОСТ 10845-98. Зерно и продукты его переработки Метод определения крахмала. Межгосударственный стандарт, М: Издательство стандартов, 1998, 4с. Доступно: https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294840/4294840032.pdf
11. IGNAT, I., STINGU, A., VOLF, I., POPA V.I. Natural bioactive compounds as plant growth regulators. Lucrări Ştiinţifice, seria Agronomie, 2009, vol. 52, p 187-192. Доступно: http://www.uaiasi.ro/revagrois/PDF/2009_1_189.pdf

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА И СОХРАНЯЕМОСТИ ПЛОДОВ СЛИВЫ, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ И ПРИМЕНЯЕМЫХ МЕТОДОВ ХРАНЕНИЯ

ASSESSMENT OF THE QUALITY AND PRESERVATION OF PLUM FRUITS, DEPENDING ON GROWING CONDITIONS AND APPLIED STORAGE METHODS

CZU: 631.547.5/.6:634.22 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.27**

Валентина СВЕТЛИЧЕНКО,
Государственный Университет Молдовы
Анна ПОПОВИЧ,
ORCID: 0009_0000-9543-0625
e-mail: valentina.svetlicenco@sti.usm.md
Государственный Университет Молдовы

Summary. *The article presents studies that were carried out on late-ripening plum fruits. The purpose of the work was to study the influence of growing conditions of plum fruit trees on the formation of the quality and keeping quality of the fruits of the studied varieties. To select optimal conditions, a comparative analysis was carried out on a number of biochemical indicators of fruits before storage and over time. It has been established that treating trees during the growing season with BA S "Reglalg", microelements B, Zn, Mn, Mo and $CaCl_2$ helps improve the quality of fruits and affects their potential keeping quality. Optimal storage is in a controlled atmosphere storage and treatment with the "Fitomag" ethylene synthesis inhibitor before storage.*

Keywords: *controlled atmosphere, Fitomag, microelements, plum fruit, polysaccharides, Reglalg.*

ВВЕДЕНИЕ

Слива в Республике Молдова является основной косточковой культурой и по занимаемой площади уступает только яблоне. Широкое распространение этой культуры объясняется, прежде всего, ее скороплодностью, высокой и стабильной продуктивностью, высокими вкусовыми качествами плодов и хорошей приспособленностью к различным почвенно-климатическим условиям [2, с. 5; 9].

Слива является полезным продуктом, так как содержит глюкозу, фруктозу и сахарозу, витамины А, B_1, B_2, С, Н и РР, а также необходимые минеральные вещества: калий, кальций, магний, цинк, медь, марганец, железо, хром, бор, никель, фосфор и натрий [7]. Также, плоды имеют большое диетическое значение, калорийность фрукта составляет 42 ккал на 100 грамм продукта [7], в связи с этим слива является хорошим дополнением рациона во время похудения. Флавоноиды и фенольные компоненты в составе слив подавляют рост жировых клеток, если есть плоды в меру, то они ускорят процесс жиросжигания [8].

Плоды сливы относятся к скоропортящимся продуктам, поэтому в производственных условиях до реализации их часто приходится хранить [5, с. 62-64; 10, p. 77-83]. Продолжительность хранения плодов напрямую зависит от исходного качества урожая. С целью повышения продуктивности и качества плодов, мы проводили некорневую обработку деревьев в период вегетации биологически активным веществом «Реглалг», микроэлементами и $CaCl_2$. Также проведен подбор оптимальных условий хранения выращенной продукции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования являлись плоды сливы позднего срока созревания. Это сорт сливы местной селекции: Удлиненная, [2, с. 77; 3, с. 1-6] и иностранные сорта: Стенлей и Президент [2].

Деревья исследуемых сортов сливы, выращенных в условиях сада, подвергались некорневым обработкам 0,05 % раствором биологически активного вещества (БАВ) «Реглалг» в сочетании с растворами солей микроэлементов B, Zn, Mn, Mo в концентрации 1,0%. Первую обработку проводили через 2 недели, после цветения, в фазу интенсивного деления клеток молодых плодов, а вторую обработку - в фазу интенсивного роста побегов. Перед уборкой плодов за 10 дней, деревья обрабатывали 1,0 % раствором $CaCl_2$. Необработанные деревья служили контролем.

Плоды собирали и укладывали в ящики для длительного хранения. Образцы хранились в холодильных камерах экспериментального комплекса «Карпотрон» ИГФЗР РМ. Для хранения плодов сливы применяли 3 метода:

1) обработка плодов препаратом «Фитомаг» (ингибитор биосинтеза этилена), в дозе 0,44г/1м^3, температура хранения - 1º С;

2) хранение плодов в условиях регулируемой газовой среды (РГС) при концентрации газовых смесей: 3 % CO_2 и 2 % O_2, t – 2ºС;

3) контрольные плоды хранились при t 1º С.

Количественное содержание пектиновых веществ, гемицеллюлоз и целлюлозы определяли по методу Ермакова А.И. [4], Арасимович В.В. [1]. Статистическую обработку полученных результатов проводили в программе Microsoft Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Плоды сливы потребляются в свежем виде и хороши в продуктах переработки: соках, компотах, сухофруктах. При производстве плодов, особое внимание уделяется их качеству. Характеристику качества плодов может дать их химический состав, это содержание сухих веществ, сахаров, органических кислот, содержание витаминов и др. Значительное место в химическом составе плодов занимают полисахариды: пектиновые вещества, гемицеллюлозы, целлюлоза. Одной из основных функций этих веществ, является обеспечение механической прочности растительных тканей. С изменением содержания запасных веществ уменьшается твердость плодов [6], что отражается на их товарном качестве.

В задачу наших исследований входило, определение влияния некорневых обработок и применяемых методов хранения на процессы накопления и расходования запасных веществ (пектиновые вещества, гемицеллюлозы, целлюлоза) в плодах сливы изучаемых сортов.

Установлено, что применяемый препарат «Реглалг» в период вегетации деревьев, стимулировал биосинтез полисахаридов клеточной стенки плодов, в большей степени увеличив их содержание по отношению к контролю (рис. 1).

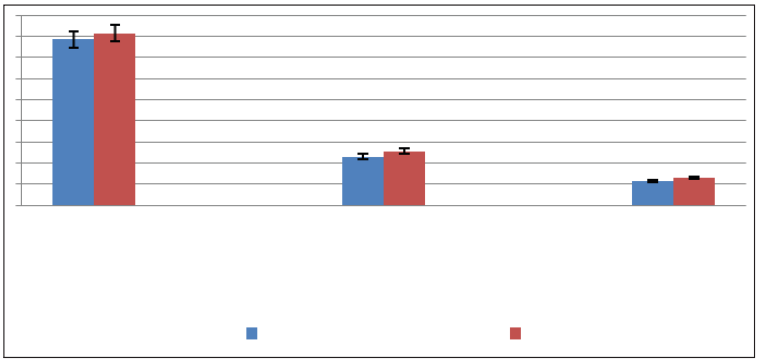
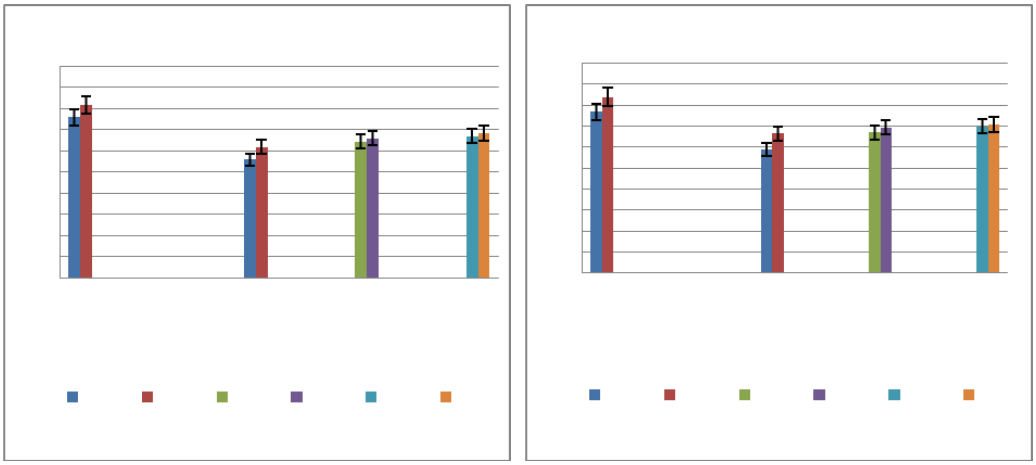


Рис.1. Содержание полисахаридов клеточной стенки плодов сливы (средние данные по сортам), в %

В плодах при хранении особенно отчетливо выражено, изменение содержания пектиновых веществ. Результаты проведенных опытов показали, что в период длительного хранения в исследуемых плодах сливы содержание пектиновых веществ снижалось (рис. 2).

В зависимости от биологических особенностей исследуемых сортов и способа хранения, содержание изучаемых веществ в плодах изменялось с разной интенсивностью.



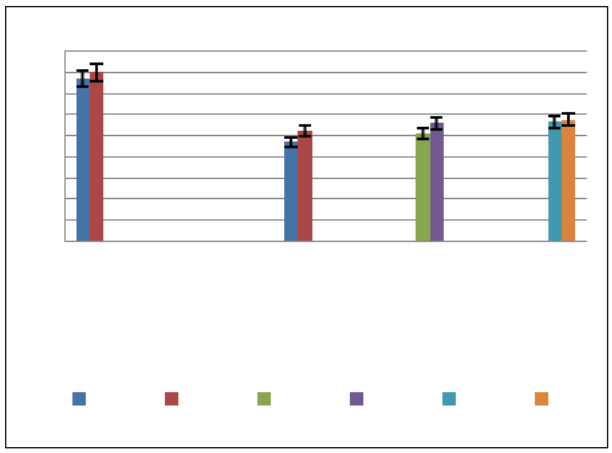
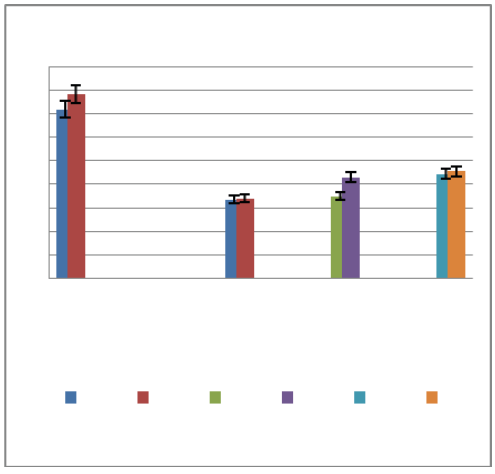
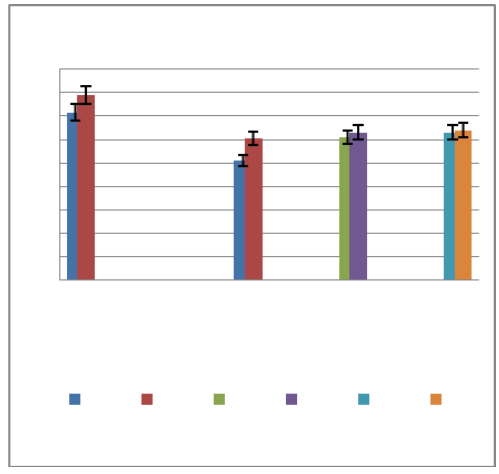


Рис. 2. Изменение содержания пектиновых веществ в плодах сливы в период хранения

Разница между контрольными и обработанными образцами изучаемых сортов, которые хранились в условиях РГС, была очевидна. Так, в конце хранения у опытных плодов сорта Президент содержание пектиновых веществ было выше по сравнению с контрольным вариантом на 0,24 %, у плодов сорта Стенлей эта разница составила - 0,25 %, у сорта сливы Удлиненная - 0,21 %. Отличающиеся результаты выявлены и у образцов, которые были обработаны БАВ «Реглалг», микроэлементами, $CaCl_2$ и препаратом «Фитомаг» (рис. 2). Определено, что в этом варианте опыта разница между контрольными и экспериментальными плодами у сорта сливы Президент составила – 0,21 %, у плодов сливы Стенлей - 0,2 %, и у сорта Удлиненная - 0,18 %.

При длительном хранении, в плодах сливы содержание растворимого пектина увеличивалось, а количество протопектина уменьшалось (рис.3).





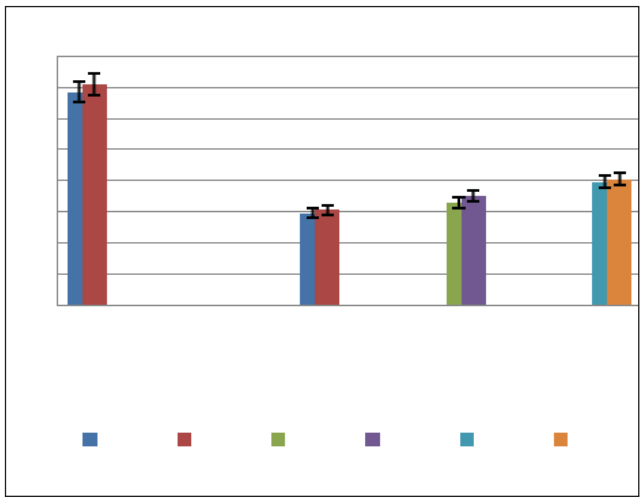


Рис. 3. Изменение содержания протопектина в исследуемых плодах сливы в период хранения

На рисунке 3 показано, что в зависимости от применяемых методов хранения, снижение содержания протопектина в изучаемых плодах сливы, также было неодинаковым. Положительные результаты были выявлены у образцов, обработанных вышеуказанными веществами и препаратом «Фитомаг». В этом варианте опыта у плодов сливы сорта Президент в конце хранения содержание протопектина было выше по сравнению с контролем на 0,24 %, у сорта сливы Стенлей эта разница составила - 0,19 %, а у сорта Удлиненная - 0,11 %. Хорошие показатели были получены у плодов, обработанных БАВ «Реглалг», микроэлементами, $CaCl_2$ при хранении в условиях РГС.

В период хранения в плодах сливы степень снижения содержания гемицеллюлоз и целлюлозы была меньше, чем пектиновых веществ. Сравнительный анализ полученных данных показал, что в плодах обработанных БАВ «Реглалг», микроэлементами, $CaCl_2$ и ингибитором биосинтеза этилена «Фитомаг» гидролитический распад гемицеллюлоз и целлюлозы протекал менее интенсивно, по сравнению с плодами, которые хранились в обычных условиях (рис. 4). Так, в конце хранения у сорта сливы Президент при определении содержания гемицеллюлоз эта разница по сравнению с контролем, составила 0,13 %, а целлюлозы - 0,05 %, у сорта сливы Стенлей - 0,12 % и 0,06 %. Наименьшая разница между вариантами опыта была выявлена у плодов сливы сорта Удлиненная (рис. 4). Схожие результаты были получены в варианте, обработанных плодов сливы БАВ «Реглалг» в сочетании с микроэлементами и раствором $CaCl_2$, которые хранились в условиях РГС. Установлено, что разница между опытными и контрольными плодами в конце хранения у сорта Президент при определении содержания гемицеллюлоз составила - 0,16 %, а

целлюлозы - 0,08 %, у сорта сливы Стенлей – 0,17 % и 0,06 %, у сорта Удлиненная - 0,07 (рис. 4).

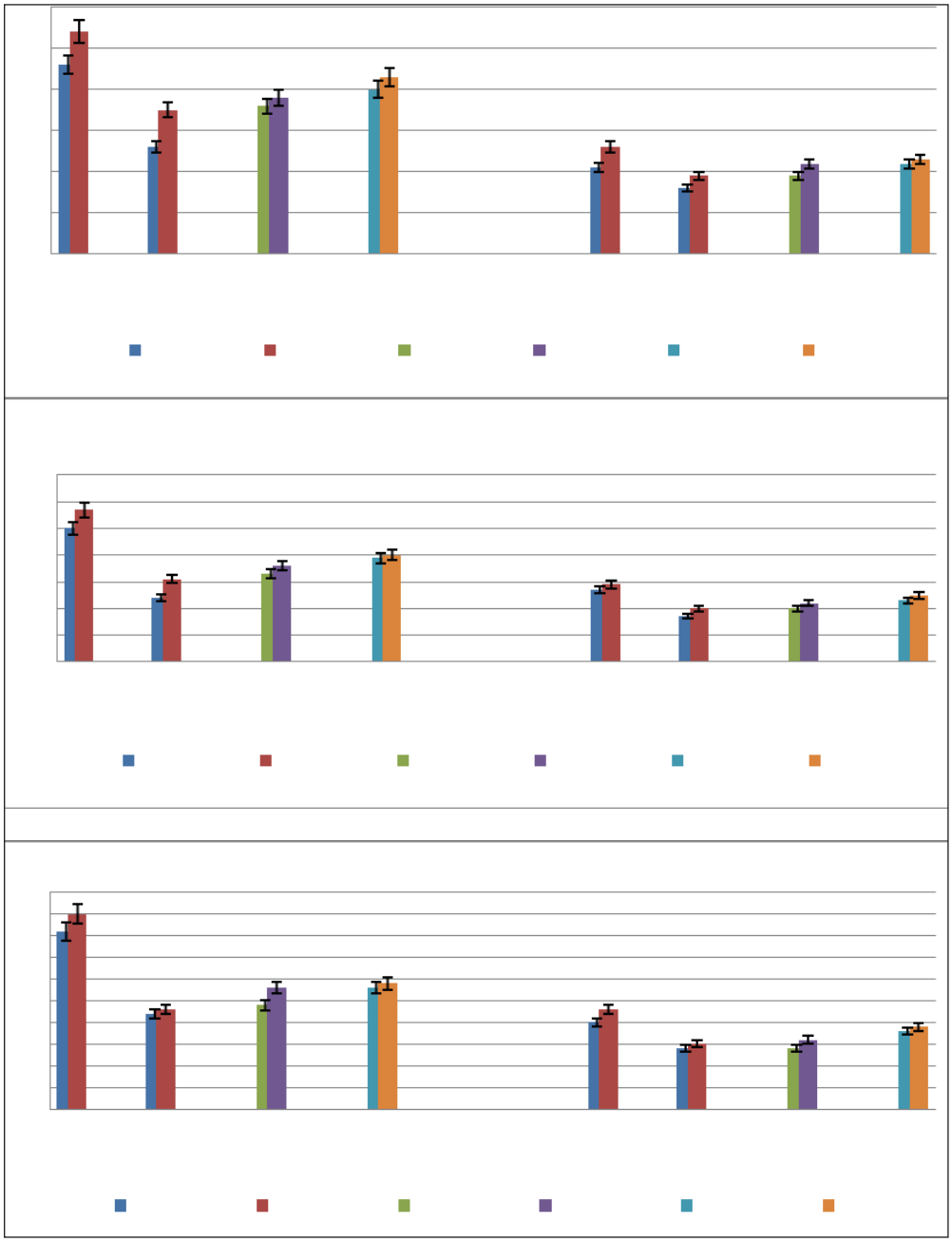


Рис. 4. Изменение содержания гемицеллюлоз и целлюлозы в плодах сливы при хранении

Изучение влияния некорневой обработки деревьев в период вегетации БАВ «Реглалг» и микроэлементами показало, что данная процедура стимулировала биосинтез компонентов клеточной стенки плодов. Также можно отметить, что предуборочная обработка сливы $CaCl_2$, способствовала увеличению плотности тканей плодов и предотвращению процессов их раннего размягчения в период хранения. Сравнительный анализ изменения содержания изучаемых биохимических веществ в плодах, при хранении в условиях РГС и под влиянием препарата «Фитомаг», выявил тенденцию к снижению скорости потребления (расхода) запасных веществ, по сравнению с контролем.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что применяемая некорневая обработка деревьев в период вегетации биологически активным веществом «Реглалг», микроэлементами B, Zn, Mn, Mo и $CaCl_2$ положительно повлияла на урожай и показатели качества плодов сливы. На момент съемной зрелости в плодах изучаемых сортов содержание пектиновых веществ, гемицеллюлоз и целлюлозы было выше по сравнению с контролем.
2. В плодах сливы, обработанных БАВ «Реглалг», микроэлементами, $CaCl_2$ при хранении в условиях РГС и под влиянием препарата «Фитомаг», скорость гидролитического распада полисахаридов клеточной стенки была меньше по сравнению с контролем. В связи с этим у опытных плодов большей степени сохранялась структурная прочность и твердость тканей. В конце хранения лучшие результаты были получены у изучаемых плодов сливы сортов Президент и Стенлей.

Примечание: *Исследования проведены в рамках проекта Государственной Программы 20.80009.5107.18 «Целенаправленное формирование иммунной системы и качества плодов поздних сортов сливы, предназначенных для длительного хранения», финансируемой Национальным Агентством по Исследованиям и Развитию.*

БИБЛИОГРАФИЯ

1. АРАСИМОВИЧ, В., БАЛТАГА, С. *Биохимические методы анализа плодов.* Кишинев: Штиинца. 1984. 155 с. ИБ № 2397.
2. ЖУРАВЕЛЬ, А. и др. *Слива.* Chișinău: Tipogr. AȘM, 2007. 236 с. ISBN: 978-9975-62-175-5.
3. ЖУРАВЕЛЬ, А., КОЗМИК, Р. Новые районированные в Республике Молдова сорта сливы местной селекции. В: *Современное садоводство.* 2014. №1. С.1-6. ISSN: 2312-6701.
4. ЕРМАКОВ, А. и др. *Методы биохимического анализа растений.* Ленинград: Агропромиздат. 1987. 430 с. ИБ № 4256.

5. ЛИСИНА, А. Изучение различных способов обработки плодов сливы для увеличения срока хранения. В: *Вестник ХГУ им. Н. Ф. Катанова*. 2017. №20. С. 62-64. ISSN: 2305-1256.
6. Процессы, происходящие в плодах и овощах при хранении. Доступно: -https://studfile.net/preview/9182201/page:12/. [Просмотрено:11.06.2024].
7. Слива. Доступно: https://calorizator.ru/product/fruit/plum [Просмотрено:14.06.2024].
8. Слива: польза и вред для здоровья. Доступно: https://www.kp.ru/family/eda/sliva-polza-i-vred/ [Просмотрено:20.06.2024].
9. LIN, X. et al. *Changes in the Primary Metabolites of 'Fengtang' Plums during Storage Detected by Widely Targeted Metabolomics*. 2022. Available: https://doi.org/10.3390/foods11182830 [Accessed: 17.06.2024].
10. MANGANARIS, G. et al. Cell wall modifications in chilling-injured plum fruit (*Prunus salicina).* In*: Postharvest Biology and Technology.* 2008. Vol. 48, Issue 1. P. 77-83. ISSN: 09255214.
11. GENG, Y. et al. *Quality Attributes and Microstructure of Cell Walls in 'Suli' Plum Fruit (Prunus salicina Lindl.) during Softening.* Available: https://www.jstage.jst.go.jp/article/fstr/26/2/26_281/_html/-char/en. [Accessed: 21.06.2024].

ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ И СТАБИЛЬНОСТЬ БЕЛЫХ СУХИХ ВИН, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НОВЫХ СЕЛЕКЦИОННЫХ СОРТОВ ВИНОГРАДА

INFLUENCE OF CLIMATIC CONDITIONS ON PHYSICAL-CHEMICAL INDICATORS AND STABILITY OF DRY WHITE WINES OBTAINED FROM NEW SELECTION GRAPES VARIETIES

CZU: 634.85:663.221:663.256 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.28**

Николай ТАРАН,
ORCID: 0000-0003-1683-0378
e-mail: taraninvv@yahoo.com
Научно-Практический Институт Садоводства, Виноградарства и Пищевых Технологий, Республика Молдова
Ирина ПОНОМАРЕВА,
ORCID: 0000-0002-7945-400X
e-mail: ponomariov.irina@gmail.com
Научно-Практический Институт Садоводства, Виноградарства и Пищевых Технологий, Республика Молдова
Сильвия НЕМЦЯНУ,
ORCID: 0000-0002-5075-5378
e-mail: nemteanusilvia@yahoo.com
Научно-Практический Институт Садоводства, Виноградарства и Пищевых Технологий, Республика Молдова
Ольга ГРОСУ,
ORCID: 0000-0003-3787-9197
e-mail: grosuolga123@gmail.com
Научно-Практический Институт Садоводства, Виноградарства и Пищевых Технологий, Республика Молдова
Лидия ГОЛЕНКО,
ORCID: 0000-0003-4100-7551
e-mail: oenologie_vdo@mail.ru
Научно-Практический Институт Садоводства, Виноградарства и Пищевых Технологий, Республика Молдова
Марьяна ЧУБУК,
ORCID: 0000-0001-815-2487
e-mail: cibucmariana@gmail.com
Научно-Практический Институт Садоводства, Виноградарства и Пищевых Технологий, Республика Молдова

Михаил СТЫЦЮК,
ORCID: 0000-0003-4745-4934
e-mail: oenologie_vdo@mail.ru
Научно-Практический Институт Садоводства, Виноградарства и Пищевых Технологий, Республика Молдова

Summary. *The quality of the wines depends on the pedoclimatic and technological factors of wine production. In this work, the influence of the climatic conditions of the years 2020-2021 on the oenological potential of the new selection grape varieties Floricica, Viorica, Legenda and Riton for the production of dry white wines, was studied. The raw material grapes were harvested from IŞPHTA plantations, free of viral diseases and bacterial cancer.*

The physico-chemical composition of dry white wines obtained from new grape varieties (harvest year 2020-2021) was studied. The obtained results demonstrated that the climatic conditions influence the quality of the obtained wines. The obtained dry white wines were tested for different types of disorders and the technological schemes for their treatment with the aim of stabilization were argued.

Keywords: *grape varieties of new selection, physical-chemical indicators of quality, processing schemes, stabilization process, white wines.*

ВВЕДЕНИЕ

На формирование качества винограда, кроме биологических свойств сорта, влияют многие другие факторы: климатические условия года, состав почвы, экологические условия, агротехнические приемы выращивания винограда, и т. д. Климатические факторы считаются основными и влияют на качество винограда из года в год [1, 3].

Качество винограда и получаемые из него вина во многом зависят от района выращивания винограда, что, в свою очередь, связано с суммой активной температуры и средней температуры. Чтобы обеспечить качественные урожаи, размещение сортов в разных винодельческих регионах должно основываться на сумме активной температуры, необходимой для полного созревания винограда [2].

Еще одним очень важным экологическим фактором является влажность. В комплексе с температурой и почвой это сильно влияет на физиологическую активность виноградной лозы, оказывая положительное или отрицательное влияние на урожай и качество винограда [2, 4].

Годы с малым количеством осадков на стадии созревания ягод и с высокой степенью инсоляции являются наиболее благоприятными для культуры винограда и считаются хорошими годами для получения вин высокого качества [4].

Климат в основном влияет на накопление углеводов и органических кислот в соке ягод, а почва вместе с ним способствует синтезу в растении некоторых соединений, определяющих качество вина – полноту вкуса, характер и утонченность аромата [2, 5].

В связи с этим, актуальными являются исследования по изучению влияния климатических условий на сроки созревания сортов винограда новой селекции, на физико-химические показатели вин и их стабильность в условиях виноделия урожая 2020-2021 годов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов для исследований были использованы сорта винограда молдавской селекции, которые были выведены в НИИВиВ (Научно-Исследовательский Институт Винограда и Вина) Флоричика, Виорика, Леженда и Ритон.

Изучен физико-химический состав белых сухих вин, полученных из сортов винограда новой селекции (год урожая 2020-2021). Полученные белые сухие вина были испытаны на различные виды помутнений [6, 7] и аргументированы технологические схемы их обработки с целью стабилизации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изучения влияния климатических условий на сроки созревания сортов винограда новой селекции, на физико-химические показатели вин и их стабильность, в условиях 2019-2021 годов, нами были изучены статистические данные о климатических условиях в Центральной зоне Республике Молдова, которые приведены в таблице 1 [8].

Таблица 1. Климатические условия выращивания винограда в Центральной зоне Республики Молдова (2019-2021 годов)

Годы	Сумма активных температур, ºС	Годовая сумма осадков, мм	Абсолютная максимальная температура, ºС	Абсолютная минимальная температура, ºС
2019	2585	320	+ 37	-17,0
2020	2540	330	+ 38	-10,0
2021	2465	480	+ 37	-13,6

Результаты статистических данных о климатических условиях, представленных в таблице 1, показывают, что за 3 года, в течение которых проводились исследования, сумма активных температур на 350 ºС выше указанных в литературе [1, 2].

Данные изменения показателей высоких значений сумм активных температур (от 2465 до 2585 ºС) существенно влияют на массовую концентрацию сахаров в винограде сортов новой селекции: Флоричика, Виорика, Леженда и Ритон.

Одновременно, сумма осадков в 2020 году оказалась на 150 мм ниже нормы, так как было жаркое и засушливое лето. Морозы января и февраля 2021 года, аб-

солютный минимум которых составил минус 13,6 ºС, также показывает на тенденцию к более суровым зимам, что повышает опасность повреждения виноградных кустов.

В таблице 2 приведены данные о влиянии климатических условий выращивания винограда на сроки проведения уборки винограда и накопления сахаров и титруемых кислот в сусле сортов винограда новой селекции: Флоричика, Виорика, Леженда и Ритон.

Таблица 2. Влияние суммы активных температур на сроки проведения уборки винограда и физико-химические показатели сортов винограда новой селекции (ур. 2020-2021 годов)

Годы	Наименование сорта	Дата уборки винограда	Сумма активных температур, ºС	Массовая концентрация: г/дм³		pH
				сахаров	титруемых кислот	
2020	Виорика	03.09	2540	215	8,9	3,18
2021	Виорика	20.09	2465	196	9,1	3,15
2020	Флоричика	03.09	2540	234	6,6	3,36
2021	Флоричика	13.09	2465	218	9,0	3,12
2020	Ритон	03.09	2540	228	8,1	3,30
2021	Ритон	14.09	2465	207	9,1	3,16
2020	Леженда	03.09	2540	212	6,5	3,38
2021	Леженда	14.09	2465	188	8,8	3,26

Как следует из данных, представленных в таблицы 2, чем выше сумма активных температур, тем раньше дата уборки винограда, при этом физико-химические характеристики винограда соответствуют технологической зрелости. Однако, исследования 2021 года показали, что более поздний сбор винограда привел к существенным изменениям физико-химического состава винограда, а именно при массовой концентрации сахаров 207-218 г/дм³, массовая концентрация титруемых кислот составляла от 8,8 до 9,1 г/дм³. Высокий показатель активной кислотности сусла в дальнейшем затрудняет выпадение коллоидных веществ и вина обрабатываются намного труднее.

Для выявления взаимосвязи между климатическими условиями и физико-химическими показателями и их стабильностью, нами были проведены дополнительные исследования. В таблице 3 представлены основные физико-химические показатели вин, полученные из сортов винограда новой селекции: Флоричика, Виорика, Леженда и Ритон урожая 2020 и 2021 годов.

Таблица 3. Физико-химические показатели вин, полученных из сортов винограда новой селекции (ур. 2020-2021 годов)

Наименование показателя	Год урожая	Наименование вин			
		Виорика	Флоричика	Ритон	Леженда
Объемная доля этилового спирта, %	2020	12,9	13,8	13,3	12,7
	2021	11,7	12,7	12,2	11,8
Массовая концентрация					
сахаров, г/дм^3	2020	4,0	7,4	3,4	2,0
	2021	0,4	4,1	3,4	0,5
титруемых кислот, г/дм^3	2020	6,9	7,4	6,8	6,1
	2021	8,6	8,8	8,5	8,2
винной кислоты, г/дм^3	2020	3,24	3,45	2,45	1,79
	2021	4,06	3,95	2,92	2,50
яблочной кислоты, г/дм^3	2020	1,33	0,91	1,02	0,51
	2021	3,21	2,26	3,21	2,30
летучих кислот, г/дм^3	2020	0,46	0,60	0,53	0,60
	2021	0,46	0,59	0,59	0,46
сернистого ангидрида, общая / свободная, мг/дм^3	2020	129/45	157/44	150/50	154/38
	2021	132/37	109,29	105/23	100/32
приведеного экстракта, г/дм^3	2020	19,1	22,6	17,2	20,6
	2021	22,3	22,8	22,9	23,0
pH	2020	3,17	3,18	3,30	3,27
	2021	3,09	3,11	3,31	3,17

Из данных, представленных в таблице 3 видно, что физико-химические показатели белых сухих вин, полученные из сортов винограда новой селекции: Флоричика, Виорика, Леженда и Ритон урожая 2020-2021 годов характеризуются умеренным содержанием объемной доли этилового спирта, массовых концентраций титруемых кислот и приведеного экстракта.

Значение pH для исследуемых белых сухих вин находятся в пределах 3,09-3,31, что характеризует их как микробиологически стабильные и здоровые вина. Белое сухое вино из сорта винограда Леженда урожая 2021 года, характеризуется более низкой объемной долей этилового спирта, более низкой массовой концентрацией титруемых кислот (8,2 г/дм^3), а также более высокой массовой концентрацией приведенного экстракта 23,0 г/дм^3. При этом значение показателя pH в данном вине составило 3,27.

Яблочная кислота, очень важная для белых вин, в исследуемых винах имеет значения от 2,26 г/дм^3 в вине, полученном из сорта винограда Флоричика, а наибольшее количество обнаружено в вине из сорта винограда Ритон и в вине сорта винограда Виорика - 3,21 г/дм^3. Сравнивая сухие белые вина производства 2020 и

2021 годов, можно отметить, что в климатических условиях 2021 года вина характеризуются большим содержанием винной кислоты и соответственно менее высоким содержанием яблочной кислоты. Если в 2020 году в вине Флоричика массовая концентрация винной кислоты составляла 3,45 г/дм^3, то в 2021 году она составила 3,95 г/дм^3, а массовая концентрация яблочной кислоты в 2020 году составила 0,91 г/дм^3, а в 2021 году – 2,26 г/дм^3. Это можно объяснить тем, что в конце фазы созревания винограда были более низкие температуры, чем обычно, особенно ночью, и она не могла метаболизироваться. Таким образом, климатические условия выращивания винограда существенно влияют на физико-химический состав белых сухих вин.

Важным показателем стабильности белых сухих вин является содержание катионов калия и кальция. В связи с этим, нами были определены основное содержание некоторых катионов металлов в винах (таблице 4).

Таблица 4. Массовые концентрации катионов в винах, полученных из сортов винограда новой селекции (ур. 2020 и 2021 годов)

Массовая концентрация катионов, мг/дм^3	**Год урожая**	**Наименование вин**			
		Виорика	**Флоричика**	**Ритон**	**Леженда**
Ca^{2+}	2020	78,2	82,4	75,4	78,2
	2021	89,3	90,3	88,4	88,3
Mg^{2+}	2020	96,5	85,2	57,2	81,2
	2021	106,3	91,6	92,3	88,3
Na^{+}	2020	21,4	22,3	24,5	24,2
	2021	26,0	25,8	31,6	31,5
K^{+}	2020	780,4	600,2	724,5	710,2
	2021	823,6	632,2	772,8	739,4

Из результатов, представленных в таблице 4, видно что по общему содержанию катионов металлов в исследованных винах преобладают катионы калия, за ними следуют магний, кальций и натрий. Массовая концентрация катионов калия в белых сухих винах колеблется от 600 до 823,6 мг/дм^3. Наибольшее количество K^+ содержится в вине Виорика, а наименьшее — в вине Флоричика. Массовая концентрация катионов магния колеблется от 57,2 до 106,3 мг/дм^3. Что касается массовой концентрации катионов кальция, то она колеблется в пределах от 75,4 до 90,3 мг/дм^3, а катионов натрия — в пределах от 21,4 до 31,6 мг/дм^3.

В большинстве случаев кристаллические помутнения связаны с выпадением в осадок труднорастворимых солей винной кислоты – гидротартрата калия или тетрагидрата тартрата кальция. Выпадения кристаллов тетрагидрата тартрата кальция в осадок не происходит при содержании кальция в вине менее 80 мг/л, по другим данным – менее 40 мг/дм^3. При более высоком содержании кальция появляются кристаллические – кальцевые помутнения.

Исходя из этого, образцы белых сухих вин урожая 2020-2021 годов, склонны к кристаллическим помутнениям. Кроме того, высокие концентрации катионов кальция свидетельствуют о вероятности образования коллоидных помутнений за счет комплексов биополимеров, в которых участвуют в первую очередь кальций и магний.

Белые сухие вина подвергались лабораторным исследованиям на склонность к различным видам физико-химических помутнений (таблице 5).

Таблица 5. Склонность белых сухих вин новой селекции к различным видам помутнений (ур. 2020 и 2021 годов)

№	Наименование пороков вина	Год урожая	Наименование вин			
			Виорика	**Флоричика**	**Ритон**	**Леженда**
1	Белковые помутнения	2020	нестабил.	нестабил.	стабил.	нестабил.
		2021	нестабил.	нестабил.	стабил.	нестабил.
2	Оксидазный касс	2020	стабил.	стабил.	стабил.	стабил.
		2021	стабил.	стабил.	стабил.	стабил.
3	Окислительное покоричневение	2020	стабил.	стабил.	стабил.	стабил.
		2021	стабил.	стабил.	стабил.	стабил.
4	Обратимые коллоидные помутнения	2020	стабил.	стабил.	стабил.	стабил.
		2021	стабил.	стабил.	стабил.	стабил.
5	Кристаллические помутнения	2020	нестабил.	нестабил.	стабил.	нестабил.
		2021	нестабил.	нестабил.	стабил.	нестабил.
6	Полифенольнные помутнения	2020	стабил.	стабил.	стабил.	стабил.
		2021	стабил.	стабил.	стабил.	стабил.
7	Тест на глюканы	2020	стабил.	стабил.	нестабил.	нестабил.
		2021	стабил.	стабил.	стабил.	стабил.
8	Тест на пектины	2020	стабил.	стабил.	нестабил.	нестабил.
		2021	стабил.	стабил.	стабил.	стабил.

Из полученных данных, представленных в таблице 5 можно отметить, что исследованные белые сухие вина в основном склонны к белковым и кристаллическим помутнениям, кроме вина из сорта винограда Ритон. Следует отметить, что все вина устойчивы к окислительному покоричневению, возникающему при усилении окислительных процессов, к полифенольному помутнению, оксидазному кассу и обратимым коллоидным помутнениям.

Для стабилизации исследованных белых сухих вин против белковых помутнений были использованы схемы обработки с использованием бентонита марки Бентонит-Extra и желатин марки Erbi-Gel, а оптимальные дозы приведены в таблице 6.

Таблица 6. Технологическая схема обработки белых сухих вин, полученных из сортов винограда новой селекции (ур. 2020 и 2021 годов) против белковых помутнений

№	Наименование вина	Год урожая	Оклеивающие вещества	
			Erbi-Gel, г/дм^3	Бентонит- Extra, г/дм^3
1	Виорика	2020	0,02	0,4
		2021	0,02	0,6
2	Флоричика	2020	0,01	0,4
		2021	-	0,35
3	Ритон	2020	0,015	0,85
		2021	-	0,6
4	Леженда	2020	0,01	0,7
		2021	-	0,6

Как следует из данных, представленных в таблице 6, в зависимостиот года урожая и названия вина, оптимальная доза бентонит- Extra варьирует от 0,35 до 0,85 г/дм^3, а доза желатина Erbi-Gel варьирует от 0,01 до 0,02 г/дм^3. После стабилизации белых сухих вин против белковых помутнений, вина были обработаны холодом при температуре от минус 3 °С до минус 5 °С в течение 3-7 суток для достижения стабильности против кристалических помутнений.

Стабильные белые сухие вина, полученные из сортов винограда новой селекции: Виорика, Флоричика, Ритон, Леженда (ур. 2020 и 2021 годов) были подвергнуты процессу фильтрации и розливу в условиях микровиноделия.

ВЫВОДЫ

1. Ампелоэкологические условия произрастания винограда 2020-2021 годов оказали существенное влияние на физико-химические показатели сусла и виноматериалов, однако, новые сорта винограда новой селекции НИИВиВ Республики Молдова Виорика, Флоричика, Ритон, Леженда характеризуются высокой устойчивостью к засухе и болезням, и одновременно позволяют накапливать в ягодах высокое содержание массовой концентрации сахаров при оптимальных значениях массовых концентраций титруемых кислот.
2. Белые сухие вина, полученные из винограда сортов новой селекции: Виорика, Флоричика, Ритон, Леженда урожая 2020-2021 характеризуются высоким содержанием спирта (от 11,7 % об. до 13,8 % об.) и массовой концентрации титруемых кислот (от 8,2 г/дм^3 до 8,8 г/дм^3), а также высоким содержанием массовой концентрации приведенного экстракта (от 22,3 г/дм^3 до 23,0 г/дм^3).
3. Высокое содержание массовой концентрации винной кислоты (от 1,79 до 4,06 г/дм^3) и катионов калия (от 600,2 до 823,6 мг/дм^3) и кальция (от 75,4 до

90,3 мг/дм^3) в исследуемых белых сухих винах, полученные из сортов винограда новой селекции: Виорика, Флоричика, Ритон, Леженда (ур. 2020 и 2021 годов) способствуют их склонности к кристалическим помутнениям.

4. Анализ предрасположенности белых сухих вин, полученные из сортов винограда новой селекции: Виорика, Флоричика, Ритон, Леженда (ур. 2020 и 2021 годов) к различным помутнениям, показывает их склонность к белковым и кристалическим помутнениям.
5. С целью стабилизации белых сухих вин, полученных из сортов винограда новой селекции: Виорика, Флоричика, Ритон, Леженда (ур. 2020 и 2021 годов) разработана технологическая схема их обработки на основе использования бентонита марки Бентонит-Extra в дозах от 0,35 до 0,85 г/дм^3 и желатина Erbi-Gel в дозах от 0,01 до 0,02 г/дм^3.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. КИСИЛЬ Ф. *Основы ампелоэкологии*. Кишинев, 2005. 336 с.
2. RUSU, E. Vinificaţia primară. Chişinău: Ed. „Continental Grup” SRL, 2011. 496 p. ISBN 978-9975-64273-6.
3. TARAN, N., PONOMARIOVA, I., SCORBANOVA, E., NEMȚEANU, S., MORARI, B. Studiul influenței factorilor climatici asupra calității vinurilor albe seci obținute din soiuri de struguri de selecție nouă. In: *Pomicultura, Viticultura și Vinificația.* 2022. nr. 2, p. 45-50. ISSN 1857-3142.
4. TARAN, N., PONOMARIOVA, I., NEMȚEANU, S., MORARI, B., SOLTAN, A. Perfecționarea regimurilor tehnologice de fabricare a vinurilor albe seci din soiuri de selecție nouă. In: TARAN, N. *Soiuri de struguri de selecție nouă și autohtone în vinificație*. Chișinău: „Print Caro”, 2022, p 47-87. ISBN 978-9975-164-89-4.
5. ТАРАН Н., ЗИНЧЕНКО В. *Современные технологии стабилизации вин*. Chișinău: Tipografia A. S. M., 2006. 240 с. ISBN 978-9975-62-056-7.
6. ГЕРЖИКОВА В. Методы технохимического контроля в виноделии. Симферополь: „Таврида”, 2002 г. 260 с. ISBN 966-584-196-3.
7. ВАЛУЙКО Г., ЗИНЧЕНКО В., МЕХУЗЛА Н. *Стабилизация виноградных вин*. Симферополь: „Таврида”, 1999 г. 208 с. ISBN 966-584-099-1.
8. *Метеорологические и агрометеорологические* условия *2020-2021г.г,* Государственная метеорологическая служба Республики Молдова. Available: https://www.meteo.md/ [Accesed: 17.06.2024].

(N.B.) Исследования проводились в рамках Институциональной программы 200101 „Crearea soiurilor și clonelor pomicole, viticole și legumicole, perfecționarea procedeelor agrotehnice de cultivare și elaborarea tehnologiilor de producere a vinurilor din soiuri de struguri locale și produselor alimentare de ultima generație.”

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЙ БАКТЕРИИ *BACILLUS THURINGIENSIS* И ГИФОМИЦЕТА *LECANICILLIUM LECANII* С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ СМЕСИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

DETERMINING THE RELATIONSHIP BETWEEN THE BACTERIA *BACILLUS THURINGIENSIS* AND THE HYPHOMYCETE *LECANICILLIUM LECANII* WITH THE AIM OF CREATING A COMPLEX MIXTURE FOR PLANT PROTECTION

CZU: 579.64:632.937 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.29**

Татьяна ЩЕРБАКОВА,
ORCID: 0000-0002-2632-325X
e-mail: tatiana.scerbacova@sti.usm.md
Институт Генетики, Физиологии и Защиты Растений,
Государственный Университет Молдовы

Summary. *The relationship between the bacterium Bacillus thuringiensis and the hyphomycete Lecanicillium lecanii was determined in order to create a complex mixture for protecting plants from pests in a greenhouse. The studies were carried out in laboratory conditions using the double culture method. The nutrient medium used was potato-glucose agar. From the studies conducted it follows that entomopathogenic microorganisms do not exhibit antagonism to each other and can be used in a complex mixture to protect plants from sucking pests in closed ground conditions.*

Keywords: *bacterium, compatible, hyphomycete, pests, plant protection*

ВВЕДЕНИЕ

Экологизация растениеводства ставит задачу получения эффективных биологических средств защиты растений, конкурентоспособных с химическими пестицидами. Особенно это актуально в условиях закрытого грунта. В теплицах ограничен видовой и сортовой набор культур, отсутствует севооборот, бессменно используется грунт, регулируются параметры среды: температура, влажность, освещенность, минеральный состав субстрата и др. Количество видов вредителей и возбудителей болезней в закрытом грунте значительно меньше, чем в открытых агроценозах. Однако искусственно созданный микроклимат и круглогодичное использование таких сооружений способствуют массовому развитию вредных организмов и значительно повышают их вредоносность. Потери урожая от них могут достигать от 30-40% до 80% [1].

Комплекс вредителей закрытого грунта практически одинаков. Это паутинные клещи, оранжерейная белокрылка, бахчевая, персиковая, бобовая тля, галло-

вые нематоды, табачный трипс и др. Один из самых злостных врагов тепличных культур – обыкновенный паутинный клещ *Tetranychus urticae* (Koch.), приносит весьма ощутимый ущерб из-за высокой плодовитости. Имаго и личинки прокалывают эпидермис с нижней стороны листа и высасывают сок одновременно с зернами хлорофилла, что приводит к нарушению процесса фотосинтеза, растения ослабевают и легко поражаются различными инфекциями. Продолжительность жизненного цикла паутинного клеща зависит от окружающей температуры: при 20^0C вредитель проходит все стадии развития за 20 суток, при 25^0C – за 10-12 суток, при 30-32^0C – за 5-6 дней, даёт до 20 поколений в год, быстро приобретает резистентность ко многим ядохимикатам [1].

Бахчевая тля *Aphis gossypii* Glov. повреждает клетки листьев и молодых побегов, высасывая из них сок. Пораженные листовые пластины и верхушки растений скручиваются, засыхают и отмирают, цветки и завязи опадают, побеги деформируются. В процессе питания тли выделяют сахаристые вещества - падь или, медвяную росу. На этих выделениях поселяются сажистые грибы, покрывая поверхность листьев чёрным слоем, что существенно снижает интенсивность фотосинтеза и ухудшает товарные качества продукции. Тля – переносчик опасных вирусных заболеваний, чем усугубляется наносимый вред [1].

Тепличная белокрылка *Trialeurodes vaporariorum* Westwood, в закрытом грунте вредит всем тепличным культурам. Питается соком растений, вредоносность усиливается выделением липкой сладкой массы, на которой поселяются сажистые грибы (сем. *Asterinaceae, Davidiellaceae, Meliolaceae* и др. отдела *Ascomycota*).

Ощутимый вред наносят табачный и оранжерейный трипсы.

Для борьбы с вредителями тепличных культур используют, в основном, химические пестициды, применение которых особо опасно в условиях закрытого грунта из-за загрязнения ограниченного воздушного бассейна теплиц и накопления токсических остатков в овощной продукции. К тому же частые обработки пестицидами приводят к появлению устойчивых к химикатам популяций вредных организмов и этот процесс может быть достаточно быстрым. Иногда в течение одного вегетационного периода после начала использования химиката эффект его применения значительно снижается [2].

Альтернативой химическим средствам защиты растений являются биопестициды на основе живых микроорганизмов и продуктов их метаболизма. Биологические методы контроля вредных объектов широко применяются в тепличном овощеводстве, где существует много ограничений по применению химических средств защиты. Интерес к биопестицидам растет из-за их преимуществ, связанных с экологической безопасностью, целевой специфичностью и эффективностью применения в малых количествах для комплексной борьбы с вредителями, и это одна из многообещающих альтернатив для борьбы с загрязнением окружающей среды.

В последние годы приоритетным направлением биологической защиты растений является создание и использование смесевых комплексных биосредств,

повышающих биологическую эффективность, расширяющих спектр действия и полифункциональность. Поэтому задачей исследований являлось определение совместимости двух биологических агентов с целью создания микробиологического комплекса для защиты растений от сосущих вредителей в тепличных условиях.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Исследования проводились в лабораторных условиях Института Генетики, Физиологии и Защиты Растений в составе Государственного Университета. Объекты исследований: 1) энтомопатогенный гриб *Lecanicillium lecanii* R. Zare & W. Gams (2001), штамм 2T20, коллекционный номер в Национальной коллекции CNMN-FE-03, выделен из природной популяции оранжерейной белокрылки с последующим отбором методом пассажей через тест-насекомое. Проведено три пассажа через обыкновенного паутинного клеща и три пассажа через бахчевую тлю, штамм проявляет патогенность в отношении оранжерейной белокрылки.

2) энтомопатогенная бактерия *Bacillus thuringiensis* var. *thuringiensis* (*Bt*) относится к семейству *Bacillaceae* и роду *Bacillus*, выделена из погибшей личинки колорадского жука.

Эксперименты по определению совместимости гриба и бактерии (наличие или отсутствие антагонизма, образование биологически активных веществ для угнетения или подавления одного организма другим) проводили на агаризованной питательной среде картофельно-глюкозный агар методом агаровых блочков, обе культуры на этой среде проявляют активный рост. Для получения агаровых блочков изучаемые микроорганизмы высевали сплошным «газоном» на поверхность питательной среды в чашки Петри, после хорошего развития культур пробочным сверлом диаметром 8 мм вырезали агаровые блоки.

Варианты двойных культур: 1) блоки, заросшие культурой бактерии, помещали на агаровые пластинки, засеянные суспензией конидий гриба *L. lecanii*, по 4 блока на чашку, 2) посев культур блоками: 1 блок, заросший грибом в центре и 4 блока, заросшие культурой бактерии у стенок чашки. 3) блоки, заросшие культурой гриба, размещали на среде, засеянной суспензией спор бактерии *B. thuringiensis* var. *thuringiensis*. Через 5-6 суток проводили учеты наличия антагонизма, стерильных зон отсутствия роста между микроорганизмами [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гифомицет *Lecanicillium lecanii* является представителем отдела *Ascomycota*, класса *Sordariomycetes*, семейства *Cordycipitaceae*, изначально был описан как *Cephalosporium lecanii* (Zimmermann), затем был отнесен к роду *Verticillium* (Zimm.) Viegas (1939), в 2001 году утвердили название рода как *Lecanicillium*, к которому могут относиться изоляты *L. lecanii, L. attenuatum, L. longisporum, L. muscarium* или *L. nodulosum* [4].

Большинство видов *Lecanicillium* энтомопатогенны и являются возбудителями микозов насекомых: тлей, белокрылок, клещей, нематод, некоторые виды и штаммы видоспецифичны по патогенности к различным насекомым. При попадании гриба на тело вредителя происходит прорастание конидий и ростовая трубка внедряется в хитиновый покров насекомого, образуя апрессории. В полости тела образуются гифальные тела – бластоспоры, которые разносятся по телу вредителя, гриб продуцирует токсины, приводящие хозяина к гибели, после чего происходит колонизация внутренних органов. После гибели насекомого гифы энтомопатогена прорастают на поверхность кутикулы и труп обрастает белым мицелием гриба *L. lecanii.* Для активного роста гифомицета и поражения вредителей необходима относительная влажность воздуха не менее 85% [5].

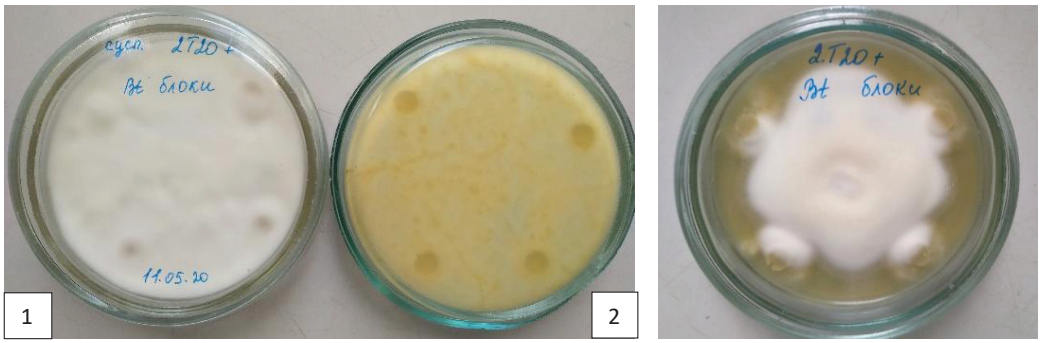
Энтомопатогенная бактерия *Bacillus thuringiensis* var. *thuringiensis* (*Bt*) аэробная, грамположительная, в конце вегетативного роста образует споры. Бактерии *Bt* отличаются от других родственных видов формированием в течение споруляции кристалических параспоральных включений (дельта-эндотоксинов), это наиболее распространенный вид энтомопатогенных бактерий, широко используемый в качестве препаратов для биологического контроля растительноядных и кровососущих насекомых по всему миру благодаря своей способности эффективно бороться с целевыми вредителями экономически важных культур [6, 7].

Биопестициды на основе бактерий *Bt* проявляют ярко выраженный механизм кишечного действия. Во время питания обработанными биопестицидами растениями эндотоксины попадают в кишечник насекомого, где активируются пищеварительными ферментами и приводят к образованию пор в клеточной мембране, нарушается осмотическое равновесие, целостность кишечника, за которым следует паралич и гибель вредителя [7].

Для усиления биологической эффективности биопестицидов в настоящее время отмечена тенденция создания смесевых комплексов для защиты растений. Это могут быть бактериально-грибные смеси, грибные смеси одной видовой принадлежности продуцентов, но с различной эффективностью, грибные смеси с принадлежностью продуцентов к различным классам грибов, бактериальные смеси и т.д. Применение бактериально-грибных смесей биопрепаратов способствует подавлению иммунных защитных систем насекомых вследствие развития бактериозов, увеличение их восприимчивости к грибной инфекции и это выражается в повышении смертности вредителей [8].

Для создания и применения смесевых комплексных биосредств необходимо иметь сведения о взаимоотношениях агентов, составляющих смеси. Проведенные эксперименты по совместному культивированию гифомицета *Lecanicillium lecanii* и энтомопатогенной бактерии *Bacillus thuringiensis* var. *thuringiensis* показали, что при засеве картофельно-глюкозной агаровой пластинки суспензией гриба *Lecanicillium lecanii* сплошным «газоном» с последующим посевом блочками бактериальной культуры *B. thuringiensis* (4 блочка), наблюдался быстрый рост гриба, в

течение нескольких дней заселивших бактериальные блоки. Было определено, что обе культуры не проявляют антагонизм по отношению друг к другу, не продуцируют биологически активные вещества для угнетения или подавления одного организма другим, не образуют стерильных зон отсутствия роста. При посеве культур блоками: 1 блок гриба *L. lecanii* в центре и 4 блока бактерии *B. thuringiensis* у стенок чашки Петри антагонизма также не наблюдалось (рис. 1, a, b).



a) b)

Рис. 1. a) Двойная культура энтомопатогенного гриба *L.lecanii* 2T20 (суспензия) и бактерии *B. thuringiensis var. thuringiensis* (блоки), 1 – лицевая сторона чашки, 2 – реверс, b) посев двух культур блоками

При засеве картофельно-глюкозной агаровой пластинки бактериальной суспензией *Bt* и посеве грибной культуры блочками (4 блочка), отмечен хороший рост грибного штамма по засеянной бактерией агаровой пластинке без проявлений антагонизма (рис. 2).

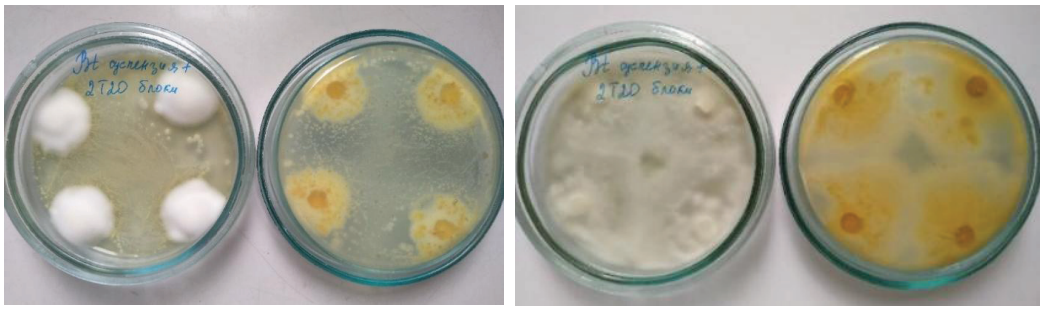


Рис. 2. Двойная культура бактерии *B. thuringiensis var. thuringiensis* (суспензия) и энтомопатогенного гриба *L. lecanii* 2T20 (блоки), a) 11 - й день роста, b) 30 - й день роста

ВЫВОДЫ

Из проведенных исследований следует, что энтомопатогенные микроорганизмы – гифомицет *Lecanicillium lecanii* и бактерия *Bacillus thuringiensis var.*

thuringiensis не проявляют антагонизма друг к другу и могут применяться в комплексной смеси для защиты растений от сосущих вредителей в условиях закрытого грунта.

Nota bine: Исследования проведены в рамках проекта Государственной Программы 011103 «Elaborarea mijloacelor ecologic inofensive de reducere a impactului organismelor dăunătoare ale culturilor agricole pe fondalul schimbărilor climatice».

БИБЛИОГРАФИЯ

1. АХАТОВ, А.К., ИЖЕВСКИЙ, С.С., МЕШКОВ, Ю.И., БОРИСОВ, Б.А., ВОЛКОВ, О.Г., ЧИЖОВ, В.Н. *Защита тепличных и оранжерейных растений от вредителей.* М: Товарищество научных изданий КМК. 2004. 307 с. ISBN 5-87317-161-0.
2. ИВАНОВА, Г.П., ВЕЛИКАНЬ, В.С., КОРНИЛОВ, В.Г., МАММАЕВА, Н.Л. Скорость формирования резистентности и ее реверсии в популяциях вредителей тепличных культур. В: *Вестник защиты растений*. №1, 2002, с. 15-21. ISSN 1727-1320.
3. ЕГОРОВ, Н.С. *Основы учения об антибиотиках*. М: «Наука». МГУ, 2004. 528 с. ISBN 5-211-04669-2.
4. ZARE R. and GAMS W. A revision of *Verticillium* sect. *Prostrata*. IV. The genera *Lecanicillium* and *Simplicillium* gen. nov. In: *Nova Hedwigia*. 2001. v. 73 (1), p. 1-50. doi: 10.1127/nova.hedwigia/71/2001/1.
5. ЛЕДНЕВ, Г.Р., ДОЛГИХ, В.В., ПАВЛЮШИН, В.А. Стратегии паразитизма энтомопатогенных микроорганизмов и их роль в снижении численности фитофагов. В: *Вестник защиты растений*. 2013, nr. 3, с. 3-17. ISSN 1727-1320.
6. ПАВЛЮШИН, В.А., НОВИКОВА, И.И., БОЙКОВА, И.В. Микробиологическая защита растений в технологиях фитосанитарной оптимизации агроэкосистем: теория и практика (обзор). В: *Сельскохозяйственная биология*, 2020, т. 55, № 3, с. 421-438. doi: 10.15389/agrobiology.2020.3.421rus.
7. ORTIZ, A., SANSINENEA, E. *Bacillus thuringiensis* based biopesticides for integrated crop management. In: J. *Biopesticides*, 2022, v.2, P. 1-6. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823355-9.00015-8.
8. КРЮКОВ, В.Ю., ХОДЫРЕВ, В.П., ЯРОСЛАВЦЕВА, О.Н., КАМЕНОВА, А.С., ДУЙСЕМБЕКОВ, Б.А., ГЛУПОВ, В.В. Синергическое действие энтомопатогенных гифомицетов и бактерий *Bacillus thuringiensis* ssp. *morrisoni* при инфицировании личинок колорадского жука *Leptinotarsa decemlineata*. В: *Прикладная биохимия и микробиология*. 2009, т. 45, №5, с. 571-576. ISSN print: 0555-1099.

THE IMPACT OF FOOD RATIONS ON THE INTERMEDIATE METABOLISM OF AMINO ACIDS IN INDIVIDUALS WITH HYPERSTHENIC TYPE OF CONSTITUTION

IMPACTUL RATIILOR ALIMENTARE ASUPRA METABOLISMULUI INTERMEDIAR AL AMINOACIZILOR LA PERSOANE FIZICE CU TIP DE CONSTITUTIE HIPERSTENICA

CZU: 612.39:577.122.3:616-056 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.30**

Anastasia BABILEVA,
ORCID: 0000-0002-1126-172X
e-mail: anastasia.babileva@gmail.com
Institute of Physiology and Sanocratology, Moldova State University

Summary. *The advancement of personalized nutrition systems holds significance in the future of personalized medicine. The research paper outlines the fundamental principles of sanogenic nutrition based on the hypersthenic constitution type, which serves as a criterion for individualization. When creating and computing the caloric makeup of diets for hypersthenics, special emphasis is placed on the observation that individuals with this body type have a propensity to gain weight effortlessly and encounter difficulties in shedding excess body mass. Considering the principle of food differentiation and metabolic idiosyncrasies, the hypersthenic diet should primarily comprise of nourishments that promote a decreased metabolism, rather than ones that hinder it. This entails including foods abundant in protein and limited in carbohydrates and fats. Upon analyzing the obtained findings, it can be deduced that the food ration with a protein content ranging from 20-22% is more favorable for the nitrogen metabolism process in rats of this type of constitution.*

Keywords: *metabolic algorithms, free essential amino acids, hypersthenic type, food rations.*

INTRODUCTION

Food plays a crucial role in maintaining, strengthening, and influencing health. Nutritionists primarily focus on providing the body with essential nutrients it needs to maintain normal growth and repair functions. However, they often overlook the significant role these nutrients play in the body's developmental processes, physiological systems, and overall health. Current food systems have been unable to address the health challenges faced by modern society. Balanced food systems based on scientific research are considered more advanced, they only meet the individual needs of 26% of the population. This discrepancy arises from the fact that existing food systems are designed for the average person and do not cater to the diverse needs of the majority. In recent years, researchers and practitioners have started exploring personalized elements in food sys-

tems, which hold promise for the future of personalized medicine. This individualized approach aims to tailor food systems to meet the specific needs of individuals, marking a significant shift towards personalized nutrition.

MATERIAL AND METHODS

The amino acid content was analyzed by the liquid chromatography method with the amino acid analyzer AAA339M [1]. The laboratory experiments were conducted on Vistar line white rats, specifically chosen based on their reactive body type, which is the hypersthenic type. To ascertain the constitutional type of the experimental animals the overall non-specific reactivity of their bodies was investigated. The animals' stressor reactivity was assessed using two reliable and suitable models, namely the "forced swimming" model and the "island of water" model, which provide an unbiased evaluation [2]. Four experimental groups were formed from the rats with the reactive body type, following the same principles of body mass (average weight of 242.0-242.8 g), age (4-6 months), and sex, with 4-5 individuals in each group. These groups were kept under identical conditions and provided with a similar diet. However, the key distinction was that each group received a food ration with varying caloric structures, designed according to the principles of sanogenic nutrition specific to the hypersthenic body type. The caloric structure of the food rations for the hypersthenic type can be found in table 1.

Table 1. The caloric structure of food rations for the hypersthenic type according to the experimental groups (%)

Indicator	**Experimental groups**			
	I (control)	II	III	IV
Protein, %	20	22	25	30
Fat, %	25	23	22	21
Carbohydrate, %	55	55	53	49

The duration of the experiment is 2 months. The experimental studies were performed in accordance with the protocol of the ethics committee.

REZULTS AND DISCUSSIONS

Research was conducted based on the concept and principles of nutrition in accordance with the individual's constitution. Despite the shared purpose of food, which is to satisfy hunger and promote good health, individuals with different constitutions approach it in varying ways. Furthermore, the methods and components used to achieve the ultimate goal are not always the same, and sometimes they even adopt completely opposite approaches.

When formulating and calculating the caloric composition of diets for hypersthenics, particular attention is given to the fact that individuals of this constitution type tend to gain weight easily and struggle to reduce their body mass. Taking into account the principle of food differentiation and metabolic peculiarities, the diet for hypersthenics should primarily consist of foods that support a reduced metabolism, rather than those that decrease it. This means incorporating foods with high protein content and minimal amounts of carbohydrates and fats. This method guarantees excellent well-being and peak physical fitness. If the metabolism is not sufficiently stimulated, it can result in a further decline in metabolism, weight gain, and various negative repercussions. Hypersthenic individuals possess a greater body mass compared to other constitutional types. They have larger bones and naturally, more muscle mass. Sustaining this mass necessitates a higher intake of protein and energy. A crucial measure of the nutritional value of the different caloric compositions of the diets tested on hypersthenic individuals is their impact on the amino acid intermediate metabolism. The research results are presented in table 2 in the form of free amino acids in the blood plasma of the experimental animals.

Table 2. The influence of the tested rations with different caloric structure for the hypersthenic type of constitution on the intermediate metabolism of amino acids

Plasma	I group	II group	III group	IV group
cysteine acid	1,64±0,21	4,71±1,05**	1,47±0,33	3,06±1,01**
taurin	24,59±1,21	27,82±1,03**	28,23±9,90	39,64±2,45**
aspartic acid	3,20±0,40	3,64±0,15*	6,58±1,63**	7,57±0,57**
threonine	12,19±1,11	12,94±2,09	22,82±7,19**	20,13±2,99**
serine	9,96±0,52	12,52±1,12**	20,99±7,69**	20,46±2,02**
asparagine	4,66±0,71	2,81±0,59**	3,86±0,56*	5,07±1,04
glutamic acid	10,73±2,31	5,22±1,26**	14,55±3,80	18,00±2,04**
glutamine	17,52±3,44	7,32±0,90**	9,48±2,31**	15,25±2,32
α-aminoadipinic acid	0,84±0,25	1,85±0,39**	1,89±0,56**	2,17±0,27**
proline	9,70±1,87	10,76±1,75	9,85±2,64	11,50±0,89
glycine	13,89±3,04	15,97±1,14	19,85±7,54	21,91±1,59**
alanine	19,48±2,56	28,33±3,84**	32,37±12,85*	37,12±2,69**
citruline	1,01±0,20	2,05±0,22**	2,034±0,37**	2,28±0,51**
α-aminobutyric acid	0,99±0,20	1,91±0,35**	1,97±0,32**	2,27±0,46**
valine	7,69±0,85	10,43±1,78**	11,25±2,41**	11,70±0,74**
cysteine	4,46±0,91	4,27±0,49	5,53±0,97	5,77±0,68*
methionine	1,33±0,21	1,85±0,51*	1,57±0,31	1,83±0,21**
isoleucine	3,49±0,70	5,57±1,13**	5,95±1,83*	6,40±0,76**
leucine	5,86±0,39	6,98±0,65**	9,13±3,01*	10,61±0,58**

tyrosine	4,00±0,54	4,75±0,85	4,36±1,16	3,95±0,29
phenylalanine	3,31±0,34	5,47±1,86*	5,25±1,36**	7,30±0,36**
γ-aminobutyric acid	1,01±0,13	1,07±0,24	1,01±0,22	1,58±0,22**
ornithine	2,20±0,36	3,37±0,33**	4,66±0,88**	6,59±0,40**
lysine	23,00±2,00	26,00±3,03	25,15±8,43	26,05±1,46*
histidine	2,69±0,53	3,76±0,35**	3,51±0,83	5,53, ±0,47
arginine	5,95±0,77	13,54±0,88**	8,34±1,87*	19,69±1,64**
urea	95,28±8,34	106,32±20,38	71,44±18,52*	104,34±25,46
ammonia	71,02±20,13	136,09±10,81**	154,94±19,51**	219,43±9,77**
Σ free amino acids	195,43±21,12	224,91±16,87*	261,69±77,03	313,45±19,64**
Σmetab. nitrate indices	361,74±42,19	467,37±11,40**	488,06±99,48*	637,23±49,63**
Σ non-essential amino acids	107,62±49,27	95,60±8,76	127,45±39,76	146,59±9,26**
Σ essential amino acids	81,10±31,87	86,55±8,18	92,96±26,35*	109,25±8,05**
Σ immunoactive amino acids	98,97±46,66	81,26±8,30	118,98±36,09*	127,39±8,81**
Σ glycogen amino acids	95,62±45,85	83,85±8,79	113,87±38,57*	118,88±7,84**
Σ ketogenic amino acids	43,96±17,46	48,78±6,11	49,84±15,40	54,32±2,93**
Σ proteinogenic amino acids	188,64±81,00	182,16±16,75	220,42±65,73	255,85±16,53**
Σ S-containing amino acids	32,89±12,43	38,66±2,22	36,81±10,99	50,30±3,03**
essential/non-essential	0,67±0,04	0,90±0,02**	0,73±0,04	0,74±0,03**

*p<0,01 **p<0,001

Based on the presented data, it can be concluded that the first group, which has the lowest protein content (20.0%), has a higher biological value. This is evident from the high ratio (0.67) between essential and non-essential amino acids. The protein content in the second, third, and fourth groups, which are 22.0%, 25.0%, and 30.0% respectively, had a more significant impact on the intermediate metabolism of amino acids. In comparison to the first group, the second group had a higher concentration of free amino acids in the blood plasma, except for threonine, proline, cysteine, tyrosine, and lysine. The ratio between essential and non-essential amino acids in the second group was the highest at 0.90. The third group also had a high concentration of free amino acids in comparison

to the first group, except for proline, glycine, cysteine, methionine, taurine, tyrosine, lysine, and histidine, where no significant difference was observed. The most significant difference in the concentration of free amino acids in the blood plasma ($p<0.001$) was found in the fourth group, where only asparagine, glutamine, proline, and tyrosine showed a non-significant difference.

Hence, the conducted study enabled the establishment of the fact that all the variations of the diets with different caloric compositions, which were developed and tested for individuals with a hypersthenic body type, exhibit distinct differences in their high biological value. The II and IV groups displayed the highest levels of intermediate metabolism of amino acids.

The overall concentration of immunoactive and glycogenic amino acids in the blood serum of rats in group IV exhibited a significant increase, which can be attributed to the higher protein content in their diet. The content of S-containing amino acids remained consistent in the protein retention diet at 20-25%, but it increased by 1.5 times when the protein content reached 30%.

Meanwhile, the concentrations of ketogenic and sulfur-containing amino acids showed minimal variation in diets containing 20-30% protein. Further analysis of Table 2 revealed that, across all experimental diets with a protein content of 20-30%, the levels of proline, tyrosine, ac.γ-aminobutyric acid, and lysine remained stable in the blood plasma.

Table 3. The ratios of some amino acids in the blood serum of hypersthenic rats fed different food rations

Index	**I group**	**II group**	**III group**	**IV group**
Fisher Index	2,34±0,10	2,40±0,75	2,74±0,13**	2,55±0,05**
Index C	2,52±0,39	2,97±0,88	3,31±0,41**	4,01±0,32**
Tyrosine / phenylalanine	1,21±0,04	0,93±0,24*	0,84±0,08**	0,54±0,02**
Σesentiali/Σneesentiali	0,67±0,04	0,90±0,02**	0,73±0,04	0,74±0,03**

* $p\leq0,05$ ** $p\leq0,01$

The Fisher index, which indicates the activity of liver hepatocytes, was found to be within normal limits in rats from all experimental groups. The C index, which reflects the presence of inflammatory processes in the body, was significantly increased to 4.01±0.32 in the rats of group IV, suggesting a possible accumulation of disorders in organ and system functioning in individual rats within this group. This was observed in 40% of the rats in group IV, who were on a 30% protein diet. The tyrosine/phenylalanine index, which reflects the function of the thyroid gland, was found to be 2 times lower in rats from group IV with a protein content of 30% compared to rats from groups I, II, and III. This indicates a possible impairment of the thyroid gland in rats under the conditions of ration IV, observed in 100% of the rats examined in this group. In rations containing

20-30% proteins, the ratio of essential/non-essential amino acids is greater than 0.55 to 1.0, which is considered an optimal ratio for healthy mature animals in comfortable conditions, according to data obtained by A. Nevoia [3]. The changes in the indices and blood serum of the rats in group IV suggest an accumulation of impaired functional activity of the thyroid gland and the development of inflammatory processes in the body with a protein diet of 30%, lipids 21.0%, and carbohydrates 49.0%. Interestingly, the share of the summary content of free amino acids in the total volume of nitrogen metabolism indices remains relatively constant, with 54.0% in group I, 48.1% in group II, 53.6% in group III, and 49.2% in group IV. The final product of nitrogenous metabolism is urea, which is formed under the influence of the enzymes of the ornithine cycle. The content of urea in the blood can provide some insight into the efficiency of nitrogen assimilation in the animal body [4]. This index remains quite stable in all experimental groups of rats and ensures the assimilation of food by the animals. The rise in ammonia concentration in the blood serum of the rats was found to be directly proportional to the increase in protein content in their feed, ranging from 71.02±20.13 mkm/100 ml to 219.43±9.77 mkm/100 in group IV.

Subsequently, an analysis was conducted on the range of free amino acids present in the erythrocytes of hypersthenic rats following the consumption of the four different food rations. The analysis demonstrated that the summary content of free amino acids in erythrocytes increases proportionally with the decrease in the share of proteins in the diet and is maximal in the animals of groups III and IV, veritably increased compared to the other experimental groups.

In rats from ration IV (30% of proteins, 49% of carbohydrates, 21% of lipids), the ammonia content in both serum and erythrocytes was significantly increased (3.1 times in serum and 2-5 times in erythrocytes). Nevertheless, the reversal ratio was observed in the IV rat group. As the protein content in the rat feed increased, both the urea/ammonia coefficient ratio in serum and erythrocytes decreased. This phenomenon likely indicates the adaptive functions of erythrocytes in preserving the stability of the biochemical parameters in the blood serum.

CONCLUSION

Upon analyzing the obtained findings, it can be deduced that the food ration with a protein content ranging from 20-22% is more favorable for the nitrogen metabolism process in rats of this type of constitution. In hypersthenic rats, who were sustained with a ration consisting of 16-20% protein, there is no significant difference in the total amount of free amino acids in the blood plasma. This indicates the high ability of hypersthenics to maintain a stable spectrum of free amino acids in the blood plasma, even when the protein content in the food ration varies. For rations containing 20-30% protein, the ratio of essential to non-essential amino acids in the blood serum is not less than 0.55, which is considered the optimal ratio for healthy mature animals. The antioxidant potential of the body remains stable within acceptable limits when hypersthenic rats are fed with

rations containing 20-22% proteins. This reflects the body's compensatory capabilities in hypersthenic rats. In hypersthenic rats fed with a ration consisting of 20-25% proteins, the optimal distribution coefficient of ammonium nitrogen in blood plasma and erythrocytes is 1.8, which closely aligns with the optimal value.

REFERINȚE

1. Huang SC, Lee FT, Kuo TY, Yang JH, Chien CT. Attenuation of long-term Rhodiola rosea supplementation on exhaustive swimming-evoked oxidative stress in the rat. Chin J Physiol. 2009 Oct 31;52(5):316-24. doi: 10.4077/cjp.2009.amh029. PMID: 20034236
2. Pellow S, Chopin P, File SE, Briley M. Validation of open:closed arm entries in an elevated plus-maze as a measure of anxiety in the rat. J Neurosci Methods. 1985 Aug;14(3):149-67. doi: 10.1016/0165-0270(85)90031-7. PMID: 2864480
3. Nevoia A. Modificările conţinutului aminoacizilor liberi la şobolanii de diferită vârstă la acţiunea factorilor stresogeni de diversă natură. Teze doct. în biologie, Chişinău, 2007, p. 41-45.
4. Менькова А.А., Бобков А.А, Бобков Г.Н.Физиологическое состояние стельных сухостойных коров при включении в рацион высокобелковых кормов // Вестник Брянской ГСХА. – 2006. - №2. - С. 32-36.

INFLUENŢA STRUCTURII CALORICE A RAȚIILOR ASUPRA METABOLISMULUI INTERMEDIAR AL AMINOACIZILOR LIBERI ESENȚIALI LA TIPUL ASTENIC AL CONSTITUȚIEI

THE INFLUENCE OF THE CALORIC STRUCTURE OF RATIONS ON THE INTERMEDIATE METABOLISM OF FREE ESSENTIAL AMINO ACIDS IN THE ASTHENIC TYPE OF THE CONSTITUTION

CZU: 612.39:577.122.3:616-056.2 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.31**

Anastasia BABILEVA,
ORCID: 0000-0002-1126-172X
e-mail: anastasia.babileva@gmail.com
Institutul de Fiziologie și Sanocreatologie, Universitatea de Stat din Moldova
Vladimir CARAUȘ,
ORCID: 0000-0001-7214-9881
e-mail: caraus.vadim1965@gmail.com
Institutul de Fiziologie și Sanocreatologie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The advancement of personalized nutrition systems holds significance in the future of personalized medicine. The research paper outlines the fundamental principles of sanogenic nutrition based on the asthenic constitution type, which serves as a criterion for individualization. Individuals with an asthenic constitution type are primarily characterized by a heightened level of metabolic processes, which influences their dietary requirements. To ensure sustainable and healthy metabolism and morphophysiological functioning, the nutrition of asthenic individuals should focus on maintaining a high metabolic rate. The diet for asthenic individuals primarily consists of products that support an elevated metabolism without further stimulation (as it is already high in asthenics). These products include energy-rich foods like carbohydrates and lipids, while proteins are consumed in minimal quantities.*

Keywords:*metabolic algorithms, free essential amino acids, asthenic type, food rations*
Cuvinte-cheie*: algoritmi metabolici, aminoacizi esențiali liberi, tip astenic, rații alimentare.*

INTRODUCERE

Alimentația reprezintă unul dintre factorii care au o influență semnificativă asupra menți- nerii, consolidării și modelării sănătății. Deși știința nutriției a înregistrat progrese semnificative, potențialul sănătos al acestei direcții nu este încă epuizat. Nutriționiștii, concentrându-se pe asigurarea organismului cu substanțe structurale, plastice, energetice și biologic active, nu iau în considerare faptul că acești nutrienți joacă un rol important în procesele creatologice de formare a organismului, a sistemelor sale fiziologice vitale și a sănătății în general.

Analiza sistemelor de alimentaţie actuale arată că acestea nu sunt capabile să rezolve problemele de sănătate ale societăţii contemporane. Potrivit datelor OMS din secolul XX, 80% din bolile metabolice erau cauzate de factorii dietetici, iar 30% din populaţia globului suferea de obezitate. Folosirea unui sistem de alimentaţie echilibrat, considerat în prezent mult mai perfect şi bazat pe dovezi ştiinţifice, a demonstrat că satisface nevoile individuale doar a 26% din populaţie. Cauza acestei situaţii este faptul că sistemele de alimentaţie existente sunt concepute pentru o persoană medie și nu se potrivesc nevoilor individuale ale majorității populației. În ultimii ani, oamenii de știință și practicienii au început să dezvolte o serie de elemente care prezintă un mare interes pentru viitoarea medicină personalizată. O astfel de abordare reprezintă elaborarea sistemelor de alimentaţie individualizate.

MATERIALE ȘI METODE

Conţinutul aminoacizilor a fost analizat prin metoda cromatografiei lichide la analizatorul de aminoacizi AAA339M [1].

Pentru determinarea tipului de constituţie al animalelor experimentale a fost elucidat nivelul reactivităţii nespecifice generale a organismului animalelor, nivelul de stresoreactivitate a lor cu ajutorul unora dintre cele mai simple şi adecvate modele, care dau o evaluare obiectivă, este modelul „înotului forţat” şi „insula de apă” [2].

Experimentele au fost efectuate pe animalele de laborator (şobolani albi linia Vistar) selectate pe baza tipului reactiv al organismului (analog tipului astenic). Pentru alegerea selectivă a animalelor experimentale cu activitate nespecifică generală a organismului și cu nivelul de streso-reactivitate erau utilizate metodele de „înot forţat” şi „labirintul ridicat sub formă de cruce”. Din animalele cu tipul reactiv al organismului au fost formate conform principiului analogic (masă corporală, vârsta, sex) 4 grupe experimentale de animale, a câte 4-5 indivizi în fiecare, care erau menţinute în aceleaşi condiţii cu un regim alimentar analog. Diferenţa constă în faptul că, fiecare grupă de animale primea raţia alimentară care se deosebea după structura calorică, care a fost dezvoltată în conformitate cu principiile nutriției sanogenice și este tipică pentru tipul astenic de constituție. Durata experimentului este de 2 luni. Studiile experimentale au fost efectuate în conformitate cu protocolul comisiei de etică.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Cercetările sunt elaborate pe baza conceptului și a principiilor alimentației, în conformitate cu tipul de constituție. În ciuda scopului comun al alimentației, care este de a satisface simțul foamei și de a întări sănătatea, reprezentanții fiecărui tip de constituție o abordează în moduri diferite. De asemenea, căile și elementele pentru atingerea obiectivului final nu sunt întotdeauna aceleași și, uneori, chiar urmăresc abordări complet opuse pentru a atinge acest obiectiv.

Persoanele de tip astenic se caracterizează în primul rând prin faptul că au un metabolism ridicat, ceea ce influențează modul asupra caracteristicilor alimentației lor. Metabolismul este o funcție de bază a organismului, determinată genetic, specifică persoanelor cu o anumită constituție. Aceste diferențe semnificative în metabolism sunt rezultatul factorilor fiziologici, nutriționali și psiho-sociali. Pentru a menține un metabolism sănătos și eficient, alimentația persoanelor de tip astenic și structura calorică a dietei lor ar trebui să se concentreze exclusiv pe menținerea unui nivel ridicat al metabolismului. Reieşind din principiile menționate, au fost elaborate patru variante a structurii calorice a raţiilor alimentare tipice pentru tipul astenic, care sunt prezentate în figura 1.

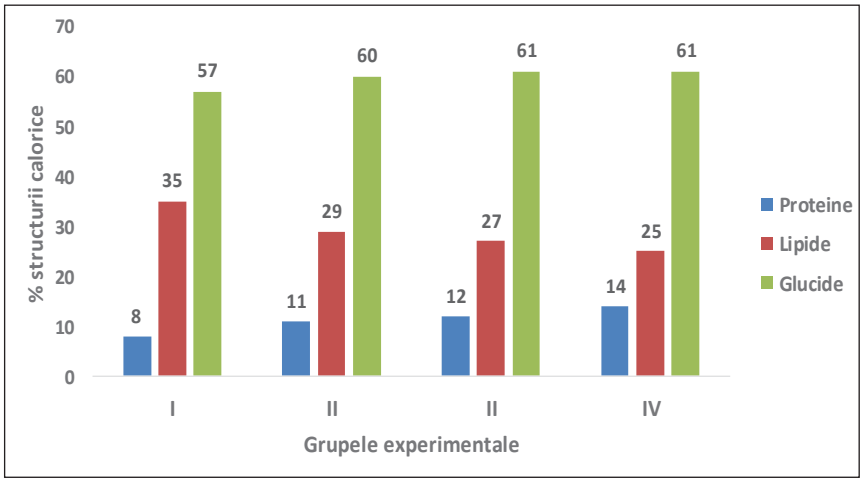


Fig. 1. Structura aportului caloric pentru tipul de constituție astenică, %.

În funcție de varianta raţiei alimentare, în structura calorică procentul proteinelor este de 8-14%, lipidelor – 25-35% şi glucidelor – 57-61%.

În regimul alimentar specific tipului astenic, se consumă în principal alimente care mențin un metabolism ridicat, fără a-l stimula (deja crescut la astenici), cum ar fi alimentele bogate în carbohidrați și grăsimi, precum și o cantitate minimă de proteine.

Variantele raţiilor alimentare au avut un impact asupra metabolismului aminoacizilor esen-țiali la animalele de laborator. Pentru a evalua influența acestor variații asupra metabolismului aminoacizilor, se analizează nivelul aminoacizilor liberi din serul sanguin al animalelor de laborator, care sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Impactul structurii nutrienților generatori de energie asupra metabolismului intermediar al aminoacizilor esențiali la animalele experimentale cu niveluri ridicate de stresoreactivitate (µm/ 100 ml)

Aminoacizii	1 grup (control)	2 grup	3 grup	4 grup
Treonina	18,71±2,03	17,77±3,46	30,14±2,11**	20,59±2,77
Valina	13,72±1,66	9,01±1,97	21,08±1,75*	16,06±1,72

Metionina	1,65±0,15	1,51±0,12	2,92±0,50*	3,08±0,45*
Izoleucina	4,57±0,60	5,86±1,04	12,43±1,55**	8,52±1,13*
Leucina	8,46±1,11	7,57±2,08	19,29±2,04**	10,51±1,06
Fenilalanina	4,55±0,60	4,62±0,45	6,43±0,63	6,38±1,13
Lizina	25,42±3,42	29,52±3,76	48,79±4,30**	39,01±4,22*
Histidina	2,94±0,32	3,96±0,78	8,73±0,78***	3,94±0,44

Structura conținutului de calorii al dietelor, calculată în funcție de tipul de metabolism de tip astenic, a avut un impact semnificativ asupra metabolismului aminoacizilor esențiali. Se știe că aminoacizii esențiali joacă un rol important în procesele metabolice, nu pot fi sintetizați în organism și trebuie aprovizionați cu alimentația.

O creștere a concentrației de proteine de la 8% în primul grup de control și o creștere la 11,0% în al doilea grup experimental nu a furnizat modificări semnificative ale nivelurilor de aminoacizi esențiali liberi din serul sanguin al animalelor de experiment (tabelul 1).

Cea mai semnificativă influență asupra conținutului de aminoacizi esențiali din serul sanguin al animalelor experimentale a fost oferită de o dietă care conține 12% proteine, care a fost primită de animalele din al treilea grup experimental. Nivelul de treonină a crescut de la 18,71±2,03 µm/100 ml în primul grup de control la 30,14±2,11 µm/100 ml în al 3-lea grup experimental (P≤ 0,01). Un nivel similar de semnificație a fost observat în concentrația de izoleucină, leucină și lizină și s-a ridicat la 12,43±1,55, 19,29±2,04 și respectiv, 48,79±4,30 µm/100 ml (P≤ 0,01), față de 4,57±0,60, 8,46±1,11, și 25,42±3,42 µm/100 ml în primul grup de control.

Un conținut mai mare de proteine în dieta animalelor din al treilea grup experimental a avut cel mai semnificativ efect asupra nivelului de histidină, care a crescut de la 2,94±0,32 µm/100 ml în primul grup de control la 8,73±0,78 µm/ 100 ml (P ≤0,001) în al 3-lea grup experimental. Trebuie remarcată o creștere semnificativă a concentrației de valină de la 13,72±1,66 în primul grup de control la 21,08±1,75 µm/100 ml (P≤0,05) în al treilea grup experimental, precum și metionină, de la 1,65±0,15 la 2,92±0,50 µm/ 100 ml (P≤0,05), respectiv.

În ciuda unei creșteri semnificative a fenilalaninei în al treilea grup experimental (6,43±0,63 µm/100 ml) față de 4,55±0,60 în primul grup de control, diferența observată nu a fost semnificativă.

În al patrulea grup experimental, animalele cărora au primit o dietă cu o concentrație mai mare de proteine (14,0%), s-a observat o creștere semnificativă a concentrației de aminoacizi în metionină, izoleucină și lizină și s-a ridicat la 3,08±0,45, 8,52±1,13 şi 39,01 µm/ 100 ml față de 1,65±0,15, 4,57±0,60 şi 25,42±3,42 µm/ 100 ml în primul grup de control.

Astfel, structura calorică rației (proteine - 12,0%, lipide - 27,0%, glucide - 61,0%) în grupul 3 a fost cea mai optimă, deoarece a asigurat un nivel maxim al metabolismului aminoacizilor esențiali.

Un deosebit interes ştiinţific şi actual îl reprezintă indicii influenţei raţiilor cu diferită structură calorică asupra indicilor aminoacizilor liberi în eritrocite. Aceasta a constituit baza pentru studierea influenţei raţiilor cu diferită structură calorică asupra concentraţiei aminoacizilor liberi în eritrocite (tabelul 2).

Eritrocitele din conţinutul de hemoglobină joacă rolul-cheie în sistemul respiratoriu şi în procesele de oxidoreducere în tot organismul. În eritrocite concentraţia de aminoacizi liberi este mereu mai ridicată decât în plasma sanguină şi variază în limite mult mai mari. Acest fapt, potrivit multor cercetători, dă motive să considerăm eritrocitele principala sursă de aminoacizi de depozit. Acest lucru este foarte important, deoarece insuficienţa chiar şi a unui singur aminoacid în molecula de hemoglobină poate determina modificări în forma eritrocitelor şi tulburări ale funcţionării lor (tulburări ale schimbului de gaze, anemiei şi altele).

Tabelul 2. Concentrația de aminoacizi esențiali liberi (µm/100mg) în eritrocitele șobolanilor cu nivel ridicat de stres reactiv, hrăniți cu diete alimentare cu structură calorică variată

Aminoacizii	1 grup (control)	2 grup	3 grup	4 grup
Treonina	16,09±2,46	14,51±2,05	23,43±1,90*	13,89±1,60
Valina	7,53±1,04	4,72±1,17	13,53±1,32**	6,42±0,84
Metionina	3,53±0,54	3,11±0,78	6,92±0,93*	3,93±0,32
Izoleucina	5,27±0,51	4,88±0,73	9,22±1,24*	9,08±2,42
Leucina	8,89±,085	5,84±0,98*	10,13±0,99	10,99±3,28
Fenilalanina	10,09±1,55	4,78±0,87*	8,96±1,50	10,64±0,79
Lizina	18,48±2,62	27,05±3,62	60,00±5,45***	39,68±3,46**
Histidina	4,06±0,53	4,89±1,82	11,44±0,94***	6,20±1,26

O creștere a conținutului de proteine din dietă de la 8% în primul grup de control la 11,0% în al 2-lea grup experimental nu a avut modificări semnificative ale concentrației de aminoacizi esențiali în eritrocitele animalelor din al 2-lea grup, cu excepția – leucină și fenilalanină. Nivelul de leucină în eritrocitele din sângele celui de-al doilea grup experimental a scăzut la 5,84±0,98 µm/100 mg, iar fenilalanină la 4,78±0,87 µm/100 mg față de 8,89±0,85 și respectiv 10,09±1,55 µm/100 mg în grupul 1 control (P≤0,05).

S-au observat modificări semnificative ale concentrației de aminoacizi esențiali din eritrocite la animalele din grupul al 3-lea experimental care au primit o dietă cu un conținut de proteine de 12,0%. Nivelul de aminoacizi esențiali controlați în al 3-lea grup experimental a depășit indicatori similari în comparație cu primul control și al 2-lea grup experimental care au primit diete cu o concentrație de proteine de 8,0 și

11,0%. Cele mai semnificative modificări au fost observate în concentrația de lizină – 60,00±5,45 μm/100 mg față de 18,48±2,62 în primul grup de control (P≤0,001) și histidină – 11,44±0,94 față de 4,06±0,53 μm/ 100 mg în primul grup de control (P≤0,001).

Un conținut mai mare de proteine în al 4-lea grup experimental (14,0%) a contribuit la creșterea concentrației principalilor aminoacizi esențiali în eritrocitele animalelor din acest grup, cu toate acestea, indicatori fiabili au fost observați doar în ceea ce privește lizina. Nivelul de lizină în eritrocite din al 4-lea grup experimental a fost de 39,68±3,46 μm/ 100 mg, comparativ cu 18,48±2,62 μm/100 mg în primul grup de control și a fost semnificativ mai mare (P≤0,01).

Analiza rezultatelor cercetării obținute indică faptul că depozitul de aminoacizi esențiali în eritrocite reflectă, într-o anumită măsură, caracteristicile stării actuale a metabolismului aminoacizilor.

În ciuda concentrației mai mari de proteine în dieta grupului al 4-lea experimental comparativ cu grupul al 3-lea experimental, concentrația de aminoacizi liberi în serul sanguin și eritrocitele animalelor din grupul al 4-lea a fost mai mică în comparație cu grupul al 3-lea. Această afecțiune este posibil asociată cu organizarea metabolică a tractului digestiv al animalelor reactive la stres, care se caracterizează prin aciditate scăzută a stomacului și activitate scăzută a enzimelor proteolitice. Datele obținute sugerează că nivelul ridicat de proteine din grupa a 4-a depășește limitele nevoilor fiziologice ale organismului lor și inhibă activitatea deja scăzută a enzimelor proteolitice, rezultând o scădere a digestibilității și o implicare mai scăzută a proteinelor și, în consecință, aminoacizi în procesele metabolice. Un alt factor care influenţează la utilizarea efectivă a părţii proteice a raţiei, inclusiv şi a aminoacizilor, este sincronizarea hidrolizei și eliberarea aminoacizilor în timpul digestiei, cu viteza lor de utilizare de către organism în procesele metabolice și reparative. Este posibil ca structura calorică a variantei 4 a raţiei nu a contribuit la sincronizarea proceselor metabolice a aminoacizilor.

Conținutul mai scăzut de aminoacizi liberi din grupa a 4-a experimentală se poate datora stimulării excesive a proceselor metabolice din cauza conținutului crescut de proteine (14%) din dietă. Acest punct de vedere este confirmat de faptul că la animalele din acest grup se observă o scădere a greutății corporale, de obicei observată cu stimularea excesivă a metabolismului.

Alături de satisfacerea de înaltă calitate a foametei, sarcina prioritară a sistemului de nutriție sanogenă este îmbunătățirea sănătății și menținerea acesteia în limitele sanogenice. Unul dintre indicatorii informativi care afectează pozitiv procesele metabolice și activitatea sistemului imunitar este indicatorul sistemului antioxidant al organismului. Principalul criteriu care reflectă potențialul antioxidant al organismului și starea de sănătate sunt indicatorii glutationului (redus), care neutralizează aproximativ 70% din procesele oxidative. Efectele dietelor de testare cu diferite compoziții calorice asupra nivelului de glutation sunt prezentate în Tabelul 3.

Tabelul 3. Indicii conţinutului glutationului şi valorile coeficienţilor raportului sumar al aminoacizilor liberi din eritrocite şi serul sangvin la şobolanii hrăniţi cu diferite raţii alimentare

Indicatorii	1 grup	2 grup	3 grup	4 grup
Coeficientul ∑AL eritrocite/ser	1,07±0,09	1,09±0,02	1,19±0,04	1,07±0,05
Glutation (Mkm/100mg)	24,35±3,35	19,68±5,81	47,25±4,16**	26,25±3,54

*** p<0,001*

După cum se vede din tabelul 3, cel mai mare coeficient ∑AL eritrocite/ser se atestă în cazul grupei a treia. Recent, s-a propus utilizarea acestui indicator ca indicator care reflectă starea metabolismului proteinelor. Analizând rezultatele obţinute se poate face concluzia, că raţia a 3-a alimentară este cea mai optimă pentru decurgerea metabolismului azotat la şobolanii cu această masă corporală.

Prezintă interes conţinutul glutationului redus în eritrocitele şobolanilor întreţinuţi cu diferite raţii alimentare. Este cunoscut că glutationul redus este unul din cei mai importanţi antioxidanţi, cu ajutorul căruia are loc detoxificarea formelor active ale oxigenului. Asigurarea eritrocitelor cu astfel de glutation este maximă în cazul raţiei a 3-a alimentare, ceea ce demonstrează de asemenea, că raţia este optimă pentru şobolanii investigaţi.

Astfel, studiile efectuate permit să tragem următoarele concluzii.

CONCLUZII

Rațiile alimentare cu structură calorică diferită care conțin de la 8,0 la 14,0% proteine au avut un efect diferit asupra metabolismului aminoacizilor esențiali la animalele cu reactivitate crescută la stres. Structura optimă de calorii este o dietă care a inclus proteine - 12,0%, carbohidrați - 61,0% și grăsimi - 27,0%, deoarece această compoziție a oferit o creștere semnificativă a aminoacizilor esențiali liberi în sângele animalelor de experiment, cu un tip crescut de activitate metabolică a corpului. Datele obținute au confirmat relevanța și oportunitatea formării dietelor, ținând cont de caracteristicile individuale ale reactivității la stres și de activitatea metabolică constituțională a organismului. Coeficientul maxim ∑AL eritrocit/ser în lotul 3 experimental (1,19±0,04) indică faptul că nivelul de proteine din lotul 3 experimental (12%) este optim pentru animalele cu reactivitate crescută la stres. Nivelul ridicat de glutation redus (47,25 ± 4,16) în sângele animalelor din grupa a 3-a experimentală, în comparație cu indicatorii grupului de control și a altor grupuri experimentale, indică un potențial antioxidant ridicat al organismului animalelor cu stres crescut, reactivitate primind o dieta de 12% proteine, 27% grasimi și 61% carbohidrati.

REFERINȚE

1. Huang SC, Lee FT, Kuo TY, Yang JH, Chien CT. Attenuation of long-term Rhodiola rosea supplementation on exhaustive swimming-evoked oxidative stress in the rat. Chin J Physiol. 2009 Oct 31;52(5):316-24. doi: 10.4077/cjp.2009.amh029. PMID: 20034236
2. Pellow S, Chopin P, File SE, Briley M. Validation of open:closed arm entries in an elevated plus-maze as a measure of anxiety in the rat. J Neurosci Methods. 1985 Aug;14(3):149-67. doi: 10.1016/0165-0270(85)90031-7. PMID: 2864480
3. Гараева С. Н., Редкозубова Г. В., Постолати Г. В. Аминокислоты в живом организме. Кишинев: AŞM, 2009. 552 с.

INFLUENŢA ALIMENTAŢIEI ASUPRA SISTEMELOR FUNCŢIONALE

THE INFLUENCE OF NUTRITION ON FUNCTIONAL SYSTEMS

CZU: 613.2:612.06 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.32**

Iurie BACALOV,
ORCID: 0000-0002-1651-9056
e-mail: iurabacalov@mail.ru
Universitatea de Stat din Moldova
Aurelia CRIVOI,
ORCID: 0000-0002-1917-1278
e-mail: crivoi.aurelia@mail.ru
Universitatea de Stat din Moldova
Elena CHIRIȚA,
ORCID: 0000-0002-9717-8133
e-mail: chiritaelena30@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova
Adriana DRUȚA,
ORCID: 0000-0002-5961-6518
e-mail: druta.adriana@mail.ru
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *Nutrition occupies a particularly important role in the life of every human being, given the fact that food is one of the main sources of energy necessary for the vital activity of the body. Food is the main source from which the body acquires energy and material for growth and renewal. Thanks to food, the body not only survives, but can also maintain its homeostasis, while the lack of food or disturbances in the diet lead to the weakening of the body, the appearance of various diseases and, finally, biological death. The basic factors of rational nutrition are provided by the correct diet. Irrational nutrition deregulates the metabolism and causes functional disorders of the digestive organs, the cardiovascular system and the central nervous system. The negative consequences of irrational eating are more evident in children, the elderly, pregnant and lactating women, and in the sick. Therefore, in order to maintain a normal growth and development of children, to preserve health and high work capacity, it is necessary to respect the diet and use food rich in proteins, lipids, carbohydrates, mineral substances and vitamins.*

Keywords*: carbohydrates, intoxications, lipids, nutrition, proteins.*

INTRODUCERE

Alimentaţia constituie un factor de prim ordin în reacţiile de răspuns ale organismului, fiind una din condiţiile prevenirii bolilor şi a evoluţiei lor. Raportul dintre diferitele principii alimentare influenţează capacitatea de răspuns a organismului. O alimentaţie

săracă în proteine favorizează apariţia bolilor infecto-contagioase, reduce capacitatea de apărare a organismului şi întârzie cicatrizarea plăgilor, un aport deficitar de Ca^{2+} măreşte frecvenţa osteopatiilor şi a bolilor neuromusculare. Atât alimentaţia excesivă, cât şi foamea solicită organismul. La foame organismul îşi consumă propriile proteine şi transformă o parte din proteinele sale în glucoză cu intervenţia ficatului şi a glandelor suprarenale [1].

Obiectivul alimentaţiei raţionale este în primul rând asigurarea sănătăţii şi a capacităţii de muncă, dar el poate duce la vindecarea unor boli sau modificarea reactivităţii organismului, ameliorarea aspectului său estetic [2]. În aceste cazuri alimentaţia raţională se confruntă cu alimentaţia dietetică.

Nerespectarea condiţiilor de preparare şi păstrare a produselor poate duce la intoxicaţii alimentare. Sunt cunoscute intoxicaţii alimentare microbiene, nemicrobiene şi având încă cauze necunoscute. În toate aceste cazuri microbii patogeni pot trece peste bariera tubului digestiv şi nimeresc în sânge, care circulând, îi poate deplasa în orice parte a corpului. Cel mai uşor şi mai abundent se infectează ficatul, plămânii, pancreasul, nodurile limfatice. Microbii patogeni îşi găsesc condiţii favorabile pentru dezvoltare în unele alimente precum: răcituri, carnea tocată folosită la pregătirea cârnaţilor, pateurilor [3].

Intoxicaţiile cu plante otrăvitoare adesea au loc la copii, care mănâncă fructele, rădăcinile şi alte părţi ale acestor plante. Unele din ele: măselariţa, cucuta de apă conţin toxine puternice. Manifestările clinice ale acestor otrăviri sunt diferite, însă deseori, au loc dereglări ale funcţiei sistemului nervos central.

Reziduurile de pesticide în produsele alimentare, compuşii metalelor grele şi ai arsenului, care pot nimeri în produse de veselă sau ambalaj provoacă, ca regulă, o intoxicaţie cronică.

Un mare pericol pentru sănătatea şi viaţa omului îl prezintă consumarea produselor de panificaţie din grâu prelucrat cu pesticidul granozan. Acest chimicat este folosit la prelucrarea grăunţelor pentru semănat. Mercurul organic care se conţine în granozan, are o afecţiune foarte toxică asupra organismului, în primul rând, afectând rinichii şi sistemul nervos [4].

Ateroscleroza este una din cele mai răspândite boli în ţările dezvoltate în ultimele decenii. Ea constituie substratul cardiopatiei ischemice şi al afecţiunilor vascular cerebrale, reprezentând prima cauză de mortalitate. Factorii ce favorizează apariţia aterosclerozei sunt supraalimentaţia, vârsta înaintată, hipertensiunea arterială, diabetul zaharat, alcoolul, fumatul şi sedentarismul.

Supraalimentaţia se datoreşte unor cauze erodo-familiare ce duc la formarea unor obiceiuri de a consuma în exces grăsimi şi dulciuri. Abuzul dat, duce la acumularea de colesterol. Colesterolul este o substanţă ce participă la structura tuturor celulelor. O măsură pentru prevenirea aterosclerozei este combaterea obezităţii prin regim sărac în calorii, prin reducerea grăsimilor, a dulciurilor, alcoolului ce duc la creşterea colesterolului. Persoanele ce consumă grăsimi în proporţie de 40% din raţie, sau mai mult, sânt mult mai expuse la accidente vasculare. Dacă se consumă ulei în cantitate mare (bogat

în acid linoleic) colesterolul scade şi, concomitent, se reduce şi posibilitatea apariţiei accidentelor vasculare [5].

Cercetări experimentale au arătat că după consumarea unui regim cu grăsimi vegetale scade adezivitatea plachetară şi capacitatea de formare a cheagurilor albe. Alimentarea cu grăsimi animale ce conţin acizi graşi saturaţi duce mai rapid la apariţia trombozei [6].

Astfel, pentru asigurarea sănătăţii şi a capacităţii de muncă este nevoie de o alimentaţie raţională, deoarece ea poate duce la vindecarea unor boli. Raţia alimentară întruneşte cantitatea necesară de alimente timp de 24 ore, prin care se înlocuiesc pierderile suferite de organism şi care îl menţin la greutatea constantă şi într-o stare optimă de sănătate.

ATERIALE ŞI METODE

Studierea influenţei alimentaţiei asupra sistemelor funcţionale, determinarea elementelor figurate ale sângelui au fost efectuate pe şobolanii albi de laborator cu masa corporală de 150 – 200 g. Au fost aleşi trei loturi experimentale: martori, alimentaţie excesivă, alimentaţie slabă (subnutriţie). S-au efectuat experimentul în două direcţii: alimentarea şobolanilor cu proteine, lipide, glucide şi alimentarea şobolanilor doar cu glucide.

Şobolanilor supuşi experimentului s-au determinat elementele figurate ale sângelui în prima zi a experimentului. Pentru colectarea volumului de sânge necesar, şobolanul se fixează în boxă specială şi cu pompa de aspiraţie, se extrage cantitate necesară de sânge. Timp de patru zile şobolanii au primit hrană cu conținut conform repartizării de mai sus, iar în a cincea zi de experiment şobolanii au fost testați. Ca material pentru cercetare s-a folosit sângele. Veridicitatea rezultatelor obţinute a fost demonstrată prin analize clinice şi de laborator: analiza indicilor hematologici s-a realizat la analizatorul hematologic Erma PCE 210; testarea glucozei în sânge - la glucometrul „On Call Plus”; iar viteza de sedimentare a eritrocitelor prin metoda lui Pancencov.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Analiza indicilor studiaţi în rezultatul unei alimentaţii bogate în proteine, lipide şi glucide.

În prima zi de alimentaţie bogată în proteine, lipide şi glucide, se observă o acţiune asupra eritrocitelor în cele trei cazuri: martori, excesiv şi subnutriţie. Numărul eritrocitelor variază atât în prima zi, cât şi în a cincea zi (tabelul 1).

Tabelul 1. Influenţa alimentaţiei bogate în proteine, lipide şi glucide asupra numărului de eritrocite la cele trei loturi experimentale

Eritrocitele (*10^{12}e/l)	**Martori**	**Alimentaţie excesivă**	**Subnutriţie**
I – a zi de experiment	6,8±0,15	7,0±0,19	6,8±0,15
V – a zi de experiment	6,4±0,07	6,6±0,07	7,2±0,04

Rezultatele din prima zi de experiment la lotul martor şi subnutriţie se află pe aceeaşi treaptă - 6,8±0,15*10^{12}e/l, pe când la lotul cu alimentaţie excesivă acest indice constituie valoarea - 7,0±0,19*10^{12}e/l, ceea ce demonstrează că numărul de eritrocite depinde de individ. Însă comparând rezultatele obţinute în prima zi cu cele din a cincea zi, observăm o micşorare a numărului de eritrocite la lotul martor până la - 6,4±0,07*10^{12}e/l, iar la lotul cu o alimentaţie excesivă - 6,6±0,07*10^{12}e/l. Însă în cazul subnutriţiei numărul de eritrocite creşte până la 7,2±0,04*10^{12}e/l, în comparaţie cu prima zi - 6,8±0,15*10^{12}e/l, astfel am concluzionat că numărul de eritrocite creşte în cazul subnutriţiei.

De asemenea, s-a determinat şi glicemia animalelor cercetate (tabelul 2).

Tabelul 2. Influenţa alimentaţiei bogate în proteine, lipide şi glucide asupra glucozei la cele trei loturi experimentale

Glucoza (mmol/l)	Martori	Alimentaţie excesivă	Subnutriţie
I – a zi de experiment	3,7±0,07	4,0±0,09	3,7±0,06
V – a zi de experiment	4,4±0,08	3,4±0,08	2,5±0,02

În cazul dat la martori se observă o creştere a nivelului de glucoză în sânge în a cincea zi de experiment - 4,4±0,08 mmol/l, comparativ cu prima zi - 3,7±0,07 mmol/l. Însă comparând rezultatele lotului martor cu cele obţinute în celelalte loturi (alimentaţie excesivă şi subnutriţie), observăm o scădere a acestui indice în a cincea zi de experiment: alimentaţie excesivă - 4,0±0,09 mmol/l, până la - 3,4±0,08 mmol/l, şi la subnutriţie - 3,7±0,06 mmol/l, până la 2,5±0,02 mmol/l.

Nivelul VSH-ului nu manifestă schimbări în prima zi de experiment sub influenţa alimentaţiei bogate în proteine, lipide şi glucide, datele fiind aproximativ identice la fiecare lot, numai cu mici devieri. Însă abia în ziua a cincea este observată o oarecare deviere (tabelul 3).

Tabelul 3. Influenţa alimentaţiei bogate în proteine, lipide şi glucide asupra nivelului VSH-ului la cele trei loturi experimentale

VSH (mm/h)	Martori	Alimentaţie excesivă	Subnutriţie
I – a zi de experiment	2,6±0,07	2,5±0,02	2,4±0,01
V – a zi de experiment	2,8±0,03	2,0±0,01	2,5±0,02

La lotul martor nivelul VSH-ului creşte în a cincea zi de experiment - 2,8±0,03 mm/h, în comparaţie cu prima zi - 2,6±0,07 mm/h, acest lucru fiind evident şi în lotul cu subnutriţie de la -2,4±0,01mm/h, până la 2,5±0,02 mm/h, însă în lotul cu alimentaţie excesivă se observă o scădere a nivelului VSH-ului de la 2,5±0,02 mm/h, până la 2,0±0,01 mm/h.

De asemenea, nu am observat mari devieri nici asupra nivelului de hemoglobină la toate cele trei loturi experimentale în prima zi, în comparaţie cu ziua a cincea unde au fost observate unele devieri (tabelul 4).

Tabelul 4. Influența alimentației bogate în proteine, lipide și glucide asupra nivelului hemoglobinei la cele trei loturi experimentale

Hemoglobină (g/l)	Martori	Alimentație excesivă	Subnutriție
I – a zi de experiment	153,0±0,15	160,0±0,15	152,8±0,25
V – a zi de experiment	161,7±0,55	180,5±0,26	143,9±0,32

La lotul martor nivelul de hemoglobină s-a majorat puțin în a cincea zi - 161,7±0,55 g/l, comparativ cu prima zi - 153,0±0,15 g/l, acest fapt fiind vizibil și în lotul cu alimentație excesivă de la - 160,0±0,15g/l în prima zi până la 180,5±0,26 g/l în ziua a cincea, ceea ce ne demonstrează efectul unei alimentații bogate în proteine, lipide și glucide asupra nivelului hemoglobinei. Însă în cazul subnutriției cantitatea de hemoglobină scade de la 152,8±0,25 g/l, până la 143,9±0,32 g/l.

Nu au fost observate mari devieri asupra nivelului de leucocite, cu mici excepții (tabelul 5).

Tabelul 5. Influența alimentației bogate în proteine, lipide și glucide asupra numărului de leucocite la cele trei loturi experimentale

Leucocite (*10^9l/l)	Martori	Alimentație excesivă	Subnutriție
I – a zi de experiment	8,5±0,15	9,5±0,15	9,5±0,15
V – a zi de experiment	9,5±0,05	11,2±0,18	9,5±0,17

Din datele obținute o deviere mai vizibilă a fost observată la lotul cu alimentație excesivă de la 9,5±0,15*10^9l/l, în prima zi de experiment, până la 11,2±0,18*10^9l/l, în a cincea zi, în comparație cu lotul martor și subnutriție, unde nu au fost determinate modificări semnificative.

Analiza indicilor studiați în rezultatul unei alimentații numai cu glucide.

În cazul unei alimentații numai cu glucide putem observa o micșorare mai evidentă a numărului de eritrocite în prima zi de experiment la toate cele trei loturi experimentale, comparativ cu ziua a cincea (tabelul 6).

Tabelul 6. Influența alimentației numai cu glucide asupra numărului de eritrocite la cele trei loturi experimentale

Eritrocitele (*10^{12}e/l)	Martori	Alimentație excesivă	Subnutriție
I – a zi de experiment	6,9±0,25	7,0±0,20	6,7±0,25
V – a zi de experiment	2,8±0,07	4,6±0,12	3,1±0,13

În cazul nivelului de glucoză la o alimentație cu glucide putem observa că valorile se mențin în limitele normei atât în prima zi a experimentului cât și în a cincea zi (tabelul 7).

Tabelul 7. Influenţa alimentaţiei numai cu glucide asupra glucozei la cele trei loturi experimentale

Glucoza (mmol/l)	Martori	Alimentaţie excesivă	Subnutriţie
I – a zi de experiment	3,7±0,07	4,0±0,09	3,9±0,10
V – a zi de experiment	4,6±0,25	4,6±0,10	3,2±0,10

La lotul cu o alimentaţie excesivă nivelul glucozei se majorează de la 4,0 ±0,09 mmol/l până la 4,6±0,10 mmol/l, iar la lotul martor indicii sunt 3,7±0,07 mmol/l şi respectiv 4,6±0,25 mmol/l în ziua a cincea. Însă în comparaţie cu lotul experimental martori şi excesivii la lotul cu subnutriţie valoarea acestui indice este mai scăzută în a cincea zi - 3,2 mmol/l, decât în prima zi 3,9 mmol/l. Ceea ce ne demonstrează că cu cât este mai redusă alimentaţia cu atât nivelul de glucoză este mai redus.

În ceea ce priveşte viteza de sedimentare a hematiilor, aici sunt observate modificări vizibile la loturile cu alimentaţie excesivă şi în subnutriţie (tabelul 8).

Tabelul 8. Influenţa alimentaţiei numai cu glucide asupra nivelului VSH-ului la cele trei loturi experimentale

VSH (mm/h)	Martori	Alimentaţie excesivă	Subnutriţie
I – a zi de experiment	4,2±0,04	2,5±0,02	2,4±0,07
V – a zi de experiment	4,5±0,05	7,5±0,05	5,0±0,02

Deci, rezultatele obţinute demonstrează că VSH-ul la lotul experimental cu alimentaţie excesivă creşte considerabil în comparaţie cu celelalte două loturi experimentale, cuprinzând valoare în a cincea zi - 7,5±0,05 mm/h, faţă de - 2,5±0,02 mm/h în prima zi de experienţă, acelaşi lucru fiind observat şi la lotul subnutriţie acest indice majorându-se de la 2,4±0,07 mm/h în prima zi de experienţă, până la 5,0±0,02 mm/h în ziua a cincea.

De asemenea, nivelul de hemoglobină suferă modificări în experimentul dat (tabelul 9).

Tabelul 9. Influenţa alimentaţiei numai cu glucide asupra nivelului hemoglobină la cele trei loturi experimentale

Hemoglobină (g/l)	Martori	Alimentaţie excesivă	Subnutriţie
I – a zi de experiment	149,5±0,15	153,0±0,21	152,8±0,25
V – a zi de experiment	145,1±0,16	170,5±0,25	149,9±0,22

Nivelul hemoglobinei în cazul alimentării excesive creşte în a cincea zi de experiment - 170,5±0,25 g/l, comparativ cu prima zi 153,0±0,21 g/l. Astfel, în cazul subnutriţiei precum şi în lotul martor nivelul de hemoglobină scade în ziua a cincea, comparativ cu prima zi de experiment. De asemenea, unele modificări au fost vizibile şi asupra numărului de leucocite (tabelul 10).

Tabelul 10. Influenţa alimentaţiei numai cu glucide asupra numărului de leucocite la cele trei loturi experimentale

Leucocite (*10^9l/l)	Martori	Alimentaţie excesivă	Subnutriţie
I – a zi de experiment	8,5±0,15	8,5±0,25	9,5±0,15
V – a zi de experiment	9,5±0,05	10,2±0,18	8,5±0,07

Din datele obţinute putem observa o majorare a numărului de leucocite la lotul cu alimentaţie excesivă de la 8,5±0,25*10^9l/l în prima zi de experiment, până la 10,2±0,18*10^9l/l în ziua a cincea, acelaşi lucru fiind vizibil şi în cazul subnutriţiei. Comparând cele trei loturi experimentale observăm o majorare a numărului de leucocite la loturile cu alimentaţie excesivă şi martor, iar la lotul subnutriţie numărul acestora scade.

CONCLUZII

Conform datelor experimentale obţinute atât în cazul unei alimentaţii bogate în proteine, lipide, glucide, precum şi în cazul alimentaţiei numai cu glucide am observat unele majorări, dar şi unele micşorări a indicilor studiaţi la toate cele trei loturi experimentale, ceea ce denotă că în cazul unei alimentaţii excesive, cât şi în cazul subnutriţiei au loc dereglări ale indicilor hematologici, precum şi a nivelului de glucoză.

REFERINȚE

1. CROITORU C., CIOBANU E., et. al. Ghid de bune practici: Alimentaţie raţională, siguranţa alimentelor şi schimbarea comportamentului alimentar. Editura «Print-Caro», Chișinău, 2019. 164 p. ISBN 978-9975-56-590-5.
2. GRAUR M., et. al. Ghid pentru alimentaţia sănătoasă. Sfaturi pentru populație. Editura G.T.Popa, USMF, Iași, 2014. p.3-94.
3. DRANGA M., MIHAI B., TOADER E., DRUG V. Nutriția în bolile inflamatorii intestinale. Editura Junimea, Iași, 2011. p. 125-137. ISBN 978-973-37-1580-1.
4. SUVEICĂ L., CERNELEV O., CARA O. Nutriţia umană. Ghid practic. Editura Metrompaş, Chişinău, 2020. 208 p. ISBN 978-9975-3 368-4-0.
5. BOGDAN-MIRCEA M. Ghid practic de alimentaţie sănătoasă. Editura G.T.Popa, USMF, Iași, 2018. p. 5-98. ISBN 978-606-544-515-4.
6. Ghid de alimentație echilibrată și dezvoltare armonioasă. Familia crește împreună! Ediția II, Asociația „Agricola Neam de Gospodari”, Septembrie 2022. 56 p.

NOTĂ. Subprogram de cercetare cu cifrul 011001 *„Mecanismele de reglare a homeostaziei organismului și a sănătății și elaborarea procedeelor și măsurilor de menținere a ei”*

INFLUENȚA FACTORILOR INTRINSECI ȘI EXTRINSECI ASUPRA DEZVOLTĂRII CELULELOR SOMATICE ȘI GERMINALE

INFLUENCE OF INTRINSIC AND EXTRINSIC FACTORS ON SOMATIC AND GERM CELLS DEVELOPMENT

CZU: 611.013.1:616.697 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.33**

Ion BALAN,
ORCID: 0000-0002-5431-6057
e-mail: balanion@rambler.ru
Universitatea de Stat din Moldova
Dinu GAVOJDIAN,
ORCID: 0000-0001-9603-881X
e-mail: gavojdian_dinu@animalsci-tm.ro
Institutul de Cercetare și Dezvoltare pentru Creșterea Bovinelor, Baloteşti, România
Nicolae ROŞCA,
ORCID: 0000-0003-4705-5618
e-mail: nicolaerosca27@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova
Sergiu BALACCI,
ORCID: 0000-0001-9961-6806
e-mail: sergiobalacci@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova
Vladimir BUZAN,
ORCID: 0000-0002-4982-1315
e-mail: vladimirbuzan@yahoo.com
Universitatea de Stat din Moldova
Vlada FURDUI,
ORCID: 0000-0002-2232-3236
e-mail: vlada.furdui@mail.ru
Universitatea de Stat din Moldova
Galina OSIPCIUC,
ORCID: 0009-0000-6165-6490
e-mail: galadok@rambler.ru
Institutul Ştiinţifico-Practic de Biotehnologii în Zootehnie și Medicină Veterinară, Maximovca, r-l Anenii Noi, Republica Moldova
Vasile HAREA,
ORCID: 0000-0003-1278-1089
e-mail: hareavasile3@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova

Parascovia TURCANU,
ORCID: 0000-0002-4189-8347
e-mail: paula_b1988@yahoo.com
Universitatea de Stat din Moldova
Valerian POPA,
ORCID: 0009-0004-8706-7255
e-mail: popa.valerian@sti.usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Ecaterina VÎHRIST,
ORCID 0000-0002-2217-8331
e-mail: ecaterina.vihrist@sti.usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Artiom FILIPPOV,
ORCID: 0009-0004-4587-0808
e-mail: filippovpitomnik@mail.ru
Universitatea de Stat din Moldova
Vlad TEMCIUC,
ORCID: 0000-0002-0478-0409
e-mail: temciuc95@ mail.ru
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *Mammalian spermatogenesis is the most complex regulated process of cell development and represents a specific physiological process for the study of the peculiarities of the mechanism of spermatogenesis and for perceiving the basic evolution of all developmental processes, since it involves specific molecular processes of somatic and sex cells. Spermatogenesis generates spermatozoa from spermatogonal stem cells through several stages and comprises spermatocytogenesis, meiosis and spermiogenesis with the continuous unfolding of molecular events of mitosis, meiosis and epigenetic dynamic changes at the morphological and molecular level. Spermatogenesis establishes some dynamic changes by overlapping the functions of different types of cells and is maintained by different physiological factors impacting testicular morphofunction. The existing overlaps complicate the conclusive elucidation of the individual roles of different somatic and germ cells in the self-renewal, proliferation and apoptosis of spermatogonial stem cells and create difficulties in understanding the contribution of distinct signaling molecules during spermatogenesis. Several factors, compounds secreted by all somatic cells, including Sertoli cells, peritubular myoid cells and Leydig cells are involved in the regulation and development of spermatogenesis, but the mechanisms by which these factors interact in somatic and germ cells are largely unknown and a comprehensive study of these cells is needed.*

Keywords: *germ cells, somatic cells, spermatogenesis.*

INTRODUCERE

Spermatogeneza mamiferelor este cel mai complex reglementat proces de dezvoltare celulară și reprezintă un proces fiziologic specific pentru studiul particularităților

mecanismului spermatogenezei și pentru perceperea evoluției de bază a tuturor proceselor de dezvoltare, deoarece implică procese moleculare specifice ale celulelor somatice și sexuale. Spermatogeneza generează spermatozoizii din celulele stem spermatogonale prin mai multe etape și cuprinde spermatocitogeneza, meioza si spermiogeneza cu desfășurarea continuă a evenimentelor moleculare ale mitozei, meiozei și modificărilor dinamice epigenetice la nivel morfologic și molecular. Posibilele disfuncții fiziologice în unul dintre aceste evenimente poate duce la tulburări de spermatogeneză cu consecințe de infertilitate. Tulburările de spermatogeneză, productivitatea și eficiența spermatogenezei pot fi cauzate de un șir de factori ai mediului, referitor la dezvoltarea pubertală, populațiilor de celule germinale degenerate, îmbătrânirii, alimentației, anotimpului anului, interacțiunii celulelor germinale cu celulele somatice, factorilor endocrini și paracrini, factorilor de creștere, moleculelor de semnalizare etc, care contribuie la reglarea spermatogenezei. Spermatogeneza implică multe tipuri de celule somatice și sexuale și este reglementată de o combinație de semnale extracelulare, interacțiuni celulare și circuite moleculare intrinseci. Cercetarea în spermatogeneză a fost accelerată prin aplicarea diverselor tehnologii, culturi de celule, metode, dar până în prezent un model complet al spermatogenezei nu a fost încă determinat, în ciuda elucidării multor funcții fiziologice și moleculare, ceea ce include acest subiect de cercetare pentru îmbunătățirea cunoștințelor cu privire la acest proces. De asemenea, în acest context, pentru o mai bună înțelegere a procesului general al spermatogenezei încercăm să elucidăm pe scurt specificația, dezvoltarea și diferențierea celulelor germinale, inclusiv inițierea meiotică, iar pe baza funcției biologice și dezvoltării celulelor Leydig, Sertoli și mioide peritubulare să revizuim rolul emergent al celulelor somatice și germinale în spermatogeneză.

PARTICULARITĂȚI ALE DEZVOLTĂRII CELULELOR SOMATICE ȘI GERMINALE PRIMORDIALE

Menținerea concentrației celulelor somatice și germinale depinde de un șir de factori identificați extrin- și intrinseci. Acești factori, în majoritate, sunt secretați de celulele somatice testiculare - celulele Sertoli din interiorul tubilor seminiferi, celulele Leydig din stroma dintre tubii seminiferi, celulele mioide peritubulare, celulele interstițiale și celulele din sistemele de circulație.

În timpul dezvoltării pubertale, gonocitele reiau mitoza, se diferențiază în spermatogonii și inițiază spermatogeneză, altele se transformă în celule stem spermatogoniale, care mențin procesul de spermatogeneză pe tot parcursul vieții prin auto-reînnoire și diferențiere continuă în spermatocite pentru a produce spermatozoizi în testicul. Principalele tipuri de celule germinale pe tot parcursul continuu de proliferare și diferențiere celulară a spermatogenezei sunt spermatogoniile (celulele mitotice care alimentează spermatogeneza, inclusiv celulele stem spermatogoniale), spermatocitele (unde are loc meioza) și spermatidele, care împreună reflectă spermiogeneza, în ansamblu. De asemenea, în procesul de spermatogeneză participă grupuri separate, corespunzătoare celulelor testiculare somatice, în special celulele Sertoli, principalele celule suport pentru sperma-

togeneză, dar și alte tipuri de celule, precum celulele Leydig, peritubulare, endoteliale și macrofage.

Celulele somatice (Sertoli, mioide peritubulare, Leydig) sunt prezente în lumenul și membrana exterioară a tubilor seminiferi, inclusiv celulele interstițiale și cele din sistemele de circulație (limfocitele, fibroblastele și macrofagele), care înconjoară tubii seminiferi joacă un rol esențial în spermatogeneză. Numărul acestor celule somatice, în special, al celulelor Leydig și Sertoli, sunt dependente de factorii intrin- și extrinseci, vârstă, perioada și intensitatea de reproducere. Odată cu creșterea concentrației celulelor Leydig și Sertoli crește, respectiv, și volumul de parenchim al testiculelor. Deși structura intercelulară generală a testiculelor este asemănătoare, reglementarea factorilor de mediu tinde să se mențină în specificația celulelor germinale primordiale, cu relevarea diferențelor specifice la diverse mamifere. Celulele germinale primordiale încep să migreze către gonade, care se formează la scurt timp după specificarea lor și devin gonocite. Există câteva studii despre influența factorilor externi și interni de mediu asupra auto-înnoirii și diferențierii celulelor stem spermatogonale, inclusiv a celor endocrini și influența benefică a hipoxiei pentru proliferare. Sistemul endocrin, compus dintr-o rețea complexă de organe și glande, prin intermediul hormonilor coordonează și reglează metabolismul, dezvoltarea și reproducerea corpului. Pe cale autocrină se realizează semnalizarea celulară, care provine de la aceeași celulă și acționează asupra aceluiași tip de celulă, iar prin influența paracrină se reglează comunicarea celulară produsă de celulă pentru a induce modificări în celulele din apropiere. Acești factori importanți paracrini și autocrini asociați cu spermatogeneza sunt, în primul rând, androgenii și alți hormoni secretați de diferite tipuri de celule somatice, inclusiv celulele Leydig, Sertoli, și mioide peritubulare. Reglarea morfofuncțională a acestor celule somatice este necesară pentru derularea adecvată a procesului de spermatogeneză.

SPECIFICAȚIA, DEZVOLTAREA ȘI DEFERENȚIEREA CELULELOR GERMINALE

Prin succesiune mitotică spermatogoniile sunt implicate în procesul de meioză. Potrivit modelului acceptat meioza este inițiată de acidul retinoic și se inhibă de substanțe, care degradează acest acid. Acest model a fost recent contestat, deoarece celulele germinale fetale sunt lipsite de enzimele de sinteză a acidul retinoic. Mai mult, recent s-a menționat, că acest acid este necesar numai pentru diferențierea spermatogoniilor, dar nu și pentru declanșarea meiotică prin factorii moleculari intrinseci ca răspuns la semnalizarea acidului retinoic la începutul diferențierii spermatogoniilor. Gradul de activitate a factorilor moleculari intrinseci este cel mai mare în spermatogonii în perioadele inițiale ale spermatogenezei și scade atunci, când celulele intră în faza de meioză și atinge cele mai scăzute niveluri de activitate spre sfârșitul spermatogenezei.

În ultimele două decenii un număr mare de factori ai diferențierii spermatogoniilor și inițierii meiotice au fost identificați și a fost revizuită relația lor de reglementare prin împărțire în două grupe funcționale: cei care mențin concentrația celulelor stem

și cei care promovează diferențierea spermatogoniilor. Pe măsură ce spermatogoniile suferă diferențiere, reorganizarea cromatinei în timpul spermatogenezei este reflectată de dizolvarea și restaurarea acesteia în procesul de meioză. Meioza este o fază prelungită a ciclului celular, în timpul căreia celulele trec prin subfazele leptonem, zigonem, pachinem, diplonem și diakineză cu evenimentele de bază evolutive. Posibilele devieri în aceste procese cruciale necesită de a fi monitorizate de o serie de sisteme de supraveghere, deoarece pot duce la aneuploidie și instabilitate genetică. Deși multe regiuni care sunt deschise în spermatogonii sunt închise în timpul meiozei, chiar și mai multe regiuni noi deschise sunt stabilite în spermatocitele pahitene din cromozomii sexuali, care sunt ulterior închise în spermatide rotunde. Evoluția postmeiotică a spermatidelor, cunoscută și sub denumirea de spermiogeneză, se caracterizează prin modificări morfologice dramatice ale spermatidelor, inclusiv prin formarea de organite speciale, cum sunt flagelul și acrozomul, condensarea nucleului și eliminarea majorității citoplasmei și remodelarea cromatinei. Aceste modificări morfologice, inclusiv remodelarea cromatinei în timpul spermiogenezei este mai dramatică decât remodelarea acesteia în celelalte etape ale spermatogenezei. De asemenea, se menționează, că efectele nocive ale expunerii masculilor la factorii de mediu, inclusiv alimentația neechilibrată, substanțele toxice și stresul, pot fi transmise descendenților, prin mecanisme, care nu sunt pe deplin elucidate.

COMUNICAREA CELULELOR GERMINALE SERTOLI ÎN PROCESUL DE SPERMATOGENEZA

Comunicarea celulelor Sertoli cu celulele stem spermatogoniale se realizează la nivelul structurii testiculare și prin rolul important în dezvoltarea celulelor stem spermatogoniale și activității funcționale testiculare. Celulele Sertoli din tubii seminiferi posedă multiple particularități distinctive referitor la fenotipurile și morfologia lor biochimică. Particularitățile morfologice ale celulelor Sertoli sunt exprimate printr-un reticul endoplasmatic neted, abundența picăturilor lipidice, nucleoli bine dezvoltați, diverse joncțiuni intercelulare, mitocondrii și nuclee cu formă neregulată. Celulele Sertoli sunt reglatori specifici în procesul de auto- și reînnoire și diferențiere a celulelor stem spermatogoniale. Înțelegerea mecanismului de reglare a echilibrului dintre auto-reînnoire și diferențierea celulelor stem spermatogoniale este foarte importantă pentru spermatogeneză, iar celulele Sertoli joacă un rol semnificativ în modularea acestor procese prin secretarea citokinelor și factorilor de creștere. De exemplu, acidul retinoic din celulele Sertoli, ca inductor primar în țesutul testicular, joacă un rol important în procesul de meioză în cordoanele seminifere ale testiculelor și în derularea spermatogenezei. Lipsa enzimelor producătoare de acid retinoic în celulele Sertoli duce la eșecul spermatogoniei de a se include în meioză. Mai mult, concentrațiile mici de celule Sertoli, diminuarea numărului și volumului celulelor germinale, concomitent cu reducerea cantității și calității spermei și influența altor factori ai mediului (acidul retinoic) sunt principalele cauze ale îmbătrânirii testiculare, în special, a epiteliului seminifer. Epiteliului seminifer, în timpul diferitelor stadii de dezvoltare prin intermediul proteinei secretate de celulele Sertoli și

spermatogoniile testiculelor adulte, contribuie la diferențierea celulelor stem spermatogoniale prin căile autocrine și paracrine, care vizează importanța factorului proteic al celulelor stem ca potențial candidat pentru izolarea și identificarea celulelor germinale diferențiate în spermatogeneză. Prin urmare, influența factorului celular stem servește pentru o mai bună înțelegere a spermatogenezei și intervine cu un rol important în reducerea apoptozei în procesul de diferențiere a celulelor stem spermatogoniale. Celulele Sertoli, fiind unele dintre cele mai complexe celule din organism, cu o capacitate extraordinară de a-și schimba continuu forma și de a-și modifica funcțiile pentru a întreține derularea procesului de spermatogeneză acționează și ca agenți fagocitari ai celulelor stem spermatogoniale. Adică, echilibrul spermatogenezei este asigurat de raportul dintre celulele germinale și celulele Sertoli, iar spermatogoniile moarte și compușii reziduali ai procesului sunt degradate și fagocitate de celulele Sertoli. În același timp, concomitent cu implicarea celulelor Sertoli în diferențiere, auto-reînnoire și apoptoză, acestea joacă și un rol important în diferențierea celulelor germinale spermatogoniale.

INTERACȚIUNI DINTRE CELULELE LEYDIG ȘI PROCESUL DE SPERMATOGENEZĂ

Celulele Leydig sunt celule somatice, cu amplasare în spațiile interstițiale dintre tubii seminiferi, de origine steriogeneă și cu rol important de a produce androgeni, necesari procesului de spermatogeneză. Celulele Leydig fetale sunt prezente în grupuri și înconjurate de o membrană bazală, în timp ce grupurile de celule Leydig adulte nu au membrană. Deși sunt similare ca funcție, celulele Leydig fetale și adulte diferă ca morfologie și ultrastructură. Celulele Leydig contribuie la spermatogeneză în moduri diferite, deoarece majoritatea dezvoltării sistemului reproducător masculin este dependent de androgeni. Celulele Leydig contribuie la evoluția spermatogenezei prin implicarea diferiților factori intra- și extratesticulari și sunt principala sursă de androgeni. În spermatogeneză prezența androgenilor în tot tractul reproductiv masculin, inclusiv celulele Leydig reprezintă unul dintre factorii importanți ai reproducției. Androgenii nu sunt doar esențiali pentru diferențierea și comportamentul sexual masculin, dar au și un rol important în derularea fiziologică a spermatogenezei, în special testosteronul, care este cel mai frecvent androgen implicat în menținerea spermatogenezei. Posibilul mecanism constă în faptul, că testosteronul pătrunde în vasele sangvine ale spațiilor interstițiale și tubulii seminiferi și se leagă cu androgenii prezenți în celulele Sertoli și mioidele peritubulare, controlând astfel, semnalizarea celulelor germinale masculine și contribuind la spermatogeneză. Concentrația intratesticulară mare a testosteronului este posibilă din cauza implicării sale în progresia spermatidelor, controlând astfel, meioza. Această teorie este argumentată prin faptul, că deficiența sau pierderea testosteronului influențează modificările expresiei proteinelor implicate în repararea acizilor nucleici, metabolismul, semnalizarea celulelor și apoptoza prin facilitarea progresiei meiotice, fără a afecta proliferarea spermatogonială, cu exprimarea enzimatică majoră în celulele Leydig. Concomitent cu controlul meiozei, testosteronul joacă un rol important și în reglarea spermatogenezei

prin menținerea barierei testiculare, eliberarea spermiilor maturi și conexiunea spermatidelor și celulelor Sertoli. Un alt component prezent în spermatogonii, spermatide și celulele Leydig este oxitocina, ca important factor autocrin, paracrin și endocrin, implicat în steroidogeneză și spermiare. Nivelul de oxitocină este direct proporțional cu reglarea conversiei testosteronului în dihidrotestosteron prin sinteza 5α-reductazei, confirmate prin variabilitatea oxitocinei în organism. Cu toate acestea, rolul oxitocinei, mecanismul de acțiune a ei în celulele Leydig și implicarea acesteia în steroidogeneza rămâne neclar. În același timp, aromataza, prezentă în celulele Sertoli și Leydig, este responsabilă și produce modularea steroidogenezei și spermatogenezei prin conversia testosteronului, care joacă un rol important în dezvoltarea și maturarea țesuturilor tractului reproducător la masculi.

ROLUL CELULELOR MIOIDE PERITUBULARE ÎN SPERMATOGENEZĂ

Celulele mioide peritubulare se disemineză în tubii seminiferi și comparativ cu alte celule somatice, este cunoscut, relativ, puțin despre rolul lor în spermatogeneză. Acestea reprezintă o parte importantă a nișei testiculare și sunt considerate a fi implicate în contracția tubului, ceea ce facilitează spermiația. Mioidele peritubulare participă la formarea laminei bazale a tubilor și contribuie la secreția compușilor matricei extracelulare. De asemenea, recent s-a demonstrat, că celulele mioide peritubulare joacă un rol important în creșterea testiculară în ontogeneza postnatală, prin stimularea proliferării celulelor Sertoli. Celulele Sertoli intervin ca regulatori cheie ai dezvoltării mioidelor în testicul și susțin vascularizarea testiculară. Celulele mioide peritubulare contribuie la proliferarea celulelor stem spermatogoniale, iar prin produșii proteici, manipulează diferențierea acestora. La rândul său, funcțiile de implicare a celulelor mioide peritubulare în procesul de spermatogeneză sunt coordonate de androgeni, care, totodată, reglează steroidogeneza și spermatogeneza prin intermediul celulelor somatice, inclusiv a celulelor mioide peritubulare, pe cale para- sau autocrină, dar nu prin intermediul celulelor germinale. Celulele mioide peritubulare joacă un rol important în reglarea celulelor Leydig și Sertoli, paralel cu existența ipotezei precum, că depunerea de androgeni este menținută prin interacțiunea celulelor mioide peritubulare cu celulele Leydig. Mai mult, celulele mioide peritubulare în combinație cu alți factori promovează auto-reînnoirea celulelor stem spermatogoniale și participă în integritatea structurală a tubilor seminiferi și morfofuncționalitatea și barierei hematotesticulare.

CONCLUZII

Spermatogeneza stabilește unele schimbări dinamice prin suprapunerea funcțiilor diferitelor tipuri de celule și este menținută prin diverși factori fiziologici cu impact asupra morfofuncționalității testiculare. Suprapunerile existente complică elucidarea concludentă a rolurilor individuale ale diferitelor celule somatice și germinale în auto-reînnoirea, proliferarea și apoptoza celulelor stem spermatogoniale și crează dificultăți în

înțelegerea contribuției moleculelor distincte de semnalizare în timpul spermatogenezei. Cu toate acestea, odată cu progresul studiilor s-a constatat, că semnalele para-, auto- și endocrine furnizate la nivelul celulelor testiculare, inclusiv macrofagii și celulele somatice, influențează celulele germinale direct sau indirect prin celulele Sertoli, menținând astfel, spermatogeneza. În activitatea sa celulele Sertoli reglementează dezvoltarea și funcționarea celulelor Leydig steroidogene, direcționează specificația celulelor interstițiale în celulele Leydig fetale steroidogene și continuă susținerea morfofuncțională a celulelor Leydig adulte, care, la rândul lor, mențin producția de androgeni testiculari pe tot parcursul vieții. De asemenea, se elucidează impactul celulelor Sertoli asupra numărului și funcției altor celule somatice testiculare, cum sunt celulele mioide peritubulare, celulele vascularizației testiculare și celulele imune rezidente din interstițiu. Mai mulți factori și compuși secretați de celulele somatice, inclusiv Sertoli, mioide peritubulare și Leydig sunt implicați în reglarea și derularea spermatogenezei, însă, cu toate acestea, mecanismele prin care acești factori interacționează în celulele somatice și germinale sunt, în mare parte, necunoscute și este necesar un studiu cuprinzător al acestor celule.

REFERINȚE

NOTĂ. Articolul este elaborat în cadrul subprogramului: cod - 011001, „*Mecanisme de reglare a homeostaziei organismului și a sănătății și elaborarea procedeelor și măsurilor de menținere a ei*”.

DINAMICA FORMELOR DE AZOT ÎN FLUVIUL NISTRU

DYNAMICS OF NITROGEN FORMS IN THE DNIESTER RIVER

CZU: 574.5(478):546.17 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.34**

Natalia BORODIN,
ORCID: 0009-0005-9948-0490
e-mail: nataliaborodin100@gmail.com
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Nina BAGRIN,
ORCID: 0000-0003-4816-4349
e mail: nina.bagrin327@gmail.com
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The present investigation provides data of some ions, namely N-NH_4^+, N-NO_2^-, N-NO_3^-, Nmin, Norg, Ntot, in water samples collected from the Dniester River during spring in 2024. In the study are examines the spatial dynamics of the forms of mineral nitrogen, total nitrogen and the correlation between organic and mineral nitrogen. The content of nitrates, nitrites and ammonium ions was determined by the spectrophotometric method to the spectrophotometer UV-VIS Specord 210 Plus. The pH, temperature, have also been determined to asses the chemical status and pollution levels of these water sources. Limits of ammonium ion concentration in the Dniester River varied between 0.045 mg N/L and 0.722 mg N/L, nitrite ions 0.007 mg N/L and 0.031mg N/L, nitrate ions 0.083 mg N/L-1.492 mg N/L. Higher ammonium concentrations could be observed at the point Vadul-lui-Vodă and it was 0.722 mg N/L, which gave the water the 3rd quality class (moderately polluted). The main form of nitrogen is nitrate ion. Along all the Dniester River there is a dominance of mineral nitrogen which makes up more than 50% of the total nitrogen content.*

Keywords: *nitrogen, water quality, Dniester river, nutrients, pollution*
Cuvinte-cheie: *azot, calitatea apei, fluviul Nistru, elemente nutritive, poluare*

INTRODUCERE

Fluviul Nistru se încadrează printre cele mai importante 9 cursuri de apă din Europa, trece pe teritoriul a două țări, Republica Moldova şi Ucraina şi se deversează în Marea Neagră. În limitele Republicii Moldova, bazinul hidrografic al fluviului Nistru ocupă 59% din teritoriul țării. Fiind cea mai mare arteră fluvială, Nistrul este sursa primară de apă potabilă pentru mai mult de un milion de oameni.

Studierea sistematică a acestui ecosistem acvatic este foarte importantă atât pentru susținerea biodiversității hidrobionților cât și a mediului lor de trai prin evidențierea importanței formelor de azot, studierea acțiunii factorilor naturali și antropici, estimării calității apei și determinării nivelului de eutrofizare a ecosistemului acvatic. Rezultatele acestor cercetări servesc în continuare la elaborarea recomandărilor privind monitorizarea și valorificarea durabilă a resurselor acvatice.

Azotul este prezent în apele naturale sub forma diferitor compuși organici și anorganici, în principal sunt prezenți în componența aminoacizilor și a proteinelor organismelor și a produșilor lor metabolici. Compușii azotului au un rol important în funcționarea hidrobiocenozelor, în primul rând în calitate de elemente biogene sunt esențiale în creșterea, dezvoltarea plantelor și animalelor acvatice precum și au un rol cheie în evaluarea stării ecologice a ecosistemelor acvatice, de aceea determinarea conținutului lor reprezintă o parte integrantă a monitoringului apelor naturale. Cel mai mare interes au ionii de amoniu, nitrit, nitrat, transformarea cărora este interdependentă, ei se pot transforma dintr-o formă în alta și de aceea sunt privite ca un sistem integru. Comportamentul compușilor de azot trezește un interes înalt, deoarece reprezintă un indicator important de poluare a apei, ce pot avea o toxicitate înaltă atât pentru hidrobionți cât și pentru populația umană. De asemenea, azotul și compușii lui sunt unul dintre principalii agenți de eutrofizare [1].

În această lucrare este analizată dinamica spațială a conținutului de azot mineral, organic, total în perioada vegetativă în apa fl. Nistru.

MATERIALE ȘI METODE

Obiectul de studiu a fost fluviul Nistru în limitele Republicii Moldova. Probele de apă au fost colectate în recipiente din plastic la următoarele stații: Naslavcea, Vălcineț, Soroca, Camenca, Vadul-lui-Vodă și Palanca. Colectarea probelor a avut loc în perioada de primăvară a anului 2024. Analizele de laborator au fost efectuate în termen de 24 h de la recoltarea probelor. Colectarea probelor de apă și analiza lor chimică a fost efectuată conform îndrumarelor metodice [2, p.37 și 3, p.27]. Determinarea conținutului compușilor de azot a fost efectuată prin metodele spectrofotometrice la Specord 210 AnalyticJena cu set sowtare. Metoda colorimetrică de determinare a ionilor de amoniu are la bază reacția cu reactivul Nessler, care se tratează cu sarea Seignette (tartrat de potasiu-sodiu). Metoda spectrofotometrică de determinare a nitriților se bazează pe reacția cu reactivul Griss în rezultatul căreia se obține un compus de culoare roșie specifică. Metoda de determinare a nitraților se bazează pe obținerea unui compus de culoare galbenă prin reacția acidului sulfosalicilic cu azotatul urmată apoi de tratarea cu soluție alcalină.

Temperatura apei a fost măsurată direct în apă concomitent cu colectarea apei, folosind termometrul hidrologic. La fel, *in situ* a fost măsurată valoarea pH-ului la echipamentul portabil Consort 5030. Evaluarea calității apei din ecosistemele acvatice investigate a fost efectuată ținând cont de cerințele Regulamentului cu privire la cerințele de calitate a mediului pentru apele de suprafață aprobat prin HG nr. 890 din 22.11.2013 [4, p.6].

Dinamica spațială a indicatorilor studiați au fost analizați folosind softul MS Excel.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În prima decadă a lunii aprilie pe teritoriul țării s-a semnalat vreme foarte caldă și cu deficit de precipitații**.** Temperatura medie decadică a aerului a constituit de la +14,9 până la +16,7ºC, fiind cu 6,0-7,8ºC mai ridicată față de normă. Cantitatea de precipitații pe 90% din teritoriul țării a constituit 1-7 mm doar izolat a căzut 8-11 mm. Conform [5], nivelul apei la Postul Hidrometric Hrușca a fost de 253 cm iar la Bender 139 cm.

Menționăm că prima stație de colectare, Naslavcea, reprezintă poarta de intrare a Nistrului pe teritoriul țării totodată este și acel tronson de râu care este imediat în aval de CHE – 2 unde se înregistrează modificări a regimului hidrologic, termic și alte caracteristici fizico-chimice ca rezultat al funcționării CHN [6, p.4]. În perioada de primăvară, temperatura apei a avut valoarea minimă la Naslavcea (9,0° C) și maximă la Varnița (15,4° C). Valoarea pH-ului din apa fl. Nistru indică că apa este neutră și ușor alcalină, activitatea ionilor de hidrogen înregistrând o variație de 7,89-8,89.

Ionii de amoniu reprezintă prima formă a azotului mineral din apă care rezultă din descompunerea compușilor organici ce conțin azot. Este un indicator de poluare atât al apelor naturale cât și a apelor industriale. Conținutul sporit al ionilor de amoniu poate fi utilizat în calitate de indicator al poluării ecosistemelor acvatice cu ape menajere și scurgerile agricole.

În mod natural dinamica ionilor de amoniu în perioada de primăvară trebuie sa fie minimă, datorită dezvoltării intense a fitoplanctonului. Astfel, la toate stațiile de colectare, cu excepție la Varnița, conținutul ionilor de amoniu a fost mai mic decât conținutul fonului natural (Fig.1), atribuind apei clasa a I-a de calitate. Azotul de amoniu este folosit ca hrană de către fitoplancton, de aceea această formă a azotului are un conținut mic în perioada de primăvară și vară.

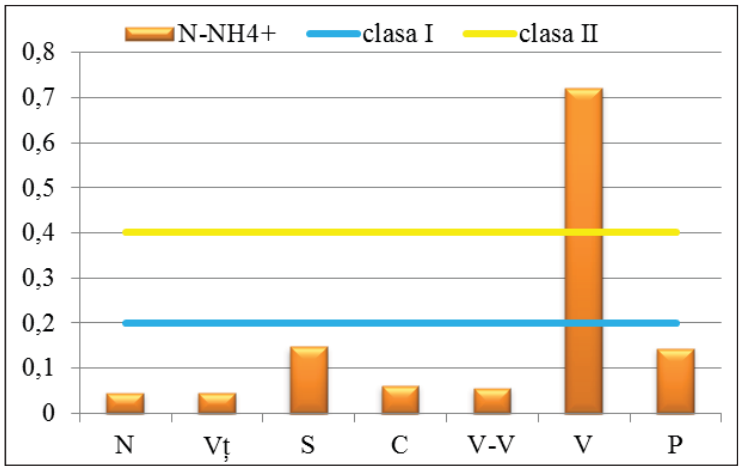


Fig.1 Dinamica ionilor de amoniu ($N\text{-}NH_4^+$) în fl. Nistru, primăvara, 2024, mgN/L
(N-Naslavcea, Vț-Valcinet, S-Soroca, C-Camenca, V-V-Vadul lui Vodă, V-Varnita, P-Palanca)

În dinamica spațială a ionilor de amoniu se observă o mărire a conținutului lor la stațiile Soroca și Varnița. Conținutul maxim al ionilor de amoniu a fost înregistrat la Varnița fiind de 0,722 mg/L, stație în aval de debușarea afluentului de dreapta, a râului Bâc, care este un râu foarte poluat și care la debușarea în fl. Nistru conținea 36,7 mgN/L, având un nivel sever de acțiune. Mărirea conținutului azotului de amoniu, aparent este determinat de o serie de factori, printre care cel mai important este evacuarea apelor industriale, comunale și reziduale slab tratate în ecosistemul acvatic natural.

Nitriții, în apele de suprafață sunt prezenți în formă dizolvată și apar în apele de suprafață ca forma intermediară, ca urmare a oxidării biochimice a ionilor de amoniu sau a reducerii nitraților fiind considerate o formă instabilă. În apele de suprafață, în prezența unei cantități suficiente de oxigen pot domina procesele de oxidare biochimică. Reducerea nitraților cu formare de nitriți decurge în condiții de deficit de oxigen în straturile inferioare de apă și în depunerile subacvatice. Prezența nitriților în apele de suprafață în concentrații sporite poate servi ca indicator de poluare.

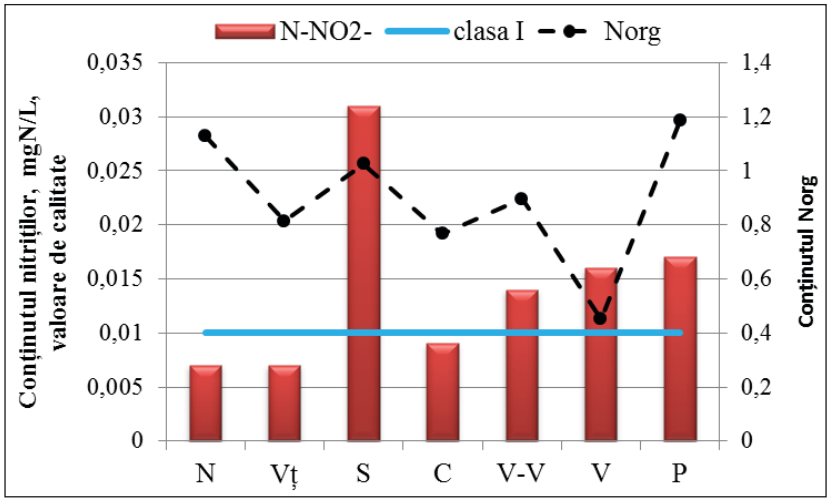


Fig.2 Dinamica ionilor nitrit ($N\text{-}NO_2^-$) în fl. Nistru, primăvara, 2024, mgN/L
(N-Naslavcea, Vț-Valcinet, S-Soroca, C-Camenca, V-V-Vadul lui Vodă, V-Varnita, P-Palanca)

În dinamica spațială a ionilor nitrit, în perioada de primăvară se observă o creștere a conținutului lor pe cursul fluviului (Fig. 2). Conținutul maxim al nitriților a fost înregistrat la Soroca având valoare de 0,031 mg/L, punct de prelevare care se caracterizează prin lipsa unei stații de epurare a apelor uzate din localitatea dată. În aval de acumulare Dubăsari, la Vadul-lui-Vodă este evident efectul de poluare secundară a apei iar în sectorul inferior al Nistrului este vădit efectul poluării cu ape uzate ale orașelor Tiraspol, Bender cât și din râul Bâc și Botna. În punctele de colectare cu valori sporite a nitriților au fost înregistrate și valori sporite ale conținutului de azot organic ceea ce explică și petrecerea unui proces activ de nitrificare (Fig. 2).

Nitrații apar în apă ca produs final al proceselor de descompunere biochimică a compușilor organici care conțin azot atât de origine naturală cât și pot pătrunde o dată cu apele comunale, reziduale și deversările agricole precum și îngrășămintele agricole de pe câmpurile adiacente. În mod activ participă în activitatea vitală a hidrobionților. Dinamica conținutului nitraților practic este uniformă pe tot cursul fluviului de la Naslavcea până la Palanca cu excepția la Camenca unde a fost înregistrată valoarea minimă a lor, fiind de 0,83 mgN/l, atribuind apei clasa a I-a de calitate. În rest, la toate celelalte puncte de colectare apa a fost de clasa a II-a de calitate. Cele mai mari valori ale nitraților au fost înregistrate în sectorul inferior al fluviului și poate fi explicat prin impactul orașelor mari și de aportul apelor afluenților săi care debușează în acest sector. Comparativ cu celelate forme ale azotului mineral, în perioada de studiu, conținutul ionilor nitrat din apă a depășit semnificativ conținutul ionilor de amoniu și nitrit la toate stațiile de prelevare.

Ca și în anii precedenți [7, p.34], în perioada de primăvară conținutul nitraților au alcătuit mai mult de 60% din conținutul de azot mineral. (Fig.3).

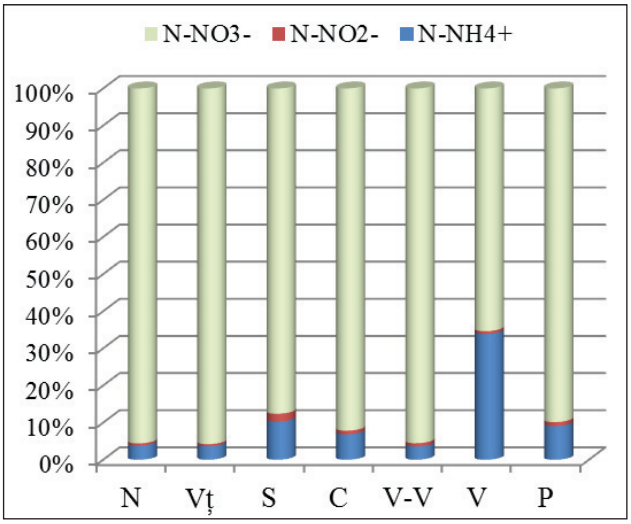


Fig.3 Dinamica azotului formelor minerale de azot în fl. Nistru, primăvara, 2024, mgN/L
(N-Naslavcea, Vț-Valcinet, S-Soroca, C-Camenca, V-V-Vadul lui Vodă, V-Varnita, P-Palanca)

Ionii nitrat au fost cea mai stabilă formă de azot, conținutul lor au predominat asupra celorlalte forme de azot mineral la toate punctele de colectare. Conținutul relativ scăzut al ionilor nitrit se explică prin instabilitatea acestora în ecosistemele acvatice.

Conținutul de azot mineral a crescut în dinamica spațială și a înregistrat valoarea minimă de 0,90 mgN/L la Camenca și maxima de 2,13 mgN/L la Varnița (Fig.4). În sectorul superior, conținutul de azot mineral a alcătuit de 50-60% din conținutul de azot total, iar în sectorul inferior cota lui este mai mare alcătuind până la 83%.

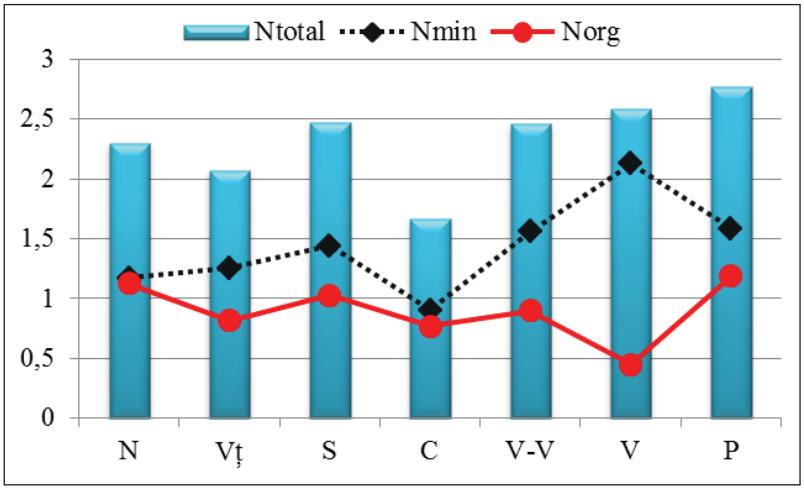


Fig.4 Dinamica azotului mineral (Nmin) în fl. Nistru, primăvara, 2024, mgN/L
(N-Naslavcea, Vț-Valcinet, S-Soroca, C-Camenca, V-V-Vadul lui Vodă, V-Varnita, P-Palanca)

La toate stațiile de colectare, cu excepție la Naslvacea și Camenca, conținutul de azot mineral prevalează asupra celui organic. Conform conținutului de azot total apa fluviului Nistru are clasa a II-a de calitate, fiind ca bune.

CONCLUZII

Analiza rezultatelor determinării conținutului de compuși ai azotului nu indică o creștere semnificativă a încărcăturii antropice pe cursul apei fluviului Nistru în perioada de cercetare. Conținutul formelor minerale de azot cât și cel total au fost prielnice pentru dezvoltarea hidrobionților. Conform Regulamentului cu privire la cerințele de calitate pentru apele de suprafață [4], calitatea apei nu depășește clasa a II-a (*bună*).

REFERINȚE

1. ХЕНДЕРСОН-СЕЛЛЕРС Б., МАРКЛЕНД Х. Р. Умирающие озёра. Причины и контроль антропогенного эвтрофирования. СПб.: Гидрометеоиздат, 1990. 280 с.
2. Ghid de prelevare a probelor hidrochimice și hidrobiologice. Îndrumar metodic, Chișinău: Elan poligraf, 2015. 64 p. ISBN 978-9975-128-28-5.
3. Monitoringul calității apei și evaluarea stării ecologice a ecosistemelor acvatice. Îndrumar metodic, Chișinău: Elan poligraf, 2015. 80 p.
4. Regulament cu privire la cerinţele de calitate pentru apele de suprafaţă. Aprobat prin Hotărârea Guvernului Nr. 890 din 12.11.2013. Publicat: 22.11.2013, Monitorul Oficial Nr. 262-267, art. Nr.1006, 2013, p. 32 – 39.

5. În:http://www.meteo.md/images/uploads/Hydro/diagrama_nivel_apei.html
6. ZUBCOV, E., ANDREEV, N., BULAT, D. Modificările ecosistemelor acvatice și indicatorii ecologici de monitorizare a impactului complexelor hidroenergetice asupra ecosistemelor acvatice transfrontaliere. În: *Materiale simpozionului ,,Modificări funcționale ale ecosistemelor acvatice în contextul impactului antropic și al schimbărilor climatice*". Chișinău, 2020, p. 4 – 9.
7. CIORBĂ P. Influența substanțelor biogene asupra ecosistemului râului Prut și fluviului Nistru pe parcursul anilor 2020-2023. În: Materialele Simpozionului „Starea ecosistemelor acvatice în contextul impactului antropic și al schimbărilor climatice", Chișinău: Editura USM, 2023, p. 33-37.

NOTĂ. Rezultatele prezentate în această lucrare sunt obținute în cadrul subprogramului 010701 al USM:„*Evaluarea structurii și funcționării lumii animale și ecosistemelor acvatice sub influența factorilor biotici și abiotici în contextul asigurării securității ecologice și bunăstării populației* și a proiectului de cercetare: *Investigarea schimbărilor mediului acvatic și a hidrobiocenozelor ecosistemului Nistrului Inferior, evaluarea impactului afluenților (Răut, Bâc, Botna), elaborarea propunerilor de valorificare durabilă și prevenirea degradării ecosistemelor acvatice lotice și lentice"* finanțat din Fondul Național pentru Mediu.

ANALIZA COMPARATIVĂ A STĂRII ECOLOGICE DIN SECTOARELE INFERIOARE ALE RÂURILOR MICI DIN REPUBLICA MOLDOVA (DUPĂ EXEMPLU R. RĂUT ȘI R. BÂC) PRIN PRISMA COMPONENȚEI CALITATIVE ȘI CANTITATIVE A IHTIOFAUNEI

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE ECOLOGICAL STATUS IN THE LOWER SECTORS OF SMALL RIVERS IN THE REPUBLIC OF MOLDOVA (BASED ON THE EXAMPLE OF THE RĂUT AND BÂC RIVERS) THROUGH THE LENS OF THE QUALITATIVE AND QUANTITATIVE COMPONENTS OF THE ICHTHYOFAUNA

CZU: 574.5:597.2/.5(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.35**

Dumitru BULAT,
ORCID: 0000-0003-1134-7176
e-mail: bulatdm@yahoo.com
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Denis BULAT,
ORCID: 0000-0003-0591-3960
e-mail: bulat.denis@gmail.com
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Elena ZUBCOV,
ORCID: 0000-0002-8437-8195
e-mail: elzubcov@mail.ru
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The present work represents the results of the assessment of the ecological state of small rivers in the Republic of Moldova (for example Răut and Bîc rivers) depending on the qualitative and quantitative composition of its ichthyofauna. A negative anthropogenic impact was found on the Bîc river ecosystem, which practically lost its self-purification capacity throughout its lower sector (only 2 species of toxin-resistant fish were found). The greatest ichthyofaunal diversity (22 species of fish) was found in the catchment area of the Răut river in the Dniester river.*

Keywords: *Ichthyofauna, anthropogenic factor, small rivers, ecological status, indicator species*

Cuvinte-cheie: *Ihtiofauna, factor antropic, râuri mici, stare ecologică, specii indicatoare.*

INTRODUCERE

Numărul total al râurilor mici și pâraie cu debit permanent sau temporar în limitele hotarelor Republicii Moldova este de 3085. Dintre acestea, nouă au lungimea peste 100 km, iar 247 – mai mult de 10 km. Lungimea totală a acestor cursuri de apă este de 6800

km. Cei mai mari afluenți ai fl. Nistru sunt Răut, Ichel, Bâc și Botna. Suprafața bazinelor de recepție a acestora alcătuiește 7760 km^2, respectiv 2020 km^2 și 1540 km^2, iar lungimea lor este de 286 km, 155 km și, respectiv, 152 km [1].

Construirea lacurilor de acumulare și a iazurilor pe albia râurilor mici din Moldova a început în secolele XIV−XV, dar s-a dezvoltat foarte în a doua jumătate a sec. XX. În anii 1962-1964 au fost construite 8 lacuri de acumulare, dintre acestea cel mai mare fiind lacul Ghidighici (Vatra) pe r. Bâc. În anii 1964-1985, în medie în fiecare an se construiau câte două-trei lacuri de acumulare. După datele oficiale, în prezent se numără cca trei mii de iazuri și 126 de lacuri de acumulare [2], în realitate, însă, numărul lor este mult mai mare de cinci mii.

În prezent, condițiile ecologice deplorabile în care se află râurile mici din Republica Moldova au provocat modificări radicale a acestor ecosisteme atвт la nivel structural, свт și funcțional [3]. Impactul major asupra ecosistemelor râurilor mici poate fi dedus chiar însăși din funcțiile îndeplinite de ele. În timp ce acestea ar trebui să participe la procesele de autoepurare a apei, în prezent servesc ca loc de stocare a deşeurilor şi sursă suplimentară de poluare a râurilor mari în care debușează.

Printre factorii negativi care erodează semnificativ diversitatea ihtiofaunistică din r. Răut și r. Ввс se poate menționa: fragmentarea multiplă a albiei, colmatarea activă, ompвnzirea cu macrofite, deversările sistematice de poluanți, regularizarea şenalului de curgere pe distanţe mari, instalarea gardurilor ilicite pentru concentrarea peştilor, braconajul incontrolabil la gurile râului cu plase şi curent electric, ş.a. [3].

Dezideratul integrării în Uniunea Europeană a impus ca prioritate armonizarea cadrului legislativ național cu cel european, care cuprinde, în domeniul apelor, Directiva Cadru privind Apa 2000/60/CE [4]. Conform acestei directive, evaluarea stării ecologice a sistemelor acvatice se realizează pe baza componentelor biologice, fizico-chimice și hidromorfologice și este specifică fiecărui tip de ecosistem. În lucrarea de față s-a pus în evidență importanța cercetărilor ihtiofaunistice ca componentă biologică în evaluarea stării ecosistemelor râurilor mici din țară.

MATERIALE ȘI METODE

Prelevările de material ihtiologic s-a efectuat în primăvara-vara anului 2024 în sectoarele inferioare ale r. Răut și r. Bâc și în zonele de debușare a acestora în fl. Nistru. Pentru colectare s-a utilizat năvodul pentru puiet (l = 5 m și dimensiunile laturii ochiului Ø 5 mm). Majoritatea indivizilor capturați au fost reîntorși în apă în stare vie. Pentru studiul de laborator o parte neînsemnată s-a fixat în soluție de formol de 4%. Analiza materialului ihtiologic s-a efectuat prin utilizarea metodelor clasice ecologice şi ihtiologice [5, 6]. Datele obținute au fost prelucrate statistic, utilizând programele Excel și Biodiversity Pro.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

La analiza numărului de specii și de indivizi capturați on punctele de colectare observăm cea mai săracă componență ihtiofaunistică în amonte de zona de debușare

a r. Bвс on fl. Nistru, fiind identificate doar doi taxoni (*carasul argintiu* și complexul *zvərlugilor*) în număr de 7 indivizi (Tabelul 1). On aval de zona de debușare, unde apele poluate a r. Bвс sunt diluate de apele mai curate ale fl. Nistru, numărul speciilor de pești crește până la 11 sp., iar numărul de indivizi capturați se majorează până la 84 exp.

În r. Răut, pe tronsonul amonte de zona de debușare în fl. Nistru diversitatea speciilor capturate de pești este de 9 sp., iar efectivul numeric al acestora on capturi atinge 109 exp. Cea mai mare diversitatea ihtiofaunistică s-a constatat în aval de gura de vărsare a r. Răut în fl. Nistru, acest hidrobiotop find caracterizat printr-o diversitate mare de habitate prielnice pentru numeroase specii de pești (Tabelul. 1).

Tab. 1. Numărul de indivizi și numărul de specii capturate.

Stațiile de pescuit	Nr. de exp. capturate	Nr. specii
r. Bâc (în amonte de zona de debușare)	7	2
fl. Nistru (în aval de gura de vărsare a r. Bîc)	84	11
r. Răut (în amonte de zona de debușare)	109	9
fl. Nistru (în aval de gura de vărsare a r. Răut)	296	22

La analiza componenței specifice a capturilor în stațiile de prelevare a probelor constatăm eudominața *carasului argintiu* în albia râurilor mici investigate (D5>10%), iar cu cât ne deplasăm spre zona de debușare cu atât crește ponderea speciilor de guvizi (în special a ciobănașului - *Neogobius fluviatilis*). De asemenea printre speciile euritope cu cele mai mari valori ale dominanței menționăm: *boarța, oblețul* și complexul *zvârlugilor*. Surprinzătoare pentru noi a fost abundența semnificativă a puietului de crap (*Cyprinus carpio,* D4-9,2%) în albia r. Răut (Tabelul nr. 2).

Tab. 2. Trendul dominanței (D%) speciilor de pești capturate în diverse punctele de colectare

r. Bâc (în amonte de zona de debușare)		**Fl. Nistru (în aval de gura de vărsare a r. Bîc)**		**r. Răut (în amonte de zona de debușare)**		**Fl. Nistru (în aval de gura de vărsare a r. Răut)**	
Specii pești	**Ar(%)**	**Specii pești**	**Ar(%)**	**Specii pești**	**Ar(%)**	**Specii pești**	**Ar(%)**
Carassius gibelio	57,1	*Neogobius fluviatilis*	25,0	*Carassius gibelio*	39,4	*Neogobius fluviatilis*	18,9
Cobitis taenia s. lato	42,9	*Carassius gibelio*	17,9	*Rutilus rutilus*	21,1	*Rhodeus amarus*	15,2
Cyprinus carpio	-	*Alburnus alburnus*	10,7	*Cyprinus carpio*	9,2	*Syngnathus abaster*	8,4
Pseudorasbora parva	-	*Babka gymnotrachelus*	10,7	*Perca fluviatilis*	7,3	*Cobitis taenia s. lato*	7,8

Abramis brama	-	*Syngnathus abaster*	9,5	*Neogobius fluviatilis*	7,3	*Rutilus frisii*	6,1
Squalius cephalus	-	*Cobitis taenia s. lato*	8,3	*Proterorhinus semilunaris*	5,5	*Perca fluviatilis*	5,1
Blicca bjoerkna	-	*Rhodeus amarus*	7,1	*Sander lucioperca*	3,7	*Babka gymnotrachelus*	4,7
Rutilus rutilus	-	*Neogobius melanostomus*	4,8	*Ponticola kessleri*	3,7	*Pseudorasbora parva*	4,1
Rutilus frisii	-	*Squalius cephalus*	2,4	*Neogobius melanostomus*	2,8	*Blicca bjoerkna*	4,1
Rhodeus amarus	-	*Proterorhinus semilunaris*	2,4	*Pseudorasbora parva*	-	*Alburnus alburnus*	3,7
Aspius aspius	-	*Ponticola kessleri*	1,2	*Abramis brama*	-	*Neogobius melanostomus*	3,0
Alburnus alburnus	-	*Cyprinus carpio*	-	*Squalius cephalus*	-	*Lepomis gibbosus*	3,0
Syngnathus abaster	-	*Abramis brama*	-	*Blicca bjoerkna*	-	*Rutilus rutilus*	2,7
Gasterosteus aculeatus	-	*Blicca bjoerkna*	-	*Rutilus frisii*	-	*Proterorhinus semilunaris*	2,0
Sander lucioperca	-	*Rutilus rutilus*	-	*Rhodeus amarus*	-	*Carassius gibelio*	1,7
Perca fluviatilis	-	*Rutilus frisii*	-	*Aspius aspius*	-	*Abramis brama*	1,7
Babka gymnotrachelus	-	*Aspius aspius*	-	*Alburnus alburnus*	-	*Aspius aspius*	1,7
Neogobius melanostomus	-	*Pseudorasbora parva*	-	*Cobitis taenia s. lato*	-	*Ponticola kessleri*	1,7
Neogobius fluviatilis	-	*Gasterosteus aculeatus*	-	*Syngnathus abaster*	-	*Cyprinus carpio*	1,4
Ponticola kessleri	-	*Sander lucioperca*	-	*Gasterosteus aculeatus*	-	*Squalius cephalus*	1,4
Proterorhinus semilunaris	-	*Perca fluviatilis*	-	*Babka gymnotrachelus*	-	*Sander lucioperca*	1,0
Lepomis gibbosus	-	*Lepomis gibbosus*	-	*Lepomis gibbosus*	-	*Gasterosteus aculeatus*	0,7

La analiza indicilor sintetici de diversitate constatăm cea mai mare valoare a indicelui Shannon în zona situată în aval de gura de vărsare a r. Răut, H'=3,92 (Tabelul 3), care, după cum s-a menționat anterior, este o zonă de ecoton, caracterizată de o diversitate hidrobiotopică accentuată, localizându-se aici boiștile speciilor fitofile și litofile de pești, de asemenea, numeroase locuri de refugiu a puietului de pește (Figura 1).



Fig. 1. Fluviul Nistru în aval de gura de vărsare a r. Răut.

Valoarea cea mai mare a indicelui Simpsons este caracteristică pentru tronsonul amonte de zona de debușare a r. Bâc în fl. Nistru (Is=0,429). Fiind un indice de dominație, acesta indică supremația numerică a speciilor oportuniste de pești, în cazul de față – a carasului argintiu toxicorezistent și euritop (*Carassius gibelio*, D5).

Tab. 3. Indicii sintetici de diversitate în punctele de colectare a materialului piscicol

Index	**r. Bâc (în amonte de zona de debușare)**	**Fl. Nistru (în aval de gura de vărsare a r. Bâc)**	**r. Răut (în amonte de zona de debușare)**	**Fl. Nistru (în aval de gura de vărsare a r. Răut)**
Shannon H' Log Base 2,	0,985	3,07	2,595	3,921
Shannon J'	0,985	0,887	0,819	0,879
Simpsons Diversity (Is)	0,429	0,132	0,219	0,087

La analiza dendrogramei similarității ihtiocenotice între stațiile de prelevare a probelor constatăm cel mai mare grad de similitudine 33, 68% între comunitatea speciilor din fl. Nistru (în aval de gura de vărsare a r. Bâc) și Fl. Nistru (în aval de gura de vărsare a r. Răut).

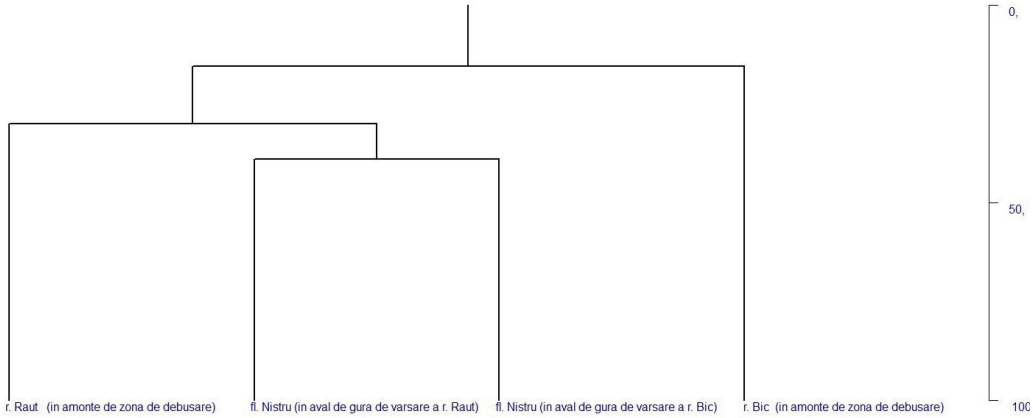


Fig. 2. Dendrograma similitudinii stațiilor de prelevare a probelor ihtiologice.

Cel mai mic grad de similaritate, de doar 6,89 %, constatăm între stațiile r. Bâc (în amonte de zona de debușare) și r. Răut (în amonte de zona de debușare) (Figura 2), cauza fiind diferența mare dintre capacitatea de autoepurare a r. Răut și r. Bâc, cel din urmă având o capacitate nulă de autoepurare pe tot sectorul său inferior de curgere pe fundalul poluării cronice accentuate (Figura 3).



Fig. 3. Apa intransparentă în r. Bâc cu maluri lipsite de vegetație acvatică ca rezultat al poluării cronice (în apropiere de zona de debușare în fl. Nistru).

La analiza clasterială a afinității speciilor de pești în cadrul comunităților piscicole constatăm cele mai înalte valori: 95,45% între *mocănaș* și *moaca-de-brădiș*; 90,90% - între *undrea* și *complexul zvârlugilor*; 85,71% – între *sorete* și *batca* și 84,11 – între *obleț* și *boarță*. Aceste asociații strânse între specii se datorează predilecțiilor asemănătoare față de cerințele de habitat (Figura 4).

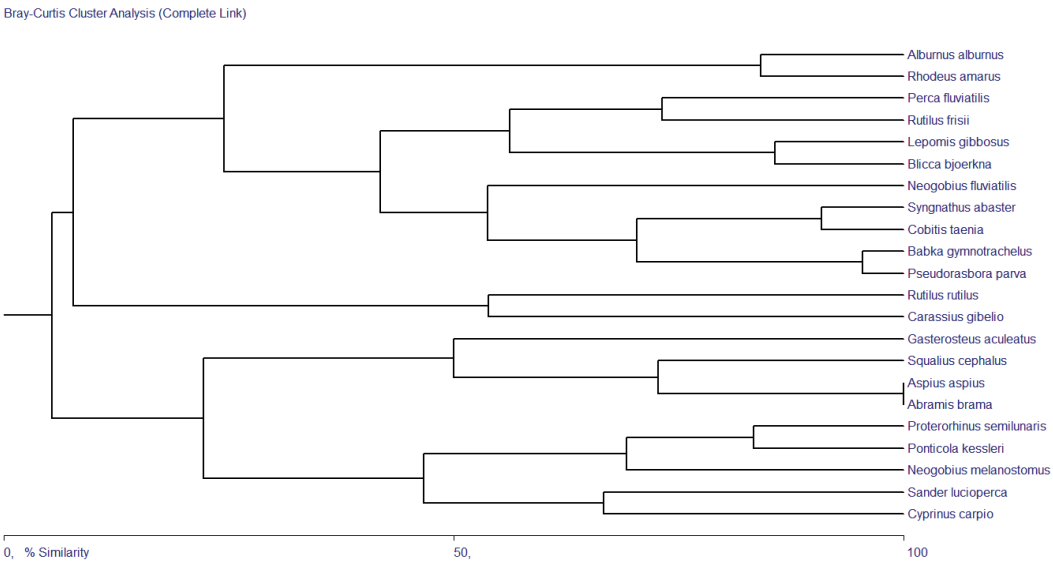


Fig. 4. Dendrograma afinității între specii de pești

CONCLUZII

1. Cea mai mare diversitate ihtiofaunistică (22 sp. de pești) și cantitate de pești în capturile cu năvodul pentru puiet (296 exp.) s-a constatat în aval de gura de vărsare a r. Răut în fl. Nistru. Această zonă de ecoton este prielnică atât pentru reproducerea speciilor litofile și fitofile de pești, cât și pentru creșterea și dezvoltarea puietului.
2. Cea mai mică diversitate ihtiofaunistică (2 sp.) și cantitate de pești în capturile cu năvodul pentru puiet (7 exp.) s-a constatat în amonte de zona de debușare a r. Bâc în fl. Nistru. Speciile capturate (*carasul argintiu* și *zvârluga*) fac parte din grupa celor euritope toxicorezistente. Acest fapt indică la un grad ridicat de poluare a ecosistemului r. Bâc în sectorul său inferior. În aval de gura de vărsare a r. Bâc diversitatea ihtiofaunistică și cantitatea peștilor în capturile cu năvodul pentru puiet crește, dar nesemnificativ (11 sp.), datorită capacității de diluție a toxicanților de către fl. Nistru.
3. Cel mai mic grad de similaritate (6,89 %), constatăm între stațiile r. Bâc (în amonte de zona de debușare) și r. Răut (în amonte de zona de debușare), cauza

fiind diferența mare în starea ecologică pe fundalul pierderii capacității de autoepurare a r. Bâc în sectorul său inferior.

4. La analiza clasterială a afinității speciilor de pești în cadrul comunităților piscicole constatăm cele mai înalte grade de afinitate între: mocănaș și moaca-debrădiș – 95,45%; *undrea* și *complexul zvârlugilor* – 90,90% ; *sorete* și *batca* – 85,71%; *obleț* și *boarța* – 84,11%. Aceste asociații strânse între specii s-au format grație predilecțiilor comune față de cerințele de habitat.

REFERINȚE

1. CAZAC, V., MIHAILESCU, C., BEJENARU, Gh., GÂLCĂ, G. Apele de suprafață. Resursele acvatice ale Republicii Moldova. Chișinău, Știința, 2007, p. 142. ISBN 9789975672900
2. USATÎI, AD., USATÎI, M., ȘAPTEFRAȚI, N., DADU, A. Resursele piscicole naturale ale Republicii Moldova. ed. Balacron, Chișinău, 2016, 124 p.
3. BULAT DM. Ihtiofauna Republicii Moldova: ameninʁorri, tendinʁoe єi recomandrri de reabilitare. Chiєinru: Foxtrod, 2017, 343 p.
4. Directiva Cadru privind Apa 2000/60/CE În:https://eur-lex.europa.eu/legal-content/RO/TXT/PDF/?uri=CELEX:02000L0060-20141120&from=BG
5. BULAT DN., BULAT DM., USATII M. 6 Chapter. Ichthyofauna in the conditions of the impact of hydrotechnical constructions on river ecosystems. Methodological guide for monitoring the hydropower impact on transboundary river ecosystems methodological. BSB165-HydroEcoNex The editor of the material: Institute of Zoology, Republic of Moldova Center of Research of Hydrobiocenoses and Ecotoxicology. September 2021. P. 42-55
6. KOTTELAT M., FREYHOF J. Handbook of European Freshwater Fishes. Ed. Delemont. Switzerland. 2007. 646 p.

NOTĂ. Investigațiile au fost efectuate on cadrul subprogramului 010701 *„Evaluarea structurii și funcționɜrii lumii animale și ecosistemelor acvatice sub influența factorilor biotici și abiotici on contextul asigurɜrii securitɜții ecologice și bunɜstɜrii populației”* și a proiectului „*Investigarea schimbărilor mediului acvatic și a hidrobiocenozelor ecosistemului Nistrului Inferior, evaluarea impactului afluenților (Răut, Bâc, Botna), elaborarea propunerilor de valorificare durabilă și prevenirea degradării ecosistemelor acvatice lotice și lentice*”, finanțat de FNM prin contractul nr. 01-23p-096/03-05-2024 între ONIPM și AO ECOTOX

ALIMENTAȚIA CA FACTOR AL MENȚINERII HOMEOSTAZIEI IMUNE

NUTRITION AS A FACTOR OF MAINTAINING IMMUNE HOMEOSTASIS

CZU: 612.39:612.017 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.36**

Olga BULAT,
ORCID: 0000-0002-9667-6747
e-mail: bulatolga@mail.ru
Institutul de Fiziologie și Sanocreatologie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *Immune homeostasis is a balance between immunological tolerance and inflammatory immune responses, which is a key factor in maintaining the health of the body. Many endo and exogenous factors affect immune homeostasis. One such factor is nutrition. Macro and micronutrients found in food products in turn affect all body systems, including the immune system. This article analyzes the data in order to identify the main macro and microelements involved in maintaining immune homeostasis. It was found that nutrients, from which proteins, fats, carbohydrates can be isolated as macronutrients, as well as vitamins A, groups B, C, D, E, zinc, selenium, copper from micronutrients, more or less affect congenital and acquired immunity.*

Keywords: *immune cells, homeostasis, macroelements, microelements, the immune system*
Cuvinte-cheie: *celule imune, homeostazie, macroelemente, microelemente, sistemul imun.*

INTRODUCERE

Homeostazia imună optimă, depinde de o nutriție echilibrată, care asigură un aport suficient de nutrienți (macro și micro-nutrienți) pentru dezvoltarea și susținerea sistemului imun. Alimentația omnivorelor, inclusiv a oamenilor, constă din produse de origine animală și vegetală, care constă din macronutrienți (proteine, carbohidrați, acizi grași), (vitamine, minerale, ș.a.) și fibre alimentare, toate având funcții biologice importante.

ANALIZE ȘI DISCUȚII

Proteinele reprezintă macronutrienți importanți pentru sistemul imun, aminoacizii sunt esențiali pentru sinteza proteinelor imune, inclusiv citokine și anticorpi, care mediază răspunsurile imune. Aminoacizii exercită roluri multiple în sistemul imun, inclusiv reglarea activării celulelor imune adaptative și înnăscute (celule B și T, celule natural killer (NK), macrofage), proliferarea limfocitelor și producerea de anticorpi, citokine și factorii citotoxici. Peptidele bioactive eliberate prin digestia gastrointestinală au activități antioxidante, cresc activitatea de distrugere a celulelor NK, a activității fagocitare a macrofagelor; măresc numărul populațiilor de limfocite și producția de anticorpi și citokine citotoxici. Degradarea metabolică a aminoacizilor, spre exemplu, al triptofanului și

argininei, duce la producerea de substraturi chimice implicate în procesele biologice. Metabolismul triptofanului contribuie la sinteza cofactorului NAD+, care este implicat în reacțiile redox și transportul electronilor. Degradarea argininei este asociată cu inducerea căii necanonice NF-kB și cu reglarea transcripției genelor în contextul toleranței imune. Degradarea metioninei duce la sinteza glutationului, un compus organic antioxidant implicat în prevenirea stresului oxidativ, reglarea citotoxicității celulelor NK și T și a activității macrofagelor și activarea celulelor T [1].

Acizii grași sunt componente ale membranei celulare și modulează funcția celulară, acționând ca molecule de semnalizare care pot regla expresia genelor, de asemenea influențează funcțiile celulelor imune, servind ca precursori pentru sinteza compușilor lipidici implicați în reglarea răspunsurilor imune și a căilor inflamatorii. Acizii grași saturați activează un număr suplimentar de căi pro-inflamatorii, cum ar fi cea legată de complexul macromolecular intracelular Nod-like, care conține domeniul pirinei (NLRP)-3 inflamazom, în primul rând responsabil pentru producerea citokinelor pro-inflamatorii interleukinei (IL)-1 și IL-18. În schimb, acizii grași nesaturați inhibă astfel de efecte nocive, exercitând proprietăți antiinflamatorii. Acizii grași n-3 pot stimula producția de IL-4, în timp ce acizii grași saturați promovează producția de IFN-γ. Acizii grași n-3 promovează expresia complexului Mac-1 (CD-11b/CD-18) pe suprafața neutrofilelor de pe suprafața celulei. În timp ce mecanismul exact de acțiune rămâne neclar până în prezent, expresia Mac-1 la suprafață nu depinde de producția metabolică de lipide pro-inflamatorii precum PGE 2 sau LTB 4. De asemenea, acizii grași pot regla producția de citokine pro-inflamatorii prin interacțiunea cu inflamazomul NLRP3 și modula producția citokinelor IL-1 (IL-1β și IL-18) [2].

Carbohidrații joacă un rol important în reacțiile și funcțiile celulelor imune. Nivelurile ridicate de glucoză pot duce la afectarea funcției sistemului imun și la afecțiuni patologice. Concentrațiile mari de fructoză pot reduce subpopulația limfocitelor, ducând la o scădere a numărului total de limfocite, induce polarizarea IL-17, activează TGF-β prin speciile reactive de oxigen (ROS) și, ulterior, poate promova diferențierea celulelor Th17 cu participarea IL-6. Carbohidrații au un mare efect de reglare asupra proliferării celulelor B. Nivelurile ridicate de carbohidrați induc creșterea expresiei și activității receptorilor Toll-like (TLR), care activează apoi căile de semnalizare NF-κB și MAPK prin ROS/RNS și producția de superoxid, ducând la activarea macrofagelor și eliberarea factorilor inflamatorii, induc producerea de anioni superoxid în macrofage sau monocite și promovează eliberarea de citokine inflamatorii monocitelor, care activează receptorii sistemului imunitar înnăscut (cum ar fi TLR) prin activarea NF-kB, afectează mobilizarea neutrofilelor, care este asociată cu creșterea expresiei TLR [3].

Vitamina A și carotenoidele, derivate din plante, au trei forme bioactive: acidul retinoic (RA), retinianul și retinolul, care îndeplinesc funcții biologice foarte importante. Metabolitul vitaminei A RA are un rol central în proliferarea și diferențierea celulelor imune înnăscute și adaptative. La niveluri normale de RA, diferențierea celulelor imune duce la o populație echilibrată de celule T reglatoare antiinflamatorii (Treg) și celule T

efectoare pro-inflamatorii, care pot produce interferon-gamma. RA reglează diferențierea celulelor dendritice, care prezintă antigene la celulele CD4+T care induc răspunsuri inflamatorii Th17 și secretă IL-17. Pe de altă parte, în stările neinflamatorii, RA promovează celulele Treg prin reducerea secreției de IL-6 care reglează negativ răspunsul Th17 și previne o reacție imună excesivă. Deficitul de vitamina A reduce răspunsul imun înnăscut care afectează funcția de barieră mecanică a epiteliilor și ameliorează infecțiile respiratorii și intestinale, alterează activitatea fagocitară și bactericidă a altor celule ale sistemului imunitar înnăscut, cum ar fi neutrofilele și macrofagele; această situație duce la o inflamație suplimentară. În aceste cazuri, numărul și activitatea celulelor limfoide, cum ar fi celulele NK, sunt reduse, ceea ce poate duce la un răspuns antiviral ineficient, scade numărul de celule NK și le afectează activitatea. La fel afectează capacitatea neutrofilelor și macrofagelor la fagocitoză și creșterea și diferențierea celulelor B, scade numărul de celule T și limitează distribuția acestora [4].

Vitaminele grupei B au funcții antioxidante și antiinflamatorii. Aceste căi metabolice sunt implicate în activarea, diferențierea și proliferarea celulelor T. Spre exemplu vit. B2 crește activitatea fagocitară a macrofagelor și scade nivelul citokinelor IFN-γ, IL-6 și IL-1β, prin reglarea căii NF-κB. Deficitul de vitamina B2 duce la stimularea căii de semnalizare pro-inflamatorii NF-κB și creșterea nivelului de IL-1, TNF-α și ROS. Vitamina B12 reglează expresia citokinelor antiinflamatorii și a factorilor de creștere, ceea ce reduce inflamația sistemică. În plus, prin promovarea creșterii celulelor NK și a celulelor T CD8+, îmbunătățește răspunsul imun și reglează răspunsul antiviral, reglează funcția celulelor fagocitare, sporește producția de interferon, participă la maturarea limfocitelor T și replicarea virală. Deficitul de vitamina B12 scade numărul de limfocite totale, al celulelor Tc, modifică raportul celulelor Th/Tc și suprimă activitatea celulelor NK [5].

Vitamina C îmbunătățește imunitatea adaptivă prin promovarea diferențierii și proliferării celulelor T și B și prin creșterea producției de anticorpi, duce la scăderea secreției de TNF-α și IFN-γ și creșterea secreției de IL-10 de către celule, ajută la menținerea integrității barierelor epiteliale tisulare. Accelerează vindecarea rănilor prin promovarea sintezei, proliferării și migrării colagenului fibroblastelor, stimulează migrarea neutrofilelor către locul infecției, îmbunătățește fagocitoza [6].

Vitamina D stimulează imunitatea celulară înnăscută prin inducerea producerii de peptide antimicrobiene care sunt implicate în răspunsurile antivirale, cum ar fi catelicidinele, IL-37 și defensinele. Vitamina D inhibă furtuna de citokine prin reducerea producției de citokine proinflamatorii (IFNγ, IFNß, TNFα și IL6) și îmbunătățirea citokinei de reglare IL-10 și, de asemenea, modulează funcția celulelor imune prin reglarea răspunsului imun adaptiv, suprimând răspunsul Th1. Inhibă expresia citokinelor proinflamatorii IL-2, IFN-γ, IL-6, TNF-α și IL-17 în celulele Th și prin creșterea activității Th2 promovează producția de citokine IL-4, IL-5, IL-10 și Th2. S-a evidențiat și o activitate importantă a vitaminei D în toleranța imună, întrucât este unul dintre factorii biologici (IL-10, TGF-β, celulele apoptotice), care induc diferențierea celulelor dendritice

(DC) imature umane în DC tolerogene in vitro, care la rândul său, induc diferențierea celulelor T naive în Treg [7].

Vitamina E exercită un rol important în modularea integrității membranei, a transducției semnalului și a stresului oxidativ în celulele imune. Exercită o activitate antiinflamatoare semnificativă a metaboliților endogeni. Vitamina E îmbunătățește răspunsurile imune prin reducerea producției de PGE2 și inhibarea activității COX2 mediată prin scăderea producției de NO. Ameliorează formarea eficientă a sinapselor imune în celulele T naive, inițiază semnalele de activare a celulelor T, și modulează echilibrului Th1/Th2, scade producția de IL-12. De asemenea, crește activitatea celulelor NK și acționează ca un modulator al diferențierii celulelor Th0 în celule Th1 sau Th2 [8].

Seleniul (Se) este un micronutrient esențial de relevanță ca parte a aminoacidului proteinogen selenocisteină. Activitatea principală a Se în organism se desfășoară datorită prezenței sale ca componentă în structura selenoproteinelor. Are proprietăți antioxidante și antiinflamatoare, menținerea echilibrului REDOX în celule, reglează stresul reticulului endoplasmatic. O dietă cu deficit de Se poate duce la o pierdere a imunocompetenții, care duce la o susceptibilitate crescută la infecții virale și cancer. Atât deficitul, cât și suprimarea în alimentație este asociată cu niveluri mai mari de citokine pro-inflamatorii, IL-1β, IL-6 și TNF-α, într-o varietate de țesuturi, inclusiv tractul gastrointestinal, uter, țesuturile glandelor mamare și țesutul pulmonar. Aportul insuficient de Se reduce nivelul activității fagocitare, ceea ce poate reduce explozia oxidativă, așa cum s-a observat la neutrofile. Deficiența de Se induce acumularea de radicali liberi de oxigen, crescute în mod semnificativ expresia factorilor de inflamație, inclusiv iNOS, IL-1β, IL-12, IL-10, PTGe și NF-kB. Iar suprimarea Se a diminuat producția de TNF-α prin macrofage [9].

Zincul (Zn) este un oligoelement esențial cu funcții fiziologice importante ale sistemului imun. Zn este implicat în dezvoltarea și funcția celulelor implicate în reglarea imunității înnăscute, cum ar fi monocitele, neutrofilele, DC și celulele NK, iar deficiența sa afectează funcția celulară și producția de anticorpi, în semnalizarea TLR4 prin inhibarea activării factorului de transcripție NF-kB și scăderea producției de citokine proinflamatorii IL-1β, TNF-α și IL-6. In vitro, Zn mediază diferențierea celulelor progenitoare CD34+ în celule NK, iar in vivo, suplimentarea cu zinc are ca rezultat creșterea numărului de celule NK producătoare de IFN-γ. Deficiența de Zn duce la atrofie timică, scăderea numărului și a activității limfocitelor, alterarea producției de citokine, creșterea stresului oxidativ, inflamație. De asemenea contribuie la dezvoltarea bolilor autoimune și inflamatorii, prin afectarea polarizării celulelor Th prin promovarea diferențierii celulelor Th0 în celule pro-inflamatorii Th17, însoțite prin pierderea funcției Treg. Modifică funcția barierei epiteliale prin reglarea pozitivă a IFN-ɣ și TNF-α și îmbunătățește semnalizarea FasR și apoptoza. Suplimentarea cu Zn ar putea preveni sau scădea apoptoza. De asemenea deficitul de Zn modifică funcțiile celulare ale răspunsul imun, de exemplu, afectează celulele Th1 și, odată cu aceasta, producția de IL-1, IL-2, IL-4 și IFN-ɣ, perturbând echilibrul Th1, profilurile /Th2 care influențează schimbarea izotipului de la CD4+ la CD8+ [10].

Cuprul (Cu) este un factor important pentru funcționarea corectă a celulelor imune, cum ar fi celulele B, celulele T-helper, celulele NK, neutrofilele și macrofagele. Deficiența de Cu scade numărul de neutrofile din sânge și le afectează funcția anti-bacteriană prin reducerea producției de anioni superoxid, reduce proliferarea IL-2 și a celulelor T, precum și reducerea numărului de neutrofile circulante și capacitatea acestora de a genera anion superoxid [11].

CONCLUZII

Astfel este evident că, o alimentație echilibrată este un factor important în menținerea homeostaziei imune. Și prin modificarea cantității, precum și a raportului dintre macro și micro nutrienți din rația alimentară, putem influența funcțiile imune ale organismului.

REFERINȚE

1. TOURKOCHRISTOU, E., TRIANTOS C., MOUZAKI A. *The Influence of Nutritional Factors on Immunological Outcomes.* In: Front Immunol. 2021. În: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34135894/ [Accessed: 19.06.2024]
2. KUMAR, NG., CONTAIFER, D., MADURANTAKAM, P., et al. *Dietary Bioactive Fatty Acids as Modulators of Immune Function: Implications on Human Health. Nutrients.* 2019. In: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31817430/ [Accessed: 21.06.2024].
3. MA, X., NAN, F., LIANG, H., et al. *Excessive intake of sugar: An accomplice of inflammation.* In: Front Immunol. 2022. In: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/36119103/ [Accessed: 19.06.2024]
4. HUANG, Z., LIU, Y., QI, G., et al. *Role of vitamin A in the immune system*. In: J Clin Med. 2018. În: https://www.mdpi.com/2077-0383/7/9/258 [Accessed: 19.06.2024]
5. HANNA, M., JAQUA, E., NGUYEN, V., CLAY, J. *B Vitamins: Functions and Uses in Medicine*. In: Perm J. 2022. În:https://www.thepermanentejournal.org/doi/full/10.7812/TPP/21.204 [Accessed: 19.06.2024].
6. CARR, AC., MAGGINI, S. *Vitamin C and Immune Function*. In: Nutrients. 2017. Available: https://www.mdpi.com/2072-6643/9/11/1211 [Accessed: 19.06.2024].
7. RENATA, RN., ARELY, GA., GABRIELA, LA., ESTHER, MM. *Immunomodulatory Role of Microelements in COVID-19 Outcome: Relationship with Nutritional Status.* În: Biol Trace Elem Res. 2023. In: https://link.springer.com/article/10.1007/s12011-022-03290-8 [Accessed: 20.06.2024].
8. LEE, GY., HAN, SN. *The Role of Vitamin E in Immunity*. IN: Nutrients. 2018. În: https://www.researchgate.net/publication/328680242/ [Accessed: 19.06.2024].

9. XU, J., GONG, Y., SUN, Y., et al. *Impact of selenium deficiency on inflammation, oxidative stress, and phagocytosis in mouse macrophages*. In: Biol Trace Elem Res. 2020. În: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31218646/ [Accessed: 21.06.2024].
10. HOJYO, S., FUKADA, T. *Roles of Zinc Signaling in the Immune System.* In: J Immunol Res. 2016. In: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2016/6762343 [Accessed: 19.06.2024].
11. CHENG, F., PENG, G., LU, Y., et al. *Relationship between copper and immunity: The potential role of copper in tumor immunity*. In: Front Oncol. 2022. In: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/36419894/ [Accessed: 20.06.2024].

NOTĂ. Subprogramul: 011001 – „*Mecanisme de reglare a homeostaziei organismului și a sănătății și elaborarea procedeelor și măsurilor de menținere a ei”.*

ROLUL AMINOACIZILOR ÎN REGLAREA HOMEOSTAZIEI TRACTULUI GASTROINTESTINAL

THE ROLE OF AMINACIDS IN THE REGULATION OF HOMEOSTASIS GASTROINTESTINAL TRACT

CZU: 616.33/.34:577.122.3 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.37**

Svetlana GARAEVA,
ORCID: 0000-0002-9257-5818
e-mail: garaeva.47@mail.ru
Institutul de Fiziologie și Sanocreatologie, Universitatea de Stat din Moldova
Ana LEORDA,
ORCID: 0000-0002-2923-8843
e-mail: leorda-ana64@mail.ru
Institutul de Fiziologie și Sanocreatologie, Universitatea de Stat din Moldova
Galina POSTOLATI,
ORCID: 0000-0001-8634-4856
e-mail: galinapostolati@mail.ru
Institutul de Fiziologie și Sanocreatologie, Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. *Influența aminoacizilor liberi asupra tractului gastrointestinal are loc, pe de o parte, prin aminoacizii care circulă în sânge, iar pe de altă parte, prin activitatea hepatică și a metabolomului intestinal. Menținerea nivelului sanogen al homeostaziei acestui sistem este strâns legată de aprovizionarea cu aminoacizi esențiali prin intermediul alimentelor. Aportul în organism a cantității optime de aminoacizi proteinogeni reglează menținerea nivelului sanogen al homeostaziei organelor și țesuturilor tractului gastrointestinal. Cei mai semnificativi sunt aminoacizii aromatici și cei cu lanț ramificat, care reglează activitatea ficatului, pancreasului și sinteza acizilor grași. Menținerea unui nivel normal de mucus intestinal este asociată cu aportul alimentar de treonină, serină, prolină și cisteină. Aminoacizii sulfurați pot fi considerați unul dintre mijloacele nespecifice de reglare și menținere a nivelului sanogen al homeostaziei tractului gastrointestinal.*

Cuvinte-cheie: *aminoacizii liberi, homeostazie, metabolom, tract gastrointestinal.*

Summary. *The free amino acids influence on the gastrointestinal tract takes place, on the one hand, through the amino acids circulating in the blood, and on the other hand, through the activity of the liver and the intestinal metabolome. Maintaining the sanogenic level of homeostasis of this system is closely related to the supply of essential amino acids through food. The intake of the optimal amount of proteinogenic amino acids in the body regulates the maintenance of the sanogenic level of the homeostasis of the organs and tissues of the gastrointestinal tract. The most significant are the aromatic and branched chain amino acids, which regulate the activity of the liver, pancreas and fatty acid synthesis. Maintaining a normal level of intestinal mucus is associated with the threonine, serine, proline and cysteine food intake. Sulfuric amino acids can*

be considered one of the non-specific means of regulating and maintaining the sanogenic level of homeostasis of the gastrointestinal tract.

Keywords: *free amino acids, gastrointestinal tract, homeostasis, metabolome.*

INTRODUCERE

Aminoacizii, ca componente ale proteinelor, ocupă o poziție centrală în procesele vitale ale organismului, iar tulburările în metabolismul lor sunt triggere și componente ale patogenezei tuturor proceselor patologice fără excepție. Proteinele pot înlocui grăsimile și carbohidrații, adică sunt folosite pentru sinteza acestor compuși, dar ele însele nu pot fi înlocuite cu alți nutrienți, deoarece sinteza lor în organism este posibilă numai din aminoacizi, în primul rând cei esențiali. Digestia este reglată de sistemul nervos central, precum și de un sistem de enzime, hormoni și substanțe asemănătoare hormonilor produse în celulele tractului digestiv. Enzimele sunt de natură proteică; există o clasă separată de hormoni derivați din aminoacizi, constând în principal din derivați de tirozină, hormonii proteino-peptidici includ hormonii pancreatici (glucagon, insulina) [1]. Pentru sinteza normală a proteinelor este necesară o cantitate suficientă de aminoacizi, precum și funcționarea corectă și activă a sistemului acestei sinteze și a structurilor genetice care îl codifică. Dereglarea producției de proteine se exprimă într-o modificare a numărului de molecule sintetizate sau apariția moleculelor cu o structură modificată. Pentru a menține homeostazia somato-vegetativă sanogenă, nivelul de aminoacizi liberi (AAL) din plasma sanguină trebuie să rămână la un nivel constant, în ciuda fluctuațiilor semnificative ale aportului și necesității acestora.

Luând în considerare rolul central al AAL în asigurarea funcțiilor vitale ale organismului, este necesar de a identifica rolul aminoacizilor în reglarea homeostaziei tractului gastrointestinal, unde se desfășoară principalele lor procese metabolice.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

AAL joacă un rol important în reglarea proceselor metabolice din organism, deoarece un dezechilibru al aminoacizilor limitează biosinteza proteinelor în țesuturi, intensifică relațiile competitive dintre unii aminoacizi, perturbând metabolismul acestora, ceea ce implică modificări morfologice în structurile tractului gastrointestinal (TGI). Scindarea proteinelor, absorbția aminoacizilor, transformările ulterioare și sinteza acestora sunt efectuate de TGI: 95-97% din AA din sânge sunt furnizați prin aceste procese [2]. Calitatea proteinelor alimentare este determinată atât de conținutul, cât și de biodisponibilitatea aminoacizilor, care depinde nu numai de activitatea enzimelor proteolitice, ci și de absorbția ulterioară și de utilizarea potențială a aminoacizilor intracelulari. Partea principală a aminoacizilor formați ca urmare a hidrolizei proteinelor este absorbită și intră în celulele organelor și țesuturilor prin fluxul sanguin și este utilizată pentru procese sintetice. În același timp, unii aminoacizi în intestin sunt descompuși până la amine, acizi grași, alcooli, fenoli, indol, skatol, hidrogen sulfurat, etc. Tulburările în reacțiile de transaminare, dezaminare oxidativă, care duc la hiperaminoacidemie și decarboxilare pro-

voacă modificări ale raportului unor aminoacizi din sânge, ceea ce creează condiții nefavorabile pentru sinteza structurilor proteice. Decarboxilarea decurge odată cu formarea de amine biogene (din histidină - histamina, tirozină - tiramină și 3,4-dioxifenilalanină, acid glutamic - γ-ABA, 5-hidroxitriptofan - serotonina, cistina și acid cisteic - dopamină și taurină), inhibarea oxidării cărora și întreruperea legării lor de proteine pot provoca o perturbare semnificativă a circulației sanguine locale și creșterea permeabilității vasculare a TGI [3]. Etapa principală a digestiei are loc în intestin, care este efectuată de enzimele pancreatice: proteaze - descompun proteinele în aminoacizi; lipaza - este implicată în digestia grăsimilor, le descompune în acizi grași; amilaza - descompune moleculele lungi de carbohidrați în molecule scurte (fructoză, glucoză). În 24 ore pancreasul poate produce până la 2 milioane de unități de enzime în sucul pancreatic. Raportul de enzime depinde de rația alimentară. Deci, dacă alimentele conțin mulți carbohidrați (pâine, paste, dulciuri), atunci va predomina amilaza. Când rația alimentară este bogată în proteine, pancreasul începe să producă mai multe proteaze, iar o rație alimentară cu conținut scăzut de proteine la animalele experimentale reduce nivelul de aminoacizi esențiali. Multe studii au raportat, că deficitul de proteine din rația alimentară duce la o scădere a secreției de insulină indusă de glucoză după doar 1 săptămână. Se observă, de asemenea, o scădere a numărului de celule β și a dimensiunii insulelor pancreatice în sine. Este cunoscut faptul, că o dietă cu conținut scăzut de proteine nu are o activitate insulinotropă suficientă, în timp ce aportul oral sau intravenos simultan al anumitor aminoacizi împreună cu glucoza stimulează secreția de insulină. Având în vedere că secreția de insulină este reglată de activitatea aferentă și eferentă a nervului vag, autorii au sugerat prezența unui mecanism sinergic de interacțiune între reglarea neuronală și efectul insulinotrop al aminoacizilor cu lanțuri laterale ramificate. Astfel, adăugarea selectivă a leucinei la alimente a contribuit la activarea sistemului nervos vag și la creșterea apetitului la animalele experimentale. De asemenea, este posibil ca aminoacizii să activeze eliberarea peptidei similare glucagonului din intestin și astfel să mărească secreția de insulină. Astfel, putem concluziona că rolul decisiv în creșterea secreției de insulină între toți aminoacizii aparține leucinei și valinei, iar scăderea activității insulinotrope a unei rații alimentare sărace în proteine se explică prin scăderea conținutului de aminoacizi cu catene laterale ramificate. Dimpotrivă, îmbogățirea alimentelor cu acești aminoacizi determină un efect sinergic pronunțat cu reglarea autonomă a sintezei insulinei, pe lângă efectul nemijlocit asupra celulelor β pancreatice [4]. Indicele P [5] este definit ca raportul dintre nivelul de glutamină și suma concentrațiilor de aminoacizi cu lanț ramificat (în cantități molare). Acest indicator permite evaluarea sanogenității stării funcționale a pancresului. Ficatul joacă un rol principal în metabolismul proteinelor. Celulele hepatice au setul complet de enzime, necesare pentru transformarea aminoacizilor, descompunerea lor, modificarea și sinteza de noi compuși azotați, în special aminoacizi neesențiali. În ficat sunt sintetizate jumătate din toate proteinele corpului: 100% de albumine și 80% de globulinele din sânge, tot fibrinogenul, protrombina și alte proteine. Aici se formează feritina, are loc sinteza multor aminoacizi și metabolismul lor.

Proteinele hepatice sunt complet reînnoite în decurs de o săptămână (în alte organe – în 17 zile sau mai mult). Ficatul sintetizează aminoacizi neesențiali din carbohidrați, țesuturi și proteine serice: toate albuminele, majoritatea (75-90%) α-globuline, 50% β-globuline și unele γ-globuline (celule Kupffer). Aici se formează multe enzime tisulare și enzime din plasmă sanguină, precum și compuși specifici care conțin azot: colină, creatină. Ficatul hidrolizează țesutul și proteinele serice, hormonii peptidici în aminoacizi și le deaminează. În cele din urmă, ficatul neutralizează amoniacul în ciclul ornitinei pentru a forma uree. Administrarea intragastrică de aminoacizi cu lanț ramificat și de taurină normalizează raportul dintre aminoacizii neesențiali și esențiali, precum și aminoacizii glicogenici și cetogeni, activează reacțiile de utilizare a azotului, crește indicele Fisher [6], care servește drept criteriu pentru starea funcțională a ficatului, definită ca raportul molar dintre suma concentrațiilor de aminoacizi cu lanț ramificat (valină, leucină, izoleucină) și suma concentrațiilor de aminoacizi aromatici (tirozină, fenilalanină, triptofan) [5]. Aminoacizii, convertiți în țesuturile ficatului, și alte produse, care conțin azot trec în sânge și de acolo în celule, unde sunt incluși în procesele de asimilare.

Participarea microbiotei în metabolism este comparabilă cu activitatea ficatului [7, 8, 9, 10]. Microbiota intestinală consumă activ aminoacizi și participă la menținerea homeostaziei acestora în organism. Tulpinile de bacterii din același gen tind să metabolizeze aminoacizii în moduri similare. Clostridiile sunt metabolizatori rapizi ai unei game largi de aminoacizi (arginina, aminoacizi aromatici, aminoacizi cu catenă ramificată, histidină etc. Multe bacterii folosesc doar anumiți aminoacizi, cum ar fi: asparagina, glutamatul și triptofanul. Pentru multiplicarea bifidobacteriilor sunt necesare lizina, prolina, serina, alanina, acizii aspartic și glutamic [11, 12].

Menținerea unei stări normale a mucusului intestinal este strâns legată de aportul alimentar de treonină, serină, prolină și cisteină, al căror conținut este relativ ridicat în componența mucinelor intestinale [13, 14]. Disponibilitatea aminoacizilor limitatori primari (treonină) și ai limitatorilor secundari (serină, cisteină) pentru sinteza mucinelor intestinale poate fi prea scăzută din cauza calității nutriționale insuficiente (niveluri insuficiente ale acestor aminoacizi) și a cantității de aport alimentar; prolina poate servi, de asemenea, drept un aminoacid limitator secundar pentru sinteza mucinei [11, 14, 15].

Glutamina este implicată în proliferarea enterocitelor, păstrarea funcției de barieră intestinală, reduce severitatea răspunsului inflamator intestinal și, cel mai important, reduce acumularea excesivă de amoniac [16]. S-a demonstrat, că amoniacul joacă un rol central în distrugerea structurii și funcției barierei epiteliale a TGI [17]. O creștere a concentrației de uree în sânge și în alte fluide fiziologice crește conținutul acesteia în TGI, unde este hidrolizată de flora microbiană, formând amoniacul, care în mod normal se transformă în hidroxid de amoniu și crește pH-ul în interiorul intestinului [18]. Pe de altă parte, amoniacul joacă un rol central în distrugerea structurii și funcției barierei epiteliale a TGI, iar excesul concentrațiilor sale în țesuturile TGI formează procese inflamatorii locale, care conduc la dereglarea activității sale [17].

Analiza literaturii de specialitate arată, că microbiota intestinală (MI) participă cum la descompunerea aminoacizilor, așa și la sinteza lor [19]. Astfel, bifidobacteriile sintetizează aminoacizi esențiali folosind amoniacul ca sursă de azot [17]. Bifido- și lactobacteriile produc amine biogene, în special histamina din histidină, precum și GABA, ceea ce indică efectul imunomodulator al metaboliților acestor aminoacizi ai microbiomului [3]. Bacteriile comensale influențează biodisponibilitatea aminoacizilor. Astfel, bacteriile intestinale *Paraprevotella* descompun tripsina, care scindează proteinele. Alți participanți ai microbiomului TGI pot modifica permeabilitatea pereților intestinali, afectând astfel transportul și absorbția aminoacizilor și, în cele din urmă, ei înșiși pot folosi sau sintetiza aminoacizi [20]. Astfel, microbiomul este, de asemenea, implicat în menținerea homeostaziei aminoacizilor, inclusiv în utilizarea unora dintre ei. Conținutul acestora din urmă nu numai în intestine, ci și în serul sanguin depinde de bacteriile intestinale, care utilizează aminoacizi. Iar concentrația de aminoacizi circulanți determină homeostazia aminoacizilor în alte organe și țesuturi ale corpului. Astfel, metabolismul aminoacizilor intestinali influenteaza homeostazia glucozei în organism prin reglarea sintezei periferice a neurotransmițătorului serotonina.

Cercetările din ultimii ani indică faptul, că perturbarea metabolismului aminoacizilor sulfurați are un efect semnificativ asupra sănătății umane, deoarece grupurile SH fac parte din centrele active ale unui șir de enzime, participă la acțiunea lor catalitică și la legarea de substraturi, coenzime și ioni metalici. Blocarea grupărilor tiol determină inhibarea parțială sau completă a activității mai multor enzime. Sulful intră în organism cu produse alimentare, ca parte a compușilor anorganici și organici, iar majoritatea dintre aceștia fac parte din aminoacizii sulfurați: aminoacidul esențial metionina și derivații săi, cisteina și cistina, precum și taurina, care sunt implicați activ în procesele metabolice ale organismului. A fost confirmat rolul taurinei în prevenirea apoptozei la nivel endotelial, cauzată de nivelurile ridicate ale glucozei din sânge, precum și în stimularea secreției de insulină și creșterea sensibilității receptorilor de insulină. Există dovezi convingătoare, care confirmă efectul antiaterogen al taurinei asupra organismului, care se manifestă, pe lângă conjugarea cu acizii biliari, prin capacitatea de a stimula sinteza NO, care inhibă sinteza colesterolului. Excesul de taurină duce la niveluri crescute de acid taurocolic, acid deoxicolic și hidrogen sulfurat, care sunt asociate cu un risc crescut de cancer colorectal [21]. Glutationul, fiind o rezervă de cisteină în țesuturi, este considerat o formă de rezervă și de transport a cisteinei. Starea statusului antioxidant al celulei și, în consecință, starea funcțională a tuturor țesuturilor corpului, în special a ficatului, depinde de echilibrul raportului dintre formele oxidate și reduse de glutation (GSH↔GSSG). Analiza rolului biologic al aminoacizilor sulfurați permite să-i considerăm drept unul dintre mijloacele nespecifice de reglare și menținere a nivelului homeostaziei. Din poziția principiului sanocreatologic al unei abordări unificate a evaluării stării morfofuncționale a organismului, utilizarea acestor aminoacizi în calitate de markeri ai nivelului de sănătate este justificată [22]. În cele din urmă, concentrațiile de amoniac și uree ca produse ale metabolismului aminoacizilor din sânge afectează, de asemenea, și

homeostazia TGI și pot servi drept indice de prognostic al funcționării optime a acestui sistem [5].

Astfel, influența AAL asupra stării și activității TGI se realizează, pe de o parte, prin AAL care circulă în sânge, iar pe de altă parte, prin activitatea hepatică și a metabolomului intestinal. În acest caz, menținerea la nivel sanogen este strâns legată de aportul alimentar de treonină, serină, prolină și cisteină, care reprezintă aminoacizi limitatori. Tulburările în metabolismul AAL însoțesc inevitabil și reprezintă un trigger al patologiilor unor organe ale TGI, iar caracteristicile calitative și cantitative ale spectrului de AAL din sânge (indicele Fisher, indicele P) reprezintă indicatori de semnalizare a sanogenității activității organelor TGI.

CONCLUZII

1. Dezechilibrul aminoacizilor limitează biosinteza structurilor proteice din țesuturi, intensifică relațiile de competiție între unii aminoacizi, perturbând metabolismul acestora, ceea ce implică modificări morfologice în structurile TGI.
2. Influența AAL asupra activității TGI se realizează, pe de o parte, prin AAL, care circulă în sânge, iar pe de altă parte, prin activitatea hepatică și a metabolomului intestinal. Caracteristicile calitative și cantitative ale spectrului de AAL din sânge reprezintă indici semnalizatori ai sanogenității activității TGI.
3. Aportul în organism a cantității optime de aminoacizi proteinogeni reglează menținerea nivelului sanogen al homeostaziei organelor și țesuturilor TGI. Cei mai semnificativi sunt aminoacizii aromatici și cei cu lanț ramificat, care reglează activitatea ficatului, pancreasului și sinteza acizilor grași. Menținerea unui nivel normal de mucus intestinal este asociată cu aportul alimentar de treonină, serină, prolină și cisteină. Aminoacizii sulfurați pot fi considerați unul dintre mijloacele nespecifice de reglare și menținere a nivelului sanogen al homeostaziei TGI.

REFERINȚE

1. НИКИТЧУК В.Э., САВИНОВА А.А., ФАЛЫНСКОВА Н.П. *Биохимия пищеварения*: учебное пособие Донской ГАУ. 2018. 21 с.
2. КУЗНЕЦОВ А.П. Пул свободных аминокислот крови и секреторная функция желудка в покое и при мышечной нагрузке. В: *Человек. Спорт. Медицина*. 2022; 21(1): 46-52.
3. ШЕЙБАК В.М. Микробиом кишечника человека и его влияние на метаболизм. В: *Ж. Гродненского гос. мекд. ун-та.* 2015; (2): 37-43.
4. HORIUCHI M., TAKEDA T., TAKANASHI H. et al. Branched-chain amino acid supplementation restores reduced insulinotropic activity of a low-protein diet through the vagus nerve in rats. In: *Nutr. Metab*. 2017 14: 59.

5. ГАРАЕВА С.Н., РЕДКОЗУБОВА Г.В., ПОСТОЛАТИ Г.В. *Аминокислоты в живом организме*. Кишинев. 2009. 550 с.
6. РАЗВОДОВСКИЙ Ю.Е., СМИРНОВ В.Ю., СЕМЕНЕНЯ И.Н. Влияние аминокислотных препаратов на аминокислотный состав печени у крыс при субхронической алкогольной интоксикации. В: *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия медицинских наук*. 2020;17(3):337-345.
7. LI T.T. MICHA R, KHATIBZADEH S, SHI P, et al. Global, regional and national consumption of major food groups in 1990 and 2010: a systematic analysis including 266 country-specific nutrition surveys worldwide. In: *BMJ Open*. 2015;5(9): e008705.
8. СТОМА И.О. *Микробиом в медицине*. Москва ГЭОТАР-Медиа. 2020. 320 с.
9. САВИНОВА А.А., ФАЛЫНСКОВА Н.П. *Биохимия пищеварения*: учебное пособие Донской ГАУ. 2018. 21 с.
10. САВИНОВА А.А., ФАЛЫНСКОВА Н.П. *Микробиом в медицине*. Москва, ГЭОТАР-Медиа. 2020. 320 с.
11. КОБЕЛЬКОВА И.В., КОРОСТЕЛЕВА М.М. Влияние основных пищевых веществ на состав кишечного микробиома и оптимизацию адаптационного потенциала спортсмена. *Наука и спорт: современные тенденции*. 2022;10 (2):15-26.
12. ШЕВЕЛЕВА С.А., КУВАЕВА И.Б., ЕФИМОЧКИНА Н.Р. и др. Микробом кишечника: от эталона нормы к патологии. В: *Вопросы питания*. Том 89, № 4, 2020: 35-51.
13. BREUILLÉ D, BECHEREAU F, BUFFIERE C, et al. Beneficial effect of amino acid supplementation, especially cysteine, on body nitrogen economy in septic rats. In: *Clin Nutr.* 2006; 25:634-642.
14. VAN DER SLUIS M, SCHAART MW, DE KONING BA, et al. Threonine metabolism in the intestine of mice: loss of mucin 2 induces the threonine catabolic pathway. In: *J Pediatr Gastroenterol Nutr*. 2009;49: 99-107.
15. ОЙНОТКИНОВА О.Ш., МАЦКЕПЛИШВИЛИ С.Т., ДЕМИДОВА Т.Ю. и др. Оценка влияния нездорового питания на микробиоту кишечника, митохондриальную функцию и формирование полиорганного метаболического синдрома, пути коррекции. В: *Ожирение и метаболизм*. 2022;19(3):280-291.
16. COQUEIRO A.Y., ROGERO M.M., TIRAPEGUI J. Glutamine as an Anti-Fatigue Amino Acid in Sports Nutrition. In: *Nutrients*. 2019; 11:863.
17. ЛУКИЧЕВ Б.Г., РУМЯНЦЕВ А.Ш., АКИМЕНКО В. Микробиота кишечника и хроническая болезнь почек. Сообщение первое. В: *Нефрология*. 2018;22(4):57-73.
18. VAZIRI N.D., ZHAO Y., PAHL M.V. Altered intestinal flora and impaired epi-

thelial barrier structurae and function in CKD. The nature mechanisms consequences and potential treatment. In: *Nephrology Dialisis Transplantation* 2016, 31(5): 737-746.

19. DAHL W.J., RIVERO M.D., LAMBERT J.M. Diet, nutrients and the microbiome. In: *Progress in Molecular Biology and Translational Science.* 2020; 171: 237-263.
20. CANI P.D., NEURINEK M., BACKHED F. et al. Targeting gut microbiota in obesity: effects of the prebiotics and probiotics. In: *Nat. Rev. Endocrinol*. 2012, v.7, 639-646.
21. WOLF PG, GASKINS HR, RIDLON JM, et al. Effects of taurocholic acid metabolism by gut bacteria: A controlled feeding trial in adult African Americansubjects at elevated risk for colorectal cancer. In: *Contemp Clin Trials Commun*. 2020;19: 10061
22. ЧОКИНЭ В.К., ГАРАЕВА С.Н., НЕВОЯ А.В. и др. Серосодержащие аминокислоты в диагностике, целенаправленном поддержании и формировании здоровья. În: *Buletinul AŞM. Ştiinţele vieţii*. Nr. 3 (315) 2011: 15-35.

NOTĂ. Articolul a fost elaborat în cadrul subprogramului 011001*: „Mecanisme de reglare a homeostaziei organismului și a sănătății și elaborarea procedeelor și măsurilor de menținere a ei”.*

THE IMPACT OF MONO- AND POLYINVASIONS ON MEAT QUALITY IN COMMON CARP (*CYPRINUS CARPIO* LINNAEUS 1758)

IMPACTUL MONO- ȘI POLINVAZIILOR ASUPRA CALITĂȚII CĂRNII LA CRAPUL COMUN (*CYPRINUS CARPIO* LINNAEUS 1758)

CZU: 576.8:597.551.2 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.38**

Ion GOLOGAN,
ORCID: 0000-0002-8463-2093
e-mail: gologanionel@gmail.com
Institute of Zoology, Moldova State University
Ștefan RUSU,
ORCID: 0000-0002-3204-5436
e-mail: rusus1974@yahoo.com
Institute of Zoology, Moldova State University
Dumitru ERHAN,
ORCID: 0000-0001-9722-4382
e-mail: dumitruerhan@yahoo.com
Institute of Zoology, Moldova State University
Viorelia RUSU,
ORCID: 0009-0006-2400-7030
e-mail: viorelia1@yahoo.com
Institute of Zoology, Moldova State University

Summary. *The research on common carp specimens revealed a varying impact of parasite infestation on meat quality. Group II, infested with D. extensus, exhibited an insignificant change in protein content compared to the non-infested group. Group III, infested with K. sinensis, experienced a 14.68% decrease in protein, while group IV showed the highest reduction (16.6%). Lipid content decreased, with group II showing a 7.26% decrease, group III 22.25%, and group IV the most significant reduction (42.86%). Moisture content and pH levels increased in infested specimens, reaching their peak in group IV. These findings emphasize the complex effects of parasitic infestation on carp meat quality.*

Keywords: *common carp, protein, fat, moisture content, pH.*

INTRODUCTION

The fishing industry is one of the leading sectors of the modern agro-industrial complex. The majority of fish are harvested from oceans and seas, but fish farming and aquaculture in inland water bodies also play a significant role today.

Fish represents a very important trophic source because fish meat and fat have a

very high digestibility coefficient. Its proteins and lipids provide essential amino acids and essential polyunsaturated fatty acids important for human nutrition. Given the economic importance of fish, great attention is given to invasive diseases caused by parasites and their influence on the morphofunctional and biochemical status of the fish [1, 2, 8].

Parasites can affect the body surface, fins, gills, nasal cavities, organs of the digestive, excretory, circulatory, and reproductive systems, as well as the muscle tissue of fish. The aggressive action of parasites manifests through both mechanical lesions and toxic influence, affeting the fish's body condition. Additionally, parasites can facilitate the transfer of other parasites and reduce the overall population of certain fish species.

High infestation with certain parasites can make fish unsuitable for consumption in some cases. At the same time, there are instances of unjustified rejection of fish raw materials based on the discovery of parasites or pathological abnormalities in the fish [4, 7, 10].

Therefore, the aim of the research was to study the impact of mono- and polyinvasions on the meat quality of the species *Cyprinus carpio* (Linnaeus, 1758) - common carp, specifically: protein content, lipid content, moisture content, and pH.

MATERIAL AND METHOD

Helminthological investigations were conducted on 40 common carp specimens. The parasitological examination was performed according to the following methods: the complete helminthological dissection method for animals and humans developed by K. I. Skryabin and the parasitological examination method developed by Doghel and modified by Bykhovskaya-Pavlovskaya [5, 9]. The parenchymatous organs of fish specimens were examined using a compressor, and the content of the digestive tract was examined after several successive washes.

The scientific works of the authors Bykhovsky and Bauyer provided methodological support for determining helminth species [3, 6]. To quantify helminth contamination, the extensivity of invasion (EI, % - the percentage of host contamination by a species of parasites) and intensity of invasion (II, specimens - minimum and maximum number of parasites of a species) were calculated. For the statistical processing of data, the STATISTICA 12 program was used. To evaluate the impact of mono- and polyinvasions on some quality indices of the muscle tissue, the following methods were used: the Kjeldahl method for determining the protein content and the Soxhlet method for detecting the fat content. The determination of moisture content in muscle tissue was carried out using a method based on the principle of water evaporation as a result of thermal treatment until a constant mass of the dry substance is achieved (at a temperature of 100-105 °C) and determining the change in mass by weighing. The determination of hydrogen ion concentration (pH) was carried out using the portable millivoltmeter.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to evaluate the impact of mono- and polyinvasions on the variation of the chemical composition of muscle tissue, a parasitological examination of common carp

was conducted. Based on the level of infestation with one or more species of helminths, the examined common carp specimens were divided into four groups:

- Group I – uninfested;
- Group II – specimens infested with the monogenetic trematode *Dactylogyrus extensus*;
- Group III – specimens infested with the cestode *Khawia sinensis* (II – 10 specimens or more/fish);
- Group IV – specimens infested with both *Dactylogyrus extensus* and *Khawia sinensis*.

Considering the above, in order to evaluate the impact of mono- and polyinvasions on the quality of meat, we determined the protein content, lipid content, moisture content, and pH depending on the parasitic species and the degree of infestation in terms of mono- and polyinvasions (tab.1).

Table 1. The influence of mono- and poliinvasions the biochemical composition of muscle tissue in common carp

Group	Number of the examined fish	Proteins (%)	Fat (%)	Moisture content (%)	pH
I (non-infested)	10	14,58±0,39	4,27±0,21	81,39±0,60	6,46±0,045
II (infested with *D. extensus*)	10	14,59±0,97	3,96±0,75	81,81±0,50	6,50±0,015
III (infested with *K. sinensis*)	10	12,44±0,59	3,32±0,49	82,52±0,52	6,56±0,048
IV (polyinfested)	10	12,16±3,73	2,44±0,17	82,95±0,57	6,62±0,060
Reference: *-P<0,05; **-P<0,01; ***-P<0,001					

It was found that infestation with the mentioned parasites lead to changes in the organoleptic indicators, physico-chemical properties, and biological value of the meat, depending on the intensity of invasion in terms of mono- and polyinvasion.

Thus, in the case of a minor infestation, the organoleptic indicators of the meat change insignificantly. The muscles adhere tightly to the bones, the color and smell are characteristic of fresh fish, the muscle consistency is elastic, and the muscle fiber pattern is preserved. At a moderate intensity of invasion (from 5 to 10 parasites), the muscles break down into separate fibers, the muscle consistency becomes less elastic, and the muscle fiber pattern is blurred. In the case of a significant infestation (more than 10 parasites), the muscles easily separate from the bones, are hydremic, and the consistency is flabby.

As a result of the research conducted on the common carp specimens from group II, infested with *D. extensus*, an insignificant change in the protein content of the muscle tissue was observed compared to the common carp specimens from group I. In the

specimens from group III, infested with *K. sinensis*, the protein content decreased by 14.68% compared to group I. In group IV, polyinfested, the greatest decrease in protein was observed, with a reduction of 16.6% compared to group I, and group II, infested with *D. extensus*.

A decrease in lipid content was also observed in the parasitized carp specimens. In the specimens from group II, infested with *D. extensus*, the lipid content decreased by 7.26% compared to the specimens from group I. In the specimens from group III, infested with *K. sinensis*, the lipid content decreased by 22.25% compared to group I, and by 16.17% compared to group II, infested with *D. extensus*. The lowest lipid content in the muscle tissue was observed in the specimens from group IV. In the specimens from group IV, polyinfested, the lipid content was reduced by 42.86% compared to group I, by 38.39% compared to group II, and by 26.51% compared to group III.

In contrast to the protein and lipid content, which decrease in helminthiases, increased values of moisture content and pH were recorded in the infested carp specimens.

Thus, the moisture content in the specimens from group II, infested with *D. extensus*, increased by 0.52% compared to group I. In group III, infested with *K. sinensis*, the moisture increased by 1.37% compared to group I, non-infested, and by 0.87% compared to group II. The highest moisture content in the muscle tissue was recorded in group IV. In the specimens from group IV the moisture was 1.89% higher than in group I, 1.38% higher than in group II, infested with *D. extensus*, and 0.52% higher than in group III, infested with *K. sinensis*.

In the specimens from group II, infested with *D. extensus*, the pH increased by 0.62% compared to group I. In group III, infested with *K. sinensis*, the pH increased by 1.53% compared to group I, and by 0.92% compared to group II, infested with *D. extensus*. Compared to group IV the pH in group III decreased by 0.91%. The highest pH value was recorded in group IV. Thus, in the muscle tissue of the carp specimens from group IV, polyinfested, the pH was 2.42% higher than in group I, non-infested, 1.82% higher than in group II, infested with *D. extensus*, and 0.91% higher than in group III, infested with *K. sinensis*.

CONCLUSIONS

1. It was observed that parasitic infestation leads to a decrease in protein content in common carp, with the greatest reduction found in polyinfested specimens. Group II, infested with *D. extensus*, showed an insignificant change in protein content compared to the non-infested group, while group III, infested with *K. sinensis*, experienced a 14.68% decrease, and group IV, polyinfested, had the highest reduction (16.6%).

2. The lipid content of common carp muscle tissue decreased significantly due to parasitic infestation. Group II, infested with *D. extensus*, showed a 7.26% decrease, group III, infested with *K. sinensis*, showed a 22.25% decrease, and group IV, polyinfested, had the most significant reduction (42.86%).

3. In contrast to the reduction in protein and lipid content, moisture content and pH levels increased in parasitized common carp groups. Group IV, polyinfested, presented

the highest moisture content and pH, with moisture content 1.89% higher and pH 2.42% higher than the non-infested group. Group II and III also showed increases in moisture and pH levels compared to the non-infested group.

REFERENCES

1. ABDUKHAKIMOVICH K.K. the effect on the morpho-physiological characteristics of the body of carp fish infected with cestodoses. In International Congress on Models and methods in Modern Investigations. 2023 Oct 20, Vol. 3, p. 1-4.
2. ARBUZOVA A.A. Ligulez ryb: Veterinarno-sanitarnaya ekspertiza. In Molodezh' i innovatsii. 2019, pp. 141-144
3. BAUYER, O.N. Opredelitel' parazitov presnovodnykh ryb fauny SSSR. Tom 3. Izdatel'stvo Nauka. Leningrad. 1985. 583 p.
4. BELONOGOVA A.N, KONONOV D.V, KOSTERIN D.Y. Nekotoryye pokazateli kachestva rechnoy ryby Verkhnevolzhskogo basseyna pri zarazhenii ikh lichinkami gel'mintov. In Aktual'nyye voprosy importozameshcheniya v sel'skom khozyaystve i veterinarnoy meditsine. 2016, pp. 20-28.
5. BYKHOVSKAYA-PAVLOVSKAYA, I.E. Parazity ryb. Rukovodstvo po izucheniyu. Izdatel'stvo Nauka. Leningrad. 1985, pp. 90-111.
6. BYKHOVSKIY, B.E. Opredelitel' parazitov presnovodnykh ryb SSSR. Zoologicheskiy institut Akademii nauk SSSR, Tom. 80, 1962. 776 p.
7. KOSYAYEV N.I, IVANOV N.G, ARBUZOVA A.A. Ligulez ryb: veterinarno-sanitarnaya otsenka. In Sovremennyye dostizheniya veterinarnoy i zootekhnicheskoy nauki: perspektivy razvitiya. 2019, pp. 263-267.
8. KUZNETSOVA L.F. Veterinarno-sanitarnaya ekspertiza ryby pri liguleze. In Aktual'nyye problemy infektsionnoy patologii i biotekhnologii. 2018, pp. 172-174.
9. SKRYABIN, K.I. Metod polnykh gel'mintologicheskikh vskrytiy pozvonochnykh, vklyuchaya cheloveka. M.: Izd-vo MGU. 1928, 45 p
10. TAYGUZIN R.S, YEVGRAFOVA Z.S, KUCHAPINA L.A. Veterinarno-sanitarnaya ekspertiza presnovodnoy ryby v norme i pri liguloze. In Izvestiya Orenburgskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. 2015, 208-209.

CERCETĂRI HELMINTOLOGICE CU IMPACT INVAZIV STABILITE LA CULTURA DE MAZĂRE (*PISUM SATIVUM L.*) ÎN CONDIȚIILE DE MEDIU ALE REPUBLICII MOLDOVA

HELMINTOLOGICAL RESEARCH WITH ESTABLISHED INVASIVE IMPACT ON THE PEA CROPS (*PISUM SATIVUM L.*) IN THE ENVIRONMENTAL CONDITIONS OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

CZU: 632.65:633.358(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.39**

Elena IURCU-STRAISTARU,
ORCID: 0000-0003-3499-0084
e-mail: iurcuelena@mail.ru
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Ion TODERAŞ,
ORCID: 0000-0001-6159-5325
e-mail: iontoderaș@yahoo.com
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Alexei BIVOL,
ORCID: 0009-0003-5709-7173
e-mail: alexei.bivol@spp.utm.md
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Ștefan RUSU*,*
ORCID: 0000-0002-3204-5436
e-mail: rusus1974@yahoo.com
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Nicola SASANELLI,
ORCID: 0000-0001-9783-2687
e-mail: nicola.sasanelli@ipsp.cnr.it
Formerly at Institute of Sustainable Plant Protection, CNR, Bari, Italy
Viorelia RUSU,
ORCID: 0009-0006-2400-7030
e-mail: viorelia1@yahoo.com
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Olesea GLIGA,
ORCID: 0000-0002-4917-5106
e-mail: olesea.gliga@sti.usm.md
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Ion GOLOGAN,
ORCID: 0000-0002-8463-2093
e-mail: gologanionel@gmail.com
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *One important factor in increasing the productivity and quality of peas (Pisum sativum L.) grown in the conditions of the Republic of Moldova is the phytosanitary control of parasitic helminthological fauna. The investigations were carried out in four administrative districts of the central areas, covering twelve pea sectors from various regions specialized in the cultivation of fabaceous plants. As a result of the helminthological protection investigations in peas, the parasitic degree was established for the first time, with comparative indices of number density ranging from 15 to 250 individuals per 100g of soil, and an abundance of 7–25% in spring. The frequency indices of the attack degree and extensiveness of helminthological affections showed more advanced values (5–30%) in the summer, varying across plantation areas. The structure of the nematode parasite complexes was determined, consisting of eight genera, including six families and one order, classified according to their trophic specialization. There was a predominance of endoparasite and semiendoparasite species from the Heteroderidae, Tylenchidae, and Hoplolaimidae families.*

Keywords: *pea plantations, nematodes community, fitosanitary monitoring, diversity of species, abundance*

INTRODUCERE

Cultivarea mazărei pentru boabe, material semincier și furaj rezolvă trei probleme strategice: sporirea producției de semințe, producției de proteine vegetale și îmbunătățirea fertilității solului, fiind de 2-3 ori mai bogate în proteine vegetale, comparativ cu culturile cerealiere cultivate în sisteme de asolament în cultura de câmp și are avantajul, că poate fi semănată și extratimpuriu [1, 2].

Cultura mazărei reprezintă 8% din suprafața arabilă și anual este afectată de peste 50 specii dăunătoare, unde se includ și complexele de nematode parazite capabile să producă daune semnificative ce motivează aplicarea unor măsuri de remediere a efectivului numeric și impact parazitar în procesul de cultivare a acestei culturi [2, 3]. În acest program de cercetare se încadrează şi cultura de mazăre (*Pisum sativum* L), cultivată spre regret pe arii tot mai restrânse datorită semnificației industriale, alimentare, tehnologice, cu avantajele ei de cultivare extratimpurie, plasticitate ecologică, adaptabilitate majoră la condițiile de mediu ale țării [3].

În Republica Moldova, cercetări helmintologice privind studiul monitoringului biodiversității și structurii complexelor de fitonematode parazite, remarcate în agrocenozele culturilor de câmp valorificate în colectivizări statale, urmate de reformele pe privatizare funciară, continuu s-au inițiat investigații în aceste direcții de către cercetătorii fitohelminto-parazitologi remarcați în plan național și internațional [2, 3, 4].

În această direcție lucrarea de față, prezintă unele rezultate privind cercetările de evidență helmintologică, cu stabilirea invaziilor, intensitatea de afecțiune, relevanța efectivului numeric, diversitatea taxonomică a speciilor de nematode parazite la mazăre, pentru utilități eficiente în adaptarea unor elemente de prevenire și protecție integrată [5, 6, 7].

MATERIALE ȘI METODE

În realizarea scopului şi obiectivelor propuse s-au utilizat investigaţii specifice, helmintologice în agrocenozele plantelor fitotehnice (fabaceele, cerealele de toamnă, tehnice), prin sondaje de rută şi evidenţe periodice, cu prelevarea probelor de sol şi plante

afectate helmintotic, comparativ pe diverse sectoare investigate, din zona Centru. Pentru stabilirea suprafeţelor afectate de speciile ce provoacă helmintoze, au fost investigate 12 sectoare, 10 localităţi, 4 raioane administrative, zona Centru, cu colectarea şi analiza a peste 200 probe de sol şi plante infestate. Figurile 1-4 estimează sondajele de evidenţă fitosanitară realizate periodic în dinamica creşterii şi dezvoltării plantelor, acoperind principale faze de vegetație (II decadă a lunii martie-III decadă a lunii iunie).



Fig 1.- evidențe pe teren în dinamică



Fig-2, în faza 5-8 frunze;



Fig-3, în faza înfloririi;



Fig-4, analize în faza coacerii;

Studiul probelor colectate a fost analizat ulterior în laborator, conform metodelor clasice şi actuale adoptate, cu unele modificări în dependență de specificul genurilor de nematode. Prin tehnici specifice nematodele au fost extrase din sol şi organe afectate, aplicând metoda clasică de flotare-decantare (*Baerman funell*), cu unele ajustări metodologice de extracție, cu fixare ulterioară, reflectate în figurile 5-8. S-a stabilit efectivul numeric al nematodelor, spectrul trofic, nivelul de impact parazitar pe probele analizate, iar ulterior s-a determinat poziția taxonomică, cu modificări și adaptări specifice pe genuri și familii remarcate [6, 8 -14].



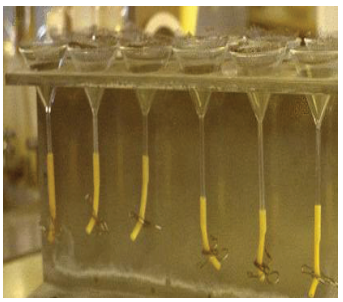




Fig. 5-8. Analize helmintologice de extracție și stabilirea la microscop a indicilor morfotaxonomici a nematodelor extrase din mostrele de sol și plante afectate, aprilie-iunie, 2024.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru stabilirea suprafețelor de mazăre afectate de speciile de nematode invazive, au fost monitorizate diverse gospodării private și asociații de producții din zonele Nord

și Centru a Republicii Moldova, unde spre regret această cultură pentru boabe s-a regăsit mai frecvent doar în zona Centru, raioanele Criuleni, Anenii Noi, Nisporeni, comparativ cu zona Nord, unde predomină sectoarele de soia, cereale de toamnă, sfecla de zahăr etc.

Precipitațiile abundente și temperaturile mai ridicate în perioada primăverii-început de vară, au determinat extensivitatea fitohelmintozelor în asociere cu ascohitozele, fuzariozele, apărute timpuriu pe rădăcini și tulpini în perioada formării frunzelor și formarea tufei. Aceste rezultate atestă că, structura complexelor de nematode parazite fiind constituită din mai multe forme cu specializare trofică polifagă, fapt ce asigură o mai bună rezervă biologică, atât pentru anul 2024, cât și pentru anul viitor în funcție de condițiile de mediu și de sol favorabile și pentru reproducerea intensivă a complexelor, manifestări de invazii semnificative și asupra plantelor, deja pentru cultură succesivă.

Efectiv în toate sectoarele investigate s-au semnalat afecțiuni helmintotice manifestate prin focare sporadice pleșuve, cu plante retardate, în asociere cu cele ofilite, parțial necrozate în culori pestrițe, reflectate în figurile 7-9.



Fig. 7-9. Reflectă afecțiunele mixte de helmintoze asociate cu bolile de mană și făinare instalate pe organele plantei în faza formării tufei și păstăilor, sector productiv, r. Criuleni.

Perioadele cu precipitații suficiente în lunile aprilie-iunie, temperaturile diurne instabile, au provocat creșterea potențialului de dăunare și majorarea densității efectivului numeric în valori medii pe zona Centru 15-250 indivizi/100 gr./sol, Astfel s-a constatat, că pe toate sectoarele investigate extensivitatea complexelor de nematode ce produc fitohelmintoze s-au manifestat pregnant, în anumite sectoare prin anumit grad helmintotic grav datorită capacităților adaptive de rezistență în sol. În această perioadă simptomele de helmintoze remarcate rămân accentuate evident prin afecțiuni vizuale de cloroze, numărul redus de frunze mature, pitice, cu rădăcini grav afectate prin necrozări și putregaiuri provocate de helminți și speciile de micoze patogene din sol estimate în valori comparative ascendente, pe faze de vegetație de la 5% , faza 2-5 frunze până la 30%, faza fructificării, estimate în tabelul 1.

Sunt în premieră asemenea investigații pentru Republica Moldova la culturile de fabacee, inclusive și la mazăre, fiind realizate aceste cercetări în alt format de tip tehno-

logic-intensiv și în noul agro-sistem privat, ce țin de stabilirea diversității și structurii complexelor de nematode, aspecte de impact parazitar, specializare trofică, adaptare strategică de specializare, cu estimarea celor mai invazive forme la această cultură timpurie de primăvară. Investigațiile realizate reflectă consecutiv în dinamica sezonieră pe faze de creștere impactul parazitar helmintotic asociat cu maladiile specifice ale mazărei cum sunt: mana-agentul patogen *Perenospora pisi* Syd., făinarea-agentul patogen *Erysiphe pisi* Diet., ascohitoza, agentul patogen *Ascochyta pisi* Sacc., facilitate de unele provocări în tehnologiile de cultivare, factorii de mediu, comparativ pe sectoare.

Tabelul 1. Estimarea indicilor fitosanitari prin valori comparative de impact parazitar helmintotic în dinamica fenofazelor de vegetație la cultura mazărei pe sectoarele raioanelor zonei Centru, (martie-iunie, 2024).

Zona Centru și raioanele pilot	**26 martie, faza 2-5 frunze**			**25 aprilie-10-15 frunze**			**27 mai, înflorire - polenizare**			**26 iunie, formarea boabelor-coacerea**		
	D.n. (100 g sol)	**F. (%)**	**I. (%)**	**D.n. (100 g sol)**	**F. (%)**	**I. (%)**	**D.n. (100g sol)**	**F. (%)**	**I. (%)**	**D.n. (100 g sol)**	**F. (%)**	**I. (%)**
r. Nisporeni, s. Vărzărești	5-17	7-10	5-7	17-23	9-12	7-10	25-35	12-15	8-11	180	25-28	22-25
r. Criuleni, s. Pașcani.	7-15	5-9	3-5	14-18	8-9	6-8	20-28	10-13	9-12	250	27-30	24-27
r. Criuleni, s. Bălăbănești	8-16	8-12	5-7	10-15	7-10	6-9	28-33	13-18	10-13	220	25-28	22-25
r. Anenii Noi, s. Mereni	6-14	5-8	2-5	13-16	10-14	8-12	23-30	9-14	7-9	190	20-25	18-22

Legenda: D. n.- densitatea numerică a nematodelor la 100 grame/sol; F (%) – frecvența gradului de atac; I (%) – intensitatea nivelului de afecțiune.

Aceste aspecte sunt reflectate în pozele 7-9, evidențiate pe plantații de mazăre în fazele de butonizare-fructificare, afectate poliinvaziv de helmintoze și micoze, cu ofiliri, plești, pătări, necroze. Aceste rezultate sunt utile pentru ajustarea unor procedee eficiente de protecție integrată a mazărei, prin diminuarea nocivității invazive, grad de infestare, rezistență în fazele critice etc., predestinate pentru asociațiile de producție, sectoare experimentale de cercetare, gospodării private de producere. În această ordine de idei, prin analiza probelor colectate de sol și plante afectate în laborator s-au determinat diversitatea taxonomică și structura complexelor de nematode parazite în dinamica feno-

fazelor de creștere și prezența complexelor de nematode, acumulate în solul terenului cu mazăre în perioada de vegetație a lunilor martie-iunie 2024, prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2. Dinamica evaluării prezenței complexelor de nematode, acumulate în solul terenului cu mazăre (martie-iunie, 2024)

Genurile depistate	**Grupa trofică**	**Data recoltării şi analizei solului la 100 g sol din rizosfera plantei**			
		26.03	**25.04**	**27.05**	**26.06**
1. *Ditylenchus sp.*,	Endoparazite migratoare	+	+	++	++
2. Prathylenchus sp.,		-	+	++	+++
3. *Helycotilechus sp.,*	Ectoparazite	-	+	+	++
4. Tylenchus sp.,		-	+	+	++
5. Fylenchus sp.,		-	+	++	++
6. Nothotylenchus sp.,		-	+	+	
7. *Meloidogyne sp.,*	Galicole și chistice	+	+	++	+++
8. Heterodera sp.,		-	+	++	++
9. Speciile de insecte coleoptere asociate în sol	Forme adulte, larve polifage	-	++	+++	++

Legenda: - lipsă indivizi; + prezența indivizilor de la 30 până la 100 exemplare; ++ prezența indivizilor de la 100 până la 200 exemplare; +++ prezența indivizilor peste 200 exemplare.

Rezultatele analizelor expuse în tabelul 2 estimează structura, diversitatea și densitatea efectivului numeric al formelor de nematode stabilite la nivel de genuri și nivelul de impact parazitar, până la +++ (250 indivizi la 100 grame/sol), semnalate din primele faze de dezvoltare, cu o creștere ascendentă lunar, conform ciclului de dezvoltare bioecologic. Odată stabilite asociat, în complexe menționăm apartenența indivizilor încadrați în 8 genuri, cum sunt: *Ditylenchus spp., Helycotilechus spp., Tylenchus spp., Fylenchus spp, Nothotylenchus spp., Heterodera spp.*, din ordinului *Tylenchida*, cu specializare trofică diversă (endo-ecto-semiendoparazită), migratoare și sedentare. Practic în toate sectoarele investigate, s-au constatat toate genurile estimate în tabelul 2, dar mai invazive, cu frecvență și abundență avansată s-au semnalat formele din genurile *Meloidogyne* spp., *Prathylenchus,* ce aparțin familiilor *Tylenchidae, Heteroderidae.* Aceste complexe evidențiate, prezintă un pericol semnificativ pentru plantele de mazăre, pentru că, se asociază și speciile de insecte lepidoptere și coleoptere din sol, provocând integrat afecțiuni grave, fiind și vectori de infecții microbiene din sol.

CONCLUZII

1. În rezultatul monitoringului fitosanitar helmintologic, realizat în 4 asociații de producție din zona Centru la mazărea pentru boabe (*Pisum sativum* L.,) s-a constatat impactul invaziv helmintologic, nivelul de infestare până la +++ (250 indivizi la 100

grame/sol), în diverse fenofaze cu diversitate și structură de nematode asociate în 8 genuri: *Ditylenchus spp, Pratylenchus sp., Meloidogyne* spp., *Helycotilechus spp., Tylenchus spp., Fylenchus spp, Nothotylenchus spp., Heterodera spp.*, ce aparţin familiilor *Heteroderydae, Tylenchidae, Hoplolaimidae, Neotylenchidae,* ordinului *Tylenchida*, cu specializare trofică endo-ectoparazitară.

2. Predomină, conform indicilor densităţii, frecvenţei şi intensităţii gradului de atac nematodele ce apar mai timpuriu (faza germinării), formele ce aparţin genurilor *Pratylenchus sp., Dytilenchus, Meloidogyne* sp., cu abundenţa de la 10 până la 250 indivizi, depistate în rizosfera plantelor tinere, afecțiuni helmintotice s-au estimat cu frecvența de 5-30%, intensitate de 7-35%.

3. Aceste complexe evidențiate, prezintă un pericol semnificativ pentru plantele de mazăre, fiind asociate cu alte organisme nocive ce provoacă integrat pagube mari recoltei, intervenind și ca vectori de infecții microbiene.

REFERINȚE

1. STARODUB, V., GHEORGHIEV, N. (2013). *Fitotehnie*. Chișinău: Museum. 272-299 p.
2. STARODUB, V., PÂRVAN, P., MORARU, N. (2015). *Tehnologii – cadru în fitotehnie.* Chișinău, MD: Print-Caro.,172-187 p.
3. ПАРАМОНОВ А. А. „Основы фитогельминтологии”. Т.3, Москва 1970. Pp. 58-76
4. MELNIC M., ERHAN D., RUSU Ș. ”Metode de combatere și profilaxie a nematodelor parazite la cultura cartofului”. 2014. pp. 36-49.
5. BALDWIN, J.G, NADLER, S.A., ADAMS, B.J. (2004). Evolution of Plant Parasitism among nematodes. *Annu. Rev. Phytopathol. V. 42*. p. 83-105.
6. DECRAMER, W., & HUNT D. J. (2006). Structure and classification plant nematodes. *Plant Nematology*. Eds. Perry R.N., Moens M.M. Cabi. London, U.K. p. 3-33.
7. NESTEROV, P.I. (1997). Substituirea calitativă a complexelor fitonematodice din agrocenoze sub influienţa mijloacelor de luptă agrotehnice. *Culeg. Diversitatea şi ecologia lumii animale în sisteme naturale şi antropizate.* Chişinău. pp. 27-45.
8. ПОЙРАС Л., ПОЙРАС Н., ЮРКУ-СТРАИСТАРУ Е., БИВОЛ А., Боинчан Б. Анализ видового разнообразия сообществ фитонематод озимой пшеницы некоторых районов Р.Молдовы.Межд. Конф. «Селекция» Бельцы 2016, pp.437-443.
9. НЕСТЕРОВ, П.И. (1988). *Класс круглых червей* - NEMATODA. Ed. Știința. pp. 126-184.
10. DECKER H. Phytonematologie. Biologie und Bekampfung pflanzenparasitarer nematoden. VEB. Deutscher Landwirtschaftsverlag, Berlin, 1972, pp. 26-42.

11. PERRY, R.N., MOENS, M.M. (2006). *Plant Nematology*. Cabi. London U.K. pp. 140-156.
12. SASANELLI, N. et al. (). Use of biological products at low environmental impact in the control of root-knot nematodes *(meloidogyne* spp*.)* on tomato and potatoes in ecological protected conditions *The Scientific Simposium "Biology and Sustainable Development", the 16 edition, Programme and Abstracts,* Decembr 6-7, Bacau, Romania, 2018, pp.76-77.
13. SIDDIQI, M.R. (). *Tylenchida: parasites of plants and insects.* 2nd Edition. 2010, CAB International, Wallingford, Oxon, UK, pp. 348-395.
14. IURCU-STRĂISTARU, E.; et al. (2019). Helmintological phytosanitary control (*Solanum lycopesicum* L.) in green houses. *The National Conference with International Participation; Abstract book*: „Biotehdesign", October 21-22, Chisinau, Republic of Moldova,. pp. 143-145.

NOTĂ. Investigațiile au fost realizate cu suportul proiectului institutional - Program de Stat cu tema: „*Diversitatea artropodelor hematofage, a zoo- şi fitohelminţilor, vulnerabilitatea şi strategiile de tolerare a factorilor climatici, elaborarea şi implementarea procedeelor inovative de control integral al speciilor de interes comunitar*", cu cifrul: 20.80009.7007.12 F și a Subprogramului cu cifrul 010701 „*Evaluarea structurii și funcționării biocenozelor, habitatelor acvatice și terestre sub influența factorilor biotici și abiotici în contextul asigurării securității ecologice și bunăstării populației*", din cadrul USM.

IMPACTUL SANO- ȘI DISSANOGEN AL DIETEI ASUPRA HOMEOSTAZIEI MICROBIOTEI INTESTINALE ȘI RELAȚIA ACESTEIA CU METABOLISMUL AMINOACIZILOR

THE HEALTHY AND DISSANOGENIC IMPACT OF THE DIET ON THE HOMEOSTASIS OF THE INTESTINAL MICROBIOTA AND ITS RELATIONSHIP WITH AMINO ACID METABOLISM

CZU: 613.2:612.015.1:616.34:661.745 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.40**

Ana LEORDA,
ORCID: 0000-0002-2923-8843
e-mail: leorda-ana64@mail.ru
Institutul de Fiziologie și Sanocreatologie, Universitatea de Stat din Moldova
Svetlana GARAEVA,
ORCID: 0000-0002-9257-5818
e-mail: garaeva.47@mail.ru
Institutul de Fiziologie și Sanocreatologie, Universitatea de Stat din Moldova
Dorina TOLSTENCO,
ORCID: 0000-0001-5644-6114
e-mail: tolstencodorina@gmail.com
Institutul de Fiziologie și Sanocreatologie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *Despite extensive scientific evidence supporting the relationship between dietary factors and gut microbiota composition and function, the underlying mechanisms and their potential impact are far from clear. Thus, the paper aim is to elucidate the components of the diet with a sanogenic and dissanogenic impact on the intestinal microbiota and its relationship with amino acid metabolism. Food intake has an indisputable impact on the development of the intestinal microbiota. The individual intestinal microbiota, while remaining relatively stable in a healthy organism, can vary qualitatively and quantitatively under of internal and external factors influence. The diet protein component targeted modification can regulate the functioning of microbial populations, which determines the sanogenicity of the body's homeostasis.*
Keywords**:** *amino acids, diet, homeostasis, intestinal microbiota*.

Rezumat. *În pofida dovezilor științifice extinse, care susțin relația dintre factorii alimentari și compoziția și funcția microbiotei intestinale, mecanismele care stau la baza și impactul lor potențial sunt departe de a fi clare. Astfel, lucrarea urmărește elucidarea componentelor dietei cu impact sanogen și dissanogen asupra microbiotei intestinale și relația acesteia cu metabolismul aminoacizilor. Aportul alimentar are un impact incontestabil asupra dezvoltării microbiotei intestinale. Microbiota intestinală individuală, deși rămâne relativ stabilă la organismul sănătos, poate varia calitativ și cantitativ sub influența factorilor interni și externi. Modificarea direcționată a componentei proteice a dietei poate regla funcționarea populațiilor microbiene, ceea ce determină sanogenitatea homeostaziei organismului.*
Cuvinte-cheie**:** *aminoacizi, dietă, homeostazie, microbiotă intestinală****.***

INTRODUCERE

Dieta este unul din factorii-cheie, care determină variabilitatea microbiană ceea ce constituie o verigă între ația alimentară și sănătatea omului. Dietele de lungă durată sunt asociate cu o modificare dinamică a componenței și activității metabolice a microbiotei intestinale (MI), pe când cele de scurtă durată nu provoacă schimbări semnificative în ecosistemul intestinal [1]. Compoziția dietei este cel mai important factor extrinsec, care influențează diferențele individuale în microbiotă, dar genetica și variațiile fiziologice corespunzătoare pot juca, de asemenea, un rol în constituirea microbiomului, ambele fiind încă puțin înțelese [2]. Pentru aceasta este necesar de a implica volume mari de date omice în funcție de problemele studiate, ceea ce este destul de dificil de realizat. În ciuda dovezilor științifice vaste, care susțin relația dintre factorii alimentari și compoziția și funcția MI, mecanismele care stau la baza și impactul lor potențial sunt departe de a fi clare [3, 4]. Astfel, scopul lucrării constă în elucidarea componentelor dietei cu impact sanogen și cu cel dissanogen asupra MI și relația acesteia cu metabolismul aminoacizilor (AA).

Reieșind din scopul studiului, am realizat analiza literaturii moderne de specialitate pentru a elucida impactul diverselor componente ale ației alimentare asupra conținutului cantitativ și calitativ al MI, cu influență sanogenă sau dissanogenă asupra organismului-gazdă.

REZULTATE ȘI DISCUȚII.

Fibrele fermentabile, cunoscute sub numele de carbohidrați accesibili pentru microbiotă *microbiota-accessible carbohydrates* (MAC), sunt ușor fermentate de bacteriile din colon și au ca rezultat producerea de acizi grași cu lanț scurt (SCFA), care includ acetat, propionat și butirat. S-a constatat, că creșterea conținutului de inulină în ația alimentară scade abundența genului *Bilophila,* asociată cu materii fecale moi, fapt necesar în cazul constipației. Cu toate acestea, creșterea conținutului fibrelor din dietă poate să nu fie adecvată în unele tulburări digestive, cum ar fi sindromul colonului iritabil (SCI). La acest grup de pacienți, dieta cu conținut scăzut de oligozaharide fermentabile, dizaharide, monozaharide și polioli *Fermentable Oligosaccharides, Disaccharides, Monosaccharides And Polyols* (FODMAP) contracarează dezechilibrul MI și, în special, restabilește nivelurile de *Bifidobacterium* [5]. La persoanele sănătoase, FODMAP-urile trec prin intestin fără prea multe consecințe. Dar la persoanele cu SCI malabsorbția acestora provoacă reacții severe cum ar fi diaree, constipație, balonare, flatulență, dureri și disconfort abdominal. Reducerea consumului de alimente bogate în FODMAP-uri până la un nivel sanogen (mai ușor de tolerat de organism) poate ajuta la diminuarea simptomelor supărătoare ale SCI. Unii autori au identificat carbohidrații din dietă, care modulează MI și exercită astfel activitate prebiotică, determinată de structura lor eterogenă. Pentru a explora corelația dintre profilul monozaharidelor și capacitatea de fermentație intestinală a diferiților glicani, au fost efectuate evaluări ale fermentației intestinale a

unor oligozaharide și polizaharide. S-a constatat, că complexitatea compoziției monozaharidelor în diferiți glicani din dietă induce răspunsul microbiotei dominante și astfel modulează echilibrul de fermentație dintre carbohidrați și proteine, promovând o înțelegere profundă a relației structură-fermentare [6]. Intoleranța autoimună la gluten sau boala celiacă (BC) afectează milioane de oameni din întreaga lume și a fost asociată cu compoziția și metabolismul MI. O dietă fără gluten poate ameliora tabloul clinic, însă faptul, că la copiii cu BC, care urmează un regim alimentar de excludere a glutenului, persistă disbioza intestinală argumentează necesitatea unor terapii adjuvante. Forma activă a BC este asociată cu niveluri crescute de *Bacteroides*, *Escherichia* și *Prevotella*, iar lacto- și bifidobacteriile se găsesc în concentrații reduse. La adulții cu BC probioticele, prebioticele și transplantul de microbiotă fecală și-au demonstrat eficacitatea în restabilirea eubiozei MI [7]. Dieta specifică cu carbohidrați (DSC) se bazează pe presupunerea, că unii carbohidrați (dizaharide și polizaharide), la o digestie și absorbție insuficientă, provoacă în intestin creșterea bacteriilor condiționat patogene, care nu numai că schimbă compoziția calitativă și cantitativă a MI, dar și contribuie la menținerea procesului inflamator în mucoasa intestinală. De aceea, DSC exclude carbohidrații complecși și restricționează carbohidrații simpli, cum ar fi glucoza, fructoza și galactoza. Însă această dietă este dificil de urmat pe termen lung, din acest motiv a fost studiată în special în perioada de acutizare a bolii inflamatorii intestinale. Au fost investigate efectele celulozei din alge marine *Macrocystis Pyrifera*, asupra tulburărilor MI, induse de dieta bogată în grăsimi și glucide *high fat-sugar diet* (HFSD) la șoareci și mecanismele potențiale. Administrarea acesteia a restabilit parțial structura și compoziția MI modificate de HFSD, scăzând substanțial raportul *Firmicutes*/ *Bacteroidetes* și crescând considerabil abundența relativă de *Lactobacillus*, *Bifidobacterium*, *Oscillospira*, *Bacteroides* și *Akkermansia*, ceea ce a contribuit la îmbunătățirea producției de SCFA [8]. Cantitatea și calitatea grăsimilor alimentare influențează, de asemenea, compoziția MI. O dietă săracă în fibre și bogată în grăsimi, prezintă model care ar putea fi considerat ca predictori timpurii ai bolilor inflamatorii. O dietă bogată în grăsimi saturate a fost asociată unor taxoni bacterieni (*Anaerotruncus, Lachnospiraceae, Flavonifractor, Campylobacter, Erysipeltrichaceae* și *Eisenbergiella*) [9]. S-a constatat, că dietele bogate în grăsimi la adulții sănătoși cresc nivelurile speciilor *Alistipes* și *Bacteroide* și scad prezența *Faecalibacterium*. Cu toate acestea, o dietă foarte săracă în carbohidrați și bogată în grăsimi a fost propusă de unii autori pentru a trata epilepsia refractară și potențial pentru utilizare în tratamentul obezității și altor tulburări metabolice. Cu toate acestea, se cunoaște încă puțin despre impactul său asupra MI. Dimpotrivă, consumul de PUFA omega-3 duce la o creștere a bacteriilor producătoare de butirat, o creștere a speciilor de *Bifidobacterium* și *Lactobacillus,* urmată de producția concomitentă de SCFA. Microbiota veganilor și vegetarienilor se caracterizează printr-o diversitate mai mare în comparație cu omnivorii, iar nivelul unor unități taxonomice cunoscute a fi protectoare, cum ar fi: *Bacteoridetes*, *Prevotella* și *Roseburia,* sunt crescute. Dieta mediteraneană constă în principal din legume, cereale nerafinate, fructe, leguminoase, pește și ulei de măsline, este combinată

cu un consum moderat de ouă, carne de pasăre, produse lactate și prevede un consum redus de zaharuri rafinate și carne roșie. De asemenea, include un mic consum zilnic de vin roșu, care conține polifenoli. Aceștea sunt componente bioactive ale alimentelor care interacționează cu MI, modificând biodisponibilitatea fibrei – principala sursă de energie pentru fermentația în colon. De asemenea, s-a demonstrat, că ciocolata bogată în polifenoli și anumite fructe cresc conținutul bifidobacteriilor fecale. În plus, un studiu pe 147 de adulți sănătoși denotă, că o clasă de polifenoli neextractabili au o corelație semnificativă cu nivelurile de *Bacteroides-Prevotella-Porphyromonas* și *Bifdobacterium* din fecale [10]. Astfel, aportul de polifenoli macromoleculari au un efect sanogen, deoarece contribuie la modularea MI prin creșterea nivelurilor anumitor microorganisme intestinale cu beneficii dovedite pentru sănătate. Obezitatea, o provocare globală pentru sănătatea publică, este strâns asociată cu modificările MI. Efectul sanogen al unor probiotice incluse în dietă, este asociat cu potențialul lor de a preveni obezitatea, dar eficacitatea lor poate varia în funcție de tulpina specifică. [11]. În alt studiu au fost investigate mecanismele anti-obezitate ale fibrelor alimentare totale *total dietary fiber* (TDF), *rice bran insoluble dietary fiber* (RIDF), *rice bran soluble dietary fiber* (RSDF), care denotă, că RIDF a fost implicat în metabolismul lipidelor prin metabolismul alaninei, aspartatului și glutamatului și a prezentat un efect de reglementare mai favorabil asupra MI. În schimb, RSDF a afectat căile metabolice dominate de triptofan și metabolismul colesterolului și a excelat în ameliorarea imunitară și inflamatorie. RDF a integrat tendințe similare RIDF și RSDF în raport cu MI și expresia genelor hepatice [12]. În ceea ce privește proteinele și componentele lor – AA, sursa și disponibilitatea acestora pentru a fi digerați sunt indicii importanți în determinarea compoziției MI [13]. O dietă bogată în proteine animale pe termen lung este asociată cu abundența de *Alistipes*, *Bilophila* și *Bacteroides* și cu niveluri scăzute de *Roseburia*, *Eubacterium rectale* și *Ruminococcus bromii*. Când sursa de proteine o constituiau preponderant plantele, s-a observant creșterea abundenței lacto- și bifidobacteriilor, precum și a producției de SCFA [14]. Unii autori oferă dovezi concludente, privind reducerea persistentă a multiplicării *Bifidobacterium* după aderarea la dieta keto. În rezultat, s-a constatat o dezvoltare redusă de bacterii producătoare de butirat *Firmicutes*, deși alte studii extinse indică faptul că acest lucru poate fi limitat în timp. Această dietă are un impact dissanogen, deoarece provoacă reducerea persistentă a abundenței bifidobacteriilor, iar acest lucru reprezintă potențiale riscuri privind obezitatea și DZT2 [15]. S-a demonstrat, că proteinele/aminoacizii din dietă au un impact semnificativ asupra profilului și funcționării MI. Microbii intestinali, la rândul său, pot realiza o relație reciprocă cu gazda, facilitând cursul digestiei și absorbției proteinelor/aminoacizilor. AA, fie din dietă, fie produși de gazdă, pot furniza hrană pentru flora intestinală și pot susține sinteza proteinelor. Un dezechilibru în aportul de proteine/aminoacizi duce la un dezechilibru în compoziția florei intestinale, care poate provoca boala inflamatorie intestinală, SCI sau alte boli gastrointestinale [16]. Catabolismul aminoacizilor aromatici de către microbiomul intestinal produce numeroși metaboliți care pot regla răspunsurile imune, metabolice și neuronale [17, 18]. Cercetă-

rile cu implicarea animalelor au demonstrat, că triptofanul (Trp) reglează compoziția și metabolismul MI. Mărirea concentrației de Trp a crescut utilizarea lizinei, metioninei, triptofanului, asparaginei/aspartatului, glutaminei/glutamatului, concomitent a crescut producția de glicină și taurină în cazul *Lactobacillus amylovorus*. În schimb, concentrația crescută de Trp a scăzut utilizarea leucinei, fenilalaninei și serinei și a crescut utilizarea argininei și producția de ornitină și glicină în cazul *Limosilactobacillus mucosae* [19]. Au fost obținute dovezi, care demonstrează, că AA ar putea funcționa ca o nouă clasă de prebiotice bazată pe: modularea compoziției MI; utilizarea AA de către bacteriile intestinale selective și transformarea în metaboliți bioactivi; impactul pozitiv asupra sănătății gazdei. Diversitatea chimică a AA duce la producerea de metaboliți bacterieni multipli cu activități biologice largi care ar putea media proprietățile lor prebiotice. Impactul sanogen al dietei în acest caz este bazat pe efectele sinergice ale administrării concomitente de AA cu bacterii probiotice, iar AA pot fi utilizați pentru a proiecta noi simbiotice. Însă în acest caz însă există dificultatea de a aduce AA la MI pentru a ocoli absorbția în intestinul subțire. Rația alimentară cu conținut înalt de lipide și scăzut de glucide, comparativ cu dieta fără restricționarea ultimelor, crește metabolismul AA, ceea ce provoacă mărirea conținutului corpilor cetonici. Aceasta poate modifica componența și funcționarea MI, perturbând bilanțul markerilor proceselor inflamatorii [13]. Au fost aduse dovezi ale efectelor benefice pe termen scurt până la moderat ale dietelor pe bază de plante față de dietele convenționale (durata $\leq$ 13 luni) asupra compoziției MI la participanții sănătoși, precum și la pacienții obezi, cardiovasculari și cu artrită reumatoidă. S-au observat însă rezultate contradictorii pentru *Enterobacteriaceae*, la nivel de familie, și pentru *Faecalibacterium* și *Coprococcus*, la nivel de gen în compoziția MI. Relația dintre dietele pe bază de plante și microbiomul intestinal, alături de efectele metabolice și inflamatorii subiacente, rămâne totuși, în mare parte, neexplorată [20]. Dieta paleolitică modernă (MPD), caracterizată prin consumul de legume, fructe, nuci, semințe, ouă, pește și carne slabă, excluzând cerealele, produsele lactate, sarea și zahărul rafinat, a câștigat o atenție mare în ultimii ani datorită potențialelor și multiplelor sale beneficii pentru sănătate. Cu toate acestea, până în prezent se știe puțin despre impactul real al acestui model alimentar asupra MI și implicațiile sale asupra sănătății umane. Poate fi menționat aspectul sanogen al acestei diete, deoarece consumul de alimente pe bază de plante – deși cu excluderea cerealelor – împreună cu reducerea la minimum al aportului de alimente procesate, contribuie la restabilirea parțială a MI, dar trebuie precauție în cazul aderării la acest model alimentar pe termen lung [21]. Diferite studii argumentează utilizarea postului intermitent pentru impactul său asupra compoziției/funcției MI și, în consecință, asupra proceselor fiziopatologice generale ale gazdei. Există un număr tot mai mare de cercetări detaliate, care denotă că postul intermitent este în esență o activitate de detoxifiere, în special cel cu durata care depășește 16 ore, declanșează autofagia, începe la nivel celular și își continuă efectul de regenerare asupra tuturor țesuturilor și organelor. Practica postului intermitent a dus la creșterea diversității alfa, care exprimă o diversitate bacteriană semnificativă, stabilizarea rapoartelor *Firmicutes* și *Bacteroidetes* (F/B), și remodelarea

valorilor cu cea mai mare prevalență în toate etapele clasificării: familie, gen și specie. Programul respectiv de post intermitent are impact sanogen, deoarece contribuie la echilibrarea compoziției MI. În ceea ce privește studiile cu implicarea oamenilor s-a constatat, că la nivel de filum, *Firmicutes* și *Bacteroidetes* au crescut pe parcursul studiului, în timp ce 16 genuri de bacterii și-au modificat abundența ca răspuns la postul intermitent. Astfel, schemele de post au un impact pozitiv asupra diversității și abundenței MI și a biomarkerilor descriși în studiu, însă aceste modificări în componența MI fost studiate în perioade scurte și numărul unor reprezentanți ai MI revine la starea lor bazală în scurt timp după terminarea postului alimentar [22]. Toate ciclurile de consum limitat de proteine și grăsimi animaliere, conserve şi produse prăjite prevăd satisfacerea nevoilor în substanțe plastice, energetice si substanțe sanogene din contul tuturor tipurilor de cereale integrale, fructe și legume, utilizării produselor care sporesc funcția recreativă a organelor implicate în curățarea organismului, precum și a decocturilor din plante medicinale, cocktailuri sanogene de fructe-pomușoare-plante [23]. Asfel, aportul alimentar are un impact indiscutabil asupra conținutului cantitativ și calitativ al MI și poate avea un impact sano- sau dissanogen asupra organismului gazdă.

CONCLUZII

1. Microbiota individuală rămâne relativ stabilă la persoanele sănătoase de vârsta adultă, dar diferă între indivizi datorită influenței factorilor intin- și extrinseci.
2. Nu există o compoziție unică optimă a MI, deoarece aceasta este diferită pentru fiecare individ, iar datele disponibile sunt insuficiente pentru a stabili un model tipic al modificărilor MI induse de diferite abordări dietetice.
3. Au fost identificate componentele sanogene ale dietei, care asigură un echilibru sănătos gazdă-microbiotă, ceea ce asigură desfășurarea optimală a funcțiilor metabolice, iar modificarea direcționată a componentei proteice din dietă poate regla funcționarea populațiilor microbiene, ceea ce determină menținerea homeostaziei organismului în limite normale.

REFERINȚE

1. DAHL WJ, et al. Diet, nutrients and the microbiome. In: *Prog Mol Biol Transl Sci*. 2020; 171:237-263.
2. ZHAOXI LIU, et al. A review of the interaction between diet composition and gut microbiota and its impact on associated disease. In: *Journal of Future Foods,* vol. 4, Iss 3, 2024, p. 221-232.
3. BERRY S.E., et al. Human postprandial responses to food and potential for precision nutrition *Nat. Med*., 26. 2020, p. 964-973.
4. NOVA E, et al. The Influence of Dietary Factors on the Gut Microbiota. In: *Microorganisms.* 2022 Jul 7;10(7):1368.

5. BARDACKE JA, et al. The Long-Term Effects of a Low-Fermentable Oligosaccharides, Disaccharides, Monosaccharides, and Polyols Diet for Irritable Bowel Syndrome Management. In: *Curr Dev Nutr*. 2023 Sep 6;7(10):101997.
6. ZHAO, Y, et al. Different Dietary Carbohydrates Unequally Drive Gut Microbiota and Modulate Metabolites: A Comparative Assessment of in Vitro Gut Fermentation. 2024. *https://ssrn.com/abstract=4773132.*
7. LUPU, V. și a. Microbiomul intestinal: noi perspective în boala celiacă. În: Actualități în pediatrie și impactul imunizării asupra morbidității și mortalității copiilor în RM. Chişinău: Taicom, 2023, p. 85-86.
8. SHIYING TANG, et al. Highly crystalline cellulose microparticles from dealginated seaweed waste ameliorate high fat-sugar diet-induced hyperlipidemia in mice by modulating gut microbiota. In: International Journal of Biological Macromolecules, vol 263, 2024, 130485.
9. BAILÉN M., et al. Microbiota Features Associated with a High-Fat/Low-Fiber Diet in Healthy Adults. In: Front. Nutr.2020; 7:583608.
10. GUTIÉRREZ-DÍAZ I., et al. New Players in the Relationship between Diet and Microbiota: The Role of Macromolecular Antioxidant Polyphenols. In: *Eur. J. Nutr.* 2021; 60:1403-1413.
11. ZHILI HE, et al. Anti-obesity effects of *Bifidobacterium lactis YGMCC2013* by promoting adipocyte thermogenesis and beige remodelling in association with gut microbiota. In: *J of Funct Foods*. 2024.
12. BING ZHENG, et al. Exploring and comparing the anti-obesity mechanisms of defatted rice bran total dietary fiber, insoluble dietary fiber, and soluble dietary fiber based on multi-omics technologies. In: *Food Frontiers.* 2024, p.1-14.
13. КОБЕЛЬКОВА И.В., КОРОСТЕЛЕВА М.М. Влияние основных пищевых веществ на состав кишечного микробиома и оптимизацию адаптационного потенциала спортсмена В: *Наука и спорт: современные тенденции*. 2022. №2, с.15-26.
14. DOSTAL WEBSTER A., et al. Influence of Short-Term Changes in Dietary Sulfur on the Relative Abundances of Intestinal Sulfate-Reducing Bacteria. In: *Gut Microbes.* 2019; 10:447-457.
15. REW L, et al. The ketogenic diet: its impact on human gut microbiota and potential consequent health outcomes: a systematic literature review. In: *Gastroenterol Hepatol Bed Bench.* 2022;15(4):326-342.
16. WU L, et al. Mutual interaction between gut microbiota and protein/amino acid metabolism for host mucosal immunity and health. In: *Anim Nutr.* 2021 Mar;7(1):11-16.
17. LI TT, et al. Microbiota metabolism of intestinal amino acids impacts host nutrient homeostasis and physiology. In: *Cell Host Microbe*. 2024 May 8;32(5):661-675.

18. LIU YL, et al. Gut microbial metabolites of aromatic amino acids as signals in host-microbe interplay. In: *Trends Endocrinol. Metab*., 31, 2020, p. 818-834.
19. TAYLOR-BOWDEN T, et al. The Impact of Essential Amino Acids on the Gut Microbiota of Broiler Chickens. In: *Microorganisms*. 2024; 12(4):693.
20. SIDHU SRK, et al. Effect of Plant-Based Diets on Gut Microbiota: A Systematic Review of Interventional Studies. In: *Nutrients.* 2023 Mar 21;15(6):1510.
21. BARONE M, et al. Gut microbiome response to a modern Paleolithic diet in a Western lifestyle context. In: *PLoS One*. 2019 Aug 8; 14(8): e0220619.
22. TEKER HT, CEYLANI T. Intermittent fasting supports the balance of the gut microbiota composition. In: *Int Microbiol*. 2023 Jan;26(1):51-57.
23. Фурдуй Ф.И. и др. Детоксикация организма – одна из задач саногенного питания. În: *Buletinul AȘM Științele vieții.* Nr.2(323), 2014, p.37-46.

NOTĂ. Articolul a fost elaborat în cadrul subprogramului 011001*: „Mecanisme de reglare a homeostaziei organismului și a sănătății și elaborarea procedeelor și măsurilor de menținere a ei”.*

EFECTELE SUPLIMENTĂRII HRANEI CU PRODUSUL ZOOBIOR, LA PREPELIȚE OUĂTOARE ASUPRA CONȚINUTULUI DE PSEUDOCOLINESTERAZĂ ȘI CERULOPLASMINĂ ÎN SERUL SANGUIN

THE EFFECTS OF ZOOBIOR FEED SUPPLEMENTATION OF LAYING QUAILS ON THE CONTENT OF PSEUDOCHOLINESTERASE AND CERULOPLASMIN IN BLOOD SERUM

CZU: 636.5.087:591.133 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.41**

Vasile MACARI,
ORCID: 0000-0002-8072-4150
e-mail: vasile.macari@sasp.utm.md
Universitatea Tehnică a Moldovei
Liliana ROTARI,
ORCID: 0000-0002-1681-0468
e-mail: liliana.rotari@doctorat.utm.md
Universitatea Tehnică a Moldovei
Ana MACARI,
ORCID: 0000-0003-3637-1607
e-mail: ana.macari@sfc.utm.md
Universitatea Tehnică a Moldovei

Summary. *Our study focuses on the action of the ZooBioR product from Spirulina platensis on laying quails. The quails (n = 200) operated under poultry farm conditions were divided into four groups of 50 quails each, from the age of 55 days. Birds feed in three experimental groups (EG) was supplemented with the tested product in different doses (10.0, 15.0 and 20.0 mg active substance/kg feed), and administered to the birds, during the study period – 123 days. Birds in the control group were on a regular diet. Quails from all groups benefited from the same technology conditions in force. Blood was collected 3 times consecutively: at the beginning of the study (n = 5), after approximately 1 month, and at the end of the experiment, from 5 birds from each group (total, n = 45 samples). It has been established that the tested product stopped the decline of pseudocholinesterase in quails from all experimental groups by 15.7-37.2%, compared to the control, a tendency also reported at the end of the study. In conclusion, ZooBioR administered with feed to quails, positively influences the proteosynthetic function of the liver in particular and the metabolic adaptation processes in general.*

Keywords: *ZooBioR remedy, Liver, Proteosynthetic function, Pseudocholinesterase, Ceruloplasmin, Quails.*

INTRODUCERE

Intensificarea creșterii populației la nivel global, din ultimele decenii, impune câteva sarcini incontestabil majore vis-a-vis de știința și practica zoo-veterinară, precum

intensificarea producerii de produse de origine animală și diversificarea acestora pentru a satisface solicitările consumatorului. Macari V. și coaut. (2014) au scos în evidență faptul că avicultura la momentul actual este una din cele mai stabile ramuri ale complexului agroalimentar, contribuind esențial la asigurarea securității alimentare a statului [1]. Realizarea acestor sarcini este de neconceput fără creșterea și exploatarea intensivă a animalelor și evident a păsărilor. În același timp, condițiile de creștere intensivă a animalelor generează o varietate de factori care devin stresogeni pentru animale, influențând negativ sănătatea, bunăstarea acestora, precum și cantitatea și calitatea produselor obținute [2,3,4].

S-a afirmat recent că în procesul de creștere și exploatare a păsărilor în condiții intensive, cel mai solicitat, respectiv cel mai afectat organ este ficatul [5,6,7. p., 69-84; 8].

Din aceste considerente, în ultima perioadă se impune investigarea multilaterală a acțiunii noilor remedii biologic active asupra stării funcționale a ficatului, organ-cheie în organismul animal, de funcționarea optimală a căruia depinde sănătatea, bunăstarea, productivitatea acestora și nu în ultimul rând procesul complex de adaptabilitate a păsărilor la condițiile artificializate de creștere și de exploatare. În același timp, datele din literatura de specialitate specifică faptul că avicultura este o ramură a zootehniei, prezentând importanță prin faptul că în acest sector al economiei se pot crește multe specii de păsări domestice, printre care se regăsesc și prepelițele, ce permite persoanelor cointeresate să decidă ce specie de păsări este mai potrivită, în raport cu condițiile oferite [9].

Este bine cunoscut faptul că promotorii de creștere, gen antibioticele furajere și substanțele hormonale nu mai sunt considerate drept produse acceptabile pentru sectorul zootehnic, în special pentru cel avicol. Concomitent, în ultimii ani a crescut interesul față de stimulatorii de creștere naturali, iar un criteriu esențial în investigarea acestor produse medicamentoase revine ficatului. Din gama largă de stimulatori de creștere de diverse origini, de perspectivă sunt considerate produsele de origine vegetală [1,2,5,10].

Pentru a realiza cercetările privind evaluarea impactului remediului ZooBioR din *Spirulina platensis*, cu care s-a suplimentat hrana prepelițelor ouătoare tinere, asupra stării funcționale a ficatului, s-au urmărit constantele pseudocolinesterazei și ceruloplasmiei în sânge la prepelițele care pot reflecta starea de sănătate metabolică a păsărilor luate în cercetare, precum și evidențierea dozei optimale a acestui produs medicamentos.

MATERIALE ȘI METODE

Studiul a fost efectuat pe un număr de 200 prepelițe ouătoare tinere (la debut, vârsta de 55 zile). Cercetările s-au realizat pe păsări sănătoase, aparținând rasei „Texas universal”, în condițiile

fermei avicole, din componența SRL – „MIHAILORINA-COM”, s. Corlăteni, r-nul Râșcani. Studiul biomedical s-a realizat pe 4 loturi de prepelițe (a câte 50 cap/lot). Prepelițele au fost amplasate a câte 25 capete/cușcă. Adăparea păsărilor este centralizată şi automatizată, iar furajarea s-a efectuat manual de operator în jgheaburile de alimenta-

re. Păsările folosite în acest studiu au fost analoge după: origine; vârstă; productivitate; stare fiziologică; masă corporală. Păsările au fost cazate în același adăpost, cu identice condiții de alimentație, exploatate, microclimat, manopere tehnologice și asistență veterinară.

La păsările din trei loturi hrana a fost suplimentată cu produsul bioactiv ZooBioR în diferite mărimi (10,0; 15,0; 20 mg substanță activă/kg furaj combinat), al 4-lea lot a servit de control, schema și regimul de administrare a acestui remediu fiind redate în tabelul 1.

Tabelul 1. Schema administrării produsului ZooBioR, fracţia lichidă 2 la prepelițele exploatate în condiții de fermă zootehnică

Specificare	**Numărul de păsări**	**Calea de administrare**	**Doza de administrare, mg sub. activă/kg furaj**	**Regimul de administrare**
Lot Martor	50	-	-	
Lot Experimental 1	50	**per os**	10,0	**zilnic**
Lot Experimental 2	50		15,0	
Lot Experimental 3	50		20,0	

Păsările din lotul-martor au fost puse la un regim alimentar obișnuit. Prepelițele antrenate în experiment au fost permanent monitorizate, iar periodic s-au investigat parametrii marcher ai statusului clinic, precum: temperatura corporală și frecvența mișcărilor respiratorii, s-a determinat masa corporală a păsărilor, prin cântăriri individuale, ouăle au fost colectate zilnic și numărate pe loturi separat.

S-a recoltat sânge pentru efectuarea investigațiilor de laborator, de 3 ori consecutiv: la debutul studiului de la 5 prepelițe (date de fon) și ulterior pe parcursul studiului, la cca 1 lună de zile de la debutul studiului și la 123-ea zi, la finele experimentului, de la câte 5 păsări din fiecare lot, (în total 20 probe). În serul sangvin au fost investigați o gamă largă de parametri biochimici, însă în această lucrare vor fi redați și interpretați: pseudocolinesteraza și ceruloplasmina.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

S-a stabilit pe durata studiului, cu o perioadă de cca 4 luni de zile, realizat în condiții de producere că produsul medicamentos luat în cercetare – ZooBioR, obținut prin tehnologii moderne, în cadrul Institutului de Microbiologie și Biotehnologie, UTM, sub conducerea acad. Valeriu Rudic nu a provocat reacții adverse, fiind bine tolerat de prepelițe.

Tabelul 2. Valorile medii ale activității pseudocolinesterazei și conținutului de ceruloplasmină la găinile ouătoare a căror hrană a fost suplimentată cu ZooBioR

Semnificație	La debutul studiului	Loturile de animale			
		Martor	LE 1	LE 2	LE 3
PCE, μM/s.l	231,27±15,06				
1 recoltare		211,58±18,16	244,81±21,49	260,36±26,77	290,28±29,57
2 recoltare		202,89±6,72	287,03±21,12**	287,08±27,48*	290,91±18,33**
CP, mg/l,	122,21±8,15				
1 recoltare		167,42±15,48*	198,66±3,64	224,55±9,43*	208,89±9,26
2 recoltare		197,31±6,94	195,50±4,83	174,13±4,18*	237,94±6,37**

Notă: * – $p<0,05$; ** – $p<0,01$

Cercetările întreprinse de noi, au relevat proprietățile antistresorii și adaptative, precum și de fortificare a hematopoiezei, la prepelițele ouătoare a produsului testat [10].

Valorile medii ale conținutului de pseudocolinesterază și ceruloplasmină în serul sanguin la prepelițe sunt prezentate în tabelul 2.

Activitatea serică a pseudocolinesterazei (PCE) la prima etapă de cercetare prezintă o tendință de creștere la prepelițele din loturile experimentale (LE) cărora li s-a administrat ZooBioR. Dacă la martor activitatea acestei enzime a fost de 211,58 μM/s.l, la prepelițele a căror hrană a fost suplimentată cu produsul testat crește la 244,81-290,28 μM/s.l, ceea ce reprezintă o creștere de 15,7-37,2%. Această creștere a activității PCE, la nivel de ser sanguin poate fi considerată drept benefică, relevând intensificarea proceselor metabolice la nivelul ficatului. Deoarece pseudocolinesteraza este o enzimă cu acțiune intracelulară, iar creșterea activității acestei enzime la nivel de circuit sangvin, evident la animalele clinic sănătoase, indică o intensificare a funcției proteosintetice a ficatului [11]. Sunt publicații care au raportat creșteri ale PCE în serul sanguin la puicuțe. Cercetătorii Curcă, D., Răduţă, A., Pantă, L. (2014) au arătat într-un studiu, pe o perioadă de 4 săptămâni, la puicuțele a căror hrană a fost suplimentată cu L-carnitină și seleniu, creșterea marcantă a PCE, ce denotă în opinia acestora o intensificare a funcției hepatocitare. Această creștere a PCE, a fost de 39,51-61,05% în ambele loturi experimentale (cu L-carnitină și seleniu), față de valorile martorului [12].

La finele studiului PCE la prepelițele din lotul martor (tab. 2) are o tendință de diminuare, față de valorile precedente, scăderea fiind de 4,1%. Creșterea cu 10,3-17,2% a PCE la prepelițele a căror hrană a fost suplimentată cu ZooBoR în proporție de 10-15 mg sub. activă/kg furaj (LE 1 și 2), pe parcursul a 4 luni de zile se datorează în parte stimulării funcției proteosintetice a ficatului cu componentele esențiale prezente în acest produs bioactiv, în special seleniu, ipoteză justificată și prin intermediul studiului realizat de autorii români Curcă, D., Răduţă, A., Pantă, L. (2014), care precum s-a specificat

anterior, au constatat valori semnificativ mai mari ale PCE (+61,05%) la puicuțele hrana cărora a fost suplimentată cu seleniu organic [12].

Analiza comparativă a activității serice PCE la loturile antrenate în experiment (tab. 2) relevă faptul că această enzimă are o activitate de 1,41-1,43 ori mai mare comparativ cu valorile LM, diferența fiind concludentă, în toate trei cazuri. Rezultate similare, de creștere a activității serice a PCE la puii de carne, tratați intramuscular cu produsul BioR, obținut din spirulină s-a comunicat anterior, concluzionându-se că acest remediu contribuie la ameliorarea stării funcționale a ficatului și la îmbunătățirea funcției proteosintetice a acestui organ, influențând benefic și capacitățile de adaptare metabolică la nivelul hepatocitelor, lucru important pentru creșterea și exploatarea păsărilor în codiții intensive (stresante) de fabrică avicolă [7, p. 75-79).

Concomitent, datele obținute în cercetarea noastră, cu referire la valorile PCE arată că ficatul la prepelițele crescute și exploatate în condiții de fermă avicolă este intens solicitat, iar produsul testat – ZooBioR, manifestă proprietăți benefice de protecție, precum și de fortificare a stării funcționale a ficatului la prepelițele exploatate în condiții de fermă avicolă.

De fapt nu sunt atât de multe publicații ce evidențiează faptul că remediile biologic active, administrate animalelor pot influența conținutul de ceruloplasmină (CP) în sânge la animale [11,13]. În studiul nostru, nivelul bazal al CP în serul sanguin la prepelițele tinere, la a 55-a zi de viață (debutul studiului) a constituit în medie 122,21 mg/l, iar cu înaintarea în vârstă și experiment, nivelul acestei componente sanguine manifestă o tendință marcantă de creștere, mai puțin pronunțată la păsările intacte (cu 37,0%, $p<0,05$). Administrarea ZooBioR-lui a contribuit la manifestarea mai evidentă a tendinței de creștere în ser a CP la păsările experimentale, acest indice depășind cu 18,7-34,1% nivelul păsărilor intacte ($p<0,05$, pentru LE 2).

După 4 luni de zile de experiment, în serul sanguin la păsările din LM, tendința de creștere a CP în sânge a persistat, depășind cu 17,9% valorile precedente (tab. 2). Această tendință de creștere a CP este vizibilă și la LE 3 (doză maximală de ZooBoR), creșterea fiind de 13,9%, comparativ cu perioada inițială de cercetare. În modelul experimental studiat, analiza conținutului CP în ser nu a atestat modificări univoce în loturile experimentale vis-a-vis de cel de control. Astfel, la LE 1 și 2, păsările tratate cu doză mică și medie de produs testat, cantitatea de CP în sânge a fost mai mică față de LM, ceea ce reprezintă o scădere de 0,9-11,7% ($p<0,05$, pentru LE 2). Această tendință de diminuare, în deosebi la LE 2, poate fi explicată prin adaptabilitatea mai bună a prepelițelor hrana cărora a fost suplimentată cu produsul ZooBioR, în doză de 15 mg substanță activă/kg furaj combinat.

Astfel, în baza rezultatelor obținute, se poate de remarcat faptul cu produsul biologic activ, ZooBioR, testat pe prepelițele ouătoare tinere în condiții de teren, contribuie esențial la ameliorarea sănătății metabolice și în special la fortificarea funcției hepatice în situații de mari solicitări metabolice, precum ouatul intensiv la prepelițele tinere, intervenind ca un produs adaptogen.

CONCLUZII

1. Produsul autohton ZooBioR a fost bine tolerat și nu a indus reacții adverse la prepelițele ouătoare, exploatate în condiții intensive de fermă avicolă, pe durata studiului ce cca 4 luni.
2. S-a demonstrat că produsul testat administrat prepelițelor cu hrana contribuie la stoparea declinului enzimei pseudocolinesterazei la păsările din toate loturile experimentale cu 15,7-37,2%,în raport cu valorile lotului martor. Această acțiune benefică a produsului investigat persistă și la finele studiului, când activitatea PCE la loturile experimentale a fost de 1,41-1,43 ori mai mare comparativ cu valorile LM, diferența fiind concludentă, în toate trei cazuri, evidențiindu-se proprietățile proteosentetice a acestui remediu.
3. Cercetările efectuate evidențiază o tendință marcantă de creștere a ceruloplasminei, mai puțin pronunțată la păsările intacte (cu 37,0%, $p<0,05$). Administrarea ZooBioR-lui a contribuit la manifestarea mai evidentă a tendinței de creștere în ser a CP la păsările experimentale, acest indice depășind cu 18,7-34,1% nivelul păsărilor intacte ($p<0,05$, pentru LE 2).
4. După 4 luni de zile de experiment, în serul sanguin la păsările din lotul martor tendința de creștere a CP în sânge a persistat, depășind cu 17,9% valorile precedente, tendință prezentă și la LE 3 (doză maximală de ZooBioR), creșterea fiind de 13,9%. Conținutul CP în serul sanguin la păsările din LE 1 și 2, hrana cărora a fost suplimentată cu doză mică și medie de produs a fost mai mic față de martor, scăderea fiind de 0,9-11,7% ($p<0,05$, pentru LE 2), fenomen care poate fi explicat prin adaptabilitatea mai bună a prepelițelor și contracararea stresului tehnologic.

REFERINȚE

1. MACARI, V., PUTIN, V., RUDIC, V., MACARI, A., BĂLĂNESCU, S., ENCIU, V. Recomandări. Procedeu de ameliorare a sănătăţii şi stimulare a productivităţii la puii de carne. Ch.: UASM. „Print-Caro”. 2014, 35 p.
2. BONDAR, A., MACARI, V., RUDIC, V., PISTOL, GH., PUTIN, V., ROTARU, A., CHIRIAC, T., SOLCAN, GH., SOLCAN, C. Effects of ZooBioR2 product as feed supplement in laying hens on the morphofunctional state of intestinal mucosa. In: Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinaria e Zootecnia. 2022, nr. 4(74), pp. 626-632. ISSN 0102-0935.
3. MACARI, V., GUDUMAC, V., ROTARI, L., PISTOL, GH., PUTIN, V., ROTARU, A., PANTEA, V. Influenţa remediului ZooBioR asupra stării funcţionale a ficatului, producţiei şi calităţii ouălor de găină în prima fază tehnologică de ouat. În: Simpozion Ştiinţific Naţional cu participare Internaţională: Biotehnologii Moderne – Soluţii pentru provocările lumii contemporane. Institutul de Microbiologie şi Biotehnologie. 20-21 mai (online). Chişinău, 2021, p. 149. ISBN 978-9975-3498-7-1.

4. PISTOL, GH., MACARI, V., ROTARI, L., ROTARU, A., PUTIN, V., PAVLICENCO, N. Efectele produsului ZooBioR asupra performanţei productive, parametrilor morfometrici ai ouălor şi ai sănătăţii găinilor ouătoare tinere. În: Conferinţa ştiinţifică naţională, consacrată jubileului de 95 ani din ziua naşterii academicianului Boris Melnic, 13 februarie 2023. Chişinău: CEP, USM, 2023, p. 108-112. ISBN 978-9975-62-496-1.
5. MACARI, A. The impact of the BioR remedy on the marker indices of endotoxicosis and histidine-dipeptides in blood serum in quails. În: Studia Universitatis Moldaviae. Ştiinţe reale şi ale naturii, 2015, nr. 1(81), p. 104-108.
6. MACARI, V., RUDIC, V., GUDUMAC, V., PISTOL, GH., PUTIN, V., ROTARU, A., ZUABI, B. Effects of food supplemented with ZooBioR product in young chickens on the functional state of the liver. În: Lucrări ştiinţifice, USAMV „Ion Ionescu de la Brad". Iaşi, 2020, vol. 63 Medicină Veterinară, Partea. 1, pp. 25-32. ISSN 2393-4603.
7. PUTIN, V., MACARI, V., ROTARU, A. Noi oportunităţi în ameliorarea sănătăţii şi stimularea productivităţii la puii de carne. Chişinău:„Print-Caro", 2020. 127 p.ISBN 978-9975-56-765-7.
8. КОЛЬБЕРГ, Н. А., САДОВНИКОВ, Н. В. Роль печени в обмене веществ птиц. Морфологические изменения в печени птиц при использовании антигомотоксической терапии. В: VI-й Междунар. ветеринарный Конгресс по птицеводству, Москва, 26-29 апр. 2010, с. 14-20.
9. HRISCU (URSU) E. Contribuții la cunoașterea unor surse de contaminare microbiologică a cărnii de pasăre în unele entități de profil din județul Iași. Rezumatul tezei de doctorat. Iași, 2018. 56 p.
10. MACARI, V., ROTARI, L., ROTARU, A., PUTIN, V., MAȚENCU, D., PAVLICENCO, N., NASSAR, A. B. The impact of the ZooBioR remedy administered to quails on their health and the markers of the clinical and hematological status. Technical University of Moldova, in Republic of Moldova. International Scientific Symposium Modern trends in the agricultural higher education October 5-6, 2023. ISBN 978-9975-64-360-3 Chișinău, 2023. Republic of Moldova. p.138.
11. MACARI, V. Aspecte fiziologico-metabolice ale acţiunii preparatului BioR de origine algală asupra organismului porcin: autoref. tz. doct. hab. în biologie. Chişinău, 2003. 49 p.
12. CURCĂ, D., RĂDUŢĂ, A., PANTĂ, L. Unele observaţii privind efectele suplimentării hranei cu seleniu şi respectiv L-carnitină la puicuţe. In: Lucrări ştiinţifice, Univ. Agrară de Stat din Moldova, 2014, vol. 40: Medicină Veterinară, pp. 242-247. ISBN 978-9975-64-263-7.
13. MACARI, V. Manifestări ale ceruloplasminei în serul sangvin la scroafe, tratate cu remediul BioR. În: Lucrări ştiinţifice ale Universităţii Agrare de Stat din Moldova, Medicină Veterinară, 2008, vol. 19, p. 80-82.

DIVERSITATEA FAUNEI DE VERTEBRATE TERESTRE DIN SECTORUL VULCĂNEȘTI – COLIBAȘI, REPUBLICA MOLDOVA

DIVERSITY OF TERRESTRIAL VERTEBRATE FAUNA IN THE SECTOR VULCĂNEȘTI – COLIBAȘI, REPUBLIC OF MOLDOVA

CZU: 591.9(478-22) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.42**

Victoria NISTREANU,
ORCID: 0000-0002-972-96846
e-mail: victoria.nistreanu@sti.usm.md
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Alina LARION,
ORCID: 0000-0002-5313-4518
e-mail: alina.larion@sti.usm.md
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Viorica PALADI,
ORCID: 0009-0005-0515-0723
e-mail: vioricapaladi.c@gmail.com
Rezervația „Prutul de Jos”, Slobozia Mare, Republica Moldova
Vladislav CALDARI,
ORCID: 0000-0002-8114-6751
e-mail: vladislav.caldari@sti.usm.ms
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Vladimir ȚURCAN,
ORCID: 0000-0002-1136-135X
e-mail: vladimir.turcan@sti.usm.md
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The research was carried out in the period 2021-2024 in natural and anthropogenic ecosystems of the sector. The purpose of the study was to evaluate the diversity of terrestrial vertebrate fauna and to highlight the importance of the sector for biodiversity conservation in the southern part of the republic. Species diversity of terrestrial vertebrates was assessed according to standard methods. The terrestrial vertebrate fauna was represented by 36 species of mammals, 64 species of birds, 6 amphibian species and 4 reptile species. 7 mammal species, 6 bird species one amphibian and 2 reptile species are listed in the Red Book of the Republic of Moldova. The most common and widespread species are the eurytopic ones with large limits of ecological valence.*

Keywords: *birds, diversity, ecosystems, herpetofauna, mammals, Vulcănești - Colibași sector.*

INTRODUCERE

Zona de sud a Republicii Moldova este de o importanță deosebită pentru existența multor specii de vertebrate terestre. Zona include cele mai diverse tipuri de ecosisteme – forestiere, umede, de stepă, de pajiște și de origine antropică. Sectoarele antropizate, reprezentate preponderent de ecosisteme agricole, împestrițate cu pajiști xerofite și perdele de protecție, situate la o distanță mai mare de zona umedă a Prutului Inferior, practic nu au fost studiate din punct de vedere faunistic. Însă, astfel de terenuri servesc ca habitate de hrănire, reproducere și adăpost pentru multe specii de animale vertebrate, inclusiv specii rare. În plus, deasupra acestor sectoare pot fi observate mule specii de păsări în perioada migrațiilor sau de pasaj spre locurile de hrănire.

Printre datele existente în secolul trecut privitor la raionarea zoologică a Moldovei în baza faunei de păsări și mamifere, sectorul Vulcănești – Colibași a fost plasat în componența zonei de stepă Bugeac. Fauna complexului de stepă includea specii tipice pentru habitatele de stepă și pajiști xerofite, precum potârnichea, prepelița, dropia, presura sură, ciocârlia, fâsa de câmp, chițcanul de câmp, grivanul cenușiu, hârciogul etc. [1]. În ultimii 50 de ani nu s-au efectuat cercetări ale faunei în acest sector. Scopul studiului a fost evaluarea diversității faunei de vertebrate terestre în sectorul cuprins între localitățile Vulcănești și Colibași și evidențierea importanței sectorului dat pentru conservarea biodiversității, în special a speciilor ce populează ecosistemele de stepă.

MATERIALE ŞI METODE

Studiul s-a efectuat în anii 2021-2024 în perioada martie – noiembrie. Sectorul studiat a inclus terenurile cuprinse între localitățile Vulcănești și Colibași. Ecosistemele din zona studiată se încadrează în 3 categorii: perdele forestiere, pajiști și agrocenoze. Perdelele forestiere sunt reprezentate de plantații de salcâm cu lățimea cuprinsă între 10 și 30 m, plantații de stejar cu lățimea de 10-15 m, plantații de conifere, fâșii de copaci pe marginea drumului. Pajiștile au fost divizate în pajiști xerofile, acoperite cu vegetație ierboasă de stepă, mediteraneeană, vegetație xerofită cu frunza aspră, și pajiști cu vegetație rară de copaci și de subarboret. Cea mai mare suprafață este ocupată de diverse tipuri de agrocenoze: plantații multianuale (vii, livezi), culturi prășitoare (porumb, floarea-soarelui), culturi cerealiere (grâu, orz), leguminoase (mazăre) etc.



Figura 1. Diverse tipuri de ecosisteme din sectorul Vulcănești – Colibași

Speciile de mamifere au fost evaluate prin observații directe pe trasee cu lungimea de 2-10 km, cu ajutorul capcanelor (mamifere mici), după prezența mușuroaielor (cârtiță, orbete), după urmele activității trofice (arici, carnivore, copitate), cu detectorul de ultrasunete (lilieci) conform metodelor standard [2, 3]. Pentru studiul speciilor de păsări s-au utilizat metode directe de observație vizuală și auditivă pentru estimarea diversității și abundenței păsărilor: metoda transectului și metoda observației din punct fix [4]. Speciile de amfibieni și reptile au fost evaluate prin metoda traseelor și metoda pătratelor [3].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Fauna de mamifere din sectorul Vulcănești – Colibași este reprezentată de 36 specii din 16 familii și 6 ordine (tab. 1).

Tabelul 1. Speciile de mamifere înregistrate în sectorul Vulcănești – Colibași

Nr	Specie	Perdea forestieră	Pajiște	Agrocenoză	CRM
	Ordinul Eulipotyphla				
1.	Erinaceus roumanicus	+	+	+	-
2.	Talpa europaea	+	+	+	-
3.	Sorex araneus	+	-	-	-
4.	Sorex minutus	+	-	-	-
5.	Crocidura leucodon	+	+	+	VU
6.	Crocidura suaveolens	+	+	+	-
	Ordinul Chiroptera				
7.	Rhinolophus hipposideros	+	+	-	EN
8.	Myotis daubentonii	+	+	+	VU
9.	Myotis dasycneme	+	+	+	EN

10.	Nyctalus noctula	+	+	+	-
11.	Pipistrellus pipistrellus	-	+	+	-
12.	Pipistrellus pygmaeus	-	+	+	-
13.	Pipistrelus kuhlii	-	+	-	VU
14.	Eptesicus serotinus	-	+	+	-
	Ordinul Rodentia				
15.	Sciurus vulgaris	+	-	-	-
16.	Dryomys nitedula	+	-	-	-
17.	Muscardinus avellanarius	+	-	-	-
18.	Nannospalax leucodon	-	+	+	-
19.	Cricetus cricetus	-	+	-	VU
20.	Microtus arvalis	-	+	+	-
21.	M. rossiaemeridionalis	+	-	-	-
22.	Clethrionomys glareolus	+	-	-	-
23.	Mus musculus	-	-	+	-
24.	Mus spicilegus	-	+	+	-
25.	Apodemus sylvaticus	+	+	+	-
26.	Apodemus uralensis	+	+	+	-
27.	Apodemus flavicollis	+	+	+	-
28.	Apodemus agrarius	+	-	+	-
	Ordinul Lagomorpha				
29.	Lepus europaeus	+	+	+	-
	Ordinul Carnivora				
30.	Felis sylvestris	+	-	-	VU
31.	Mustela nivalis	+	-	+	-
32.	Mustela putorius	+	+	+	-
33.	Martes foina	+	+	-	-
34.	Vulpes vulpes	+	+	+	-
	Ordinul Artiodactyla				
35.	Capreolus capreolus	+	-	-	-
36.	Sus scrofa	+	-	+	-

Notă: CRM – Cartea Roșie a Republicii Moldova, VU – vulnerabilă, EN – periclitată, CR – critic periclitată

Speciile comune și euritope, cum sunt ariciul, cârtița, orbetele, rozătoarele mici, iepurele de câmp, vulpea sunt destul de frecvente și larg răspândite în toate tipurile de ecosisteme. Fauna de chițcani este reprezentată de 4 specii (*Sorex araneus*, *S. minutus*, *Crocidura leucodon* și *C. suaveolens*) dintre care chițcanul de câmp este o specie vulnerabilă, listată în Cartea Roșie a Moldovei [5, p 236]. Fauna de chiroptere a fost reprezentată de 8 specii, inclusiv 4 specii rare [3, p. 240, 244-245, 250], care în căutarea hranei

zboară la distanțe mari, de la câteva sute de metri până la câțiva kilometri. Veverița (*Sciurus vulgaris*) a fost semnalată pentru prima dată în sectorul dat, fiind observată doar în plantații de conifere, iar pârșii au fost semnalați în livezi și perdele de protecție. Hârciogul – specie protejată [5, p. 258], a fost înregistrată doar în sectoarele de pajiște. Diversitatea biotopurilor și abundența resurselor trofice, reprezentate de rozătoare și păsări, creează condiții favorabile pentru existența a 5 specii de carnivore, dintre care pisica sălbatică (*Felis silvestris*) este inclusă în Cartea Roșie a Republicii Moldova [5, p. 260]. În perdele forestiere au fost observate urmele activității căpriorului (*Capreolus capreolus*) și mistrețului (*Sus scrofa*), reprezentate de locuri de odihnă (culcușuri) ale căpriorului, excremente, râmături ale mistrețului.

Fauna de păsări este destul de bogată și cel mai bine reprezentată printre speciile de vertebrate terestre, fiind înregistrate 64 specii din 13 ordine (tab. 2). Printre păsări, mai mult de jumătate aparțin categoriei fenologice oaspeți de vară

Tabelul 2. Speciile de păsări înregistrate în perimetrul teritoriului cercetat

Nr	Specie	Fenologie	Cuibărit	Migrație, Pasaj	CRM
	Ordinul Galliformes				
1.	Coturnix coturnix	S	+	-	-
2.	Perdix perdix	S	+	-	-
3.	Phasianus colchicus	S	+	-	-
	Ordinul Pelecaniformes				
4.	Pelecanus onocrotalus	OV	-	+	EN
5.	Ardea cinerea	OV	-	+	-
	Ordinul Ciconiiformes				
6.	Ciconia ciconia	OV	-	+	VU
	Ordinul Accipitriformes				
7.	Clanga pomarina	OV,P	-	+	CR
8.	Milvus migrans	OV	-	+	VU
9.	Accipiter nisus	S	+	+	-
10.	Buteo buteo	MP	-	+	-
	Ordinul Falconiformes				
11.	Falco tinnunculus	S	+	+	-
12.	Falco vespertinus	OV	-	+	VU
	Ordinul Columbiformes				
13.	Columba palumbus	OV, RI	+	+	-
14.	Streptopelia turtur	OV	+	+	-
15.	Streptopelia decaocto	S	+	-	-
	Ordinul Cuculiformes				
16.	Cuculus canorus	OV	+	+	-
	Ordinul Apodiformes				

17.	Apus apus	P	-	+	-
	Ordinul Strigifomes				
18.	Otus scops	S	+	+	-
19.	Asio otus	S	+	+	-
20.	Strix aluco	S	+	+	-
	Ordinul Coraciiformes				
21.	Merops apiaster	OV	+	+	-
22.	Coracias garrulus	OV	+	+	VU
	Ordinul Bucerotiformes				
23.	Upupa epops	OV	+	+	-
	Ordinul Piciformes				
24.	Dendrocopos major	S	+	-	-
25.	Dendrocopos syriacus	S	+	-	-
26.	Dryobates minor	S	+	-	-
	Ordinul Passeriformes				
27.	Oriolus oriolus	OV	+	+	-
28.	Lanius collurio	OV	+	+	-
29.	Lanius minor	OV	+	+	-
30.	Garrulus glandarius	S	+	-	-
31.	Pica pica	S	+	-	-
32.	Corvus frugilegus	S	+	-	-
33.	Corvus cornix	S	+	-	-
34.	Corvus corax	MP	+	+	-
35.	Parus major	S	+	-	-
36.	Cyanistes caeruleus	S	+	+	-
37.	Galerida cristata	S, MP	+	+	-
38.	Alauda arvensis	MP	+	+	-
39.	Riparia riparia	OV	+	+	-
40.	Hirundo rustica	OV	+	+	-
41.	Phylloscopus collybita	OV	+	+	-
42.	Curucca communis	OV	+	+	-
43.	Curruca curruca	OV	+	+	-
44.	Curruca nisoria	OV	+	+	-
45.	Sitta europaea	S	+	-	-
46.	Muscicapa striata	OV	+	+	-
47.	Ficedula albicollis	OV	+	+	-
48.	Oenanthe oenanthe	OV	+	+	-
49.	Saxicola rubetra	OV	+	+	-
50.	Turdus merula	MP	+	+	-
51.	Sturnus vulgaris	MP	+	+	-

52.	Passer domesticus	S	+	+	-
53.	Passer montanus	S	+	+	-
54.	Passer hispaniolensis	OV	+	+	-
55.	Anthus campestris	OV	+	+	-
56.	Motacilla alba	OV	+	+	-
57.	Motacilla flava	OV	+	+	-
58.	Fringilla coelebs	OV	+	+	-
59.	Chloris chloris	S	+	-	-
60.	Carduelis carduelis	S	+	-	-
61.	Linaria cannabina	MP	+	+	-
62.	Emberiza calandra	OV	+	+	-
63.	Emberiza citrinella	OV	+	+	-
64.	Emberiza hortulana	OV	+	+	-

Notă: S – sedentară, OV – oaspete de vară, MP – migratoare parțial, RI – rar iernează, CRM – Cartea Roșie a Republicii Moldova, VU – vulnerabilă, EN – periclitată, CR – critic periclitată

Pelicanul comun – specie periclitată [5, p. 271], a fost observat la pasaj, când se deplasa spre stațiunile trofice favorabile ale lacurilor Congaz și Taraclia. Barza albă (VU) și stârcul cenușiu au fost observate survolând limita de vest a sectorului în apropierea localităților Brânza și Colibași. Un interes deosebit a prezentat înregistrarea speciilor rare [5, p. 292, 300, 308] de prădătoare diurne *Clanga pomarina* – acvila țipătoare mică (CR), *Milvus migrans* – gaia neagră (VU) și *Falco vespertinus* – vânturelul de seară (VU), care survolau sectorul în căutarea hranei. Printre paseriforme trebuie menționată dumbrăveanca (*Coracias garrulus*) – specie vulnerabilă [5, p. 323], răspândită preponderent în zona de sud a republicii.

Herpetofauna în teritoriul studiat este mai slab reprezentată (tab. 3), în special amfibienii, majoritatea cărora preferă habitatele umede sau proximitatea bazinelor acvatice. Au fost înregistrate doar două specii – broasca râioasă verde (*Bufo bviridis*) și broasca săpătoare brună (*Pelobates fuscus*), care sunt specii terestre și doar primăvara se concentrează în bazinele acvatice pentru a se reproduce. Acestea se întâlnesc la liziera pădurilor și perdelelor forestiere, precum și în habitatele adiacente acestora. În ultimii ani se înregistrează extinderea răspândirii speciei critic periclitate *P. fuscus* [5, p. 344], în agrocenoze.

Dintre reptile au fost semnalate 3 specii de șopârle: șopârla ageră în habitatele deschise, șopârla verde în plantații, perdele și desișuri de subarboret și șopârla de iarbă în sectoare naturale de pajiște cu vegetație ierboasă rară. Aceasta din urmă este o specie periclitată [5, p. 334], care se întâlnește doar în partea de sud a republicii. Trebuie menționată prezența șarpelui cu abdomen galben (*Dolichophis caspius*), specie periclitată [5, p. 335], care a fost înregistrat pe pantele colinelor cu vegetație de subarboret.

Tabelul 3. Diversitatea herpetofaunei în sectorul Vulcănești – Colibași

Nr	Specie	Perdea forestieră	Pajiște	Agrocenoză	CRM
	Clasa Amphibia, Ordinul Anura				
1.	Bufo viridis	+	+	+	-
2.	Pelobates fuscus	+	+	+	CR
	Clasa Reptilia, Ordinul Squamata				
3.	Lacerta agilis	-	+	+	-
4.	Lacerta viridis	+	-	-	-
5.	Podarcis tauricus	-	+	-	EN
6.	Dolichophis caspius	-	+	-	EN

Notă: CRM – Cartea Roșie a Republicii Moldova, EN – periclitată, CR – critic periclitată

Din punct de vedere al distribuției biotopice cea mai bogată faună de mamifere s-a stabilit în perdele și plantații forestiere, aici fiind înregistrate atât specii de pădure, cât și de lizieră. Printre reptile cele mai multe specii au fost cele de pajiște și stepă.

În zonă este probabilă existența mai multor specii de vertebrate terestre, iar cercetările în acest sens vor fi continuate.

CONCLUZII

Fauna de vertebrate terestre este destul de bogată pentru un astfel de sector arid, lipsit de bazine acvatice și de vegetație forestieră naturală. În total au fost înregistrate 36 specii de mamifere, inclusiv 7 specii rare, 64 specii de păsări, inclusiv 6 specii rare și 6 specii ale complexului herpetofaunistic, dintre care 3 sunt rare.

Cele mai comune și răspândite specii sunt cele euritope și cu limitele largi ale valenței ecologice, precum ariciul, cârtița, orbetele, rozătoarele mici, iepurele de câmp, vulpea, porumbelul de casă, prigoria, multe paseriforme, șopârla cenușie.

REFERINȚE

1. АВЕРИН Ю. В. Зоологическое районирование Молдавии на основании распространения птиц и млекопитающих. В: *Вопросы экологии и практического значения птиц и млекопитающих Молдавии.* 1965. Вып. 2, с. 3-28.
2. BATTERSBY J. (comp.) *Guidelines for Surveillance and Monitoring of European Bats.* Eurobats Publication Series No. 5. UNEP/Eurobats Secretariat, Bonn, 2010. 95 p.
3. NISTREANU, V., SAVIN, A., ȚURCAN, V., LARION A., PALADI, V., SÎTNIC, V. *Metode de cercetare în teren a faunei de vertebrate terestre*. Indicație metodică. Chișinău : F.E.-P. "Tipografia Centrală", 2021, 64 p.

4. BIBBY, C., JONES, M., MARSDEN, S. *Expedition Field Techniques: Bird Surveys*. Royal Geographical Society, London, 1998. 252 p.
5. *Cartea Roşie a Republicii Moldova*. ediția a III-a. Chişinau, Ştiinţa, 2015, p. 234-350.

NOTĂ. Studiul a fost efectuat în cadrul subprogramului 010701 „*Evaluarea structurii și funcționării lumii animale și ecosistemelor acvatice sub influența factorilor biotici și abiotici în contextul asigurării securității ecologice și bunăstării populației*” și proiectului „*Evaluarea stării speciilor de plante, fungi și animale, elaborarea listei speciilor cu statut de raritate și algoritmului de prezentare a acestora în ediţia a IV-a a Cărţii Roşii a Republicii Moldova*” finanțat de FNM.

INFLUENȚA FACTORILOR FIZICI INTERNI ȘI EXTERNI ASUPRA RISCULUI EXPUNERII LA RADONUL REZIDENȚIAL ÎN CONDIȚIILE SCHIMBĂRILOR CLIMATICE

THE INFLUENCE OF INTERNAL AND EXTERNAL PHYSICAL FACTORS ON THE RISK OF RESIDENTIAL RADON EXPOSURE UNDER CLIMATE CHANGE

CZU: [613.168:546.296]:551.583 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.43**

Ala OVERCENCO,
ORCID: 0000-0002-6970-9216
e-mail: ala.overcenco@ansp.gov.md
e-mail: allaovercenco@gmail.com
Agenția Națională pentru Sănătate Publică, Chișinău, Republica Moldova
Liuba COREȚCHI,
ORCID: 0000-0001-5758-3831
e-mail: liuba.koretski@ansp.gov.md
e-mail: coretchiliuba@gmail.com
Agenția Națională pentru Sănătate Publică, Chișinău, Republica Moldova

Summary. *The influence of internal and external physical factors on the risk of residential radon exposure under climate change. Climate change may intensify radon migration into homes, increasing health risks. Energy efficiency strategies may contribute to indoor radon accumulation, especially during winter and summer when homes are sealed to maintain thermal comfort balance. Studies from various regions of the world show that meteorological factors influence indoor radon concentration directly or indirectly. Collecting meteorological data simultaneously with indoor radon measurements and studying their relations is essential for understanding these interactions and developing strategies for prevention and adaptation of public health system to future climate. Based on international experience, the methodology for evaluating the influence of meteorological factors on the risk of exposure to radon in a regional aspect was developed.*

Keywords: climate change, energy efficiency, indoor radon, meteorological factors.

INTRODUCERE

Radonul (Rn) este un produs de descompunere a radiului (Ra), care este un membru al lanțului de descompunere a uraniului (U). Proprietățile fizice și chimice ale radonului, cum ar fi natura radioactivă a lui: incoloră, inodoră și fără gust, fac dificilă detectarea acestui gaz fără echipamente speciale [1]. Radonul se numără printre principalii contribuitori la radiațiile ionizante și a fost identificat ca un pericol pentru sănătatea omului. Este cea mai importantă sursă a dozei de radiație de fond (55%) primită de mediu [2] și se găsește în concentrații variabile de la locație la locație, și chiar de la sezon la sezon. În

mediile interioare, radonul se poate acumula și atinge concentrații foarte dăunătoare din cauza produselor de descompunere continue a radonului. Oamenii sunt expuși în principal la radon în casele lor și la locul de muncă. Gazul radon este a doua cauză de cancer bronhopulmonar (CBP) după fumat [3] și riscul apariției acestei maladii crește odată cu creșterea nivelului de radon în încăpere, când particulele radioactive ale gazului radon și descendenții săi ajung în plămâni, atașându-se de ei, provoacă leziuni ale ADN-ului tisular, ceea ce duce la dezvoltarea cancerului bronhopulmonar [4, 5]. Studiile epidemiologice au confirmat asocierea dintre radonul rezidențial și riscul de cancer bronhopulmonar, subliniind, că o creștere a concentrației de radon în interior cu 100 Bq/m^3 determină o creștere a riscului de cancer bronhopulmonar cu 16% [6,7].

Factorii externi sunt legați de localizarea clădirii și de condițiile climatice: geologie și litologie, regiune, altitudine deasupra nivelului mării, amplasarea pe un deal sau în pantă, diferența de presiune a aerului, temperatura exterioară și umiditatea atmosferică totală. Factorii interni sunt alcătuiți din tipul fundației, existența unui subsol, materialele de construcție și eficiența energetică a clădirii, etajul (distanța de la sol), sistemul de ventilație, dispozitivele de încălzire și sistemele energetice, reabilitarea energetică anterioară și interior, umiditatea relativă (Tab.1).

Tabelul 1. Factori corelați cu concentrația de radon în interior *(după* [8]*)*

Factori externi	***Factori interni***
Geologie și litologie	Tipul fundației
Regiune	Existența subsolului
Altitudine deasupra nivelului mării	Materiale de construcții și izolație termică
Amplasare pe un deal sau pantă	Nivel/etaj (distanța de la sol)
Diferența de presiune a aerului	Sisteme de ventilație
Temperatura exterioară	Sisteme de încălzire
Umiditatea atmosferică	Modernizare termică
Direcția vântului	Umiditatea relativă interioară

Potrivit proiecțiilor climatice, temperatura și umiditatea aerului se vor schimba, ceea ce ar putea duce cel mai probabil și la schimbarea impactului radonului asupra sănătății, pentru că parametrii meteo afectează concentrația de radon atât în interior, cât și în exterior. Dintre varietatea de factori fizici externi și interni, care influențează direct, indirect sau în combinație asupra concentrației de radon în interior, factorii meteorologici sunt cei mai sensibili la efectele schimbărilor climatice proiectate.

MATERIALE ȘI METODE

Studiul experienței internaționale privind impactul factorilor fizici interni și externi asupra concentrațiilor de radon rezidențial în condițiile schimbărilor climatice a fost efectuat utilizând rezultatele științifice a circa 60 de publicații, pe platforme cunoscute

de specialitate – Web of Science, Google Scholar, ResearchGate, Pubmed, etc. Pe baza rezultatelor unei căutări folosind cuvintele cheie în limba engleză *„radon", „meteorological factors", „climate change", „human health"*, a fost relevat un număr limitat de publicații științifice, care descriu metodologia și rezultatele evaluării impactului schimbărilor climatice asupra concentrațiilor de radon și indirect asupra sănătății umane. Toate publicațiile relevante temei de cercetare au fost păstrate în baza specifică de surse bibliografice *Mendeley Elsevier Ltd.* pentru analiza ulterioară. Au fost utilizate metode descriptive, analitice și de sinteză pentru a dezvolta o metodologie regională de cercetare în cadrul capacităților existente.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Baza de dovezi acumulată de comunitatea științifică până în prezent cu privire la impactul schimbărilor globale și regionale asupra diverselor sisteme și utilizarea unor modele mai cuprinzătoare de proiecții climatice, permite de a identifica riscurile mediate noi pentru sănătatea publică ca provocări noi pentru societate. Analiza publicațiilor științifice selectate a făcut posibilă sistematizarea principalelor direcții ale cercetării contemporane în acest domeniu – *(1)* emisii masive de radon din cauza topirii (dezghețării) permafrostului în condițiile climatului de încălzire, *(2)* etanșeitatea caselor/clădirilor pentru creșterea eficienței energetice pentru atenuarea schimbărilor climatice, precum și *(3)* dependența fluctuațiilor concentrației de radon în spațiile rezidențiale de factorii fizici interni și externi (factori meteorologici).

Topirea permafrostului cauzată de schimbările climatice va crește nivelul de radon din atmosferă, cu consecințe grave pentru sănătatea oamenilor și a animalelor din regiune. Aproximativ 3,3 milioane de oameni trăiesc pe permafrost, care se va topi complet până în a. 2050 [9]. O mare parte de populație din această regiune trăiește în zone predispuse la radon (Canada, Alaska, Groenlanda și Rusia), așa că atunci, când cantități mari de radon vor fi eliberate la dezghețarea permafrostului, acești oameni vor fi expuși unui risc crescut pentru efectele radonului asupra sănătății.

Eficiența energetică se face pentru a se asigura, că cantitatea minimă de energie este utilizată pentru încălzirea sau răcirea caselor, menținând în același timp confortul rezidenților. Introducerea tehnologiilor moderne, care reduc pierderile de căldură, este însoțită de o scădere a ratei de schimb a aerului, ceea ce duce la o deteriorare a calității aerului din interior, în special la acumularea radonului [10,11]. Radonul, care este omniprezent în aer și adesea concentrat în interiorul clădirilor, poate deveni mai concentrat în clădiri mai bine etanșe [12].

Parametrii meteorologici sunt factori importanți, care pot afecta schimbările sezoniere ale concentrațiilor de radon în mediile interioare [13]. În climatele nordice și temperate, concentrațiile de radon au fost raportate a fi cele mai mari în timpul iernii și cele mai scăzute în timpul verii, determinând astfel o sezonalitate a concentrației de radon. Efectul temperaturii aerului asupra fluxului de radon subteran a fost confirmat experimental, folosind un sistem special de laborator climatic controlat, care a putut

izola efectul modificărilor temperaturii ambientale asupra transportului subteran de radon [14]. S-a stabilit, că schimbările ciclice ale temperaturii mediului în experimente în condiții forțate se corelează direct cu fluctuațiile radonului subteran.

În contextul regional, în Republica Moldova la fel problema radonului rezidențial în legătură cu factorii interni și externi poate fi legată cu fluctuațiile condițiilor exterioare meteorologice în dependență de sezon fie prin modul de păstrare a echilibrului termic în clădiri (iarna – case „sigilate” de frig, vara – case „sigilate” din cauza caniculei), fie prin influența directă a parametrilor meteorologici asupra concentrațiilor radonului. În contextul schimbărilor climatice ca una dintre provocările globale, aceste relații pot fi, de asemenea, supuse schimbărilor, de aceea este deosebit de important să se elaboreze metode de evaluare a dependenței concentrației de radon rezidențial de factorii de mediu externi și interni la momentul actual, și legarea acestor dependențe cu proiecțiile schimbărilor climatice regionale. Dezvoltarea unor astfel de metode ar trebui să se bazeze pe utilizarea experienței internaționale, deși încă limitate în astfel de studii, pe disponibilitatea și compatibilitatea datelor regionale (măsurătorile concentrațiilor de radon, condiții meteorologice, proiecții climatice, indicatori de sănătate), precum și pe utilizarea instrumentelor analitice bazate pe metode statistice de evaluare adoptate în cercetări biomedicale și de mediu. Studiul relațiilor condițiilor externe meteo cu concentrația radonului rezidențial pe baza datelor existente și folosirea proiecțiilor regionale ale schimbărilor climatice pentru construirea modelelor pronosticate al impactului viitor, este necesar în scopul elaborării măsurilor de prevenire și adaptare a sistemului de sănătate publică la provocările climatice regionale.

Luând în considerare cele de mai sus și conectând caracteristicile efectelor directe și indirecte ale factorilor de risc externi și interni asupra concentrațiilor de radon într-un climat în schimbare, este posibil să se identifice un lanț de influențe ale acestora asupra rezultatului final – sănătatea umană (Figura 1). Pentru a evalua cantitativ și calitativ un astfel de impact în lanț al schimbărilor climatice la nivel regional, este nevoie de aceeași metodologie de cercetare „în lanț”.

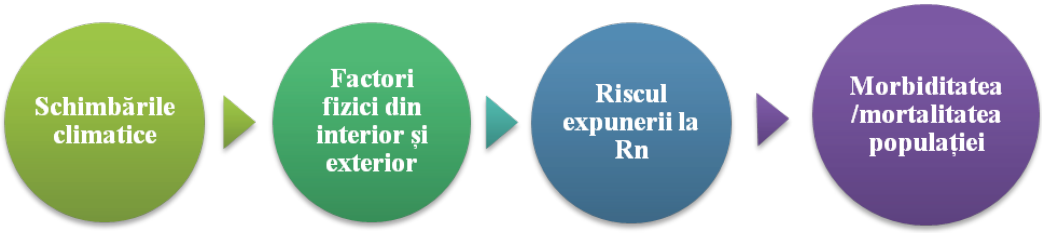


Figura 1. Lanțul de influență al schimbărilor climatice asupra expunerii sănătății umane la radon rezidențial

Inițial este necesar de a crea bazele de date (existente și accesibile) pe concentrația radonului, factori interni și externi, inclusiv condiții meteorologice, și indicatori de sănătate pentru formarea eșantionului necesar pentru studiu. Statisticile descriptive, inclusiv histograme de frecvență, abateri standard, estimări de distribuție, probabilitate, erori

etc. vor permite identificarea caracteristicilor seriilor de date pentru analiza ulterioară a impactului și riscurilor. Analiza factorială va ajuta la identificarea contribuției unuia sau mai multor factori la fenomenul studiat și, prin urmare, la determinarea gradului de variabilitate a fenomenului în funcție de modificările factorilor. Aici este necesar să se evalueze influența factorilor de mediu externi și interni asupra concentrațiilor de radon, influența concentrațiilor de radon asupra indicatorilor de sănătate publică, precum și influența schimbărilor climatice asupra fluctuației radonului rezidențial și, în consecință, asupra riscului pentru sănătatea umană.

CONCLUZII

1. În timp ce strategiile de eficiență energetică sunt esențiale pentru combaterea schimbărilor climatice, ele pot contribui și la creșterea concentrațiilor de radon în interiorul clădirilor. Acest lucru este accentuat de tendința de construire a clădirilor mai etanșe pentru a economisi energie, ceea ce necesită o atenție sporită asupra ventilației și controlului radonului.
2. În lumina schimbărilor climatice, societatea se confruntă cu dilema creșterii expunerii la radon ca urmare a eforturilor pentru eficiența energetică. În lipsa unor practici adecvate de control și reducere a expunerii la radon, potențialul de creștere a cancerului bronhopulmonar asociat radonului poate deveni o problemă majoră.
3. Concentrațiile ridicate de radon în interior sunt influențate de factorii meteorologici și este crucial să se colecteze datele meteorologice simultan cu măsurătorile radonului pentru o înțelegere mai profundă a acestor interacțiuni. În contextul schimbărilor climatice, se anticipează modificările temperaturii și umidității aerului, care pot afecta concentrațiile de radon și, implicit, impactul său asupra sănătății umane.

REFERINȚE

1. PANTELIĆ, G., ČELIKOVIĆ, I., ŽIVANOVIĆ, M., et al. Qualitative overview of indoor radon surveys in Europe. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2019, Vol. 204, p.163–174. doi:10.1016/j.jenvrad.2019.04.010.
2. RAVIKUMAR, P., SOMASHEKAR, R.K. Estimates of the dose of radon and its progeny inhaled inside buildings. *European Journal of Environmental Sciences*. 2013, Vol. 3, Issue 2, p.88–95. doi:10.14712/23361964.2015.10.
3. ZEEB, H., SHANNOUN, F. WHO handbook on indoor radon: a public health perspective. 2009. 94 p. ISBN 978 92 4 154767 3
4. IARC. Codul European impotriva cancerului. 2016. https://cancer-code-europe.iarc.fr/index.php/ro/12-modalitati/radiatii. Accessed February 18, 2021.
5. TIRMARCHE, M., HARRISON, J.D., LAURIER, D., et al. ICRP Publication 115. Lung cancer risk from radon and progeny and statement on radon. *Annals*

of the ICRP. 2010, Vol. 40, Issue 1, p.1–64. doi:10.1016/j.icrp.2011.08.011.
6. DARBY, S., HILL, D., DEO, H., et al. Residential radon and lung cancer--detailed results of a collaborative analysis of individual data on 7148 persons with lung cancer and 14,208 persons without lung cancer from 13 epidemiologic studies in Europe. *Scandinavian journal of work, environment & health*. 2006, Vol. 32 Suppl 1, p.1–83. http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16538937.
7. KREWSKI, D., LUBIN, J.H., ZIELINSKI, J.M., et al. Residential radon and risk of lung cancer: a combined analysis of 7 North American case-control studies. *Epidemiology (Cambridge, Mass.)*. 2005, Vol. 16, Issue 2, p.137–45. doi:10.1097/01.ede.0000152522.80261.e3.
8. SILVA, J., LOPES, N., CURADO, A., et al. A pre-diagnosis model for radon potential evaluation in buildings: A tool for balancing ventilation, indoor air quality and energy efficiency. *Energy Reports*. 2022, Vol. 8, p.539–546. doi:10.1016/j.egyr.2022.02.100.
9. PUCHKOV, A. V., YAKOVLEV, E.Y., HASSON, N., et al. Radon Hazard In Permafrost Conditions: Current State Of Research. *GEOGRAPHY, ENVIRONMENT, SUSTAINABILITY*. 2021, Vol. 14, Issue 4, p.93–104. doi:10.24057/2071-9388-2021-037.
10. YARMOSHENKO, I. V., MALINOVSKY, G.P., ONISHCHENKO, A.D., et al. Problem of radon exposure in energy-efficient buildings: a review. *Radiatsionnaya Gygiena = Radiation Hygiene*. 2020, Vol. 12, Issue 4, p.56–65. doi:10.21514/1998-426X-2019-12-4-56-65.
11. DERBEZ, M., WYART, G., LE PONNER, E., et al. Indoor air quality in energy-efficient dwellings: Levels and sources of pollutants. *Indoor air*. 2018, Vol. 28, Issue 2, p.318–338. doi:10.1111/ina.12431.
12. WALLS K.L., BENKE G.P., KINGHAM S.P. Potential increased radon exposure due to greater building energy-efficiency for climate change mitigation. *Air Quality and Climate Change*. 2014, Vol. 48, Issue 1, pp.16–22. https://search.informit.org/doi/10.3316/informit.601649825561885.
13. AQUILINA, N., FENECH, S. The Influence of Meteorological Parameters on Indoor and Outdoor Radon Concentrations: A Preliminary Case Study. *Journal of Environmental Pollution and Control*. 2019, Vol. 2, Issue 1, p.107. https://www.um.edu.mt/library/oar/handle/123456789/58247.
14. HAQUIN, G., ZAFRIR, H., ILZYCE,R D., et al. Effect of atmospheric temperature on underground radon: A laboratory experiment. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2022, Vol. 253–254, p.106992. doi:10.1016/j.jenvrad.2022.106992.

NOTĂ. Cercetarea este susținută de Ministerul Sănătății și Ministerul Educației și Cercetării al Republicii Moldova în cadrul subprogramului *„Monitoringul expunerii la radiații ionizante a personalului expus profesional și publicului cu elaborarea măsurilor de radioprotecție”,* codul 130102, al Programului instituțional de cercetare (2024-2027).

SOME PARTICULARITIES REGARDING THE INFESTATION AND DEPARASITIZATION OF THE ROE DEER (*CAPREOLUS CAPREOLUS* LINNAEUS, 1758), DEPENDING ON THE TYPE OF STRESS REACTIVITY

UNELE PARTICULARITĂȚI CU REFERIRE LA INFESTAREA ȘI DEPARAZITAREA SPECIEI DE CĂPRIOR (*CAPREOLUS CAPREOLUS* LINNAEUS, 1758), ÎN DEPENDENȚĂ DE TIPUL DE STRES-REACTIVITATE

CZU: 599.735.311:576.89 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.44**

Ștefan RUSU,
ORCID: 0000-0002-3204-5436
e-mail:rusus1974@yahoo.com
Institute of Zoology, Moldova State University
Dumitru ERHAN,
ORCID: 0000-0001-9722-4382
e-mail:dumitruerhan@yahoo.com
Institute of Zoology, Moldova State University
Maria ZAMORNEA,
ORCID: 0000-0001-8987-3390
e-mail: mariazamornea@gmail.com
Institute of Zoology, Moldova State University
Ion TODERAŞ,
ORCID: 0000-0001-6159-5325
e-mail: iontoderaș@yahoo.com
Institute of Zoology, Moldova State University
Viorelia RUSU,
ORCID: 0009-0006-2400-7030
e-mail: viorelia1@yahoo.com
Institute of Zoology, Moldova State University
Ion GOLOGAN,
ORCID: 0000-0002-8463-2093
e-mail: gologanionel@gmail.com
Institute of Zoology, Moldova State University

Rezumat. *Adaptarea animalelor la condiţiile actuale depinde, în primul rând, de specificitatea individuală a activităţii sistemului nervos superior. Astfel, prin aplicarea probei adrenalinice formulate de Ahmadiev G. [1, p.85] și modificată de autorii Rusu Ș. și colab. [2]. În premieră a fost elaborat, brevetat și implementat în practică un nou procedeu de apreciere a sensibilităţii cervidelor la factorii de stres, care are drept scop formarea șeptelurilor de animale*

cu o rezistență majoră la infestarea cu agenți parazitari și cu o înaltă eficacitate terapeutică antiparazitară. Se recomandă selectarea cervidelor după tipul de stres-reactivitate și a obține efective de animale stres-rezistente, care posedă o înaltă rezistență la infestarea cu paraziți cu o înaltă eficacitate terapeutică și cu minim cheltuieli la deparazitare. Prin urmare, este necesar ca, înainte de aplicarea tratamentului la cervide, de stabilit tipul lor de stres-reactivitate, iar la cele stres-reactive de aplicat tratament repetat peste 14 zile, deoarece eficacitatea tratamentului este variată și depinde de tipul de reactivitate al organismului animal.

Keywords: *deer, parasitic species, stress reactivity.*

INTRODUCTION

Stress presents a complex of non-specific reactive changes of neuro-endocrino-metabolic order, caused by the action of various external or internal environmental factors, through which the organism tends to resist and adapt to new conditions of existence [3-7].

The first researchers who reported the stress-inducing action of parasitic metabolites were H. Selye [3], then O. Maslov, L. Bezenco, F. Meerson [8-9] etc.

During the parasitic invasion, the host is deprived of lipids, glucides, and protides, as well as a number of biologically active compounds (vitamins and enzymes), monoaminobiogens, and biologically active lipids [10].

It is known that parasitic infestations decrease the quantity and quality of animal production. The primary effect is often a subclinical manifestation, represented by a reduction in appetite, reproduction, and lactation. Most parasitological studies have focused on domestic animals, but it has recently been established that parasitic infestations are equally common and important in wild animals, which can serve as potential reservoirs of parasites. Therefore, wild animals significantly contribute to the preservation of natural parasite foci common to domestic animals and humans. In this context, the study of the parasitic fauna of cervids is particularly important [11-13].

The issue of antiparasitic protection for humans and animals, based on the concept of integrated prophylaxis, includes a set of theoretical principles, practical means and methods, and organizational measures to combat parasites in host organisms, as well as protecting the environment from parasitic invasion. The prophylactic act involves complex, differentiated measures depending on the specific conditions and lifestyle of the hosts, aiming to maintain parasite-free communities, detect diseases through efficient diagnostic means, and assess the structure and evolution of the parasitic process. A scientific perspective on the effectiveness of prophylactic measures also includes the economic dimension, reflecting the limits of human, financial, and general efforts regarding the profitability of measures in animal populations.

The prevention of environmental contamination, with host animals as the source of pollution, requires the development of complex measures that are sometimes difficult to implement due to the varied systems of maintenance and exploitation of these animals [14].

The adaptation of animals to current conditions depends primarily on the individual specificity of the activity of the higher nervous system. The reactivity and adaptability

of the animal organism to stress factors are decisively influenced by the level of stress resistance, which essentially involves the type of higher nervous activity [15, 16].

In numerous parasitoses, or only in certain evolutionary phases of parasites, the reactive phenomena of host organisms are multiple and complex, integrated into the defensive system. In some situations, the limits and intensity of cellular or tissue mechanisms cannot be precisely defined, as they are equally involved in countering both the agents and the harmful parasitic products [17].

As seen in working with animals, it is very important to understand their sensitivity to parasitic factors. The terms "sensitive" and "resistant" are commonly used by many authors but so far lack precise definitions. "Sensitivity" implies the state of the organism when, in the host-parasite relationship, the host can maintain an environment conducive to the parasite's survival, development, and maturation. "Resistance" refers to the state when the host possesses both innate and conditioned qualities that limit the parasite's development to a certain stage within the host. [18, 19].

According to other authors, stress reactivity is understood as the level of animal reactions to the action of stress factors, while stress resistance refers to the animal's ability to adapt to new conditions without a noticeable loss of productivity. By understanding the organism's adaptation capabilities, the mechanisms of these reactions, and their activation methods, it is possible to increase the efficiency of animal husbandry. A significant practical interest lies in determining stress reactivity and stress resistance in cattle. It has been determined that the manifestation of stress depends not only on the type and nature of the stress factor but also on the breed, age, and sex of the animals [20, 21].

Literature analysis demonstrates that the sensitivity of animals to parasitic stress factors is largely associated with the increase or decrease in corticosteroid capabilities. Attempts have been made to determine stress reactivity in cattle based on constitution type, reproductive qualities, milk elimination time, and somatic cell count in milk. Some authors have used ACTH to determine leukocyte, neutrophil, eosinophil, lymphocyte counts, and glucose levels. The variation in these indices to some extent reflects the organism's adaptation response and the functional state of the hypothalamic-pituitary-adrenal system. For determining stress sensitivity and reactivity in cattle, recommended indices include blood corticosteroid levels, adrenal gland ascorbic acid content, cholesterol, free fatty acids, creatine phosphokinase, lactate dehydrogenase, lactate, glucose etc. [22, 23, 24].

The methodology for testing stress reactivity in cattle based on blood corticosteroid levels has been studied, with parallel determination of the animals' aggressiveness coefficient. According to other sources, for this purpose, the lysozyme-cationic test can be applied. [25, 26].

MATERIAL AND METHOD

The biological samples collected during the experiments were examined using coproovoscopic methods (*Fulleborn*, *Darling*) and coprolarvoscopic methods (*Popov*, *Baermann*), partial parasitological investigations (according to *K.I. Skriabin*), and suc-

cessive washings. The intensity of the invasion by nematodes, fasciola eggs, dicrocoelium, and eimeria oocysts was determined in 5g of feces in 10 visual microscopic fields (10x40). The systematic determination of parasite species was conducted according to Fauna Europaea. Parasitological evaluation is based on determining the extensiveness of invasion (EI%) and intensity of invasion (specimens/animal) in the investigated animals. Coprological investigations were performed on no less than 10-20% of the entire herd, but no more than 30-50% (300 samples) of each group. Since the elimination of parasitic elements from the organism is uneven throughout the day, it is necessary to collect samples from multiple fecal emissions (preferably within 24 hours) and mix them.

The determination of the type of stress reactivity in cervids (roe deer - *Capreolus capreolus* Linnaeus, 1758) was carried out using the adrenaline method formulated by Ahmadiev G. and modified by Rusu Ș. and collab. [2].

The adrenaline method consists of the action of a 0.1% adrenaline hydrochloride solution on the immunological reactivity of animals. The research focuses on the blood system, which responds quickly to factors of varying intensity. Additionally, it plays a decisive role in both non-specific and specific protective reactions of the organism, influencing its resistance and reactivity. For this purpose, the 0.1% adrenaline hydrochloride solution is brought to an isotonic concentration with sodium chloride.

To achieve the proposed goal, research was conducted on blood sample collection and the selection of roe deer (*Capreolus capreolus* Linnaeus, 1758) based on the type of stress reactivity by applying the adrenaline test formulated by Ahmadiev G. in 1990, with some new modifications introduced. The cervids were then divided into two groups: Group I - stress-reactive cervids, and Group II - stress-resistant cervids. The experiments were conducted in various natural and anthropized biotopes, zoos, and game farms specialized in raising cervids.

For the purpose of sample collection, measures for sedation and immobilization of roe deer (*Capreolus capreolus* Linnaeus, 1758) were undertaken. A pneumatic gun (*Dan-inject MOD 1 M*) was used for this purpose, with syringes containing a 1% injectable solution of *Ditilin*.

Thus, these extremely important adjustments to the adrenaline test formulated by Ahmadiev G. [1, p.85] and modified by Rusu Ș. and collab. [2], allowed us, for the first time, to select cervids based on their type of stress reactivity.

The simplicity of the method, the minimal cost of the preparations and equipment, allows for its widespread application, which is of major importance in determining the reactivity of the organism in roe deer (Capreolus capreolus Linnaeus, 1758).

RESULTS AND DISCUSIONS

Additionally, research was conducted to identify the level of infestation and determine the effectiveness of antiparasitic treatment in roe deer (Capreolus capreolus Linnaeus, 1758) with different types of stress reactivity. For this purpose, following the adrenaline test formulated by Ahmadiev G. [1, p.85] and modified by Rusu Ș. and collab. [2], 26

roe deer (*Capreolus capreolus* Linnaeus, 1758) were tested and divided into two groups: Group I - stress-reactive, and Group II - stress-resistant, with 10 cervids in each group.

The cervids from both groups were subjected to parasitological investigations. In Group I (stress-reactive) the following indices of extensiveness of invasion (*EI*) and intensity of invasion (*II*) were established: *Fasciola hepatica* - *EI* - 40% of cases, *II* - 1.7 specimens, *Dicrocoelium lanceolatum* - *EI* - 50.0%, *II* - 2.8 specimens, *Strongyloides papillosus* - *EI* - 100.0% and *II* - 22.0 specimens, *Cooperia punctata* - *EI* - 60.0% and *II* - 12.0 specimens, *Ostertagia ostertagi* - *EI* - 40.0% and *II* - 6.2 specimens, *Toxocara vitulorum* - *EI* - 20.0% and *II* - 3.5 specimens, *Eimeria ponderosa* - *EI* - 60.0% and *II* - 5.0 specimens, *E. capreoli* - *EI* - 80.0% and *II* - 6.9 specimens, and *E. bovis* - *EI* - 30.0% and *II* - 4.3 specimens (tab. 1).

In Group II (stress-resistant) the following level of infestation was established: *Fasciola hepatica* - *EI* - 20.0%, *II* - 1.0 specimens, *Dicrocoelium lanceolatum* - *EI* - 30.0%, II - 2.0 specimens, *Strongyloides papillosus* - *EI* - 70.0% and *II* - 8.4 specimens, *Cooperia punctata* - *EI* - 40.0% and *II* - 5.2 specimens, *Ostertagia ostertagi* - *EI* - 30.0% and *II* - 5.3 specimens, *Eimeria ponderosa* - *EI* - 40.3% and *II* - 2.2 specimens, *E. capreoli* - *EI* - 60.0% and *II* - 2.3 specimens, and *E. bovis* - *EI* - 20.0% and *II* - 3.5 specimens (tab. 1).

Table 1. Level of infestation in roe deer (*Capreolus capreolus Linnaeus*, 1758), with varying types of stress reactivity, before and after antiparasitic treatment

Parasite species	Before treatment				After treatment			
	Group 1		Group 2		Group 1		Group 2	
	EI, %	II, ex.,	EI, %	II, ex.,	EI, %	II, ex.,	EI, %	II, ex.,
Fasciola hepatica (Linnaeus, 1758)	40.0	1.7	20.0	1.0	-	-	-	-
Dicrocoelium lanceolatum (Stiles et Hassal, 1896)	50.0	2.8	30.0	2.0	20.0	1.0	-	-
Strongyloides papillosus (Wedl, 1856)	100.0	22.0	70.0	8.4	30.0	3.0	-	-
Cooperia punctata (Linstow, 1906; Ransom, 1907)	60.0	12.0	40.0	5.2	20.0	4.5	-	-
Ostertagia ostertagi (Stiles, 1892; Ransom, 1907)	40.0	6.2	30.0	5.3	10.0	1.0	-	-
Toxocara vitulorum (Goeze, 1782)	20.0	3.5	-	-	-	-	-	-
Eimeria ponderosa (**Wetzel, 1942**)	60.0	5.0	40.0	2.2	20.0	1.0	-	-
Eimeria capreoli (**Galli-Valerio, 1927**)	80.0	6.9	60.0	2.3	30.0	1.6	-	-
Eimeria bovis (Züblin, 1908)	30.0	4.3	20.0	3.5	-	-	-	-

Based on the parasitological investigations obtained from both groups of cervids, it can be noted that the level of infestation with all identified parasite species in cervids is significantly higher in the stress-reactive group compared to those in the stress-resistant group.

After determining the type of stress reactivity and the level of infestation in both groups of cervids, a comprehensive antiparasitic treatment in the form of pellets (patented invention) was applied [2]. The pellets contain a mixture composed of corn meal, oat meal, wheat meal, sunflower seed cake, soybean meal, bentonite, iodized kitchen salt, vitamin and mineral premix for ruminants, *Diclazuril* 1%, *Levamisole* 8%, molasses, dextrin, and water, in the following component ratio per head: corn gluten feed - 133.33 g; oat feed - 133.33 g; wheat feed - 111.11 g; sunflower seed meal - 44.44 g; soybean meal - 22.22 g; bentonite - 177.77 g; iodized kitchen salt - 8.88 g; vitamin and mineral premix for ruminants - 20.0 g; *Diclazuril* 1% - 28 ml; *Levamisole* 8% - 7.0 g; molasses - 22.22 ml; dextrin - 22.22 g; water - 60.88 ml. Additionally, the mixture is administered in the form of pellets weighing 800 g each, at a dosage of one pellet per animal once.

The premix included in the pellet is a product based on vitamins, trace elements, concentrated assimilable minerals, suitable for ruminants: large cattle, cervids.

To limit the immunosuppressive effects of antiparasitic preparations on the animal's body, it is recommended to deworm cervids as follows: medicinal pellets containing 8% *Levamisole* and 1% *Diclazuril* should be administered only to groups of cervids that are not infested with trematodes. For those diagnosed with parasitic forms from the Trematoda class (such as *Fasciola hepatica*, *Dicrocoelium lanceolatum*), the recommended treatment is *Brovalzen* (powder), which has antiparasitic action against trematodes. *Brovalzen* contains 75 mg of *Albendazole* per 1 gram of powder.

Parasitological investigations conducted on cervids from Group I (stress-reactive) on the 14th day after antiparasitic treatment revealed the following results: *Dicrocoelium lanceolatum* - *EI* - 20.0% and *II* - 1.0 specimen, *Strongyloides papillosus* - *EI* - 30.0% and II - 3.0 specimens, *Cooperia punctata* - *EI* - 20.0% and *II* - 4.5 specimens, *Ostertagia ostertagi* - *EI* - 10.0% and *II* - 1.0 specimen, *Eimeria ponderosa* - *EI* - 20.0% and *II* - 1.0 specimen, and *E. capreoli* - *EI* - 30.0% and *II* - 1.6 specimens. In cervids from Group II (stress-resistant), after applying antiparasitic treatment, no parasitic agents were identified in any animal (tab. 1).

CONCLUSIONS

1. The result of the conducted study shows that the proposed method allows for selecting cervids resistant to infestation with various parasitic agents and achieves higher efficacy of antiparasitic treatment in stress-resistant cervids compared to stress-reactive ones.
2. The result of parasitological investigations after applying antiparasitic treatment to both groups of cervids allows us to note that the efficacy of the antiparasitic treatment is higher in the stress-resistant group compared to the stress-reactive group. After parasitological diagnosis 14 days after the initial treatment, antipara-

sitic treatment was repeated in the stress-reactive group. Following this treatment, parasitological investigations were conducted, which determined that cervids in both groups (stress-reactive and stress-resistant) were completely dewormed.

3. We recommend selecting cervids based on their stress-reactivity type to obtain populations of stress-resistant animals that exhibit high resistance to parasite infestation with high therapeutic efficacy and minimal deworming costs. Therefore, it is necessary to determine their stress-reactivity type before applying treatment to cervids, and for those identified as stress-reactive, repeat treatment after 14 days. This approach is essential because treatment efficacy varies depending on the animal's reactivity type.

REFERENCES

1. АХМАДИЕВ, Г.М. Адреналиновая проба для оценки индивидуальной чувствительности животных к стресс-факторам // Вестн. с. х. науки Казахстана, 1990.-№12.-С.86-87.
2. RUSU, Ş. et. al. Procedeu de apreciere a cervidelor la factorii de stres. Brevet de invenţie. MD 1667 Y 2023.01.31.
3. СЕЛЬЕ, Г. Стресс без дистресса. Москва: Прогресс, 1979. 123 с. 647.
4. ФУРДУЙ, Ф. и др. Стресс, адаптация, функциональные нарушения и санокреатология. Кишинэу: Картя Молдовей, 1999, с. 22-35.
5. ФУРДУЙ, Ф., ФЕДОРЯКА, В., ХАЙДАРЛИУ, С. Стратегия создания адаптивной системы промышленного животноводства. Кишинев: Штиинца, 1987. 187 с.
6. ФУРДУЙ, Ф., ХАЙДАРЛИУ, С., ШТИРБУ, Е. Стресс и животноводство. Кишинэу: Штиинца, 1982, с. 31-32.
7. ФУРДУЙ, Ф., ШТИРБУ, Е., СТРУТИНСКИЙ, Ф. Стресс и адаптация сельскохозяйственных животных в условиях индустриальных технологий. Кишинэу: Штиница, 1992. 223 с.
8. МАСЛОВ, О., БЕЗЕНКО, Л. Отбор первотелок по стрессоустой чивости. In: Молоч. и мясн. Скотовод. М., 1991, № 1, с. 36-37.
9. МЕЕРСОН, Ф. Адаптация, стресс и профилактика. М., 1981, с. 7-12.
10. МЕЛЬНИК, Б., РОБУ, А., ПАЛАДИЙ, Е., КАХАНА, М. Стресс и адаптация. Кишинев: Штиинца, 1978, с. 34-35.
11. RUSU, Ş. Parazitofauna, impactul parazitozelor asupra speciilor principale de importanţă cinegetică, profilaxia şi tratamentul. – Chişinău: S.n., 2021 (Lexon-Prim SRL). - 492 p.: ISBN 978-9975-163-04-0.
12. RUSU, Ș. ș. a. Particularitățile bioecologice și răspândirea insectelor hematofage invazive din familia Hippoboscidae (Diptera) la animale din Republica Moldova // Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Științele vieții. 2021, № 1 (341). P. 79-86. ISBN 978-9975-157-82-7.
13. RUSU, Ş., ERHAN, D. Fauna parazitară a mamiferelor sălbatice din Rezer-

vaţia Naturală „Pădurea Domnească” din Republica Moldova //Materialele Simpozionului Științific Internațional ”45 ani de învățământ superior medical veterinar din Republica Moldova”, 24-26 octombrie 2019, Chișinău, 2019, p. 500-506. ISBN 978-9975-64-310-8.ERHAN, D. Tratat de parazitoze asociate ale animalelor domestice. Chișinău, Tipografia centrală. 2020. - 1040 p. ISBN 978-9975-157-13-1.

14. ERHAN, D. Tratat de parazitoze asociate ale animalelor domestice. Chișinău, Tipografia centrală. 2020. - 1040 p. ISBN 978-9975-157-13-1.
15. PAVALIUC, P. et al. The impact of some stressors on the functional status, resistance and adaptive capacities of the calves organism during their postnatal early ontogenesis. 51st Annual meeting of Veterinary Medicine „Towards a Global Health”. 7-8 June 2012. Iaşi. P. 21.
16. OLTEANU, G. ș. a. Poliparazitismul la om, animale, plante și mediu. București: Ceres, 2001. 818 p. ISBN 973-400-4859.
17. OLTEANU, G., CURCĂ, D. Stresul şi parazitozele la animale. In: Revista Română de parazitologie. 1993, vol. III, nr. 2, pp. 31-32. ISSN 1221-1796.
18. СКОРЦОВА, Р.Г. и. др. Способ определения стрессового состояния животного // Биология. -1987.- №30.-С.12.
19. САФИУЛЛИН, Р.Т. Комплексный подход к борьбе с паразитарными болезнями жвачных животных. In: Ж. Ветеринария. 2005, № 8, с. 8-11. ISSN 0042-4846.
20. КАРПИЧ, А.Г. Стрессоустойчивость животных различного происхождения // ВНИИ Развитие и генетика с/х.. -1987.-№97.-С.38-39.
21. ПЛЯЩЕНКО, С.И., СИДОРОВ В.Т. Предупреждение стрессов у сельскохозяйственных животных. -Минск: Ураджай, 1983.-С.32.
22. ПЛЯЩЕНКО, С.И., СИДОРОВ, В.Т. Стрессы у сельскохозяйственных животных.- М.: Агропромиздат, 1987.-192с.
23. ПЛЯЩЕНКО, С.И. Стрессы - благо или зло? -Минск: Ураджай, 1991.-173с.
24. ПЕТРЯНКИН, Ф.П., ИВАНОВ, Г.И. Некоторые биохимические показатели крови у телят при введении в рацион минерально-витаминного премикса // Тез. Докл. научно.производственных конференц. по актуальн. вопр. ветеринар., 1983.- Горький.-С.51-52.
25. МАКАРЕВИЧ, Н.А. Лизосомально-катионный тест для оценки уровня резистентности организма крупного рогатого скота // Ж.Ветеринария. –1988. №5,.-С.26-28.
26. ПЛЯЩЕНКО, С.И., СИДОРОВ, В.Т. Стрессы у сельскохозяйственных животных..- М.: Агропромиздат, 1987.-192с.
27. ERHAN, D. et al. Potenţialul adaptiv şi productiv al bovinelor la acţiunea factorilor stresogeni. Moldova. –Chişinău. „Tipogr. Ştiinţa”, 2007. - 224 p. ISBN 978-9975-62-068-0.
28. СКРЯБИН, К.И. Метод полных гельминтологических вскрытий позвоночных, включая человека. Москва: Изд-во 1-го МГУ, 1928. 45 с.

ROLUL MERMITIDELOR (*NEMATODA, MERMITHIDAE*) ÎN CALITATE DE AGENŢI BIOLOGICI REGLATORI AI EFECTIVULUI INSECTELOR HETEROTOPE ŞI HEMATOFAGE

THE ROLE OF MERMITIDS (*NEMATODA, MERMITHIDAE*) AS BIOLOGICAL REGULATORY AGENTS OF THE NUMERICAL EFFECTIVE OF HETEROTOPE AND HEMATOPHAGOUS INSECTS

ZU: 595.132:595.7 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.45**

Vadim RUSU,
ORCID: 0009-0002-3758-6968
e-mail: vadim.rusu@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Ion TODERAŞ,
ORCID: 0000-0001-6159-5325
e-mail: iontoderas@yahoo.com
Universitatea de Stat din Moldova
Mihail BUDEANU,
ORCID: 0000-0002-4120-4152
e-mail: mihail.budeanu@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Igor PÎRȚU,
ORCID: 0000-0003-4537-3364
e-mail: igor.pirtu@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The aim of the paper: elucidation of some aspects in the ,,parasite-host" system consisting of mermitids (Nematoda, Mermithidae) and heterotopic insects (Díptera, Chironomidae). In order to study the life cycles of the partners of the ,,host-parasite"system, the cultivation of chironomids in laboratory conditions was undertaken. Entomopathogenic nematodes are characterized by a wide range of hosts, high virulence, harmlessness for non-specific organisms, increased efficiency under favorable conditions. These particularities determine their importance as natural biological regulators of some harmful insects.*

Keywords: *system consisting of mermitids (Nematoda, Mermithidae), parasite-host, Entomopathogenic nematodes, heterotopic insects (Díptera, Chironomidae.*

INTRODUCERE

Problema centrală a parazitologiei ca ştiinţă este cea a interrelaţiilor în sistemul ,,parazit-gazdă". Sunt extrem de actuale cercetările parazitologice, care pot contribui la crearea unor modele experimentale de parazitoze. Se acordă o atenţie deosebită locului

paraziților în biosferă. Mecanismul de autodezvoltare și de autoperfecționare a sistemelor parazitare este considerat drept unul din cei mai importanți factori endogeni de accelerare a evoluției vieții pe Pământ. Numeroase date experimentale demonstrează că multe organisme sunt limitate în achiziționarea unor paraziți noi nu numai din cauza unor factori endogeni (specificitatea), ci și, în mare măsură, de un șir de condiții externe, înlăturarea cărora conduce la transformarea organismului respectiv în gazdă pentru noi specii de paraziți. Astfel, pe lângă fauna reală de paraziți ai unei gazde există și fauna parazitară potențială a acesteia. Aspectul practic al problemei în cauză este legat de faptul că paraziții potențiali reprezintă o amenințare permanentă pentru organismul posibilei gazde. Actualmente, o atenție deosebită este acordată impactului schimbării condițiilor mediului înconjurător asupra apariției și evoluției maladiilor parazitare. Presiunea antropică crescândă poate favoriza stabilirea unor noi conexiuni „parazit-gazdă”, ale căror apariții pot fi determinate, în primul rând, de modificarea condițiilor mediului înconjurător. Din unghiul acesta de vedere problema elucidării gradului de integrare a metabolismelor partenerilor în sistemele biologice „parazit-gazdă” este de o actualitate deosebită. Sunt necesare noi procedee de profilaxie și combatere a parazitozelor, precum și de pronosticare a evoluției faunei parazitare a gazdei respective. Actualitatea problemei este legată și de apariția, în ultimul timp, a unor noi maladii infecțioase ale omului, precum și de necesitatea crescândă de substituire a metodelor chimice de protecție prin metode biologice de combatere a dăunătorilor. *Scopul lucrării:* elucidarea unor aspecte în sistemul „parazit-gazdă” format din mermitide (*Nematoda, Mermithidae*) și insectele heterotope (*Diptera, Chironomidae*) și elucidarea, pe această bază, a unor legități ce condiționează interrelațiile în sistemele parazitare. În vederea atingerii acestui scop au fost puse următoarele *sarcini:*

- elaborarea unor metode de cultivare în condiții de laborator a partenerilor sistemului „*Chironomidae-Mermithidae*”;
- studierea biologiei parazitului *Hydromermis contorta* și a influenței acestuia asupra hironomidelor;

MATERIALE ȘI METODE

Studierea și cultivarea mermitidelor în condiții de laborator a fost efectuată conform metodelor descrise în literatura de specialitate. Durata dezvoltării embrionare a mermitidelor a fost stabilită prin realizarea infectării provocate a hironomidelor în condiții de laborator. în acest scop, mermitidele, care părăseau corpul gazdelor în mod independent, se plasau în fiole cu apă. După copulare femelele depuneau ouăle pe fundul fiolei. După terminarea perioadei de depunere a ouălor mermitidele adulte erau înlăturate, iar ouăle erau întreținute la temperatura +17 - +20°C. Larvele, ieșite din ouăle mermitidelor, erau folosite pentru infectarea gazdelor. Pentru studierea ciclurilor vitale ale partenerilor sistemului „gazdă-parazit” a fost întreprinsă cultivarea hironomidelor în condiții de laborator. Pontele de ouă au fost căpătate de la femelele prinse în natură. Femelele de hironomide erau plasate în cristalizoare sau în izolatoare speciale. În calitate de suprafețe

de cultură au fost utilizate chiuvete metalice emailate cu înălţimea de 3,5 cm şi cu laturile, respectiv, de 45 cm şi 35 cm. Chiuvetele se plasau în 5-6 niveluri în carcase speciale confecţionate din lemn. Chiuvetele, plasate vertical una faţă de alta, erau separate între ele prin intervale de spaţiu liber cu lăţimea de 15 cm. Carcasa cu chiuvete a fost plasată în interiorul izolatorului. Acesta reprezintă un suport cu laturile de 2,5 m, 0,75 m şi 1 m, pe care se întinde o plasă de tifon pentru a izola de restul încăperii spaţiul, în care zboară hironomidele adulte. Sub chiuveta de jos se plasau 1 sau 2 cristalizoare cu un strat de apă cu grosimea de 5 cm. Femelele hironomidelor depuneau pontele cu ouă la limita de separaţie dintre mediul acvatic şi cel aerian, încleindu-le de pereţii cristalizorului. Pontele de ouă ale hironomidelor erau plasate câte 6-7 în fiecare chiuvetă. Dezvoltarea ouălor de hironomide decurgea la temperatura camerei (+17-+20° C). După circa 3 zile de dezvoltare embrionară, larvele eclozionate începeau să fie hrănite cu praf de drojdii hidrolizate, din care concomitent acestea îşi construiau adăposturi. Exemplarele de hironomide adulte erau obţinute în laborator atât din larvele colectate în natură, cât şi din materialul, cultivat din ouă de hironomide în condiţii de laborator. A fost efectuat un şir de experimente pentru elucidarea procesului de infectare a larvelor de hironomide cu larve invazionare de mermitide. În calitate de material pentru experimente au servit larvele de *Ch. thummi* şi *Ch. plumosus* de vârstele 3-4. Experimentul de infectare provocată a larvelor de hironomide a fost efectuat în 5 serii. Astfel, în fiolele de sticlă se plasau câte 10 larve de hironomide de vârstele 3-4 şi câte 100 de larve invazionare ale parazitului. Larvele de hironomide, infectate cu mermitide, erau întreţinute în chiuvete cu nămol umed la temperatura de +17 - +20°C. Nămolul era în prealabil dezinfectat prin încălzire în dulapul de uscat la temperatura de +70 - +80°C. Vivisecţia gazdelor se executa în prima zi după 2 ore de la infectare, apoi în zilele 2, 3, 7, 10, 15, 20. Paraziţii extraşi şi gazdele acestora au fost utilizaţi pentru analizele biochimice ulterioare.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Cele mai favorabile temperaturi pentru dezvoltarea ouălor şi viaţa larvelor invazionare şi a nematodelor postparazitare se găsesc în diapazonul termic de la +10°C până la +25°C. Temperaturile scăzute (-2°C) şi cele ridicate (4-30°C) sunt letale pentru toate stadiile de dezvoltare a paraziţilor. Termenele de dezvoltare a mermitidelor, de regulă, sunt sincronizate cu ciclul vital al gazdei. Prezintă interes modul, în care influenţează temperatura asupra duratei perioadei de dezvoltare a mermitidelor în organismul gazdei. Astfel, durata acestei perioade pentru mermitida *Hexamermis sp.* în larvele de lăcustă de vârsta a IlI-a a constituit la temperatura de 20°C 54 de zile, la temperatura de 25°C - 23,4 zile, la temperatura de 30°C - 16,2 şi la temperatura de 35°C - 14,5 zile [1]. Un factor limitant important pentru mermitidele acvatice poate ti deplasarea apei. Încercările de a infecta larvele de simuliide cu parazitul ţânţarilor *R. culicivorax* în apa curgătoare sunt ineficiente. Relaţiile dintre gazdă şi parazit prezintă şi elemente de coadaptabilitate mutuală. Iniţial larvele infectate ale gazdei îşi continuă nutriţia, creşterea, îşi păstrează mobilitatea, nedistigându-se, sub aspect extern, de larvele neinfectate. Ulterior larvele in-

fectate prezintă modificări progresive ale metabolismului care apar în urma influenţei secretelor glandulare ale parazitului asupra sistemului nervos şi al celui humoral al gazdei. Are loc mobilizarea proceselor de hematopoeză, disocierea corpului adipos, frânarea dezvoltării gonadelor. Secretele parazitului stimulează procesele anabolice şi catabolice în toate depunerile de rezervă, în primul rând, în hemolimfa şi corpul adipos [2]. Prezenţa parazitului frânează considerabil maturizarea organelor genitale şi a produselor generative ale gazdei şi poate provoca reducerea completă a acestora chiar în cazul unei invazii singulare. Astfel, mermitidele scad ponderea femelelor fertile de flebotomuşi până la 0-7,9%. Mermitidele pot condiţiona intersexualitatea hironomidelor. Cele mai pronunţate schimbări morfologice sub influenţa mermitidelor le suferă masculii: antenele lor se scurtează, iar structura sternitului VIII al abdomenului devine similară cu cea a femelei. Astfel, infectarea cu paraziţi scade competivitatea individului în cadrul selecţiei sexuale. Sub influenţa parazitului au loc şi modificări de comportament ale gazdei. Zborul indivizilor infectaţi este febril şi haotic, la înălţime mică de asupra apei. Larvele infectate de hironomide se disting de cele neinfectate prin mobilitate redusă şi prin transparenţa învelişurilor, prin care se întrevăd paraziţii lungi. Prezenţa parazitului condiţionează scăderea pronunţată a masei corpului gazdei. Astfel, masa uscată a femelelor parazitate de *Ch. plumosus* scade faţă de cea a femelelor neparazitate cu circa 29 %. Masa uscată a masculilor parazitaţi de *Ch. plumosus* diminuează în raport cu cea a masculilor neparazitaţi cu circa 34 %. S-a constatat, că masa mermitidelor *H. contorta* depinde de sexul gazdei, în care se dezvoltă parazitul. Analiza datelor obţinute demonstrează că mermitidele extrase din corpul masculilor de *Ch. plumosus* sunt mai uşoare cu circa 55 % decât cele extrase din corpul femelelor. Extensivitatea invaziei cu mermitide oscilează în diverse puncte geografice şi în diferiţi ani, variind în diapazonul 0-100% pentru diferite sisteme „gazdă-parazit” [2]. Asupra extensivităţii şi intensităţii invaziei influenţează şi durata intervalului de timp până la întâlnirea gazdei de către mermitidele preparazitare. De exemplu, după 30 de min de păstrare a larvelor preparazitare se atestă o diminuare importantă a intensităţii de la 1,3 şi a extensivităţii de la 97 % până la, respectiv, 1,1 si 76 %. Intensitatea invaziei gazdei, în majoritatea cazurilor, constituie un parazit, mai rar - 2 şi extrem de rar 3-4 paraziţi într-o singură gazdă. Conform datelor noastre, invazia singulară a fost stabilită la 83% de larve infectate, 13% de gazde conţineau câte 2 mermitide, iar în 4% de cazuri s-au găsit 3 paraziţi într-o singură gazdă. Predominarea invaziei singulare se explică prin moartea în masă a gazdelor cu invazie multiplă. Acest model este, probabil, valabil pentru majoritatea sistemelor „mermitidă-gazdă”. Conform celor menţionate anterior, mermitidele sunt, în general, specifice pentru una sau puţine specii de insecte. În concluzie, un pericol potenţial din partea acestor paraziţi pentru mamifere ar fi foarte mic. Pentru documentare au fost efectuate studii limitate privind securitatea mamiferelor. Ignoffo et al. [3] menţionează că în urma expunerii şoarecilor adulţi, a puilor acestora şi a şobolanilor adulţi la penetrarea intranazală sau dermală cu *R. culicivorax per os,* nu s-au atestat deosebiri în ce priveşte masa corporală şi aspectul histologic în raport cu martorii. Şobolanii imunodepresaţi, la fel, nu sunt susceptibili la

mermitide. Studii similare, efectuate în China, demonstrează că nu apar semne de patologie în penetrarea dermală a puilor de şoareci, în expoziţia orală a şobolanilor adulţi sau în expunerea a 3 specii de peşti la *Romanomermis jingdeensis.* Agenţia de Protecţie a Mediului (SUA) a aprobat utilizarea mermitidelor în calitate de reglatori biologici inofensivi. Încercările de a cultiva mermitidele *in vitro,* utilizându-se medii nutritive sintetice, nu s-au soldat până acum cu succese notabile. Parazitarea mermitidelor este întotdeauna letală pentru gazdă. Acest fapt joacă un rol esenţial în reglarea efectivului populaţiilor de specii respective [4,5] şi poate, uneori, condiţiona nimicirea completă a unor populaţii aparte. Acest fapt certifică plasarea mermitidelor în grupul organismelor ce pot fi utilizate cu succes în combaterea biologică a dăunătorilor [6,7]. Nematodele entomopatogene se caracterizează printr-un cerc larg de gazde, virulenţă ridicată, inofensivitate pentru organismele nespecifice, eficienţă sporită în condiţii favorabile. Aceste particularităţi determină importanţa lor în calitate de insecticizi biologici naturali. Preparatele, elaborate pe baza nematodelor entomopatogene, fac concurenţă insecticidelor chimice. Costul economic al sistemelor de producere în masă este esenţial pentru utilizarea eficientă a agentului biologic de reglare a efectivului populaţiilor de specii dăunătoare. Mermitidele îşi primesc hrana transcuticular, producând prin aceasta dificultăţi specifice pentru propagarea prin metoda *in vitro.* Aşadar, eforturile cercetătorilor sunt direcţionate, în primul rând, spre crearea unor procedee eficiente de cultură a mermitidelor *in vivo.* Cu toate că mermitidele sunt relativ obişnuite în insectele acvatice, în special în familiile *Simuliidae*, *Chironomidae*, *Ceratopogomdae* şi *Culicidae*, majoritatea acestor specii nu au putut fi menţinute reuşit în colonii de laborator sau nu pot fi menţinute într-un număr considerabil. În plus, majoritatea speciilor de mermitide prezintă fenomenul de diapauză a ouălor sau posedă o eclozare asincronică, ceea ce creează dificultăţi pentru producţia lor în masă. *H. contorta* a fost menţinut în condiţii de laborator, deoarece una din gazdele sale - Ch. *thummi*- poate fi uşor cultivată în aceste condiţii. Totuşi, *H. contorta* nu a fost produs în masă şi aplicat în condiţii naturale. Speciile de mermitide prezintă interes în calitate de agenţi biologici reglatori ai efectivului populaţiilor de insecte hematofage, dar majoritatea lor rămân pentru moment netestate în acest sens. Continuă încercările de cultivare a mermitidelor *in vitro*. O caracteristică atractivă a mermitidelor este inofensivitatea lor pentru organismele nespecifice. Din această cauză este important de a cunoaşte specificitatea de gazdă a parazitului şi de a se asigura că gazda, ce se preconizează a fi expusă reglării biologice a efectivului, este compatibilă cu parazitul utilizat în acest scop. Mermitidele pot fi specifice la nivel de specie a gazdei, la nivel de familie sau pot avea un diapazon larg de gazde din mai multe ordine (de exemplu, *Mermis nigrescens).* Studiile au demonstrat importanţa, pe care o are perioada aplicării parazitului în condiţii naturale pentru reuşita acestei aplicări. Este esenţial ca sistemul „parazit – gazdă" să fie sincronizat în vederea unei reglări biologice eficiente a efectivului populaţiilor de insecte dăunătoare. Majoritatea cercetărilor pentru acest grup au fost petrecute în ultimii 20 de ani, fiind stimulate de interesul crescut pentru metodele biologice de combatere a dăunătorilor.

CONCLUZII

Mermitidele atrag atenţia cercetătorilor prin faptul că posedă următoarele caracteristici ale unui agent biologic reglator ideal: sunt specifice pentru una sau puține specii de gazde; parazitarea este letală pentru gazdă; sunt relativ uşor de manipulat în condiţii de laborator; unele specii pot fi reproduse în masă în condiţii de laborator; pot fi uşor diseminate în mediu, utilizându-se tehnica standard de pulverizare a pesticidelor; prezintă un potenţial sporit pentru răspândirea în masă, ceea ce permite atingerea unui nivel ridicat al extensivităţii invaziei iniţiale şi instalarea unui control ulterior parţial al efectivului populaţiei gazdei pentru o perioadă indefinită; nu prezintă pericol pentru mediu; sunt inofensive pentru organismele utile datorită ciclului lor vital.

REFERINȚE

1. HERRON G.A., BAKER G.L. The effect of host stage and temperature on the development of Hexamermis sp. (Nematoda : Mermithidae) in the australian plague locust Chortoicetes iermitifera (Walker) (Orthoptera : Acrididae). // *Nematologica*. -1994. Nr. 2. -P. 213-224.
2. ТОДЕРАШ И.К. Функциональное значение хирономид в экосистемах водоемов Молдавии. -Кишинэу, 1984. -172 с.
3. IGNOFFO, C. M., PETERSEN, J. J., CHAPMAN, H. C. F., NOVOTY, J. F. Lack of susceptibility of mice and rats to the mosquito nematode Reesimermis nielseni Tsai and Grundmann // Mosquito News. -1974. Nr. 34. -P. 425-428.
4. ABAGLI, A.Z., ALAVO, T.B.C., PEREZ-PACHECO, R., PLATZER, E.G. Efficacy of the mermithid nematode, *Romanomermis iyengari*, for the biocontrol of *Anopheles gambiae*, the major malaria vector in sub-Saharan Africa. // *Parasites & Vectors*. -2019. Nr.12. –P. 253.
5. DI BATTISTA, C.M., FISCHER, S., CAMPOS, R.E. Susceptibility of the floodwater mosquito *Aedes albifasciatus* from eggs of different dormancy times to the nematode parasite *Strelkovimermis spiculatus* // *Medical and Veterinary Entomology.* -2020, Nr. 34. –P. 432–439. 6. PAILY, K.P., CHANDHIRAN, K., VANAMAIL, P., KUMAR, N.P., JAMBULINGAM, P. Efficacy of a mermithid nematode *Romanomermis iyengari* (Welch) (Nematoda: Mermithidae) in controlling tree hole-breeding mosquito *Aedes albopictus* (Skuse) (Diptera: Culicidae) in a rubber plantation area of Kerala, India // *Parasitology Research*. -2013. Nr.112. –P. 1299–1304.
6. KOBYLINSKI, K. C., SYLLA, M., BLACK, W., FOY, B.D. Mermithid nematodes found in adult Anopheles from southeastern Senegal // *Parasites & Vectors*. -2012. Nr.5. –P. 131.

NOTĂ. Subprogram 010701 *„Evaluarea structurii și funcționării lumii animale și ecosistemelor acvatice sub influența factorilor biotici și abiotici în contextul asigurării securității ecologice și bunăstării populației”.*

STRUCTURA ȘI DIVERSITATEA COMUNITĂȚILOR DE MAMIFERE DIN REZERVAȚIA BIOSFEREI „PRUTUL DE JOS”

THE STRUCTURE AND DIVERSITY OF MAMMALIAN COMMUNITIES FROM THE „PRUTUL DE JOS” BIOSPHERE RESERVE

CZU: 599-043.97:502.1(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.46**

Veaceslav SÎTNIC,
ORCID: 0000-0003-3919-9232
e-mail: veaceslav.sitnic@sti.usm.md
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Natalia CARAMAN,
ORCID: 0000-0002-2506-3556
e-mail: natalia.caraman@sti.usm.md
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Vladislav CALDARI,
ORCID: 0000-0002-8114-6751
e-mail: vlad.caldari@mail.ru
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The structure and diversity of mammalian communities from the „Prutul de Jos” biosphere reserve. The research was carried out in the “Prutul de Jos” Biosphere Reserve based on the materials collected in the area during the years 1995-2022. The intended objective was to study the structure and diversity of mammal communities. Relative density determination methods were used. 29 species of mammals have been identified. 6 species are included in the Red Book of the Republic of Moldova. A decrease in the mammal diversity index was established over the last 30 years from 1.97 to 1.62. The landscape reserve is of particular importance for the conservation of biological diversity.*

Keywords: *abundance, adaptation, diversity, ecotone, landscape reserve, rare species.*

INTRODUCERE

Rezervaţia Biosferei „Prutul de Jos” a fost creată în lunca Prutului în 2018 [1, p.5]. Ea cuprinde o suprafaţă totală de 14771,04 de hectare din următoarele localităţi ale raionului Cahul: s. Brînza (359,84 ha), s. Cîșlița-Prut (314,58 ha), s. Colibași (986,49 ha), s. Crihana Veche (4661,64 ha), s. Giurgiulești (546,76), com. Manta (2911,31 ha), s. Slobozia Mare (2861,89 ha), s. Vadul lui Isac (928,94 ha), s. Văleni (1199,59 ha) inclusiv 824 de hectare de pădure sau 5,6% din suprafața totală. Lacul Beleu are o suprafață medie de 950 ha, lacul Manta – 2100 ha, iar celelalte terenuri, inclusiv luncile – 10897 ha. Suprafața lacurilor oscilează în funcție de debitul r. Prut. Acest teritoriu include situl Ramsar „Lacurile Prutului de Jos”, care a devenit o parte componentă a rezervaţi-

ei biosferei transfrontaliere Dunărene. Porţiunea de luncă în mare parte este inclusă în rezervaţia ştiinţifică „Prutul de Jos” [1, p.4]. Prin crearea primei rezervaţii a biosferei în lunca Prutului s-a urmărit reducerea pierderilor de biodiversitate şi îmbunătăţirea nivelului de trai al populaţiei din zona respectivă. Prezența unor specii de mamifere este indicată în Atlasul speciilor de vertebrate (mamifere, reptile, amfibieni, pești) incluse în Cadastrul Regnului Animal al Republicii Moldova [2, p.5]. Scopul lucrării a fost identificarea speciilor de mamifere din rezervație și studiul diversității speciilor acestei clase de vertebrate terestre.

MATERIALE ȘI METODE

Cercetările au fost efectuate în Rezervaţia Biosferei „Prutul de Jos” pe parcursul aa. 90 ai sec. XX și primele două decenii ale sec. XXI. Rezervația cuprinde biotopuri variate: lacuri, vegetaţie acvatico-palustră, plopișuri și sălcișuri de luncă, lunci de diferit nivel, degradate din cauza păşunatului excesiv, precum şi versanți abrupți împăduriți îndreptați spre lunca Prutului, acoperiţi cu variante sudice de stepă de păiuş-năgară și amestec de ierburi [3, p.9].

În sectorul Prutului Inferior au fost efectuate cercetări științifice în ultimii 60 de ani [1, p.109, 4, p. 33, 5, p. 63, 6, p.82, 7, p.17]. Pentru realizarea obiectivelor trasate au fost utilizate metode de cercetare în natură ce ţin de caracteristica indicilor ecologici structurali: metoda traseelor, metoda patratelor [8, p. 28]. Lungimea traseelor a variat între 1-5 km. Determinarea componenţei specifice şi abundenţei speciilor de mamifere mici a fost efectuată prin metoda de apreciere relativă a efectivului numeric – capcane-nopţi, iar a mamiferelor carnivore și copitate – pe parcelele de probă, după amprente şi activitatea trofică [8, p.30]. Pentru caracteristica distribuţiei biotopice a speciilor s-au utilizat indicii frecvenţei şi dominanţei [8, p.43], iar pentru evidenţierea poziţiei speciei în biocenoză – semnificaţia ecologică. Diversitatea comunităţilor s-a determinat, folosind unii indici ai diversităţii [8, p.44]. A fost calculat indicele adaptării antropice [9, p.105].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Diminuarea efectivului speciilor de mamifere, proces început cu mult timp în urmă, continuă și în prezent. Din cauza tăierilor intense a pădurilor, suprafața cărora s-a micșorat de 4 ori, în sec. XIX și începutul sec. XX a fost afectată puternic fauna ecosistemelor silvice pe întreg teritoriu republicii. O mare importanță în conservarea diversității speciilor de vertebrate terestre în perioada ce a anticipat agricultura colectivă au avut zonele acvapalustre din partea inferioară a r. Prut. În aceste biotopuri erau condiții destul de favorabile pentru speciile de mamifere. Situația s-a înrăutățit substanțial după 1948, când a început un proces intens de asanare a zonelor acvapalustre și prelucrarea mecanizată a solului în aceste zone [5, p.65]. În rezultat, suprafața habitatelor favorabile pentru speciile de animale sălbatice s-a micșorat cu 70%. Tot ceea ce rămăsese din regiunea inferioară a r. Prut, în care s-a păstrat aspectul natural, a fost influiențată negativ de așa factori ca intensificarea procesului de vânătoare, aratul pajiștilor de luncă, anterior inundabile, dar

care au fost asanate. Din mamiferele intens vânate în acea perioadă menționăm speciile ondatra, iepurele de câmp și vulpea . Urmare a tranziției la modul cooperatist de prelucrare a terenurilor, agrobiocenozele în perioada aa. 50-60 ai sec. XX ocupau 70-80% din suprafața republicii, fiind afectate puternic toate ecosistemele, inclusiv și cele acvapalustre. Intensificarea proceselor de prelucrare a solului a avut un impact catastrofal asupra speciilor de vertebrate terestre, mai ales a speciilor de interes economic. Cu 60-70 ani în urmă, efectivele multor specii în sectorul inferior al r.Prut era destul de mic. Destul de rar se înregistra *Mustela lutreola*, *Lutra lutra*, *Martes martes.* Era departe de a atinge efectivele optime speciile *Capreolus capreolus, Lepus europaeus.*

Fauna de mamifere din Rezervaţia Biosferei „Prutul de Jos" include circa 50 specii din următoarele ordine: Insectivora – *Erinaceus roumanicus* - arici dunărean*, Talpa europaea* – cârtiță*, Sorex araneus* – chițcan comun*, S. minutus* – chițcan pitic*, Crocidura leucodon* – chițcan de câmp*, Crocidura suaveolens* – chițcan de grădină, Chiroptera – *Rhinolophus hipposideros* – liliac mic cu potcoavă*, Myotis dasycneme* – liliac de iaz*, Nyctalus noctula* – liliac de amurg*, Pipistrellus pygmaeus* – liliac pigmeu*, P. pipistrellus* – liliac pitic*, Myotis daubentonii* – liliac de apă*, Eptesicus serotinus* – liliac cu aripi late*,* Rodentia – *Microtus arvalis* - șoarece de câmp*, Microtus rossiaemeridionalis* - șoarece est-european*, Arvicola amphibius* - șobolan de apă*, Ondatra zibethicus* - bizam*, Clethrionomys glareolus* - șoarece scurmător*, Mus musculus* - șoarece de casă*, Mus spicilegus* -șoarece de mișună*, Apodemus sylvaticus* - șoarece de pădure*, Apodemus flavicollis* - șoarece gulerat*, Apodemus agrarius* - șobolan de câmp*, Apodemus uralensis* - șoarece de pajiște*, Cricetulus migratorius* – grivan cenușiu*, Cricetus cricetus* - hârciog*, Driomys nitedula* – pârș de pădure, Carnivora – *Meles meles* - bursuc*, Felis silvestris* – pisică sălbatică*, Mustela putorius* – dihore de pădure*, Mustela nivalis* - nevăstuică*, Martes martes* – jder de pădure*, Martes foina* – jder de piatră*, Lutra lutra* - vidră*, Vulpes vulpes* - vulpe*, Nyctereutes procyonides* – câine enot, *Canis lupus* -lup*, Canis aureus* - șacal, Lagomorfa – *Lepus europaeus* – iepure de câmp, Artiodactyla – *Capreolus capreolus* - căprior și *Sus scrofa* – mistreț. Din speciile incluse în Cartea Roșie, ediția a III-a menționăm: *Crocidura leucodon, Spermophilus suslicus, Myoxis glis, Cricetus cricetus, Felis silvestris, Martes martes* [10, p.236, p.256, p.257, p.258, p.260, p.262].

S-a efectuat o analiză sumară a dominanței (%) speciilor de mamifere mici în diferite tipuri de biotopuri (Tab.1). La ecotonul pădurii cu lunca domină specia *A.flavicollis* (42,1%), iar pe locul doi se situează *Clethrionomys glareolus* (21%). Ele sunt urmate de speciile *A.agrarius* și *A.sylvaticus* (10,5%). *A.uralensis* s-a înregistrat într-un număr mai mic (5,2%).

În biotopul palustru cea mai mare dominanță o manifestă *M.musculus* (26%), apoi *A.flavicollis* (23%) și *C.glareolus* (24%). Aceste specii depășesc specia *A.agrarius* (10,7%). La ecotonul pădure-grâu – cu 35% domină *M.arvalis.* Specia *M.arvalis* este dominantă în anul fazei de vârf în biotopul pajiște (44%), fiind urmată de *A.agrarius* (21%). Indicii ecologici sunt prezentați în tab.2. Din speciile de mamifere mici înregistrate cea mai mare dominanță (21,6% și 23,6%) o au speciile *A.sylvaticus* și *A.flavicollis*,

iar frecvența lor este maximală (71,4% și 85,7%). S-a înregistrat o semnificație ecologică constantă la speciile *A.flavicollis* și *A.agrarius.*

Tabelul 1. Dominanța (%) speciilor de rozătoare mici în diferite tipuri de biotopuri

N/o	Specia Biotopul	Palustru	Ecoton pădure-luncă	Lizieră	Pajiște	Fâșie forestieră	Pârloagă	Ecoton pădure-grâu
1.	*A.uralensis*	2	5,2	42,8	14	53,9	32	20
2.	*A.sylvaticus*	7,1	10,5	19	7	0	0	10
3.	*A.agrarius*	10,7	10,5	4,8	21	4,3	16	20
4.	*A.flavicollis*	23	42,1	23,8	0	8,7	0	0
5.	*M.musculus*	26	0	0	0	0	12	5
6.	*M.spicilegus*	0	0	0	7	0	20	5
7.	*C.glareolus*	24	21	0	0	13	0	0
8.	*M.arvalis*	0	0	0	44	8,7	12	35
9.	*M.rossimer.*	3,6	5,5	9,6	0	0	0	0
10.	*Cr.migrator.*	0	0	0	0	7	8	5
11.	*D.nitedula*	3,6	5,5	0	0	4,4	0	0
12.	*C.cricetus*	0	0	0	7	0	0	0

Tabelul 2. Indicii ecologici (%) ai speciilor de mamifere mici în perioada de studiu

Specia	Dominanța	Frecvența	Semnificația ecologică
A.uralensis	8	57,1	4,6
A.sylvaticus	11	71,4	7,9
A.agrarius	21,6	65,3	21,6
A.flavicollis	23,6	85,7	20,2
M.musculus	2,8	28,6	0,8
M.spicilegus	4,7	42,9	2,0
M.glareolus	9,3	42,9	3,9
M.arvalis	12,1	57,1	6,9
M.rossimeridionalis	2,6	42,9	1,1
Cr.migratorius	2,1	28,6	0,6
D.nitedula	2,1	42,9	0,90
C.cricetus	0,1	14,3	0,01

Efectuând o analiză a indicilor diversității specifice a rozătoarelor, s-a stabilit cea mai mare diversitate în biotopul luncă (1,62), fiind urmat de ecotonul pădure-câmpul cu grâu (1,57) (Tab.3).

Tabelul 3. Indicii diversității speciilor de mamifere mici

Indicii diversităţi	**Palustru**	**Luncă**	**Lizie-ră**	**Pajiște**	**Fâșie foresti-eră**	**Pârloa-gă**	**Ecoton pădure-grâu**
Indicele diversității specifice Menhi-nic, D	1,46	1,62	1,13	1,09	1,25	1,20	1,57
Indicele diversității, S	1,79	4,75	3,26	3,96	2,64	5,88	5,58
Indicele echitabilității, E	0,80	0,68	0,54	0,79	0,44	0,98	0,79

În ceea ce privește indicele diversității Simpson biotopurile se situează în ordine descrescătoare în modul următor: pârloagă (5,88), ecoton pădure-grâu (5,58), luncă (4,75), pajiște (3,96), lizieră (3,26).

În rezervație a fost înregistrată în ultimii ani următoarea densitate raportată la 1000 ha a speciilor de mamifere carnivore: *Vulpes vulpes* – 5 indivizi*, Meles meles* – 4*, Martes martes* – *3, Martes foina* – 1*, Mustela putorius* – 2*, Mustela nivalis* – 6*, Mustela erminea* – 3, *Mustela lutreola* – 0, *Felis silvestris* – 4, *Nyctereutes procyonoides* – 2, *Canis lupus*- 1, *Canis aureus* – 6, *Lutra lutra* – 1 individ la 1 km de mal. În ultima perioadă densitatea speciei *Lepus europaeus* a constituit 3 indivizi/1000ha. Suprafața ecosistemelor silvice din rezervație fiind mică (5,6%), densitatea speciei *Sus scrofa* a fost estimată în ultimii ani la 8 indivizi la 1000 ha, iar a speciei *Capreolus capreolus* – 3 indivizi la 1000ha. În rezervație sunt condiţii favorabile pentru speciile de copitate, ele hrănindu-se uneori și în agrocenozele adiacente. S-a stabilit o descreștere a diversității mamiferelor în Rezervaţia Biosferei „Prutul de Jos”pe parcursul ultimilor 30 ani de la 1,92 la 1,60.

În pofida faptului că are statut de rezervaţie, condiţiile de protecţie sunt normativ satisfăcătoare. Zona necesită anumite restricţii, însă starea actuală și protecţia mamiferelor este insuficientă [3, p.9]. Se cere aplicarea unui sistem de gestionare a apelor de viitură. Cele mai evidente măsuri ar fi interzicerea strictă a accesului în zonă și a păşunatului, a pescuitului, activitatea de informare în rândurile populaţiei şi antrenarea activă a autorităţilor locale în gestionarea acestui teritoriu. Este necesară conservarea speciilor şi reconstruirea habitatelor. Dintre pericolele şi factorii nefavorabili menționăm o presiune masivă din partea populaţiei locale şi regimul acvatic transformat al râului Prut. Lacul Beleu este foarte înnămolit şi este în pericol de secare, fapt care s-a mai întâmplat. Plantaţiile silvice sunt într-o stare nesatisfăcătoare. Pe teritoriul dat a fost construită o

cale ferată, dar în urma revărsărilor din 2010 o parte din ea a fost distrusă. Se constată o influenţă negativă a construcţiei acestei căi ferate asupra ecosistemelor naturale. Cauzele principale ale dispariției sau micșorării efectivului de animale în trecut, dar și în prezent, este reducerea bruscă a habitatelor favorabile. Comparând starea actuală a diversităţii faunei de mamifere cu cea din ultimele decenii, menţionăm că ea a devenit mai săracă din cauza dispariţiei unor specii și a reducerii efectivului lor.

CONCLUZII

În Rezervația Biosferei „Prutul de Jos” din speciile de mamifere mici înregistrate cea mai mare dominanță o au speciile *A.sylvaticus* (21,6%) și *A.flavicollis* (23,6%), iar frecvența lor este maximală (71,4% și 85,7% respectiv). S-a stabilit cea mai mare diversitate specifică a rozătoarelor în biotopul luncă (1,62), fiind urmat de ecotonul pădure-câmpul cu grâu (1,57)

Densitatea mamiferelor carnivore în rezervație raportată la 1000 ha este: *Vulpes vulpes* – 5 indivizi*, Meles meles* – 4*, Martes martes – 3, Martes foina* – 1*, Mustela putorius* – 2*, Mustela nivalis* – 6*, Mustela erminea* – 3, *Mustela lutreola* – 0, *Felis silvestris* – 4, *Nyctereutes procyonoides* – 2, *Canis lupus*- 1, *Canis aureus* – 6, *Lutra lutra* – 1 individ la 1 km de mal. Diversitatea mamiferelor pe parcursul ultimilor 34 ani descrește de la 1,92 la 1,60.

REFERINȚE

1. NISTREANU, V. et al. Fauna Rezervației Biosferei „Prutul de Jos”. Vertebrate Terestre. Chișinău: Căpățînă-Print. 2023, 196 p. ISBN 978-9975-3644-5-4.
2. MUNTEANU, A. et al. Atlasul speciilor de vertebrate (mamifere, reptile, amfibieni, peşti) incluse în cadastrul regnului animal al Republicii Moldova. Chişinău, S.n., „Elan Poligraf” .2013, 100 p. ISBN 978-9975-66-334-2.
3. ANDREEV, A. et al. Registrul zonelor nucleu ale Rețelei Ecologice Naționale a Republicii Moldova. Chișinău. BIOTICA. 2012, 495 p. ISBN 978-9975-106-77-1.
4. MUNTEANU, A. et al. Contribuții privind procesul de formare a complexului faunistic de vertebrate terestre din Rezervația naturală ”Prutul de Jos”. În: *A III-a Conferință a Zoologilor din Moldova*. Chișinău. 1995, p. 33.
5. КУЧУК, А.В. Млекопитающие плавней низовьев Прута. *Вопросы экологии и практического значения птиц и млекопитающих Молдавии.* 1969, вып.4, с. 63-68.
6. ЛОЗАН, М.Н. et al. Материалы по экологии некоторых хищних зверей в плавнях Прута. *Охрана природы Молдавии*. 1965, Вып. 3, с. 82-84.
7. ЛОЗАН, М.Н. Грызуны Молдавии. Кишинёв: Штиинца. 1970, 168 с.
8. NISTREANU, V. et al. Metode de cercetare în teren a faunei de vertebrate terestre. Indicație metodică. Chișinău, 2021, 64 p. ISBN 978-5-88554-038-4.

9. ГАШЕВ, С. Н. et al. Математические методы в биологии: анализ биологических данных в системе STATISTICA: учебное пособие. Тюмень: Тюменский государственный университет, 2014, 208 с.
10. CARTEA ROȘIE A REPUBLICII MOLDOVA. ed. III-a. Chișinău , „Ştiinţa”, 2015, p. 236-265. ISBN 978-9975-67-998-5.

NOTĂ. Articolul a fost elaborat în cadrul subprogramului „ Evaluarea structurii și funcționării lumii animale și ecosistemelor acvatice sub influența factorilor biotici și abiotici în contextul asigurării securității ecologice și bunăstării populației”. Codul subprogramului: 010701

INVESTIGAȚII RECENTE PRIVIND STAREA RADIAȚIEI DE FOND ÎN ECOSISTEMUL URBAN BĂLȚI, REPUBLICA MOLDOVA

RECENT INVESTIGATIONS ON THE STATUS OF BACKGROUND RADIATION IN THE URBAN ECOSYSTEM OF BĂLȚI, REPUBLIC OF MOLDOVA

CZU: 551.521.3:574.4(478-21) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.47**

Vasile STEGĂRESCU,
ORCID: 0009-0008-9515-9829
e-mail: stegarescuv1@gmail.com
Institutul de Ecologie şi Geografie, Universitatea de Stat din Moldova
Andrian ȚUGULEA,
ORCID: 0000-0002-7106-8921
e-mail: andrusha_tugulea@yahoo.com
Institutul de Ecologie şi Geografie, Universitatea de Stat din Moldova
Constantin BULIMAGA,
ORCID: 0000-0003-1288-0140
e-mail: cbulimaga@yahoo.com
Institutul de Ecologie şi Geografie, Universitatea de Stat din Moldova
Iurii BEJAN,
ORCID: 0000-0001-5141-0315
e-mail: iurie.bejan@gmail.com
Institutul de Ecologie şi Geografie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *This material reflects the study of the external gamma radiological fund level and the content of natural and man-made radionuclides in the soils of the Balti urban ecosystem in the Republic of Moldova. Radiometric and radiospectrometric research revealed values of the level of the external gamma dose rate as well as the content of anthropogenic and natural radionuclides (^{137}Cs, ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K) that do not exceed the provisions of the national norms (NFRP-2000). There is still a need to continuously monitor the level of the external gamma radiological background and the content of radionuclides of different origins in the soil and spontaneous flora, resulting from global deposits from nuclear tests and accidents, including from the Chernobyl NPP.*

Keywords: *radioactivity, radiological background, natural radionuclides, man-made radionuclides, urban ecosystem.*

Cuvinte-cheie: *radioactivitate, fond radiologic, radionuclizi naturali, radionuclizi tehnogeni, ecosistem urban.*

INTRODUCERE

Radioactivitatea este un fenomen natural. Ea există pretutindeni în natură şi aproximativ două treimi din radiaţia la care suntem expuși provine din spațiu sau din sol. Cealaltă treime a radiației pe care o primim este datorată tehnicilor de radiologie medicală, sub 1% din radiaţia totală la care suntem expuși este de origine artificială nemedicală şi provine de la industria nucleară, civilă sau militară. O contribuție importantă, în acest ultim caz, au avut-o depunerile radioactive de la testele nucleare militare efectuate înainte de 1960 (0,5%) şi în mai mică măsură efluenții proveniți din industria energetică nucleară (0,003%).

Nici o sursă de energie nu este absolut sigură, iar arderea combustibililor fosili constituie un risc mult mai mare pentru omenire şi chiar pentru civilizație [1].

Poluarea atmosferei cu CO_2 şi alte gaze cu efect de seră nu au efecte imediate, dar continuarea poluării va conduce la schimbări climatice care vor deveni vizibile când va fi prea târziu pentru a mai putea fi luate măsuri de diminuare a acestora.

Energia nucleară reprezintă o sursă uriașă de energie electrică; utilizarea ei în scopuri pașnice are multe avantaje economice şi ecologice dar ca orice altă industrie are riscurile ei.

Un caz nefericit al tehnologiilor electro-nucleare a fost și accidentul de la CAE Cernobîl cu consecințele sale enorme asupra mediului înconjurător din bazinul hidrografic al Mării Negre [2, 3].

Accidentul de la CNE Cernobîl a avut un impact esențial şi asupra stării radiologice a teritoriului Republicii Moldova. Produsele radioactive, formate la explozia nucleară, au fost injectate sub formă de aerosoli în straturile superioare ale atmosferei, de unde continue să cadă pe suprafața terestră până la ora actuală. Conform datelor studiului radiologic al terenurilor agricole efectuate în anii 1986-1988 de către Centrul Republican de Pedologie Aplicată, precum şi a reperării topografice terestre a fotografierii aeriene gama efectuate de Agenția de Stat pentru Geologie a Republicii Moldova în a. 1991, teritoriul republicii este caracterizat ca slab poluat, purtând caracter de pete [4, 5]. Elementele radioactive au devenit componente indispensabile ale poluării mediului pedologic. Ca rezultat al unor procese geochimice de lungă durată, de geneză a solurilor, radionuclizii de origine naturală (^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K) se acumulează în sol, devin parte componentă a acestuia şi se transformă într-o anumită sursă de radioactivitate. Sursele principale de poluare a solurilor cu radionuclizi de proveniență artificială (în special radionuclizii biologic semnificativi, de viață medie, ^{137}Cs ($T_{1/2}$ = 30,17 ani) şi ^{90}Sr ($T_{1/2}$ = 28,8 ani)), cu produse ale dezintegrării nucleare au devenit precipitațiile globale, ca urmare a experiențelor nucleare şi ale erupțiilor de la CNE Cernobîl (Ucraina) și CNE Fukushima (Japonia).

Scopul lucrării de față este evaluarea nivelului fondului radiologic gama extern și a conținutului radionuclizilor tehnogeni şi naturali în solurile ecosistemului urban Bălți.

MATERIALE ŞI METODE

Evaluarea nivelului fondului radiologic gama extern în teritoriul studiat a fost efectuată cu ajutorul radiometrului geologic Thermo scientific FH 40G-L10 (nSv/h). Măsurările fondului gama se fac la înălțimea de un metru de la suprafața solului (nu mai puțin de 20 măsurări). Pentru fiecare punct de măsurare/recoltare a probelor de sol au fost stabilite coordonatele geografice (longitudinea și latitudinea) cu ajutorul aparatului de poziționare geografică GPS „OREGON 450”.

Selectarea locurilor de măsurare/colectare a probelor a fost efectuată conform literaturii de specialitate [6, 7, 8].

Pentru selectarea/amplasarea punctelor de măsurare/recoltare a probelor de sol a fost utilizată rețeaua sistematică (grid) combinată cu cea aleatorie (rețea sistematică stratificată), ce presupune împărțirea teritoriului studiat în unități omogene (2×2 km) şi plasarea aleatorie, în cadrul fiecărei unități omogene, a câte cel puțin un punct de măsurare/colectare probe [8].

Pentru determinarea conținutului radionuclizilor antropogeni de viață lungă ^{137}Cs şi a celor naturali (telurici) ^{40}K, ^{226}Ra şi ^{232}Th în sol au fost prelevate probe din diferite arii ale ecosistemului urban Bălți a Republicii Moldova.

Luând în considerație faptul că solurile urbane suferă intervenții antropice frecvente, probele de sol au fost recoltate din zonele verzi (parcuri și zone forestiere, luncile râurilor), până la adâncimi de 0-30 cm. Condiționarea probelor a avut loc în laborator.

Analiza probelor de sol la conținutul de ^{137}Cs, ^{40}K, ^{226}Ra și ^{232}Th (Bq/kg) a fost realizată prin radiospectrometrie gama de înaltă rezoluție în Laboratorul de Radiologie al I.P. Institutul de Pedologie, Agrochimie și Protecție a Solului „Nicolae Dimo”, conform [9].

Reprezentarea cartografică a rezultatelor obținute a fost realizată prin intermediul soft-ului QGIS.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În cadrul expedițiilor de teren a fost evaluat nivelul debitului dozei gama extern în ecosistemul urban Bălți, valorile căruia au variat în limitele 67,4 - 142,2 nSv/h, reflectând, la general, caracterul poluării radioactive a teritoriului Republicii Moldova drept consecință a accidentului de la CAE Cernobîl, stabilit în rezultatul filmării aerogamaspectrometrice (1:200 000) realizate în anul 1991 [10].

Nivelul debitului dozei gama extern se află în dependență de tipul de sol, conținutul clark al radionuclizilor naturali ^{40}K, ^{226}Ra şi ^{232}Th și ai descendenților acestora, gradul de poluare cu radionuclizii antropogeni ^{137}Cs şi ^{90}Sr, cât şi de forma de relief și altitudine (Figura 1). De menționat că aceste valori nu depășesc normele naționale (NFRP-2000) [11], conform cărora debitul dozei efective ambientale al iradierii gama nu trebuie să fie mai mare de 250 nSv/h, debitul dozei la loc deschis.

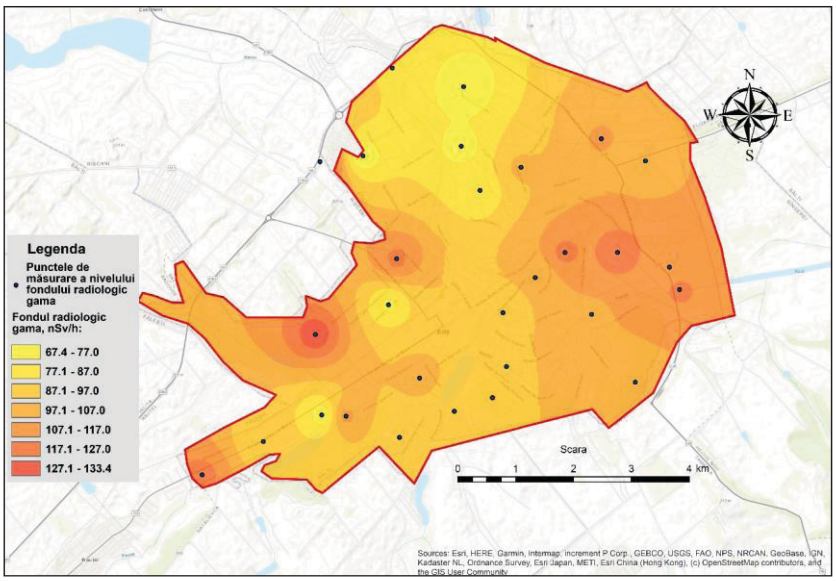


Figura 1. Nivelul fondului radiologic gama extern în or. Bălți, a. 2022, nSv/h.

Investigațiile radiospectrometrice au demonstrat că valorile concentrațiilor radionuclizilor ^{137}Cs, ^{226}Ra, ^{232}Th și ^{40}K în solul din or. Bălți, nu au depășit Concentrațiile Maxim Admisibele (CMA), stipulate în NFRP-2000 [11]. Astfel, prin analiza radiospectrometrică a radionuclidului ^{137}Cs în solul necultivat (stratul 0-30 cm) s-a demonstrat că valorile maxime ale acestuia au fost cuprinse în intervalul 1,6-17,6 Bq/kg, comparativ cu 363,0 Bq/kg în ecosistemele naturale din s. Valea, r-nul Soroca (a. 2013) [12]. Normele naționale de radioprotecție pentru indicatorul nominalizat prevăd 160 Bq/kg. Nivelul scăzut de ^{137}Cs în or. Bălți este explicat prin lipsa depunerilor radioactive masive de la accidentul CAE Cernobîl, precum și faptului că solul din zonele verzi ale orașului este puternic modificat prin lucrări de excavare, construcții și recultivare, devenind în final un urbosol clasic (Figura 2).

De menționat, că odată cu trecerea timpului are loc o scădere a concentrației radionuclidului ^{137}Cs datorită procesului natural de dezintegrare fizică precum și a proceselor de migrare atât pe verticală cât și pe orizontală.

Studiul caracteristicilor radiologice ale stratului de sol în punctele de control au relevat următoarele: valorile maxime ale radionuclidului de origine naturală potasiu (^{40}K) au fost cuprinse în intervalul 170,0-753,0 Bq/kg, iar cele mai joase au fost remarcate în solul de tip cernoziom tipic moderat humifer din partea de nord a or. Bălți. Valori relativ mari ale conținutului de ^{40}K au fost relevate în solul deluvial molic din partea de centru-sud al orașului (Figura 3).

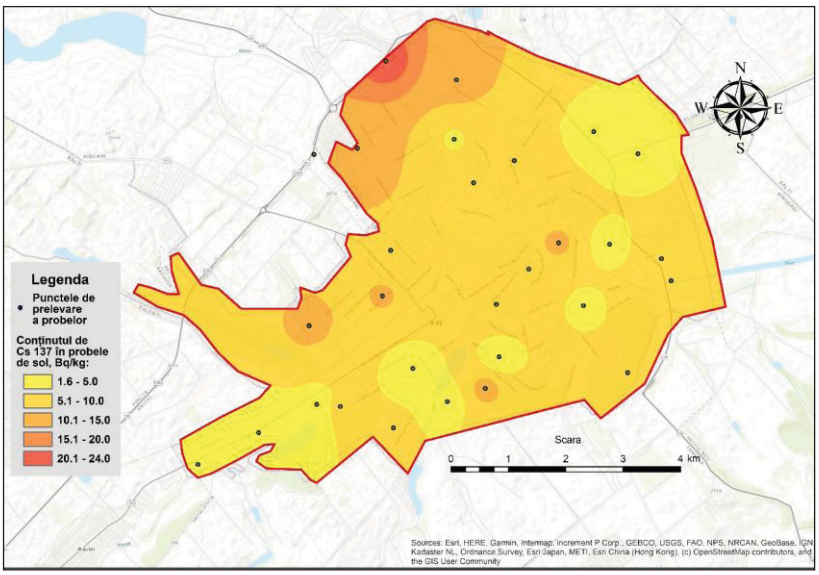


Figura 2. Conținutul ^{137}Cs în sol (Bq/kg), or. Bălți, 2022.

De remarcat că în solurile Republicii Moldova conținutul mediu al ^{40}K constituie 363-545 Bq/ kg [13]. Astfel aceste valori precum și cele obținute de noi sunt mai joase decât clark-ul scoarței terestre și a litosferei 636-681 Bq/kg [13, 14].

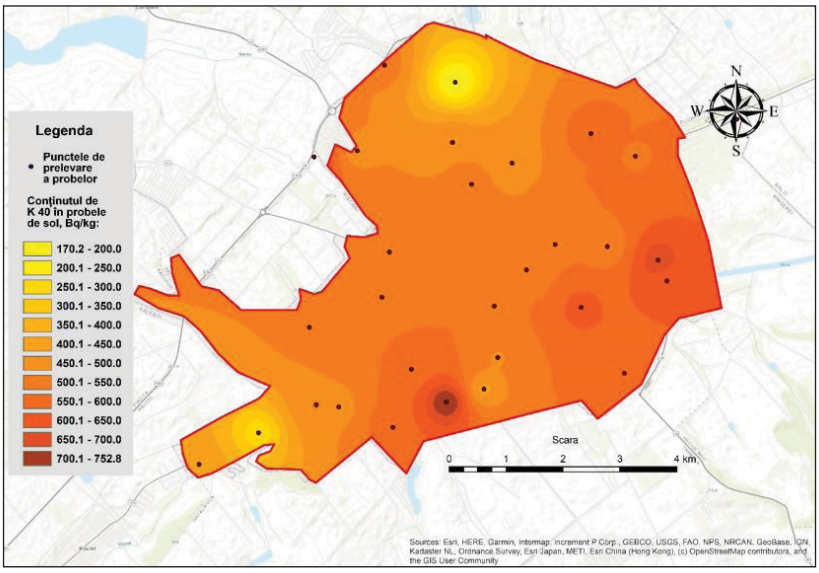


Figura 3. Conținutul ^{40}K în sol (Bq/kg), or. Bălți, 2022.

Privitor la radionuclidul natural ^{226}Ra putem remarca faptul că valorile maxime au fost cuprinse în intervalul 17,0-42,6 Bq/kg, în raport cu locul recoltării și tipul de sol (Figura 4). De menționat că în solurile Republicii Moldova conținutul mediu al radiului-226 este de zeci și sute ori mai mare decât clark-ul acestui element, care constituie 0,74 Bq/ kg în scoarța terestră şi 0,37 Bq/kg în litosferă. Conținutul lui mediu în diferite tipuri şi subtipuri de soluri din Republica Moldova oscilează în limitele 31,1-39,2 Bq/kg [14].

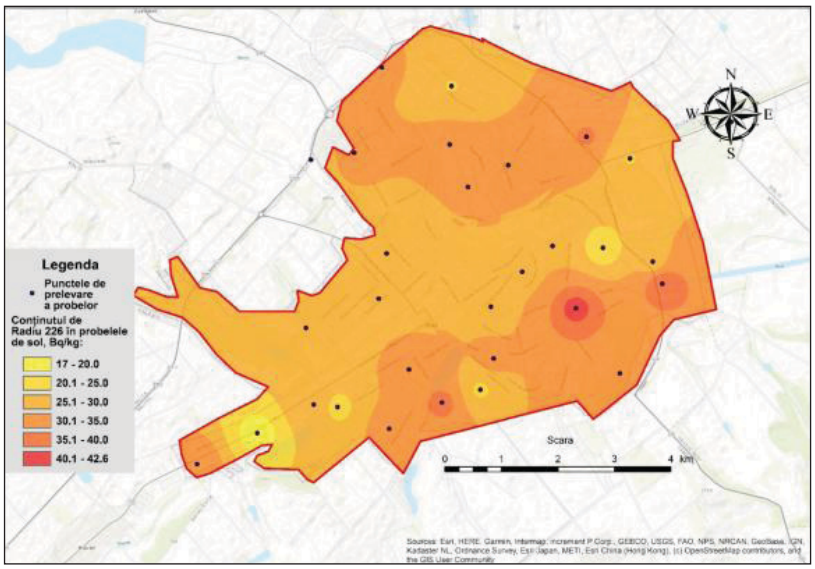


Figura 4. Conținutul ^{226}Ra în sol (Bq/kg), or. Bălți, 2022.

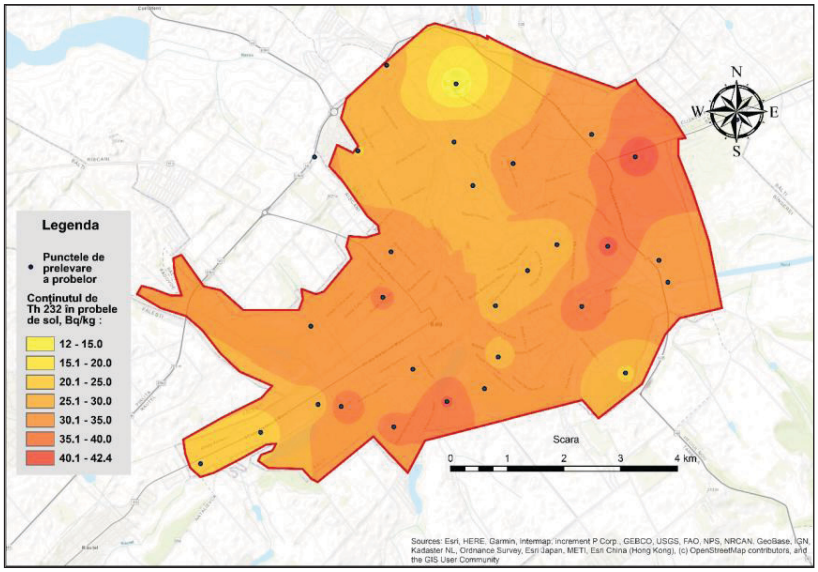


Figura 5. Conținutul ^{232}Th în sol (Bq/kg), or. Bălți, 2022.

Conținutul radionuclidului natural ^{232}Th în solul locațiilor studiate variază în raport cu amplasarea geografică şi tipul de sol. Astfel, concentrația minimă a fost depistată în stratul de sol 0-30 cm cernoziom tipic moderat humifer din partea de nord-centru (12,0 Bq/kg), iar cantitatea maximă (42,4 Bq/kg) a fost relevată în solul de tip cernoziom tipic slab humifer amplasat în partea de est-centru a orașului Bălți (Figura 5). Conform [14] cantitatea toriului-232 în stratul arabil al solurilor Republicii Moldova este sub valorile clark-ului scoarței terestre (41,0 Bq/kg) şi litosferei (53,0 Bq/kg) şi constituie în medie 32,0 Bq/kg.

CONCLUZII

1. Studiile efectuate pe parcursul anilor 2022-2023 au permis stabilirea nivelului debitului de doză gama extern cât și conținutul radionuclizilor antropogeni – cesiu (^{137}Cs), și naturali - potasiu (^{40}K), toriu (^{232}Th), radiu (^{226}Ra) în ecosistemul urban Bălți.
2. Nivelul fondului radiologic gama extern în zona de studiu constituie 67,4 - 142,2 nSv/h nefiind remarcate depășiri ale normelor naționale (NFRP-2000).
3. Conținutul radionuclidului antropogen Cesiu-137 se află în limitele valorilor multianuale de până la accidentul CNE Cernobîl.
4. Valorile conținutului de toriu-232, radiului-226 și potasiu-40 în probele de sol analizate se află în limitele sale firești, la nivelul sau mai jos de clark-ul scoarței terestre.
5. Rezultatele obținute certifică faptul că nivelele de poluare înregistrate nu prezintă pericol direct pentru populație ca surse de iradiere externă.
6. Este necesară o monitorizare radiologică permanentă a nivelului fondului radiologic gama extern și a conținutului radionuclizilor naturali și artificiali ^{137}Cs şi ^{90}Sr în componentele de mediu.

REFERINȚE

1. CATILINA, R., DINCĂ, Gh., BURTIC, Th. *Protecția contra radiațiilor nucleare la cercetarea, extracția și prelucrarea substanțelor minerale*. București: Editura Tehnică, 1986. 435 p.
2. DE CORT, M. et all. *Atlas of Cesium deposition on Europe after the Chernobyl accident*. Luxemburg, 1998. 63. ISBN 92-828-3140-X.
3. MĂRGINEANU, R., BLEBEA-APOSTU, A.-M., DULIU, O.-Gh., VARLAM, C., PATRAȘCU, V. Fondul radioactiv în zona de coastă a Mării Negre. În: *Akademos*. 2012, nr. 1(24), p. 97-100. ISSN 1857-0461.
4. STASIEV, Gr., NEDEALCOV, S., BURLACU, I. *Starea radioecologică a mediului Republicii Moldova*. Chișinău, 1998, 115 p.
5. НЕДЯЛКОВ, С.И. Радиоэкологические аспекты в агрохимическом обслуживании. În: *Agricultura Moldovei*, 2001, nr. 3, p. 16. ISSN 0582-5229.

6. IOJĂ, C. Metode de evaluare și cercetare a stării mediului. Editura Etnologică, 2013. București, 182 p.
7. DE VIVO, B., BELKIN, H.E., LIMA, A. (Eds.), (2008) Environmental Geochemistry: Site Characterization, data Analysis and Case histories.
8. WATTS, S. & L. HALIIIWELL. (2005) Essential Environmental Science - methods and techniques. New York: Routledge.
9. Методические указания по определению содержания Стронция-90 и Цезия-137 в почвах и растениях. Под ред. Державина Л.М. и др. Москва: ЦИНАО, 1985. 64 с.
10. Пояснительная записка о проведении аэрогамма-спектрометрической съемки Молдовы масштаба 1:200 000. ПГО „АЭРОГЕОЛОГИЯ". Комплексная Аэросъемочная Экспедиция. Партия № 36. Москва, 1992.
11. Norme fundamentale de radioprotecție. Cerințe și reguli igienice (NFRP-2000). În Monitorul Oficial al Republicii Moldova, nr. 40-41. Chișinău, 2001, 114 p. ISSN 2587-389X.
12. STEGĂRESCU, V., MOTELICA, L., CIOLACU, E., ROŞCA, I., VATAMANIUC, G. Evaluarea recentă a zonei intens poluate din raionul Soroca, drept consecință a accidentului de la CNE Cernobîl. În: Culegere de materiale ale Conferinței științifice cu participare internațională, consacrată aniversării a 150-a de la apariția ecologiei ca știință, a 70 de ani de la fondarea primelor instituții științifice academice și a 20 de ani de la înființarea USPEE „C. Stere": „Problemele ecologice și geografice în contextul dezvoltării durabile a Republicii Moldova: realizări și perspective", 14-15 septembrie 2016, Chișinău, Republica Moldova. Iași: Vasiliana ′98, 2016. p. 266-270. ISBN 978-9975-9611-3-4.
13. STASIEV, Gr., NEDEALCOV, S., JIGĂU, Gh. Starea radioecologică a mediului Republicii Moldova. Impactul tehnogen. În: *Noosfera*, 2013, nr. 8, p. 105-112. ISSN 1857-3517.
14. STASIEV, Gr., NEDEALCOV, S., JIGĂU, Gh. Conținutul unor elemente radioactive naturale și radioizotopi artificiali în solurile Moldovei. În: *Mediul ambiant*, 2013, nr. 4(70), p. 38-43. ISSN 1810-9551.

NOTĂ. Cercetările au fost efectuate în cadrul proiectului 20.8000.9.707.11 „*Evaluarea stabilității ecosistemelor urbane și rurale în scopul asigurării dezvoltării durabile*" (2020-2023) și **S**ubprogramului 010801 „*Sporirea securității ecologice și rezilienței geo-ecosistemelor la modificările actuale de mediu*" (2024-2027).

FACTORI INTRINSECI CU IMPACT SANOGEN ASUPRA PROCESULUI DE DIGESTIE ÎN INTESTINUL SUBȚIRE

INTRINSIC FACTORS WITH SANOGENIC IMPACT ON THE DIGESTION PROCESS IN THE SMALL INTESTINE

CZU: 591.132:611.341 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.48**

Vladimir ȘEPTIȚCHI,
ORCID: 0000-0002-6306-7021
e-mail: septitchi@mail.ru
Institutul de Fiziologie şi Sanocreatologie, Universitatea de Stat din Moldova
Ana LEORDA,
ORCID: 0000-0002-2923-8843
e-mail: leorda-ana64@mail.ru
Institutul de Fiziologie şi Sanocreatologie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The purpose of this article is to identify, based on an analysis of specialized literature and previously obtained own data, intrinsic factors of a sanogenic nature that affect the digestion process in the small intestine. Modern approaches have been formulated about the digestion of nutrients in the small intestine, its main stages, the cellular elements directly involved in its implementation and the regulatory mechanisms that ensure the sanogenic level of digestive processes. Based on an analysis of the literature and previously obtained experimental data, a series of intrinsic factors with a sanogenic character were identified, at the level of cellular elements and organs that directly ensure digestion in the small intestine and the nervous and hormonal regulation of digestion in the small intestine.*

Keywords: *digestion process, intrinsic factors, small intestine.*

INTRODUCERE

O condiție necesară pentru dezvoltarea metodelor de formare direcționată și menținere a stării morfofuncționale a unui anumit sistem este identificarea unităților structurale și funcționale ale diferitelor funcții, mecanismele de formare și reglare ale acestora în diferite condiții de activitate ale organismului uman, identificarea diverșilor factori intrin- și extrinseci implicați în formarea și reglarea funcțiilor, determinarea limitelor de sanogenitate și patogenitate a influenței acestora [1, 2]. Acest lucru se referă direct și la sistemul digestiv. Intestinul subțire este unul dintre cele mai importante compartimente ale tractului gastrointestinal (TGI), implicat în digestia și absorbția nutrienților, și joacă, de asemenea, un rol important în funcția endocrină și apărarea imună a organismului. O rețea complexă de vase sangvine, nervi, mușchi și celule speciale activează împreună pentru a permite intestinului subțire să îndeplinească aceste sarcini. Intestinul subțire are o lungime medie de 3 până la 5 metri, se extinde între pilor

și joncțiunea ileocecală și este împărțit anatomic și fiziologic în trei porțiuni – duoden, jejun și ileon. Peretele intestinului subțire este format din tunicile: seroasă, musculară, submucoasă, lamina propria și mucoasă. În intestinul subțire, timpul mediu de tranzit garantat de modelele de motilitate precum peristaltismul, segmentarea și amestecarea variază de la 196 la 287 de minute, în funcție de grupul de studiu (vârstă, sex, factori de mediu, de exemplu fumatul) și tehnica de măsurare (dispozitiv și marker). În acest timp, alimentele (sau chimul parțial digerat) sunt expuse la diferite enzime secretate de pancreas și intestin, precum și la parametrii fizico-chimici existenți în TGI. Receptorii celulari specifici sunt, de asemenea, exprimați diferențial pe suprafața epiteliului intestinal, permițând absorbția nutrienților disponibili în lumen. În general, diferitele secrete și receptorii determină segmentele specializate funcțional ale intestinului [3-13].

Starea structurală și funcțională a intestinului subțire joacă un rol important în menținerea homeostaziei și sănătății organismului. Înțelegerea mecanismelor de activitate ale sistemelor digestiv și de transport ale intestinului subțire și reglarea acestora, evidențierea factorilor intrin- și extrinseci cu caracter sanogen și dissanogen asupra proceselor de digestie și absorbție a nutrienților în intestinul subțire va contribui la dezvoltarea sistemului de alimentație sanogenă, elaborarea de produse nutritive noi de ultimă generație cu proprietăți sanogene, cu beneficii îmbunătățite pentru sănătate.

Scopul lucrării este de a identifica, pe baza analizei literaturii de specialitate și a datelor proprii obținute anterior, factorii intrinseci cu caracter sanogen asupra procesului de digestie în intestinul subțire.

MATERIALE ȘI METODE

Lucrarea conține o revizuire amplă a literaturii științifice de specialitate, dedicate dezvoltării ideilor moderne privind digestia în intestinul subțire și reglarea sa nervoasă și umorală, precum și o analiză a propriilor date experimentale, legate de această problemă (digestia membranară în intestinul subțire, activitatea enzimelor digestive ale pancreasului și reglarea acestora în condiții obișnuite și în condiții de stres).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Ca urmare a unei analize cuprinzătoare a literaturii moderne de specialitate, au fost identificați o serie de factori intrinseci care au efecte sanogene asupra digestiei la nivelul intestinului subțire. Conform conceptelor moderne, digestia nutrienților în intestinul subțire include două etape principale. Prima etapă este digestia propriu zisă cu participarea enzimelor digestive ale pancreasului și, într-o măsură mai mică, a enzimelor glandelor intestinului subțire, precum și, probabil, a enzimelor sintetizate de celulele epiteliale ale intestinului subțire. Astfel, enzimele care hidrolizează substratul sunt solubilizate în conținutul cavității intestinului subțire, iar centrii lor catalitici sunt orientați aleatoriu în raport cu substratul hidrolizat. Ca urmare a digestiei propriu-zise, are loc în principal hidroliza polimerilor complecși. A doua etapă este cea membranară sau digestia parietală,

efectuată pe membrana apicală a celulei intestinale datorită enzimelor sintetizate de enterocite și încorporate în membrana marginii „în perie”, precum și enzimelor pancreatice adsorbite pe suprafața membranei apicale a celulei intestinale și în glicocalix. Digestia membranară asigură hidroliza în principal a di- și trimerilor până la monomeri, care sunt apoi absorbiți în mediul intern al organismului. În plus, digestia intracelulară se distinge în intestinul subțire, care apare în lizozomii secundari ai enterocitelor după endocitoză cu participarea enzimelor proprii ale celulei intestinale. Majoritatea cercetătorilor consideră, că digestia intracelulară joacă un rol fiziologic doar la sugari, dar unii autori sugerează, că aceasta contribuie la digestia alimentelor la vârsta adultă. În plus, în ultimii ani s-a determinat, că veziculele membranare cu enzime digestive sunt desprinse din vârfurile microvilozităților de pe marginea „în perie” și efectuează hidroliza preliminară a nutrienților în zona apicală, datorită faptului că sunt ținute în apropiere de membrana apicală a celulei intestinale printr-un strat apos neagitat și un strat de mucus, în acest sens, se mai poate vorbi de încă o etapă sau subetapă a digestiei în intestinul subțire. Există dovezi, că unele dintre veziculele membranei, precum și enzimele solubilizate ale celulei intestinale, intră în cavitatea intestinală, unde participă la digestia propriu zisă [3, 7-9, 12-14].

Bila joacă un rol important în digestia din intestinul subțire, care, pe lângă participarea la hidroliza lipidelor, are un efect multilateral asupra procesului digestiv, prin urmare, este necesar de a lua în considerare factorii, care influențează aparatul de sinteză și maturarea bilei în hepatocite, canalele biliare și vezica biliară [15-17].

Activitatea aparatului digestiv în intestinul subțire este direct influențată de alimentarea cu sânge, fluxul limfatic în intestinul subțire și pancreas, activitatea motorie a intestinului subțire, digestia în stomac, precum și mecanismele de reglare. Reglarea sintezei și activității enzimelor digestive, care efectuează digestia în intestinul subțire are loc la nivelul aparatului genetic al enterocitelor, pancreacitelor, hepatocitelor, mecanismelor intracelulare de translocare, stocare a enzimelor, integrarea lor în membrana apicală a enterocitelor, transportul enzimelor pancreatice și bilei, cu participarea diferitor ioni, substanțelor biologic active sintetizate de însuși sistemul digestiv, glandelor endocrine și celulelor nervoase și acționând ca neurotransmițători și hormoni prin căile endocrine și paracrine, precum și cu participarea mecanismelor locale de reglare nervoasă (sistemul nervos metasimpatic), vegetativă, în primul rând parasimpatică, cu participarea unor părți ale sistemului nervos central (SNC), care reglează funcțiile digestive și comportamentul alimentar (inclusiv hipotalamusul ventromedial și lateral, nucleul arcuat, amigdala, hipocampul și nucleul accumbens, sistemul dopaminergic în zona tegmentală ventrală, striatul și cortexul prefrontal, sistemul orexinergic al hipotalamusului), cu participarea cortexului cerebral, precum și a mecanismelor hormonale, implicate în reglarea comportamentului alimentar (inclusiv sinteza și eliberarea peptidei YY, grelinei, leptinei și insulinei) [10, 11, 18-24].

Datele cercetărilor moderne demonstrează rolul important al micrbiotei intestinului subțire în procesul de digestie în acest compartiment, realizat în diferite moduri. Potrivit

cercetătorilor microbiocenozei intestinale, printre zonele corpului colonizate de microbi, tractul digestiv și, în special, intestinul subțire reprezintă o interfață foarte importantă în care dialogul dintre gazdă, microbi și factorii de mediu este complex și profund. Deoarece intestinul subțire este locul principal de digestie și absorbție a nutrienților, este esențial de a înțelege modul în care interacțiunile complexe dintre fiziologia intestinală, factorii dietetici și microbiota intestinului subțire pot influența sănătatea gazdei. Datele studiilor actuale demonstrează rolul important al microbiotei intestinului subțire în procesul digestiv din intestinul subțire. În special, metabolismul microbian al sărurilor biliare în intestinul subțire și în compartimentele distale ale colonului influențează digestia și metabolismul lipidelor. În plus, microbiota intestinului subțire este implicată în reglarea hormonului colecistokinină, care are un rol crucial pentru digestia lipidelor, determinând eliberarea sărurilor biliare din vezica biliară și secreția de lipază pancreatică în intestinul subțire [25-29].

CONCLUZII

Analiza literaturii de specialitate, precum și a datelor proprii despre procesul de digestie în intestinul subțire și activitatea aparatului exocrin al pancreasului, a făcut posibilă identificarea următorilor factori intrinseci care influențează procesul de digestie în intestinul subțire:

I. Factori intrinseci cu caracter sanogen:

1. La nivelul elementelor celulare și organelor, care asigură direct digestia în intestinul subțire:

a) nivelul optim de exprimare a ARNm al enzimelor digestive ale celulei intestinale, pancreatocitelor, celulelor secretoare ale glandelor intestinale, componentelor biliare, absența dereglărilor ADN; b) corespunderea nivelului determinat epigenetic de expresie al ARNm și activitatea enzimatică cu caracteristicile nutriționale în ontogeneză; c) absența dereglărilor în procesul de translocare şi modificare co-translaţională şi post-translaţională ale enzimelor digestive; d) conformitatea procesului de fixare ale enzimelor celulare intestinale pe membrana apicală a celulei cu nivelul de expresie a acestora și compoziția chimului intestinului subțire, absența tulburărilor în acest proces; e) starea sanogenă a citoscheletului celular intestinal; f) concentrația optimă a fosfatazei alcaline în cavitatea intestinului subțire; g) concentrația optimă a ionilor de sodiu, calciu și zinc în celula intestinală; h) procesul optim fiziologic de secreție a enzimelor pancreatice și a bilei prin sistemele ductale; i) nivelul optim de pH în cavitatea intestinului subțire, zona preapicală și celulele secretoare; j) activitatea motorie coordonată și optimă a intestinului subțire și vilozităților mucoasei acestuia; k) aciditatea normală a sucului gastric; l) compoziția calitativă și cantitativă determinată evolutiv a microbiotei intestinului subțire;

2. La nivelul reglării nervoase și hormonale a digestiei în intestinul subțire:

a) nivelul normal de expresie în straturile intestinului subțire al receptorilor, care percep diverse substanțe biologic active; b) concentrația optimă a corticosteroizilor în plasma sanguină (mai ales într-un stadiu incipient al dezvoltării ontogenetice); c)

concentrația optimă în plasma sanguină a hormonilor tiroidieni, catecolaminelor, hormonului adrenocorticotrop al glandei pituitare, insulinei, precum și colecistochininei, gastrinei, neurotensinei, factorului de creștere insulino-dependent I, peptidei asemănătoare glucagonului, secretinei; d) concentrația optimă în plasma sanguină și țesutul pancreasului exocrin a substanțelor biologic active, care reglează (activează sau inactivează) activitatea acestuia; e) concentrația optimă în plasma sanguină a substanțelor biologic active, care reglează formarea și excreția bilei; f) concentrația optimă în plasma sanguină a substanțelor biologic active, care reglează funcția motrică a intestinului subțire; g) starea periodică a stresului de menajare de scurtă durată; h) starea sanogenă a structurilor nervoase la nivelul SNC și al sistemului nervos metasimpatic.

REFERINȚE

1. ФУРДУЙ, Ф.И., ЧОКИНЭ, В.К., ФУРДУЙ В.Ф., ГЛИЖИН, А.Г., ВРАБИЕ, В.Г., ШЕПТИЦКИЙ, В.А. *Трактат о научных и практических основах санокреатологии. Том 1. Проблема здоровья. Санокреатология. Потребность общества в ее развитии.* Chișinău: Tipografia AȘM, 2016. 228 p.
2. ЧОКИНЭ, В.К. Факторы, нарушающие саногенические механизмы деятельности сердца и их классификация. In: *Buletinul Academiei de Ştiinţe a Moldovei. Ştiinţe biologice şi chimice.* 2003. №1 (290). p. 4
3. AUGUSTYN, M., GRYS, I., KUKLA, M. et al. Small intestinal bacterial overgrowth and nonalcoholic fatty liver disease. In: *Clin Exp Hepatol.* 2019, vol. 5, p. 1-10.
4. GONSALVES, N. Eosinophilic Gastrointestinal Disorders. In: *Clin Rev Allergy Immunol.* 2019, vol. 57, p. 272-285.
5. WANG, Y.T., MOHAMMED, S.D., FARMER, A.D. et al. Regional gastrointestinal transit and pH studied in 215 healthy volunteers using the wireless motility capsule: influence of age, gender, study country and testing protocol. In: *Aliment Pharmacol Ther*. 2015, vol. 42 p. 761-72.
6. NANDHRA, G.K., MARK, E.B., DI TANNA, G.L. et al. Normative values for region-specific colonic and gastrointestinal transit times in 111 healthy volunteers using the 3D-transit electromagnet tracking system: influence of age, gender, and body mass index. In: *Neurogastroenterol Motil*. 2020; 32:13734.
7. TOMINAGA, K., SATO, H., YOKOMICHI, H. et al. Variation in small bowel transit time on capsule endoscopy. In: *Ann Transl Med*. 2020, vol. 8, p. 348.
8. BURMAN, A., KAJI, I. Luminal Chemosensory Cells in the Small Intestine. In: *Nutrients* 2021, Oct 22; 13(11).
9. DUCA, F.A., WAISE, T.M.Z., PEPPLER, W.T. et al. The metabolic impact of small intestinal nutrient sensing. In: *Nat Commun.* 12, 903, 2021.
10. LIU, X., SONG, Y., HAO, P. et al. Delayed development of vacuoles and recanalization in the duodenum: a study in human fetuses to understand sus-

ceptibility to duodenal atresia/stenosis. In: *Fetal Pediatr Pathol.* 2022, Aug; 41(4):568-575.
11. DEVI, G.K., GOEI, A.H.Y., RAGAVENDRA, K. et al. Meckel's Diverticulum - Clinical Presentation and Pitfalls in Diagnosis in the Pediatric Age Group in Singapore. In: *J Indian Assoc Pediatr Surg.* 2022, vol. 27, p. 340-344.
12. OKA, A., AWONIYI, M., HASEGAWA, N. et al. Superior mesenteric artery syndrome: Diagnosis and management. In: *World J Clin Cases*. 2023, vol. 15, p. 3369-3384.
13. LOPEZ, P.P., GOGNA, S., KHORASANI-ZADEH, A. Anatomy, Abdomen and Pelvis: Duodenum. StatPearls [Internet]. StatPearls Publishing; Treasure Island (FL): Jul 17, 2023.
14. COLLINS, J.T., NGUYEN, A., BADIREDDY, M. Anatomy, Abdomen and Pelvis, Small Intestine. *StatPearls [Internet]*. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing; 2024, Jan.
15. HOOTON, D., LENTLE, R., MONRO, J., Wickham M, Simpson R. The Secretion and Action of Brush Border Enzymes in the Mammalian Small Intestine. In: *Rev Physiol Biochem Pharmacol.* 2015, vol. 168, p. 59-118.
16. BROWNING, M.G., PESSOA, B.M., KHORAKI, J. Changes in Bile Acid Metabolism, Transport, and Signaling as Central Drivers for Metabolic Improvements After Bariatric Surgery. In: *Curr Obes Rep.*2019, vol. 8, p. 175-184.
17. GREGORIO, D.I., CHIARA, M., CAUTELA, J. et al. Physiology and Physical Chemistry of Bile Acids. In: *International Journal of Molecular Sciences.* 2021, no. 4: 1780. https://doi.org/10.3390/ijms22041780
18. HUNDT, M., BASIT, H., JOHN, S. Physiology, Bile Secretion. [Updated 2022 Sep 26]. In: StatPearls [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing; Jan, 2024. Available from: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK470209/
19. CHAE, Y., LEE, I.S. Central Regulation of Eating Behaviors in Humans: Evidence from Functional Neuroimaging Studies. In: *Nutrients.* 2023, vol. 13, p. 3010.
20. CHANDRA, R., LIDDLE, R.A. Regulation of Pancreatic Secretion**.** In: *Pancreapedia: Exocrine Pancreas Knowledge Base,* 2020. DOI: 10.3998/panc.2020.14.
21. DAVIS, T.A., MILLER, A., HACHEM, C. et al. The current state of gastrointestinal motility evaluation in cystic fibrosis: a comprehensive literature review. In: *Transl Gastroenterol Hepatol* 2024, 9:10.
22. HIGHTOWER, N.C., DWORKEN, H.J., SIRCUS, W-K. et al. Human digestive system. In: *Encyclopedia Britannica,* 7 May. 2024, În:https://www.britannica.com/science/human-digestive-system. Accessed 18 June 2024.
23. KARPIŃSKA, M., CZAUDERNA, M. Pancreas-Its Functions, Disorders, and Physiological Impact on the Mammals' Organism. In: *Front Physiol.* 2022, 30:807632.

24. KITAZAWA, T., KAIYA, H. Regulation of Gastrointestinal Motility by Motilin and Ghrelin in Vertebrates. In: *Front Endocrinol (Lausanne).* 2019 May 17; 10:278.
25. TOBIAS, A., SADIQ, N.M. Physiology, Gastrointestinal Nervous Control. [Updated 2022 Sep 26]. In: *StatPearls [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing;* 2024.
26. AUGUSTYN, M., GRYS, I., KUKLA, M. et al. Small intestinal bacterial overgrowth and nonalcoholic fatty liver disease. In: *Clin Exp Hepatol.* 2019, vol. 5, p. 1-10.
27. DELBAERE, K., ROEGIERS, I., BRON, A. et al. The small intestine: dining table of host–microbiota meetings, In: *FEMS Microbiology Reviews*, Volume 47, Issue 3, May 2023, fuad022.
28. YUJIA, J. et al. Amino acid utilization allows intestinal dominance of Lactobacillus amylovorus. In: *The ISME Journal.* 2022, 16.11:2491-2502
29. ZHENG, Z., TANG, J., HU, Y. et al. Role of gut microbiota-derived signals in the regulation of gastrointestinal motility. In: *Front. Med.* 2022, 9:961703.

NOTĂ. Articolul a fost elaborat în cadrul subprogramului 011001*:„ Mecanisme de reglare a homeostaziei organismului și a sănătății și elaborarea procedeelor și măsurilor de menținere a ei”.*

INFLUIENȚA RÂURILOR RĂUT, BÂC ȘI BOTNA ASUPRA COMPONENȚEI FITOPLANCTONULUI ȘI CALITĂȚII APEI SECTORULUI INFERIOR AL FL. NISTRU

THE INFLUENCE OF THE RAUT, BAC AND BOTNA RIVERS ON THE COMPOSITION OF THE PHYTOPLANKTON AND THE WATER QUALITY OF THE LOWER SECTOR OF DNIESTER RIVER

CZU: 556.531:381.526.325(282.247.314) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.49**

Laurentia UNGUREANU,
ORCID: 0000-0003-4576-2810
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Daria TUMANOVA,
ORCID: 0009-0002-3589-8933
e-mail: dariatumanova@gmail.com
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The article presents the results of the investigations on diversity and quantitative parameters of planktonic algae in three rivers: Raut, Bâc and Botna, which are the tributaries of the Dniester River. In tributaries of Dniester River phytoplankton was represented by the four groups: Cyanophyta, Bacillariophyta, Euglenophyta and Chlorophyta. It was established that the biggest negative effect on the Dniester River influences the water coming from the Bâc River according to the quantitative parameters (number of species and biomass) of phytoplankton as well as the saprobity index of planktonic algae. The values of the saprobic index of this tributary fell within the limits of water quality classes III (polluted). The water quality of the Răut and Botna tributaries according to the values of the saprobic index, being assigned to class II (moderately polluted).*

Keywords: planktonic algae, diversity, quantitative parameters, tributaries, water quality.

INTRODUCERE

Râurile Răut, Bâc şi Botna sunt afluenții principali ai fluviului Nistru pe teritoriul Republicii Moldova, care debuşează respectiv în s. Ustie, s. Gura Bâcului și s. Chițcani, în sectorul inferior al acestuia. Starea lor ecologică actualmente este deplorabilă, ele fiind degradate, parțial secate și transformate în canale receptoare de ape uzate cu un conţinut sporit de diferite substanţe, adesea toxice biotei acvatice (fenoli, produse petroliere, detergenţi, metale grele etc.). În funcţi de natura substanţelor şi concentraţia lor în apa râurilor Răut, Bâc şi Botna, supravieţuiesc numai organismele adaptate la condiţiile existente de viaţă. Influența antropică asupra râurilor este observată pe tot cursul lor, în special prin amplasarea gunoiștilor neautorizate pe malurile râurilor, care contribuie semnificativ la poluarea apelor [3, 5].

Algele planctonice, datorită sensibilității lor la poluarea apei, sunt unele dintre organismele indicatoare ale stării tofice și calității apei. Dezvoltarea fitoplanctonului în afluenții fluviului Nistru în mare măsură depinde de conținutul substanțelor nutritive şi cantitatea îngrășămintelor introduse cu apa de pe câmpuri, scurgerile neautorizate de ape reziduale din întreprinderi și ferme de animale.

Formarea calităţii apei în fluviul Nistru depinde în mare măsură de condiţiile de reglare a debitului apei, de cantitatea şi natura poluanţilor proveniţi din diferite localităţi situate pe cursul acestuia sau aduse de afluenţii Răut, Bâc şi Botna. Atât în sectorul mijlociu cât şi în cel inferior, fluviul Nistru este populat de macrofite, iar în locurile de dezvoltare intensă a acestora saturaţia apei cu oxigen scade chiar şi în perioada iluminată a zilei până la 56-68%, ceea ce în anii ’70-’80 ai secolului trecut era caracteristic doar pentru locurile de deversare a apelor reziduale neepurate.

Evaluarea diversității, structurii cantitative și funcționării comunităților de fitoplancton şi calității apei afluenților au o importanță deosebită în contextul aprecierii contribuției acestora la formarea calității apei fluviului Nistru.

MATERIALE ȘI METODE

În anul 2024 au fost colectate şi analizate probe de fitoplancton din râurile Răut, Botna și Bâc în zonele de confluență cu fluviu Nistru în cadrul cercetărilor Laboratorului de Hidrobiologie și Ecotoxicologie al Institutului de Zoologie, USM. Colectarea și prelucrarea probelor a fost efectuată conform metodelor unificate de colectare și prelucrare a probelor hidrobiologice [1,2]. Speciile de alge au fost identificate la microscopul MISMED/2 (LOMO), dotat cu cameră digitală, consultând determinatoarele în vigoare şi alte materiale de referință [2]. Articolul a fost perfectat cu ajutorul tehnologiilor informaționale Microsoft Word for Windows XP, Microsoft Exel.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În componența fitoplanctonului râului **Răut** în zona situată în amonte de confluența cu fl. Nistru au fost identificate 8 specii şi varietăți de alge planctonice, care se referă la următoarele grupe taxonomice: *Cyanophyta*-1, *Bacillariophyta*-6, *Chlorophyta*-1.În fl. Nistru, mai sus de confluența cu râul Răut, au fost identificate 7 specii: *Bacillariophyta*-5, *Chlorophyta*-2. Iar mai jos de confluiența Răutului cu fl. Nistru au fost identificate 9 specii *Bacillariophyta*-5, *Chlorophyta*-2. Cele mai răspândite erau algele din filumurile *Bacillariophyta* (*Cocconeis placentula var. placentula* Ehr.*, Gomphonema olivaceum var. olivaceum* Breb.*, Navicula cryptocephala var. cryptocephala* Kutzing*)* şi *Chlorophyta (Monoraphidium contortum var. contortum Komark.-Leng.)*.

Efectivul numeric al fitoplanctonului în r. Răut în amonte de confluența cu fl. Nistru a fost cauzat de dezvoltarea speciei *Oscillatoria lacustris* (Klebahn) Geitler (2.13 mln cel./l), iar în aval a speciilor de bacilariofite *Gomphonema olivaceum var. olivaceum Breb., Navicula gracilis var. grasilis Ehr., Diatoma vulgare v. lineare Grun.* (3.8 mln cel.

/l). În formarea biomasei au participat în majoritate algele din grupa *Bacillariophyta,* atestate mai mult în ustia râului (2.21 g/m^3) și în avalul confluenței Răutului cu fl.Nistru: 3.8 g/m^3. (Tab.1.)

Tab.1 Efectivul numeric (N-mln cel./l) și biomasa (B- g/m^3) algelor planctonice în râul Răut în zona de confluență cu fluviul Nistru.

	amonte (fl.Nistru)		ustie		aval(fl.Nistru)	
Grupe de alge	N-mln cel./l	B- g/ m^3	N-mln cel./l	B- g/m^3	N-mln cel./l	B- g/m^3
Cyanophyta (Cyanobacteria)			2.13	0.33		
Bacillariophyta	0.46	0.65	0.59	2.21	1.46	3.8
Chlorophyta	1.13	0.11	0.06	0.06	0.13	0.02
Total	**1.59**	**0.76**	**2.78**	**2.6**	**1.59**	**3.82**

Speciile indicatoare ale saprobității apei au fost 5 specii în amonte de Răut, 6 specii în ustia râului și 7 în aval de Răut. Majoritatea speciilor se referă la specii cu preferența la zona beta-mezosaprobă: *Cymbella lanceolata var. lanceolata (C.Agardh.), Rhoicosphenia curvata var. curvata Kutzing, Synedra acus var. acus Kutzing, Synedra ulna var. ulna (Nitzsch) Ehrenberg*. Au fost atestate specii cu preferența pentru zona alfa-mesosaprobă *Navicula cryptocephala var. cryptocephala Kutzing, Nitzschia acicularis var. acicularis (Kützing) W.Smith,*.

Indicele saprobității a înregistrat valoarea de 1.91 la punctul de colectare amonte de râul Răut, 2.04 la ustia râului și 1.95 la punctul de colectare aval de râul Răut (fl. Nistru)**,** ce se referă la zona beta-mesosaprobă, iar valorile indicelui saprobic s-au încadrat în limitele claselor calității apei II -III (poluată moderat-poluată).

În componența fitoplanctonului în fl.Nistru în amonte de confluiența cu râul **Bâc** au fost atestate 7 specii din următoare filumuri: *Cyanophyta (Cyanobacteria)*-1, *Bacillariophyta*-6. În ustia râului Bâc au fost atestate 11 specii din următoarele grupe taxonomice: *Cyanophyta (Cyanobacteria)*-3, *Bacillariophyta*-5, *Euglenophyta*-2, *Chlorophyta*-1. În aval de râul Bâc au fost identificate 8 specii care fac parte din grupele taxonomice: *Cyanophyta (Cyanobacteria)*-1, *Bacillariophyta*-4, *Euglenophyta*-2, *Chlorophyta*-1. După intrarea apei râului Bâc în fl. Nistru este atestată prezența speciilor *Synechocystis aquatilis var. aquatilis Sauv.* și *Trachelomonas hispida var. hispida (Perty) F.Stein*.

Valorile efectivul numeric (de la 1.86 mln cel./l până la 5.85 mln cel./l) și ale biomasei (de la 3.76 g/m^3 până la 4.76 g/m^3) din zonele situate în amonte până în aval crește din cauza influenței râului Bâc, în care se dezvoltă în cantități mari specii din filumul *Cyanophyta (Cyanobacteria)* -23.86 mln cel./l (*Oscillatoria amphibia var. amphibia C.Agardh ex Gomont, Oscillatoria planctonica Wołosz., Oscillatoria subtilissima Kützing*) și *Chlorophyta* - 19.6 mln cel./l (*Chlorella vulgaris var. vulgaris Beijer*). Biomasa ridicată la ustia râului Bâc a fost constituită în majoritate din algele verzi *Chlorella vulgaris Beijer* -9.8 g/m^3. (Tab.2.)

Tab.2. Efectivul numeric (N-mln cel./l) și biomasa (B- g/m^3) algelor planctonice în râul Bâc în zona de confluență cu fluviu Nistru.

	amonte (fl.Nistru)		ustie		aval(fl.Nistru)	
Grupe de alge	N-mln cel./l	B- g/m^3	N-mln cel./l	B- g/m^3	N-mln cel./l	B- g/m^3
Cyanophyta (Cyanobacteria)	1.2	0.18	23.86	0.6	5.2	0.39
Bacillariophyta	0.66	3.58	0.66	0.77	0.46	3.99
Euglenophyta			0.19	0.78	0.13	0.37
Chlorophyta			19.6	9.8	0.06	0.01
Total	**1.86**	**3.76**	**44.31**	**11.95**	**5.85**	**4.76**

Specii indicatoare ale saprobității apei au fost: 6 specii din punctul de colectare amonte de râul Bâc (fl.Nistru); 8 specii din ustia râului Bâc și 6 specii din punctul de colectare aval de râul Bâc (fl.Nistru). Mai multe specii indicatore se referă la specii cu preferența pentru zona beta-mesosaprobă (*Oscillatoria amphibia C.Agardh ex Gomont, Cyclotella Kuetzinghiana Thw., Gomphonema olivaceum Breb., Nitzschia sigmoidea var. sigmoidea (Nitzsch) W.Smith., Trachelomonas hispida (Perty) F.Stein*), specii alfa-mesosaprobe au fost atestate mai rar, la care se referă speciile *Navicula cryptocephala Kutzing, Nitzschia palea var. palea (Kützing) W.Smith, Euglena polymorpha P.A.Dang*. În ustia râului Bâc și în aval de râul Bâc (fl.Nistru) apar specii cu preferența la zona polisaprobă *Chlorella vulgaris Beijer* și *Euglena viridis (O.F.Müller) Ehrenberg*, care n-au fost atestate în amonte de râul Bâc.

Indicele saprobităţii a înregistrat valori de 2.15 la punctul de colectare în amonte de râul Bâc (fl.Nistru) și 2.37 la punctul de colectare situat în aval de râul Bâc (fl. Nistru), ce se referă la zona beta-mesosaprobă, iar valorile indicelui saprobic s-au încadrat în limitele claselor calităţii apei a III-a (poluat), 2.67 la ustia râului Bâc se referă la zona alfa-mesosaprobă și clasei a III-a (poluat) la ustia răului Bâc.

Fitoplanctonul râului **Botna** în amonte de confluiența cu fl.Nistru a fost reprezentat de 9 specii din următoarele grupe taxonomice: *Cyanophyta* (Cyanobacteria)-1, *Bacillariophyta*-4, *Euglenophyta*-2, *Chlorophyta*-2; în ustia râului Botna au fost atestate 14 specii din filumurile: *Bacillariophyta*-5, *Euglenophyta*-5, *Chlorophyta*-4 și în aval de râul Botna 8 specii din filumurile: *Cyanophyta*-1, *Bacillariophyta*-6, *Euglenophyta*-1. Cele mai răspândite era algele din filumurile *Bacillariophyta* (*Navicula cryptocephala Kutzing, Nitzshia sigmoidea (Nitzsch) W.Smith., Navicula gracilis Ehr., Cyclotella ocellata Pantocsek), Euglenophyta (Euglena polymorpha P.A.Dang., Trachelomonas hispida Perty F.Stein.)* şi *Chlorophyta (Monoraphidium contortum Komark.-Leng.)*.

Valorile efectivul numeric (de la 5.71 mln cel./l până la 7.12 mln cel./l) atestate în punctele de colectare din amonte până în aval au fost în creștere din cauza dezvoltării speciilor *Oscillatoria lacustris var. lacustris (Klebahn) Geitler* și *Synechocystis aquatilis Sauv.* din grupa *Cyanophyta* cu efectivul de la 4.53 mln cel./l până la 6.4 mln cel./l.

În ustia râului Botna efectivul numeric a fost format de algele diatomee 2.93 mln cel./l și euglenofite 3.13 mln cel./l. Biomasa ridicată în ustie a fost cauzată de dezvoltare intensivă a algelor euglenofite (16.16 g/m^3): *Euglena polymorpha P.A.Dang., Euglena hemichromata Skuja, Lepocinclis fusiformis (H.J.Carter) Lemmermann și Trachelomonas hispida (Perty) F.Stein ,* care au masă individuală ridicată. (Tab.3.)

Tab.3 Efectivul numeric (N-mln cel./l) și biomasa (B- g/m^3) algelor planctonice în râul Botna în zona de confluență cu fluviul Nistru

	amonte (fl.Nistru)		ustie		aval(fl.Nistru)	
Grupe de alge	N-mln cel./l	B- g/m^3	N-mln cel./l	B- g/m^3	N-mln cel./l	B- g/m^3
Cyanophyta (Cyanobacteria)	4.53	0.7			6.4	0.48
Bacillariophyta	0.53	1.35	2.93	2.46	0.66	1.92
Euglenophyta	0.19	1.13	3.13	16.16	0.06	0.25
Chlorophyta	0.46	0.13	1.33	0.42		
Total	**5.71**	**3.31**	**7.39**	**19.04**	**7.12**	**2.65**

Speciile indicatoare ale saprobității apei au fost: 5 specii din punctul de colectare situat în amonte de râul Botna (fl.Nistru); 9 specii din ustia râului Botna și 6 specii din punctul de colectare situat în aval de râul Botna (fl.Nistru). Majoritatea speciilor se referă la specii cu preferența pentru zona beta-mezosaprobă: *Cocconeis placentula Ehr.*, *Nitzschia sigmoidea (Nitzsch) W.Smith.*, *Synaedra acus Kutzing, Trachelomonas hispida (Perty) F.Stein.* În ustie au fost atestate speciile alfa-mesosaprobe și polisaprobe, multe dintre care se referă la speciile din filumul Euglenophyta.

Valorile indicelui saprobității au fost 2.5 la punctul de colectare în amonte de râul Botna (fl. Nistru), 2.48 la ustia râului și 2.05 la punctul de colectare în aval de râul Botna (fl. Nistru), ceea ce se referă la zona beta-mesosaprobă iar valorile indicelui saprobic s-au încadrat în limitele claselor calității apei II -III (poluată moderat-poluată).

CONCLUZII

1. Baza floristică a afluenților fluviului Nistru (râurile Râut, Bâc și Botna) a fost constituită din următoarele grupe de algele planctonice: *Cyanophyta (Cyanobacteria), Bacillariophyta, Euglenophyta și Chlorophyta*.
2. Cele mai des întâlnite specii la toate puncte de colectare au fost: *Oscillatoria planctonica Wołosz., Oscillatoria lacustris (Klebahn) Geitler*, din algele cianofite (Cyanobacteria), *Navicula cryptocephala Kutzing, Nitzshia sigmoidea (Nitzsch) W. Smith., Navicula gracilis Ehr*., din algele bacilariofite; *Euglena polymorpha P.A.Dang., Trachelomonas hispida (Perty) F.Stein* din euglenofite și *Monoraphidium contortum Komark.-Leng* din grupa algelor verzi.

3. În corespundere cu parametrii cantitativi ai fitoplanctonului (efectivul și biomasa) și conform indicelui saprobității, calculat în baza algelor planctonice indicatoare, s-a stabilit că râul Bâc are cea mai negativă influență asupra fluviu Nistru în aval de confluență. În acest sector au fost identificate specii cu preferință la zona polisaproba: *Chlorella vulgaris Beijer, Euglena viridis (O.F.Müller) Ehrenberg*. Valorile indicelui saprobic calculat pentru r. Bâc s-au încadrat în limitele clasei calității apei III (poluată).
4. Calitatea apei afluenților Răut și Botna după valorile indicelui saprobic, se atribuie clasei a II-a (poluată moderat).

REFERINȚE

1. UNGUREANU L., TUMANOVA D. *Sampling of fitoplankton. În Ghid de prelivare a probelor hidrochimice şi hidrobiologice=Hydrochemical and hydrobiological sampling guidance*. Progr. Operaţional Comun România-Ucraina-Republica Moldova 2007-2013; Chişinău 2015; p.12-14
2. UNGUREANU L., TUMANOVA D., UNGUREANU G. *În îndrumar metodic: Monitoringul calităţii apei şi evaluarea stării ecologice a ecosistemelor acvatice.* / Acad. de Ştiinţe a Moldovei, Inst.de Zoologie, Univ. Acad. de Ştiinţe a Moldovei Chişinău 2015; p.41-45
3. CAZAC, V.; MAHAILESC, C., BEJENARI, G (2001). *Resursele acvatice ale Republicii Moldova. Vol. Apele de suprafață*. Chișinău: I.E.P.S. Știința. ISBN 9975-67-294-8
4. *Regulament cu privire la cerinţele de calitate a mediului pentru apele de suprafață*. Anexa 1. publicat: 22.11.2013 în Monitorul Oficial Nr.262-267, art. Nr.1006, 2013, p. 32-39.
5. UNGUREANU L., TUMANOVA D. *Calitatea apei ecosistemelor acvatice principale ale bazinului fluviului Nistru*. În: Buletinul Academiei de Ştiinţe a Moldovei. Ştiinţele vieţii. Chişinău, 2010, N 3 (312), p. 101 – 110. ISSN 1857-064X.
6. TUMANOVA D., UNGUREANU L., UNGUREANU G. *Capitol Fitoplancton. în Ghid methodologic: Prevenirea poluării și gestionarea durabilă a resurselor acvatice în bazinul r.Răut*. pp.43-45

NOTĂ. „*Investigarea schimbărilor mediului acvatic şi a hidrobiocenozelor ecosistemului Nistrului Inferior, evaluarea impactului afluenţilor (Răut, Bâc, Botna), elaborarea propunerilor de valorificarea durabilă şi prevenirea degradării ecosistemelor acvatice lotice şi lentice*”. Nr.01-23H-074/02-78-2024 și proiectul pe subprogram „*Evaluarea structurii și funcționării lumii animale și ecosistemelor acvatice sub influența factorilor biotici și abiotici în contextul asigurării securității ecologice și bunăstării populației*”. Nr. 010701

INTEGRAREA EDUCAȚIEI ȘI CONȘTIENTIZĂRII ECOLOGICE CU FORTIFICAREA ACTIVITĂȚILOR ÎN DOMENIUL AGRICULTURII ECOLOGICE

INTEGRATION OF ECOLOGICAL EDUCATION AND AWARENESS WITH THE STRENGTHENING OF ACTIVITIES IN THE FIELD OF ECOLOGICAL AGRICULTURE

CZU: 631.95:37 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.50**

Leonid VOLOȘCIUC,
ORCID: 0000-0002-7475-4310
e-mail: l.volosciuc@gmail.com
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecţie a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The purpose of the study is to analyze the impact of ecological education on the sustainable development of society and to determine the role and place of this important type of activity in social and life processes for solving educational and ecological problems. The analysis of the state of ecological education is presented, studying the particularities of the implementation of educational processes in the interest of promoting new types of agriculture. When conducting the research, general scientific methods of knowledge, information search methods and implementation of scientific achievements were used, which allowed the collection of the necessary material on the research topic. The research touches on the problems of ecological education formation in different groups of audiences (bachelor, master, doctorate, agricultural specialists, organic agriculture operators). The materials on ecological education issues are summarized and proposals are made for the use of new forms of environmentally efficient work organization, as well as the perspectives of applying the results of ecological education to strengthen ecological agriculture through the sustainable development of society.*

Keywords: *Organic farming, awareness, environmental education, plant health, climate change*

Cuvinte-cheie:*Agricultura ecologică, conștientizare, educație ecologică, sănătatea plantelor, schimbări climatice****.***

INTRODUCERE

Agravarea problemelor ecologice care pune în pericol existenţa naturii şi omenirii reprezintă manifestări ale naturii de transformare din generator și prieten într-un adversar cumplit, ceea ce determină necesitatea preluării, elaborării și aplicării mecanismelor eficiente a relațiilor dintre om şi natură. Starea actuală obligă societatea umană să formeze un sistem de cunoştinţe complexe cu privire la integritatea naturii, folosind capacitățile bazate pe unitatea omului, societăţii şi naturii să formeze competenţe, orientări valorice, conduita şi activitățile, care ar asigura atitudinea responsabilă

față de natură. În soluționarea acestor probleme un rol primordial îi revine educației ecologice [1].

Educaţia ecologică reprezintă totalitatea răspunsurilor și activităților pedagogice orientate la cunoașterea și soluționarea problemelor legate de relațiile dintre om și natură în vederea reglementării raporturilor sale cu mediul înconjurător prin valorificarea cunoștințelor științifice orientate la responsabilitatea globală și ajutorul omenirii în dobândirea unei înțelegeri profunde cu privire la mediu şi la problemele globale [2, 3].

Scopul principal al educaţiei ecologice este facilitarea acumulării informației necesare pentru înțelegerea problemelor de mediu și aprobarea deciziilor fundamentate pe baza cunoştinţelor ecologice, dar și soluționarea problemelor acumulate. Actualmente instruirea orientată spre conștientizarea în domeniul educaţiei ecologice devine un element fundamental al familiei, instituţiilor de învățământ şi societăţii, îndeosebi ale noilor forme de agricultură pentru dezvoltarea socio-economică sustenabilă.

Pornind de la particularitățile ecologice ale omului, e necesar de ținut cont că *Homo sapiens* L., doar participând în calitate de obiect al educației ecologice și fiind ghidat de aceste valori, poate să conștientizeze necesitatea și obligativitatea respectării legislaţiei de mediu.

MATERIALE ŞI METODE

Realizarea scopului cercetării a putut devenit realitate la acumularea și procesarea informației obținute și a practicii acumulate, aplicând analiza surselor existente. Metodele şi tehnicile folosite în educația ecologică au fost aplicate în funcţie de grupele de vârstă, utilizând metode de comunicare orală, scrisă, vizuală, comunicarea colectivă și personală, de explorare sistematică a realității obiective, precum și metode fundamentate pe acţiune practică de laborator, pe loturile experimentale și de producere [4].

Concluziile și rezultatele cercetării se bazează pe metode logice și generalizare. Informațiile actuale privind problema educației ecologice sunt conținute în datele de raportare ale cercetărilor efectuate de organizațiile mondiale, regionale și naționale, publicațiile științifice, opiniile specialiștilor, materialele forurilor și întrunirilor științifice și practice, precum și aplicarea resurselor din rețelele internet [5].

Pornind de la necesitatea formării educației ecologice și luând în considerare necesitatea organizării educaţie ecologice a specialiștilor și operatorilor din agricultura ecologică, devine necesară elaborarea și aplicarea componentei științifice, ceea ce determină necesitatea constituirii bazelor teoretice, metodologiei și conceptului de interacțiune dintre operatorii agricoli și mediul înconjurător. Aceasta determină necesitatea însușirii și obținerea deprinderilor practice incluse în modelele de cunoștințe și aplicare a măsurilor tehnologice și comportamentale în conformitate cu componentele normative și valorice aprobate de organele decizionale. Deosebit de importantă devine formarea fundamentelor morale și estetice, care constituie baza și modalitatea formării atitudinii față de natură, care se formează timp îndelungat la interacțiune cu elementele agroecosistemelor. Atingerea fazei de inițiere și schimbare a percepției și gândirii pragmatice grijului față de elementele naturii reprezintă faza incipientă de schimbare treptată a conștiinței

consumatoriste înrădăcinate dea lungul timpului. În așa mod se înregistrează schimbarea valorilor și dezvoltarea atitudinii umane a indivizilor și societății față de natură și valorile culturale și estetice ale omului obținute în colaborare cu natura.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Educația culturii ecologice în lumina promovării noilor tipuri de agricultură

Pe fundalul agravării problemelor ecologice, pe de o parte, și avalanșa semnificativă a cercetărilor și publicațiilor orientate la soluționarea lor, a devenit o axiomă că nivelul culturii ecologice este determinat de situația ecologică de pe Terra și depinde în mare măsură de educația ecologică. Actualmente cultura ecologică are misiunea principală de a contribui la soluționarea, problemelor ecologice, iar de mai multe decenii se manifestă prin educația ecologică**.** Aceasta este determinată de respectarea cerințelor morale și atitudinea față de natură orientată spre convingerea educată a fiecărui membru al societății. Activitățile științifice și educaționale au constituit au determinat scopul, înaintat obiectivele, elaborat mecanismele metodice și metodologice, acumulând succese incontestabile ale educației ecologice, conform căreia fiecare persoană, membru al societății trebuie să dispună de cunoștințe suficiente despre natură și să atingă un nivel suficient de educație ecologică. Pe fundalul acestor cunoștințe și în baza unei poziții civice active, fiecare membru al societății devine pregătit de a evalua în mod realist starea și consecințele activității sale practice, care este impactul lor asupra naturii, să determine gradul manifestării impactului factorilor naturali și antropici asupra mediului înconjurător și cum pot fi aplicate mijloacele de reducere a acestui impact [6].

Activitățile orientate la educația culturii ecologice, îndeosebi cele aplicate pentru operatorii din tipurile moderne ale agriculturii (convențională, ecologică, regenerativă) prin mecanismele și metodele recunoscute trezesc interesului audienților față de componentele și particularitățile fenomenelor naturale, aplicarea cunoștințelor dobândite pentru menținerea și ameliorarea condițiilor mediului înconjurător, analiza rezultatelor obținute în activitatea practică asupra componentelor și fenomenelor naturale, formarea ideilor despre rolul omului și fenomenelor naturale, cultivarea sentimentelor de responsabilitate pentru manifestările elementelor vii [7, 8].

Drept rezultat al educației ecologice, persoanele cultivate ecologic manifestă elemente de gândire ecologică, analizând corect stabilizând relații adecvate la apariția diferitor probleme de mediu, dar și să prognozeze consecințele asupra naturii și mediului natural a activității personale și umane. Rezultatele educației ecologice la diferite grupe de audienți pot fi examinate prin reflectarea comportamentului persoanelor și manifestarea respectului pentru viață și pentru natură, parcurgând activități grijulii față de componentele naturale până la folosirea lor cu înțelepciune. Atingerea acestui deziderat nobil este indispensabil legată de particularitățile intelectuale și atitudinea grijulie a profesorului de a oferi cunoștințele necesare despre natură de a trezi interesul și de a deveni un bun prieten al naturii.

Educația ecologică în conștientizarea și sensibilizarea populației pentru promovarea agriculturii ecologice

Dezvoltarea societății umane are loc la interacțiunea continuă cu mediul ambiant. Dinamica sporului populației și realizările progresului tehnico-științific intensifică exploatarea resurselor naturale existente, ceea ce determină necesitatea elaborării și implementării realizărilor tehnico-științifice moderne, cum sunt, bunăoară, formele noi de agricultură (conservativă, ecologică și regenerativă). Pe fundalul manifestării impactului ecologic și a schimbărilor climatice se înregistrează agravarea problemelor tehnologice de producere și protecție a plantelor, ceea ce determină necesitatea elaborării și implementării noilor abordări și tipuri de agricultură și demonstrarea efectele benefice ale agriculturii ecologice [1, 5].

- Agricultura ecologică sporeşte valoarea nutritivă a alimentelor. Studiile comparative ale compoziţiei chimice a produselor tradiţionale şi obţinute în tehnologiile agriculturii ecologice au demonstrat că pe parcursul ultimilor 50 de ani valoarea produselor agricole convenţionale a scăzut considerabil.
- Procedeele tehnologice aplicate în agricultura ecologică în zonele cu umiditate insuficientă, sunt mai rentabile. Excluderea amendamentelor minerale şi aplicarea largă a fertilizanților organici contribuie la dezvoltarea mai abundentă a sistemului radicular şi la reducerea gradului de compactizare a solului.
- Produsele ecologice sunt inofensive pentru om. Utilizarea îngrăşămintelor minerale şi a pesticidelor este legată de pătrunderea şi acumularea lor sau a metaboliţilor în sol, apă şi uneori în plantele agricole, ceea ce cauzează dereglări profunde în procesele fiziologo-biochimice a plantelor, din organismul omului şi a entităților utile.
- Operațiile tehnologice ale agriculturii ecologice ameliorează mediul ambiant, ia agricultura ecologică nu afectează condiţiile de viață ale omului.
- Agricultura ecologică contribuie la păstrarea biodiversității. La aplicarea tehnologiilor intensive s-au produs schimbări grave în diversitatea speciilor ce populau ecosistemele naturale.
- Agricultura ecologică acţionează benefic asupra solului. Tehnologiile ecologice contribuie în mare măsură la păstrarea structurii şi compoziţiei biologice a solului.
- Produsele ecologice activează procesele de reproducere a animalelor domestice. Produsele ecologice contribuie în mare măsură la sporirea fertilităţii şi capacităţilor de reproducere a animalelor agricole. Productivitatea găinilor sporeşte cu 28-35%, iar iepurii şi animalele cornute mici asigură un număr mai mare de urmaşi.
- Produsele ecologice soluţionează problemele cardiace şi stopează dezvoltarea tumorilor. S-a demonstrat că în legumele organice se conţine de 3-5 ori mai mult acid salicilic, care e sintetizat de către plante ca remediu la diferiţi factori stresogeni, îndeosebi pentru combaterea organismelor dăunătoare.

- Agricultura ecologică reduce impactul negativ al schimbărilor climatice. Schimbarea climei, ca rezultat a sporirii conţinutului gazelor de seră, îndeosebi a bioxidului de carbon.
- Agricultura ecologică poate satisface necesităţile alimentare ale populaţiei Terrei. Deşi mai bine de o treime din populaţia globului suferă de foame sau subnutriţie, totuşi, aceasta e mai mult o problemă socială, iar capacităţile Terrei permit satisfacerea necesităţilor alimentare ale populaţiei pe calea agriculturii ecologice. În multe regiuni ale lumii recoltele de pe sectoarele ecologice depăşesc sau nu sunt mai mici decât cele obţinute pe terenurile cu agricultura convenţională.
- Agricultura ecologică ameliorează calitatea mediului înconjurător și nu afectează condiţiile de viață ale omului. În agricultura convențională circa jumătate din consumul de energie și emisiile de CO_2 sunt obținute la fabricarea fertilizanților, iar emisiile acestui gaz în agricultura ecologică constituie doar 50 % din cele din agricultura convențională. Producția biogazului reduce consumul de energie fosilă și a emisiilor de CO_2.

În condiţiile crizei ecologice mondiale, cu care se confruntă omenirea, un rol important revine anume conștiinței ecologice, care contribuie la formarea unui grad înalt al culturi ecologice a personalului și operatorilor care activează în agricultura ecologică. Aceasta asigură cunoaşterea profundă a legităţilor dezvoltării naturii şi societăţii, a relațiilor omului cu mediul înconjurător pentru aplicarea măsurilor eficiente de protecție a naturii și de folosire raţională a resurselor naturale.

Educaţia ecologică – imperativ al lumii contemporane și șansa asigurării securității alimentare în viitorul omenirii

Dezvoltarea și realizarea culturii ecologice a devenit posibilă la crearea anumitor condiții, în primul rând prezența societății ecologice cu întreprinderea activităților în condiții optimale de armonizare a relaţiilor dintre om, societate şi natură. Relaţiile dintre societate şi natură reprezintă o cerință primordială, care determină succesul educației ecologice și se bazează pe următoarele premise:

- cunoaşterea legilor naturii şi societăţii și aplicarea realizărilor tehnico-ştiinţifice privind utilizarea rațională a resurselor naturale și respectarea dreptului fiecărui membru al societății;
- protecţia mediului înconjurător, conservarea şi ocrotirea monumentelor istorice;
- asigurarea materială a protecției naturii, aplicând resursele bugetului național și diverse donații private și informarea sistematică şi operativă a populaţiei, întreprinderilor și societății civile privind starea mediului, analiza și pronosticarea riscurilor eventuale și stimularea sentimentului responsabilităţii şi respectului față de mediul ambiant;
- constituirea sistemului de instruire şi educaţie ecologică a populaţiei, conştientizarea problemelor majore ecologice și antrenarea membrilor societăţii civile în protecția naturii;

Pe fundalul agravării stării ecologice, realizării riscurilor și dezastrelor ecologice, societatea este orientată și impusă să conștientizeze necesitatea și obligativitatea modificării spiritului și conștiinței pentru atingerea unui nivel cultural echilibrat, care asigură atingerea nivelului de activitate pentru educarea membrilor societății la gândirea ecologică, ceea ce contribuie la pregătirea individului și societății pentru luarea deciziilor privind comportamentul adecvat de protecţie a naturii și utilizare rațională a mediului înconjurător [9, 10].

Pornind de la necesitatea elaborării metodelor și mijloacelor de soluționare a multiplelor probleme ecologice, aflându-ne într-o societate în continuă dezvoltare şi modernizare și în temeiul elaborării și implementării procedeelor tehnologice moderne, școlile științifice ecologice mondiale, regionale şi naţionale promovează diverse direcții noi de ecodezvoltare, îndeosebi a agroecologiei și agriculturi ecologice, ceea ce înaintează obiective noi privind formarea culturii ecologice [11]. Activitățile pedagogice la diferite niveluri de formare profesională (licență, masterat, doctorat, operatori în agricultura ecologică) au determinat necesitatea elaborării și perfecționării programelor educaţionale şi de cercetare ştiinţifică în lumina sincronizării rolului factorilor de mediu în dezvoltarea agriculturii ecologice și fortificarea societății umane.

Experiența didactică acumulată atât la citirea cursurilor biologice de ecologie, virusologie, microbiologie, biologiei solului, și a cursurilor prezentate la agroecologie, protecție biologică, biotehnologii agricole, agricultura ecologică, protecția integrată a plantelor, metodologia și etica cercetărilor științifice, precum și numeroasele înstruiri a specialiștilor și operatorilor din agricultura ecologică, ceea ce a reprezentat un fundament substanțial și suficient pentru conștientizarea că aspectul teoretic și practic al programelor prezentate reprezintă un fundament valoros. Acestea au constituit un material valoros la inițierea și aprofundarea cunoștințelor acumulate și au contribuit mult ca un suport metodologic pentru a orienta influenţa comportamentului grupurilor de audienți asupra formării sentimentului responsabilităţii pentru atitudini grijulii față de natură și folosirea rațională a resurselor naturale și constituirea unei ramuri rentabile și societăţi sustenabile. Astfel devine evident că educația ecologică reprezintă un imperativ și șansa securității alimentare în viitorul omenirii.

CONCLUZII

Realizarea proceselor educaționale moderne bazate pe formarea competențelor devine inevitabilă fără învățarea interdisciplinară cu implicarea directă a științelor naturii, vieții și sociale. Corelarea cunoștințelor de la diferite obiecte contribuie la realizarea educației audienților, la formarea și dezvoltarea flexibilității gândirii și a capacității de aplicare a cunoștințelor acumulate în practicarea noilor forme de agricultură.

Fortificarea cunoștințelor devine posibilă la intercalarea științelor naturii și vieții cu cele educaționale doar prin promovarea interdisciplinarității, iar necesitatea abordării acestor activități este determinată de agravarea complexelor probleme ecologice și de

speranțele acordate de implementarea procedeelor biotehnologice moderne de sporire a randamentului agriculturii contemporane.

Activitățile pedagogice la diferite niveluri de formare profesională reprezintă un fundament substanțial și suficient pentru conștientizarea că aspectul teoretic și practic al programelor prezentate sunt un fundament valoros pentru a orienta influența comportamentului grupurilor de audienți asupra formării sentimentului responsabilităţii cu atitudini grijulii față de natură și folosirea rațională a resurselor naturale și constituirea unei ramuri rentabile și a societăţii sustenabile.

REFERINȚE

1. VOLOŞCIUC, L. Agricultura Ecologică: aspecte teoretice și valențe practice. Chișinău. Tipografia Centrală. 2021. 288 p. ISBN 978-9975-62-451-0.
2. JUKES, S. Learning to confront ecological precarity: engaging with more-than-human worlds. Springer, 2023. 236 p. ISBN 9783031341991. DOI 10.1007/978-3-031-34200-4.
3. NUROV, O. Ecological education as a basis for social sustainable development. E3S Web of Conferences 460, 05011 (2023). Doi 10.1051/e3sconf/20234605011.
4. VOLOȘCIUC, L. Sănătatea plantelor – platformă de fortificare a acivităților în domeniul fitosaniar. Simpozionul științific internațional „protecția plantelor – realizări și perspective”, Chișinău, 2-3 octombrie 2023. În Buletinul Informațional EPRS/IOBC, ediția 58. p. 526-538. În:https://doi.org/10.53040/ppap2023.78 ISBN 978-9975-62-563-0.
5. VOLOSCIUC, L. Plant health progress for boosting food security. Phytosanitary safety. 2023. Issue 69. p. 374-386. DOI: https://doi.org/10.36495/PHSS.2023.69.374-386.
6. VOLOȘCIUC, L. Interpretarea etică a combaterii organismelor dăunătoare. Simpozionul Științific Internațional „Protecţia plantelor - realizări şi perspective”. Chişinău, 27-28 octombrie 2020. Информационный боллетень ВПРС МОББ № 57. Chişinău. 2020. p. 8-15. ISBN 978-9975-3472-0-4.
7. VOLOSCIUC, L. The biotechnology for solving of plant protection problems in organic farming. Studii şi comunicări. Vol. 28. Bacău. 2019. p. 44-52. ISSN: 1584-3416.
8. BLENKINSOP, S., KUCHTA, E. Ecologizing Education. Nature-Centered Teaching for Cultural Change. Comstock Publishing Associates. 2024. 325 p.
9. BOINCEAN, B., VOLOŞCIUC, L., RURAC, M., HURMUZACHI, Iu., BALTAG, G. Agricultura conservativă. Manual pentru producători agricoli şi formatori. Chișinău. IFAD. 2020. 270 p. ISBN978-9975-56-744-2.
10. Regenerative Agriculture: What’s Missing? What do we still need to know? edit. by Dent, D., Boincean, B. Springer. 2021. 355 p.

11. VOLOSCIUC, L., JOSU, V. Fortificarea protecției fitosanitare pentru reducerea impactului schimbărilor climatice. Materialele Conferinței științifice naţionale cu participare internaţională „Integrare prin cercetare şi inovare”, 9-10 noiembrie 2023. Chișinău, 2024. p. 321-329. ISBN 978-9975-62-690-3.

NOTĂ. Cercetările au fost realizate în cadrul Subprogramului 011103 „*Elaborarea mijloacelor ecologic inofensive de reducere a impactului organismelor dăunătoare ale culturilor agricole pe fundalul schimbărilor climatice”*, finanțat de Ministerul Educației și Cercetării.

ASOCIAȚII ECTOPARAZITARE LA GĂINI *(GALLUS GALLUS DOMESTICUS*) DIN SECORUL PARTICULAR A REPUBLICII MOLDOVA

ECTOPARASITIC ASSOCIATIONS IN CHICKEN (*GALLUS GALLUS DOMESTICUS*) FROM THE PARTICULAR SECTOR OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

CZU: 576.89:636.6.09(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.51**

Maria ZAMORNEA,
ORCID: 0000-0001-8987-3390
e-mail: maria.zamornea@sti.usm.md
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Dumitru ERHAN,
ORCID: 0000–0001–9722–4382
e-mail: dumitru.erhan@sti.usm.md
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Ștefan RUSU,
ORCID: 0000–0002–3322–9173
e-mail: stefan.rusu@sti.usm.md
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Olesea GLIGA,
ORCID: 0000-0002-4917-5156
e-mail: olesea.gliga@sti.usm.md
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Nicolai BOTNARU,
ORCID: 0000–0001–5308–8307
e-mail: nicolaibotnaru@gmail.com
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *To establish the prevalence and diversity of infestation with parasitic agents, parasitological research was carried out on 759 chickens (Gallus gallus domesticus) from the private sector in various areas of the Republic of Moldova during 2020-2023. Ectoparasites were collected from live birds, according to a new procedure, which is more informative (Luncaşu M., Zamornea M., 2007 and of classical methods after Dubinin M., 1955). The collected material was later examined with a magnifying glass МБС-9 (ob.14x2) and the mocroscope Novex Holland B ob. 20-40 WF 10x Din/20mm in the laboratory of Parasitology and Helminthology of the Institute of Zoology, Moldova State University. The obtained research results reveal that chickens (Gallus gallus domesticus) are infested with 9 species of malophages (Eomenacanthus stramineus, Cuclotogaster heterographus, Goniocotes gallinae, Goniocotes maculatus, Goniodes dissimilis, Menopon gallinae, Menacanthus*

pallidulus, Menacanthus cornutus, Lipeurus caponis), 2 species of fleas (Cheratophylus gallinae, Cheratophylus hirundinis) and 2 species of gamasid mites (Dermanyssus gallinae, Dermanyssus hirundinis). The prevalence of infestation with ectoparasites - malophages constituted up to 100% of cases, with fleas - 39.0% and with gamasid mites in 72.0% of cases. The ectoparasitic polyparasitism established in birds is made up of different species of permanent parasites (malophages, fleas) and temporary (gamasid mites).

Keywords: *polyparasitism, ectoparasites: fleas, gamaziz mites, malophages.*

INTRODUCERE

Avicultura prezintă importanță prin faptul că permite creșterea multor specii de păsări domestice (găini, rațe, gâște, curci, bibilici, prepelițe) și semi domestice (fazani, potârnichi, struți), ce oferă crescătorilor posibilitatea să aleagă specia cea mai potrivită, în raport de condițiile oferite și cererea pieței de consum [1, p.1]. Pe plan mondial, carnea de pasăre a câștigat o poziție importantă între alimentele de origine animală, datorită calităților nutritive și a costurilor reduse de obținere și procesare, comparativ cu alte surse de proteine de origine animală [2, p.1].

Conform analizei stării la 1 aprilie 2022 față de 1 aprilie 2021 în întreprinderile agricole din Republica Moldova a avut loc majorarea efectivului de păsări – cu 9,5% [3, p.1].

Totodată, s-a stabilit, atât la nivel mondial, cât și în republica noastră în avicultură predomină găinile, după care urmează palmipedele. Datele oficiale arată că în anul 2023 în Republica Moldova activau 43 de unități de creștere a păsărilor și circa 227000 de gospodării individuale de creștere a păsărilor, în care erau crescute, în total, un număr de aproximativ șase milioane de păsări. Totuși, în anul 2023 Moldova nu a exportat niciun kilogram de carne, dar a importat peste 35400 tone [4, p.2].

Cercetările parazitologice a păsărilor domestice au o importanță multilaterală. Componența paraziților a majorității păsărilor domestice, pot influența considerabil asupra dinamicii populațiilor lor. Numai în cazuri unice păsările sunt atacate doar de o singură specie de parazit. Acarienii gamazizi și unele specii de malofagi, care parazitează pe păsările domestice și sălbatice, îndeplinesc și rolul de vectori ai unor agenți patogeni periculoși [5, p.2]. Datele numeroase, privind infestația păsărilor domestice, demonstrează că ele sunt, de obicei, parazitate concomitent de diverse specii de paraziți. Ecto- și endoparaziții păsărilor sunt răspândiți în toate unitățile avicole, indiferent de tehnologia de întreţinere: intensiv, semi intensiv sau tradițional. Malnutriția, suprapopulația și măsurile sanitare insuficiente favorizează creșterea infestației cu diverşi agenţi parazitari, până la valori maximale (100%) [6, p.2].

Unii autori remarcă că, dintre păsări, galinaceele, în general, sunt mai receptive la infestare cu malofagi, decât palmipedele [7, p.2].

Maladiile parazitare, prin particularitățile nișei ecologice a agenților cauzali, prin particularitățile evolutive a entităților determinate, îndeosebi prevalența ridicată, pierderile economice însemnate produse și caracterul zoonotic al multora dintre ele, impun „o luptă antiparazitară” continuă. Această luptă se realizează prin controlul parazitologic și prin eradicarea parazitozelor [8, p.2].

MATERIALE ȘI METODE

Investigațiile, cu privire la stabilirea diversității agenților parazitari la găini *(Gallus gallus domesticus*)**,** au fost efectuate în perioada anilor 2020-2023. Eșantioanele biologice au fost recoltate din gospodării particulare din diverse zone ale Republicii Moldova. Recoltarea probelor s-a efectuat individual și în grup. Ectoparaziții au fost colectați de pe păsări vii, conform unui procedeu nou, care este mai informativ [9, p.2] și metode speciale de examinare a ectoparaziților la păsări după Dubinina, M. (Дубинина М. Н., 1955) [10, p.2]. Materialul colectat a fost examinat ulterior cu ajutorul lupei МБС-9 (ob.14x2) și la microscop Novex Holland B ob. 20-40 WF 10x Din/20mm în laboratorul de Parazitologie și Helmintologie al Institutului de Zoologie, USM. S-a stabilit extensivitatea (EI, %) și intensivitatea invaziei (II, ex.).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru a stabili prevalența și diversitatea speciilor de ectoparaziți la găini *(Gallus gallus domesticus)*, s-au efectuat cercetări parazitologice în diverse zone ale Republicii Moldovei în perioada anilor 2020-2023. Eșantioanele biologice au fost recoltate de la 759 exemplare de găini din sectorul privat (tabelul 1).

Tabelul 1. Nivelul infestării cu ectoparaziți a găinilor în sectorul privat

Nr. d/o	Specia parazitului	EI, %	II, ex.
	MALOFAGI		
1.	*Chelopistes meleagridis* (L., 1758)	1,0	2-7
2.	*Cuclotogaster heterographus* (Nitz., 1866)	7,0	5 -9
3.	*Eomenacanthus stramineus* (Nitz., 1818)	57,5	54-925
4.	*Goniocotes gallinae* (De Geer,1778)	12,0	7-367
5.	*Goniocotes maculatus* (Tasch., 1882)	1,0	3 - 4
6.	*Goniodes dissimilis* (Nitzsch, 1818)	3,0	3-12
7.	*Lipeurus caponis* (Linnaeus, 1758)	1,0	1-10
8.	*Menopon gallinae* (Linnaeus, 1758)	14,5	22-567
9.	*Menacanthus cornutus* (*Schom*., 1913)	2,0	16-316
10.	*Menacanthus pallidulus* (Neum., 1912)	1,0	2-4
	PURICI		
1.	*Ceratophylus gallinae* (Schrank, 1803)	27,0	9-68
2.	*Ceratophylus hirundinis* (CurtisCurtis, 1826)	12,0	5-13
	ACARIENI GAMAZIZI		
1.	*Dermanyssus gallinae* (Redi De Geer, 1778)	72,0	20-78
2.	*Dermanyssus*. *hirundinis* (Hermann, 1804)	20,0	5-34

Rezultatele cercetărilor parazitologice obținute relevă că, pe fiecare gazdă, concomitent, pot parazita 2-9 și mai multe specii de malofagi, 2 specii de purici și 2 specii de acarieni gamazizi. Specific pentru găini sunt 9 specii de malofagi. Specia *Chelopistes meleagridis* se întâlnește numai în cazurile când găinile sunt întreținute în aceleași încăperi cu curcile – gazda specifică a lor. Ritmul vital, competiția pentru spațiu și hrană dintre parazit și gazdă, depinde, în special, de capacitățile biologice ale parazitului, exprimate prin posibilitatea de neutralizare a forței de apărare a organismului-gazdă. În învelișul penos al corpului gazdei invadatorul ocupă cea mai bună poziție, unde posibilitățile de hrănire sunt satisfăcute la maximum în limita proceselor metabolice ale parazitului și reacția de răspuns a gazdei.

În rezultatul cercetărilor parazitologice efectuate s-a stabilit, că poziţia principală după gradul de infestare revine speciei *Eomenacanthus stramineus* (EI – 57,5 %, II – 54 – 925 de ex.), pe locul secund se plasează specia *Menopon gallinae* (EI – 14,5 %, II – 22 – 567 de ex.), apoi specia *Goniocotes gallinae* (EI – 12 %, II - 7 – 367 de ex.), *Cuclotogaster heterographus* (EI – 7,0%, II – 5 – 9 ex.), iar cel mai rar au fost stabilite speciile: *Chelopistes meleagridis* (EI–1,0%, II 2– 7 ex.), *Goniodes dissimilis* (EI – 3%, II – 3 – 12 ex.), *Menacanthus cornutus (*EI – 2,0%, II– 16 – 31 de ex.), *Menacanthus pallidulus* (EI – 1,0%, II 2 – 4 ex.), *Goniocotes maculatus* (EI-1,0%, II – 3 -4 ex.) şi *Lipeurus caponis* (EI – 1,0%, II – 1 - 10 ex.).

Infestarea cu purici *Ceratophylus gallinae* a atins o EI – 39,0% şi II - 9 – 68 de ex., cu *Ceratophylus hirundinis* EI – 12,0% şi II– 5 – 13 ex, iar cu acarieni gamazizi - *Dermanyssus gallinae* EI – 72,0% şi II – 20 – 78 de ex., cu specia *Dermanyssus*. *hirundinis* EI – 20,0% şi II – 5 – 34 de ex.

Aşadar, rezultatele cercetărilor obținute denotă, că găinile crescute în gospodăriile particulare au un grad sporit de infestare cu ectoparaziți: cu - malofagi a constituit până la cca 100% din cazuri, cu purici - 39,0% şi cu acarieni gamazizi în 72,0% din cazuri (figura 1).

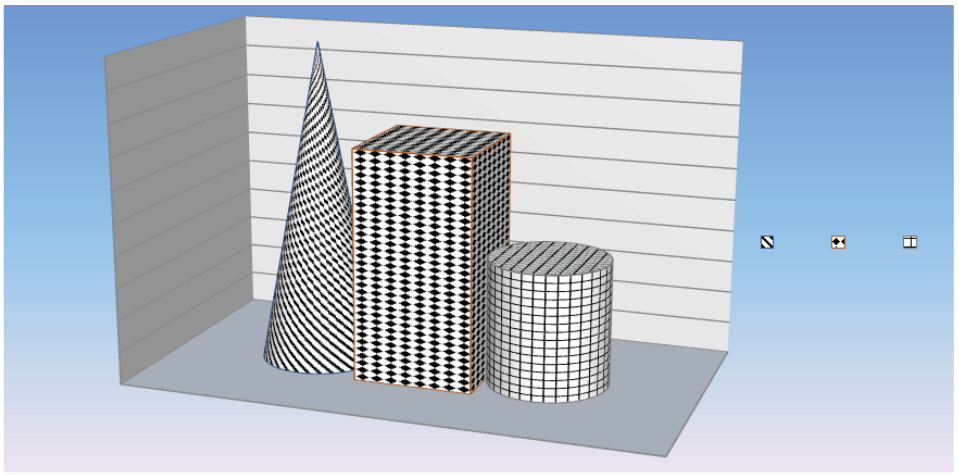


Fig. 1. Extensivitatea invaziei cu ectoparaziţi la găini din gospodării particulare**.**

Totodată, au fost înregistrate asociaţii poliparazitare formate din malofagi, purici şi acarieni gamazizi. (figura 2).

Din cele 759 de găini din sectorul particular examinate, s-a stabilit asociaţii parazitare formate din 9 specii de ectoparaziţi : 5 specii de malofagi (*Eomenacanthus stramineus***,** *Cuclotogaster heterographus***,** *Chelopistes meleagridis***,** *Goniocotes gallinae***,** *M***enopon** *gallinae***), două specii de acarieni gamazizi (***Dermanyssus gallinae***,** *Dermanyssus hirundinis***) şi 2 specii de purici (***Cheratophylus gallinae***,** *Cheratophylus hirundinis***) în 11,3% din cazuri.**

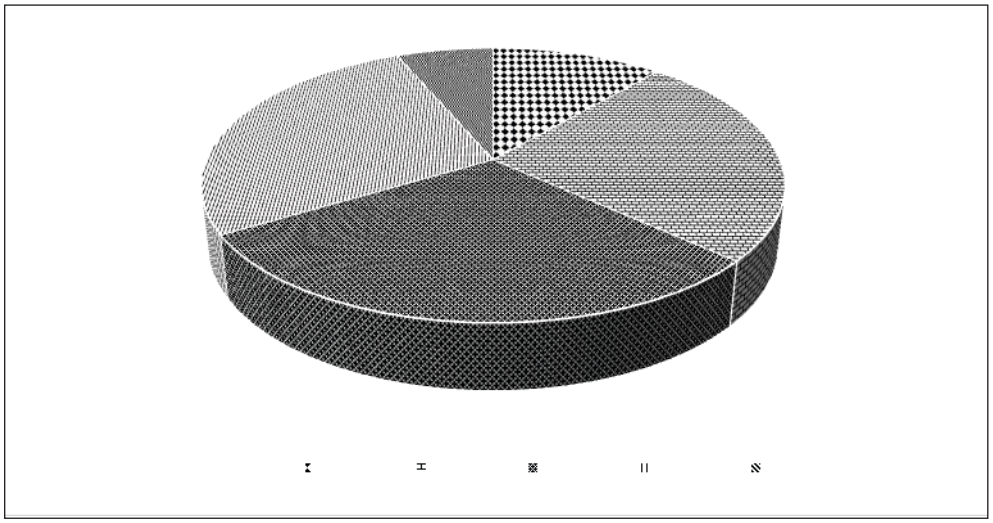


Figura 2. Asociaţii ectoparazitare la grini *(Gallus gallus domesticus)* din Republica Moldova**.**

Mixtinvazii formate **din 7 specii**: 4 specii de malofagi (*Eomenacanthus stramineus*, *Goniocotes gallinae*, *Goniocotes maculatus, Goniodes dissimilis*), 2 specii de acarieni-gamazizi (*Dermanyssus gallinae, Dermanyssus*. *hirundinis*) şi o specie de purici (*Ceratphylus gallinae*) s-au onregistrat on 25,4% din cazuri; **din 6 specii**: 3 specii de malofagi (*Lipeurus caponis, Eomenacanthus stramineus*, *Menacanthus cornutus),* 2 specii de purici *(Ceratphylus gallinae, Cheratophylus hirundinis)* şi o specie de acarieni-gamazizi *(Dermanyssus gallinae)* - în 29,7% din cazuri*;* **din 5 specii:** 2 specii de malofagi (*Eomenacanthus stramineus, Menacanthus pallidulus),* o specie de purici *(Ceratphylus gallinae)* şi 2 specii de acarieni-gamazizi (*Dermanyssus gallinae, Dermanyssus*. *hirundinis)* - în 27,2% şi asociaţii formate **din 4 specii:** 2 specii de malofagi (*Lipeurus caponis*, *Goniocotes gallinae),* o specie de purici *(Ceratphylus gallinae)* şi o specie de acarieni-gamazizi (*Dermanyssus gallinae*) - în 6,4% din cazuri.

Aşadar, rezultatele cercetărilor parazitologice complexe efectuate la efectivele de păsări domestice din sectorul particular au demonstrat, că fenomenul biologic de poliparazitism are un caracter permanent, deşi structura poliparazitismului se află în continuă

dinamică atât cantitativă, cât şi calitativă. Poliparazitismul ectoparazitar la păsări este format din diferite specii de paraziţi permanenţi (malofagi, purici) şi temporari (acarieni gamazizi). Poliparazitismul, compus din ectoparaziţi permanenţi, poartă un caracter stabil şi poate fi evidenţiat pe parcursul întregului an, iar cel temporar poartă un caracter sezonier.

CONCLUZII

1. S-a determinat, că găinile crescute în mod tradițional sunt infestate cu 14 specii de agenți parazitari, care aparțin la 2 clase (Insecta, Arachnida), 4 familii (Philopteridae; Menoponidae, Ceratophyllidae, Dermanyssidae) și 8 genuri (*Chelopistes*, Goniocotes, *Goniodes, Lipeurus, Menopon, Menacanthus, Ceratophyllus, Dermanyssus)*
2. S-a stabilit, că la găini *(Gallus gallus domesticus***)** parazitează 9 specii de malofagi *(Eomenacanthus stramineus, Cuclotogaster heterographus, Goniocotes gallinae, Goniocotes maculatus, Goniodes dissimilis, Menopon gallinae, Menacanthus pallidulus, Menacanthus cornutus, Lipeurus caponis),* 2 specii de purici *(Cheratophylus gallinae, Cheratophylus hirundinis)* și 2 specii de acarieni gamazizi *(Dermanyssus gallinae, Dermanyssus hirundinis).*
3. S-a evaluat prevalența infestației cu ectoparaziți: cu malofagi a constituit până la 100% din cazuri, cu purici - 39,0% și cu acarieni-gamazizi - în 72,0% din cazuri.
4. Poliparazitismul ectoparazitar stabilit la găini *(Gallus gallus domesticus***)** este format din 9 specii de ectoparaziți: 5 specii de malofagi, două specii de acarieni-gamazizi şi două specii de purici - în 11,3% din cazuri; din 7 specii: 4 specii de malofagi, două specii de acarieni-gamazizi şi o specie de purici - on 25,4% din cazuri; din 6 specii: 3 specii de malofagi, două specii de purici şi o specie de acarieni-gamazizi - în 29,7% din cazuri*;* din 5 specii**:** două specii de malofagi, o specie de purici și două specii de acarieni-gamazizi - în 27,2% din cazuri și asociații formate din 4 specii**:** două specii de malofagi, o specie de purici şi o specie de acarieni-gamazizi - în 6,4% din cazuri.

REFERINȚE

1. USTUROI, M. G. Study of certain factors influencing meat production in Ross-308 chicken hybrid. *Lucrări Ştiinţifice, Seria Zootehnie. Editura „Ion Ionescu de la Brad”, Iaşi.* 2015. Vol. 64 (20), p. 223-226. ISSN: 2284-6964. ISSN L: 1454-7368.
2. FLETCHER, D. L. Poultry meat quality. *World Poultry Science Journal*. 2002. №58 (2), p. 131-145.
3. On:https://statistica.gov.md/ro/activitatea-agricola-in-ianuarie-martie-20229515_59409.html.

4. În: https://agora.md/2023/12/29/in-anul-2023-moldova-nu-a-exportat-niciun-kilogram-de-carne-dar-a-importat-peste-35400-tone
5. ТОДЕРАШ, Ион et.al. Роль птиц и эктопаразитов в поддержании, возобновлении и возможном появлении новых очаговых зоонозных инфекций. Сообщение 1. *În: Buletinul Academiei de Ştiinţe a Moldovei. Ştiinţele vieţii.* 2008. № 2, p. 4-10.
6. ЛУНКАШУ, М., ЕРХАН, Д., РУСУ, С.,ЗАМОРНЯ, М. *Пухоеды (insecta: Mallophaga) домашних и диких птиц Молдавии и западных областей Украины*". Chişinău. 2008. 376 p. ISBN 978-9975-62-214
7. ŞUTEU, I., COZMA, V. *Parazitologie clinică veterinară*. Edit Risoprint, Cluj-Napoca: 2007. Vol. 2, 349 p. ISBN 973-656-632-3.
8. MITREA, I. Controlul parazitologic - concept biologic, medical şi economic. *Scientia Parasitologica.* Cluj-Napoca, 2002, vol. 1, p.79-89.
9. INSTITUTUL DE ZOOLOGIE AL ACADEMIEI DE ŞTIINŢE A MOLDOVEI. Procedeu de colectare a ectoparaziţilor de la păsări: brevet MD nr. 3441, Inventatori: LUNCAŞU, M., ZAMORNEA, M .G2 Publ. 2007.12.31, BOPI nr. 12/2007
10. ДУБИНИНА, М. Н. *Паразитологическое исследование птиц*. 1955. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 132 с.

NOTĂ. Investigațiile au fost realizate cu suportul proiectului instituțional - Program de Stat cu tema: ,,Diversitatea artropodelor hematofage, a zoo- şi fitohelminților, vulnerabilitatea şi strategiile de tolerare a factorilor climatici, elaborarea şi implementarea procedeelor inovative de control integral al speciilor de interes comunitar", cu cifrul: 20.80009.7007.12 F și a Subprogramului cu cifrul 010701 ,,Evaluarea structurii și funcționării biocenozelor, habitatelor acvatice și terestre sub influența factorilor biotici și abiotici în contextul asigurării securității ecologice și bunăstării populației", din cadrul USM.".

CALITATEA PRODUSELOR PISCICOLE ÎN RELAȚIE CU METALELE DIN MEDIUL ACVATIC ȘI PROCESELE DE ACUMULARE

QUALITY OF FISHERY PRODUCTS IN RELATION WITH METALS IN THE AQUATIC ENVIRONMENT AND ACCUMULATION PROCESSES

CZU: 502.51:637`8 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.52**

Natalia ZUBCOV,
ORCID: 0000-0001-6048-9395
e-mail: natalia.zubcov@sti.usm.md
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Elena ZUBCOV,
ORCID: 0000-0002-8437-8195
e-mail: ecotox@yahoo.com
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Antoaneta ENE,
ORCID: 0000-0002-6976-0767
e-mail: antoaneta.ene@ugal.ro,
Universitatea Dunarea de Jos, Galati, România
Nina BAGRIN,
ORCID: 0000-0003-4816-4349
e-mail: nina.bagrin@sti.usm.md
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Victor CIORNEA,
ORCID: 0000-0009-6704-8728
e-mail: ciornea.victor@gmail.com
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *Currently, the polyfunctional role of microelements in the metabolic processes of ichthyofauna (respiration, hematopoiesis, digestion, multiplication, increase or decrease of growth intensity resistance) is unanimously recognized, being also an indicator of the quality of fish products. The experimental investigations allowed the elaboration and implementation of the use of microelements-metals to increase the viability of fish in early ontogenesis, to increase the nutritional base in ponds, confirmed and protected by patents and which has essentially improved the technology of artificial fish breeding and served as an essential support in the development of fish farming. By using ICP-OES techniques for metals quantification, and tested regarding the impact of some metals and metalloids on the development of fish, their potential for the accumulation of metals, the concentrations of which are limited for fish products. It is also worth mentioning the redistribution of metals between different organs of fish in depen-*

dence on the intensity of growth and reproduction processes and fish health state. The highest concentrations of metals are recorded in the skin, liver and gills of fish.

Keywords: *aquatic environment, bioaccumulation, fish, metals, metalloids.*
Cuvinte-cheie: *bioacumularea, ecosisteme acvatice, metale, metaloizi, pești.*

INTRODUCERE

Descifrarea și stabilirea legalităților acțiunii elementelor chimice asupra modificării intensității și direcției proceselor de biosinteză nu are doar importanță științifică, ci oferă posibilități mari în utilizarea microelementelor pentru o acțiune țintită asupra diferitelor aspecte ale proceselor metabolice, optimizarea acestora, conținut în pești, mai ales în cazul reproducerii lor artificiale și creșterea în condițiilor de fermă piscicolă. Tehnologiile ecologice pentru creșterea peștilor implică crearea condițiilor ecologice de habitat și hrană de calitate, inclusiv hrană vie, cum ar fi nevertebratele acvatice, algele și microorganismele, care sunt macro-concentratoare de metale în mediul acvatic [1].

MATERIALE ȘI METODE

Materialul pentru Investigațiile realizate s-au colectat din helești piscicole plasate în bazinele hidrografice a fluviului Nistru și râul Prut. Pentru cercetarea nivelului de acumulare a microelementelor-metale și unor metaloizi sau prelevat mostre de piele, ficat și mușchii de pești ciprinide și percide (*Cyprinus carpio, Aristichthys nobilis, Hypophtalmichthys molitrix*, *Carassius auratus gibelio, Stizostedion lucioperca*) nematurizați (vârsta 3-4 ani, pește de comerț) crescuți în helești fermelor piscicole [1,2,3].

Concentrația microelementelor metale și metaloizi în ape, suspensii, hrană și în material biologic s-a efectuat prin metoda standardizată SM SR EN ISO 17294-2:2012, pentru analiza multelementară cu Spectrometru de emisie atomică cu plasmă ă cuplată inductiv ICP-OES, Thermo Scientific iCAP 6200 Duo (Thermo Fisher Scientific), dotat cu softul „iTEVA Software", versiunea 2.8.0.97. Atomizarea aerosolilor s-a asigurat de torța cu plasmă cuplată inductiv într-un flux continuu de argon, cu presiunea 5 bar. În calitate de standard intern sa utilizat liniile spectrele 188,060; 227,318; 361,384 și 391,181 nm ale scandiului – Sc, care permit determinare microelementelor investigate.

Inițial materialul biologic a fost supus digestiei cu acid azotic și sau cu amestec de acizi clorhidric și azotic în Digester cu microunde Speed Wave four SW-4 (Berghof) la temperaturi de până la 300 °C și presiuni ridicate de până la 100 bar în corespunderea cu metodele standardizate ISO 15587-1, ISO 15587-2, EPA 200.2,3050 și 3051A. O parte de mostre biologice au fost cercetate - prin metoda de adsorbție atomică ,utilizând spectrofotometru AAS Analyst-400 [1,2,3].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Este bine cunoscut faptul că aproape toate metalele au o importanță vitală fiind parte-componentă și catalizatori în procesele biochimice care se petrec în plante și organisme

vii (Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Ni, Al ș.a.) însă acești ecotoxicanți au proprietăți de acumulare în mediu de trai și organisme vii până la valori mari devenind toxice [4,5]. Un șir de metale Hg, Bi, Cd pot provoca efecte toxice în concentrații de zecimi de micrograme.

Procesele de acumulare a metalelor în corpul peștilor sunt destul de inegale, fiind în dependență atât de proprietățile biologice ale speciilor de pești (vârsta, tipul de nutriție, intensitatea creșterii, perioada de înmulțire etc.), proprietățile chimice-biologice ale metalelor, starea a mediului acvatic și a compoziției furajelor.

Alături de perioada de embriogeneză noi am divizat trei etape pentru evaluarea influenței și proceselor de acumulare în pești a metalelor care sunt în dependență nu numai de factorii de mediul de trai, dar, și mai mult, de raportul proceselor de creștere și înmulțire - etapa de ontogeneză timpurie (embrioni, larve) etapa de creștere (de la puiet de o vară până la pește de comerț ne maturizat) și al-treilea -pești maturizați și pești-reproducători [4,6,7].

La etapele embrioni-larve peștii sunt extrem de sensibile la modificarea medului acvatic, însă pentru majoritatea metalelor (Zn, Fe, Cu, Mo, Mn, Co, Ni) este stabilită o corelație evidentă liniară (r=0,84-0,96) între dinamica acestor metale în mediu de trai și conținutul metalelor în corpul larvelor de pești. Modelările de laborator cu larve de 3-5 zile a peștilor ciprinide au permis stabilirea concentrațiilor toxice a mai multor metale . Modelări experimentale au demonstrat destul de evident existența si efectul de sinergism (Cu si Zn, Zn și Cd) și antagonism (Co și Fe, Cu și Mn) pentru un șir de metale privind nivelul de toxicitate a acestora asupra dezvoltarea larvelor de pești [4,6].

Astfel larvele peștilor pot servi un indicator foarte util în aprecierea calității apei privind conținutului metalelor și stabilirea diapazonului necesar și cel periculos și toxic în mediul de trai a peștilor.

La etapa de puiet , există o corelare între nivelul metalelor în apă și în corpul puiet , dar modelările au arătat o influență dominantă și corelație mai evidentă între conținutul în nutriție și puiet fiind în dependența de vârstă și particularitățile speciilor de pești inclusiv preferințele de nutriție (omnivori, ierbivori, răpitori) [4].

Nivelul de acumulare în peștii de comerț și celor maturizați sexual este și mai complicat, am observat că există procesele de redistribuire a metalelor între diferite organe în dependență de proceselor de crește și celor de înmulțire [4,6].

Investigațiile experimentale ne-au permis elaborarea și implementarea utilizării microelementelor-metale pentru creșterea viabilității peștilor în ontogeneza timpurie, pentru creșterea bazei nutriționale din iazuri, confirmate și protejate prin brevete și care a îmbunătățit esențial tehnologia de creștere a peștilor și a servit drept suport esențial în dezvoltarea pisciculturii [5,6,8].

Procesul de acumulare a metalelor în pești depinde foarte mult de componența și proprietățile apelor cum este mineralizarea, temperatura, valorile pH, nivelul de saturației apei cu oxigen, existența substanțelor organice ș.a. Mineralizarea apelor în heleștiele monitorizate a oscilat între 750-1350 mg/l, apele fiind din grupa celor de hidrocarbonat, clasa calciu , valorile pH au fost în limitele 8,00-8,87, saturația apelor cu oxigen dizolvat

a constituit 68-92%. Astfel parametrii principali corespund cerințelor pentru ecosisteme cu destinația de creșterea peștilor.

Nivelul de acumulare ale mai multor metale și metaloizi investigați au fost depistați în mușchii corpului și cele mai înalte - în ficat (Tabelul 1).

Concentrațiile de metalele și metaloizii investigați în peștii din helești ale bazinelor hidrografice ale fl. Nistru și r. Prut sunt mult mai mici de cele înregistrate în peștii importați și comercializați în Republica Moldova.

Tabelul 1. Diapazonul concentrației metalelor și unor metaloizi în mușchii corpului (M), piele(S), și ficatul(L) peștilor ciprinide și percide din helești cu pește de comercializare, colectate în perioada vegetală.

µg/g		*Cyprinus carpio*	*Aristichthys nobilis*	*Hypophtalmichthys molitrix*	*Stizostedion lucioperca*	*Carassius auratus gibelio*
Ag	M	0,00-0,005	0,00-0,006	0,00-0,004	0,00-0,005	0,00-0,008
Ag	S	0,015-0,02	0,01-0,02	0,015-0,028	0,015-0,025	0,01-0,015
Ag	L	0,01-0,02	0,01-0,02	0,01-0,02	0,01-0,02	0,01-0,02
Al	M	0,11-0,12	0,08-0,13	0,14-0,20	0,12-0,15	0,10-0,12
Al	S	0,21-0,30	0,29-0,32	0,32-0,75	0,18-0,24	0,12-0,28
Al	L	0,18-0,20	0,27-0,30	0,38-0,84	0,27-0,38	0,15-0,35
As	M	0,026-0,040	0,027-0,042	0,030-0,054	0,032-0,056	0,030-0,038
As	S	0,030-0,060	0,030-0,046	0,037-0,059	0,035-0,058	0,032-0,040
As	L	0,036-0,044	0,034-0,048	0,040-0,060	0,040-0,065	0,032-0,042
Bi	M	0,02-0,04	0,01-0,02	0,02-0,04	0,03-0,05	0,01-0,02
Bi	S	0,03-0,05	0,02-0,03	0,04-0,06	0,03-0,05	0,02-0,03
Bi	L	0,03-0,06	0,03-0,05	0,05-0,07	0,03-0,06	0,03-0,05
Cd	M	0,00-0,01	0,00-0,01	0,00-0,01	0,00-0,01	0,00-0,01
Cd	S	0,00-0,015	0,00-0,014	0,00-0,012	0,00-0,011	0,00-0,015
Cd	L	0,01-0,02	0,01-0,017	0,01-0,012	0,01-0,015	0,01-0,01
Cr	M	0,000-0,005	0,000-0,010	0,001-0,004	0,000-0,006	0,002-0,007
Cr	S	0,003-0,007	0,004-0,012	0,005-0,008	0,004-0,008	0,003-0,007
Cr	L	0,005-0,010	0,004-0,009	0,006-0,010	0,005-0,009	0,004-0,011
Co	M	0,01-0,03	0,01-0,02	0,02-0,03	0,01-0,02	0,01-0,03
Co	S	0,01-0,02	0,01-0,03	0,03-0,04	0,01-0,03	0,01-0,03
Co	L	0,02-0,04	0,02-0,05	0,02-0,04	0,02-0,04	0,02-0,05
Cu	M	0,044-0,082	0,041-0,055	0,042-0,058	0,038-0,049	0,041-0,050
Cu	S	0,056-0,102	0,067-0,082	0,083-0,110	0,078-0,099	0,059-0,083
Cu	L	0,100-0,156	0,080-0,102	0,099-0,150	0,089-0,126	0,105-0,148
Fe	M	0,65-0,74	0,23-0,68	0,32-0,58	0,43-0,75	0,52-0,69
Fe	S	0,72-1,17	0,74-0,99	0,58-1,25	0,66-1,20	0,82-1,10

Fe	L	1,15-1,38	1,02-1,22	1,10-1,40	0,99-1,66	1,15-1,88
Hg	M	0,000-0,008	0,000-0,005	0,000-0,006	0,000-0,004	0,001-0,006
Hg	S	0,001-0,005	0,002-0,003	0,001-0,005	0,001-0,005	0,002-0,007
Hg	L	0,001-0,003	0,001-0,004	0,002-0,006	0,001-0,008	0,002-0,009
Mn	M	0,21-0,34	0,33-0,42	0,21-0,24	0,24-0,32	0,28-0,45
Mn	S	1,21-1,88	1,42-1,67	1,45-1,84	1,08-1,68	1,22-2,12
Mn	L	0,88-1,42	1,15-1,88	1,32-1,92	1,44-1,88	1,35-2,20
Mo	M	0,03-0,14	0,02-0,12	0,05-0,15	0,03-0,10	0,03-0,14
Mo	S	0,05-0,18	0,05-0,20	0,07-0,20	0,04-0,19	0,05-018
Mo	L	0,12-0,29	0,10-0,28	014-0,32	0,10-0,22	0,08-0,22
Ni	M	0,02-0,10	0,06-0,12	0,07-0,18	0,06-0,15	0,05-0,14
Ni	S	0,08-0,20	0,10-0,18	0,18-0,30	0,17-0,28	0,11-0,31
Ni	L	0,10-0,45	0,12-0,30	0,15-0,50	0,16-0,48	0,11-0,45
Pb	M	0,01-0,02	0,01-0,02	0,01-0,02	0,01-0,02	0,01-0,02
Pb	S	0,02-0,03	0,02-0,05	0,02-0,04	0,01-0,03	0,02-0,04
Pb	L	0,02-0,04	0,02-0,04	0,02-0,05	0,01-0,05	0,02-0,05
Sr	M	0,21-0,26	0,20-0,22	0,18-0,28	0,14-0,25	0,20-0,58
Sr	S	0,25-0,33	0,24-0,48	0,22-0,42	0,19-0,36	0,28-0,69
Sr	L	0,30-0,58	0,29-0,62	0,32-0,54	0,30-0,52	0,38-0,87
Se	M	0,17-0,24	0,18-0,26	0,15-0,25	0,16-0,20	0,20-0,34
Se	S	0,18-0,32	0,20-0,30	0,21-0,37	0,17-0,36	0,22-0,45
Se	L	0,22-0,48	0,26-0,52	0,28-0,55	0,20-0,44	0,24-0,54
Zn	M	0,70-1,12	0,88-1,15	0,78-1,20	0,68-0,99	0,74-1,22
Zn	S	0,88-1,28	0,99-1,32	1,02-1,48	0,99-1,22	0,87-1,12
Zn	L	1,15-1,48	1,21-1,52	1,32-1,50	1,22-1,41	1,12-1,33

Ca exemplu, concentrațiile de arsenicul (As – 2,2-7,4 mg/kg) în sardine *Sardina pilchardus*, precum și în dorada -*Sparus aurata* și peștii sable - *Anoplopoma fimbria* depășesc concentrațiile maximă admisă (CMA) pentru produsele din pește de 3-7 ori. De asemenea, conținutul de plumb în *Anoplopoma fimbria* și tonul -*Thunnus albacares*) a depășit de aproape două ori CMA. De mare îngrijorare sunt concentrațiile de bismut (Bi) găsit în somonul de Atlantic (*Salmo salar*) din Norvegia și dorada - *Sparus aurata* . Concentrațiile de zinc 103-134 mg/kg și crom– 6,6 mg/kg în mai multe specii comercializate depășesc CMA pentru produsele din pește [9].

De constatat faptul că oligoelementele cu o toxicitate pentru sănătatea umană Cd, Cr, Hg în majoritatea de cazuri (70-80 %) nu s-au depistat în mușchii peștilor din heleștieiele investigați , fiind în cantități care nu depășesc 0,005-0,017 µg/g în pielea și ficatul peștilor. Însă Pb , As și *Bi (nu este în lista elementelor limitate)* s-au înregistrat în toate exemplarele investigate, fiind maxime în ficatul peștilor, dar ca și concentrațiile altor metale și metaloizi nu depășesc limitele FAO și UE și nu pot fi periculoase deoarece nu prezintă riscuri pentru sănătatea umană [10,11.12.13].

CONCLUZII

Cunoașterea legalităților bioacumulării și descifrarea importanței elementelor chimice în procesele metabolismului a peștilor în condițiile de creștere dirijată, cât și stabilirea modificării intensității și direcției proceselor prezintă o importanță majoră în descifrarea funcționării ecosistemelor acvatice privind circuitul elementelor chimice în lanțurile trofice și sunt necesare și pentru argumentarea și dezvoltarea biotehnologiilor de sporirea rezistenței peștilor și creșterea productivității piscicole în ecosistemele acvatice prin utilizarea microelementelor.

Tehnologiile ecologice pentru creșterea peștilor în condițiile dirijate sunt axate pe optimizarea proceselor metabolice la diferite etape de dezvoltare a peștilor (ontogeneza timpurie, etapa de creștere a puietului, creșterea peștelui de comerț, dezvoltarea peștilor maturizați și peștilor reproducători) prin crearea condițiilor ecologice de habitat, utilizarea hranei de calitate, inclusiv menținerea hranei vie (microorganisme, alge, nevertebrate planctonica și bentonice).

În heleștiele piscicole investigate nu au fost stabilite concentrații de metale și metaloizi mari în apă și suspensii care ar prezenta pericol pentru creșterea peștelui și sănătatea umană.

De menționat faptul necesității de a stabili concentrațiile optime și cele toxice ale diferitor microelemente metale în ecosistemelor acvatice pentru crearea condițiilor prielnice de stimularea creșterii peștilor și obținerea produsului piscicol ecologic luând în considerație și existența proceselor de redistribuirea metalelor între diferite organe ale peștilor în funcție de intensitatea proceselor de creștere/reproducere și de starea sănătății peștilor [4,7]. Aceste investigații sunt importante și pentru valorificarea sustenabilă a resurselor acvatice.

REFERINȚE

1. ZUBCOV E et all Ecotoxicological investigations of aquatic ecosystems (study of ecotoxicants). In *Ecotoxicological methodological guide for environmental monitoring: problematics, laboratory techniques and health risk investigation*. (Eds.E.Zubcov & A. Ene). I.S.F.I. Tipografia Centrală Chișinău.2021. Cap.2. P.38-53.112 pp. ISBN 978-9975-157-99-5.
2. CIORNEA V.et all, Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES) for environmental analysis. In: *High-performance analytical techniques for the monitoring of toxicants in environment.* (Ed. A. Ene). Edit. Casa Cărții de Știință. Cluj-Napoca: 2021. 37-44.
3. ZUBCOV E., CIORNEA V.,ENE A. Micro- macroelement analysis of environmental components . In *Guidance of the monitoring of water quality and assessment of the ecological status of aquatic ecosystems*, Chisinau. I.S.F.I.Tipografia Centrală, 2021. Cap.II . p.8-16. ISBN 978-9975-157-05-6
4. ZUBCOVA N. Legitățile de acumulare și rolul microelementelor în ontogeneza

peştilor/Закономерности накопления и роль микроэлементов в онтогенезе рыб . Edit. Știința. Chișinău. 2011. 88 pp. ISBN 978-9975-67-753-0 [in Rusă]
5. ZUBCOV E. et.al. Procedeu de intensificare a dezvoltării bazei trofice naturale în heleșteie. Brevet de invenție nr. 449. BOPI, 2011, nr.12
6. ZUBCOV E., et.al. Repartizarea, migrația și rolul microelementelor în apele de suprafață. In: Microelementele în componentele biosferei și aplicarea lor în agricultură și medicină. Monografie colectivă. 2016, Cap. IV p.78-107. ISBN 978-9975-51-724-9.
7. ZUBCOV E. et.al. Assessment of copper and zinc levels in fish from freshwater ecosystems of Moldova. Environmental Science and Pollution Research. 2012. 19(6)p. 2238-2247. În: https://doi.org/10.1007/s11356-011-0728-5
8. ZUBCOV E. et al. Procedeu de creştere a peştilor reproducători de ciprinide în heleşteie. Brevet de invenţie nr. MD 1646 Z 2023.05.31 Agenţia de Stat pentru Proprietatea Intelectuală
9. ZUBCOV E. et al. The content of metals in fresh and frozen fish imported in Moldova,2020 International Conference ”Environmental Toxicants in Freshwater and Marine Ecosystems in the Black Sea Basin”,Kavala, GREECE, 2020. September 8-11,
10. CORDELI A-N. et al. Bioaccumulation of Metals in Some Fish Species from the Romanian Danube, *FISHES***,** 2023, *8*(8), 387p.; În: https://doi.org/10.3390/fishes8080387
11. VAROLA, M.; SÜNBÜL, M.R. Environmental contaminants in fish species from a large dam reservoir and their potential risks to human health. Ecotoxicol. Environ. Saf. 2019, 169, 507–515.
12. Codex Alimentarius /Internațional Food Standarts, 2024, În: https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/ codex-texts/list-standards/en/
13. RegulamentuL (UE) nr. 508/2014 al Parlamentului European și al Consiliului din 15 mai 2014 privind Fondul European pentru pescuit și afaceri maritime și de abrogare a Regulamentelor (CE) nr. alimentarius2328/2003, (CE) nr. 861/2006, (CE) nr. 1198/2006 și (CE) nr. 791/2007 ale Consiliului și a Regulamentului (UE) nr. 1255/2011 al Parlamentului European și al Consiliului, În: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/RO/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014R0508&from=en

NOTĂ. Investigațiile s-au realizat în cadrul Programelor naționale proiectul nr. 20.80009.7007.06 AQUABIO (2020-2023)*,* Subprogramul 010701 pentru 2023-2026 și Internaționale proiectul BSB27 MONITOX ,BSB165 HydroEcoNex (POC , bazinul Mării Negre, anii 2014-2020), 2SOFT ½,47 (POC RO-MD, anii 2014-2020) Autorul AE este recunoscătoare și pentru grantul nr. 9187/2023, cu finanțarea Universității Dunărea de Jos din Galați, România.

НЕКОТОРЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИММУНИТЕТА У СПОРТСМЕНОВ

SOME FUNCTIONAL FEATURES OF IMMUNITY IN ATHLETES

CZU: 612.017.1:796.015.6 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.53**

Наталья ДУДНИК,
ORCID: 0000-0002-4096-7895
e-mail: ndudnic1983@gmail.com
Республиканский лицей «С. Рахманинов», Кишинэу, Республика Молдова
Евгений ДУДНИК,
ORCID: 0000-0003-0617-4645
e-mail: edudnic1973@gmail.com
Институт Физического Воспитания и Спорта,
Государственный Университет Молдовы

Summary. *The constant growth of sports achievements requires training loads of increasing volume and intensity, which makes it more difficult to individualize the training process, which can become excessive and contribute to the occurrence of various diseases when achieving maximum sports results. Considering the important role of the immune system in maintaining homeostasis mechanisms, the study of the immune status of athletes is relevant.*

Ключевые слова: *адаптация, иммунитет, стресс, физическая нагрузка.*

ВВЕДЕНИЕ

Иммунология является одной из наиболее быстро развитых участков биологии и медицины. Спортивная медицина не является исключением. Данные ряда авторов о иммунологических изменениях у спортсменов показывают, что занятия физической культурой и спортом стимулируют иммунологическую реактивность, обусловливают снижение общих и инфекционных заболеваний, смертности, увеличивают долговременность жизни, повышают устойчивость к воздействиям неблагоприятных факторов внешней среды. Однако, современный спорт, который характеризуется исключительно высокими физическими нагрузками, может влиять на иммунитет неблагоприятно. Изменения иммунологических показателей могут быть одним из самых ранних сигналов неблагоприятной реакции организма спортсмена на физические и психоэмоциональные перегрузки, использование иммунологических методов особенно необходимо при оценке состояния здоровья юных спортсменов, так как их организм более лабильный и чувствителен к действиям таких нагрузок. Кроме того, стимуляция иммунологической реактивности может быть признаком благоприятных сдвигов, повышение адаптационных возможностей. Интересы «спортивной иммунологии» лежат, прежде всего, в области

иммунологии инфекционной. Спортивного врача и тренера интересует в первую очередь, здоровье спортсмена, его устойчивость к заболеваниям, особенно простудных.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

В спорте высших достижений при регулярной и квалифицированной тренировке (оптимальные нагрузки с последующим достаточным восстановлением) достигается мобилизация функциональных возможностей всех органов и систем, в т.ч. и защитных (иммунитета). Однако при обследовании группы спортсменов высокого класса на пике спортивной формы, было выявлено увеличение заболеваемости в несколько раз. Исчезновение иммуноглобулинов из сыворотки крови и секретов, по мнению Р.С. Суздальницкого [1, с.18], - показатель глубокого нарушения иммунологического гомеостаза и свидетельство истощения адаптационных и резервных возможностей иммунной системы.

Рост нагрузок у спортсменов, обусловленных увеличением объема тренировок, количеством соревнований, как правило, сочетается с нарушением функций органов и систем, в частности, иммунной системы [2, с.140].

Уже многие годы ведется изучение закономерностей возникновения нарушений адаптации, иммунодефицитных состояний, возникающих на фоне предельно переносимых стрессорных воздействий. В трудах академика Р. С. Суздальницкого и соавт. [1, с.22] установлены основные фазы реакции иммунной системы, возникающие как последствия стрессов — синдром «срочной спортивной дезадаптации», которые охарактеризованы как фазы активации, компенсации (стабилизации), декомпенсации и восстановления. В третьей фазе декомпенсации регистрируется значительное угнетение большинства исследуемых гуморальных, секреторных и клеточных показателей иммунитета, что свидетельствует о срыве адаптации, истощении резервов иммунитета, которые получили название «стрессорных иммунодефицитов». Было установлено, что титры иммуноглобулинов и «нормальных антител» снижаются до нуля, т. е. возникает функциональный паралич иммунной системы. Это явление получило название «феномен исчезающих антител и иммуноглобулинов», а механизмы его возникновения были зарегистрированы в качестве научного открытия в 1987 г.

При длительных и интенсивных физических нагрузках у них могут возникать серьезные колебания параметров иммунитета со стороны фагоцитарного, Т- и В-клеточного звеньев [2, с.2; 3, с.184], что в определенных случаях ведет к развитию вторичных иммунодефицитных состояний, которые лимитируют физическую работоспособность. Нарушения функций центральной нервной и иммунной систем являются одним из важных факторов дисбаланса нейрогуморальной регуляции гомеостаза вцелом. Между двигательной активностью и функцией иммунной системы существует взаимосвязь, которая контролируется нейроэндокринной системой [4, с.240]. Известны данные о клеточных и молекулярных механизмах влияния двигательной активности на иммунную систему [5, с.85; 6, с.44; 7, с.12; 8,

с.31]. Однако данные специальной литературы о взаимосвязи иммунного статуса и физической работоспособности спортсменов противоречивы. Так, Р. С. Суздальницким и соавт. показано, что физическая нагрузка умеренной интенсивности не вызывает патологических сдвигов в иммунной системе и даже может стимулировать иммунный ответ [1, с.18]. Результаты исследования В. А. Черешнева и соавт. продемонстрировали положительный эффект модулирующего влияния физической нагрузки средней интенсивности на иммунную систему [4, с.86]. Некоторые исследователи категорически отрицают взаимосвязь двигательной активности и функций иммунной системы [9, с.211]. В. А. Колупаев связывает изменения иммунного статуса спортсменов с характером энергообеспечения мышечной деятельности [10, с.49]. Влияние физической нагрузки на функцию иммунной системы наиболее демонстративно показано на примере воздействия стрессового фактора. До недавнего времени считалось, что все формы стресса вызывают в основном иммуносупрессивное действие. Однако установлено, что тип и характер стрессового влияния может определить характер изменений функции иммунной системы. Например, если стрессовый фактор воспринимается организмом как негативный (дистресс), тогда и степень нейроэндокринной активации может привести к угнетению функций иммунной системы. А если он воспринимается как положительный (эустресс), тогда влияние, обусловленное нейроэндокринной системой, может стимулировать усиление деятельности иммунной системы [6, с.17]. Таким образом, выясняя взаимосвязи между физической нагрузкой и функцией иммунной системы, необходимо учитывать не только наличие стрессового влияния, но и его характер, то есть приводит стресс к усилению или угнетению иммунной системы. В фазе декомпенсации регистрируется значительное угнетение большинства исследованных гуморальных, секреторных и клеточных показателей иммунитета, что свидетельствует о срыве адаптации, истощении резервов иммунитета, получивших название «стрессовых иммунодефицитов», которые относятся ко вторичным иммунодефицитам [1, с.20].

От состояния Т-системы зависит способность организма к адаптации. Дефициты Т-системы лежат в основе ряда заболеваний [11, с.298]. Выявление количества и функциональной активности Т-лимфоцитов и их субпопуляций входит в систему иммунологического мониторинга. Нарушения иммунного статуса при больших тренировочных нагрузках могут привести к перенапряжению организма, что повлечет за собой снижение его резистентности к действию факторов внешней и внутренней среды [12, с.29]. Было доказано, что на ранних этапах тренировочного процесса увеличивается количество натуральных клеток-киллеров (НК-клеток) и наблюдается снижение нейтрофилов в сыворотке крови и sIgA [11, с.304]. Известно, что во время таких изменений повышается риск возникновения инфекций. В период интенсивных тренировок происходит значительное снижение иммунитета, увеличивается опасность проникновения патогенных микроорганизмов и реактивации дремлющих (латентных) инфекций [16,с.102].

Считается, что существенный вклад в снижение популяции иммунокомпетентных клеток может вносить высокий уровень стресс-гормонов, особенно кортизола, что является характерным для синдрома перетренированности [13, с.155]. Одним из последствий угнетения Т-клеточного иммунитета может быть активация В-системы с развитием аутоиммунизации [2, с.150]. Спортивный стресс опосредованно (через увеличение уровня катехоламинов и глюкокортикоидов) приводит к существенным сдвигам в цитокиновом каскаде в виде первичной супрессии интерлейкинов (ИЛ) 1,6 и фактора некроза опухолей – альфа (α-ФНП), а потом резкого увеличения их содержания. Установлено, что в период соревнований у спортсменов регистрируются значительные изменения иммунологической реактивности [14, с.107]. Эти нарушения связывают с негативной динамикой содержания в периферической крови иммуноглобулинов основных классов, снижением функциональной активности клеток неспецифической резистентности [7, с.20]. Однако существует мнение, что однократные и многократные физические нагрузки не приводят к изменениям общего уровня иммуноглобулинов, в частности IgG [15, с.36].

Много вопросов, касающихся иммунного статуса спортсменов, до сих пор еще не изучены. Остается невыясненной взаимосвязь между величиной физических нагрузок и развитием нарушений в системе иммунного ответа у спортсменов в зависимости от видов спортивной деятельности. Особенно важными являются вопрос об индивидуальной переносимости физических нагрузок (не изучен), феномен дисбаланса иммуноглобулинов (особенно класса А и Е) у спортсменов, который развивается под влиянием физических нагрузок и, возможно, индуцированным их влиянием на развитие воспалительных заболеваний верхних дыхательных путей и аллергических реакций. Остаются малоизученными влияние спортивных нагрузок различной интенсивности на показатели клеточного иммунитета, а именно их роль в развитии вторичных иммунодефицитов у профессиональных спортсменов, роль про- и противовоспалительных цитокинов в развитии нарушений иммунологической реактивности и их влияние на формирование воспалительных реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синдром острой патологии у активно тренирующихся спортсменов с большой вероятностью отражает ход адаптационного процесса и в каждом конкретном случае является результатом срыва нормального течения спортивной адаптации, какие бы конкретные причины ни способствовали ее возникновению. Поиск возможных путей профилактики срыва адаптации у спортсменов (проявлением чего и является «синдром острой патологии») - важная задача современной спортивной медицины. Решение ее теснейшим образом связано с возможностью регуляции иммунного гомеостаза.

Изучая механизм потери иммунитета, можно найти и способы профилактики поломок и возможности восстановительных процессов. Применение для коррекции возникающих спортивных иммунодефицитов иммуномодулирующих препаратов самых различных классов, а также фармакологических средств, повышающие процессы адаптации, не решило полностью проблемы профилактики и коррекции иммунодефицитных состояний. Анализ причин выявил, что эти средства и методы не могли быть высокоэффективными в связи с разнонаправленностью механизмов дезадаптации и иммунологических нарушений и, соответственно, необходимостью использования комплекса иммунотропных средств.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. СУЗДАЛЬНИЦКИЙ Р. С. Новые подходы к пониманию спортивных стрессорных иммунодефицитов . Теория и практика физ. культуры. 2003, № 1, с.18–22.
2. ТАЙМАЗОВ В. А. Спорт и иммунитет. Олимп. СПб., 2003, с.140
3. ВЫСЮЧИН Ю. В. Современные представления о физиологических механизмах срочной адаптации организма спортсменов к воздействиям физических нагрузок, Теория и практика физ. культуры, 2002, № 7. с. 184.
4. ЧЕРЕШНЕВ В. А. Иммунофизиология. Екатеринбург, УрО РАН, 2002, с.240.
5. БАЦКОВ С. С. Основы клинической иммунологии, СПб Олимп, 2003. с.85.
6. ОПАРИН О. Н. Эндотоксиновый иммунитет в реакциях срочной адаптации к физическим нагрузкам. Теория и практика физ. культуры, 2000, № 5, с. 44.
7. ЦЫГАН В. П. Спорт. Иммунитет. Питание. Олимп. СПб., 2012, с.12.
8. СТЕРНИН Ю. А. Изучение особенностей состояния иммунной системы при высокой физической активности. Акт. вопр. Терапии, 2007, № 4, с.31.
9. ЛЕБЕДЕВ К. А. Иммунная недостаточность. Выявление и лечение. Москва, Мед. книга, 2003, с. 211.
10. КОЛУПАЕВ В. А. Сезонная динамика состояния систем транспорта кислорода и иммунитета у спортсменов с преимущественно анаэробным или аэробным энергообеспечением мышечной деятельности: автореф. дис. на соискание учен. степени доктора биол. наук. Челябинск, 2009. с. 49.
11. ПЕРШИН Б. Б. Длительное изучение сывороточных иммуноглобулинов у профессиональных лыжниц в тренировочном периоде. Иммунология, 2003. Т. 24, № 5, с. 304.
12. СТЕРЛИНГ Ю. И. Особенности регуляции иммунной системы при высокой физической активности. Цитотоксины и воспаления., 2013, № 2, с.29.

13. ГАВРИЛОВА Е. А. Стрессорный иммунодефицит у спортсменов. Москва, Сов. спорт, 2009, с.155.
14. КОГАН О. С. Особенности иммунорезистентности организма представителей циклических видов спорта в различные периоды тренировочного процесса. Теория и практика физ. культуры, 2009,№ 1, с. 36.
15. ЛЯПИН В. Влияние сезонности года на состояние иммунитета у спортсменов-борцов. Фізичне виховання, спорт і культура здоров'я в сучасному суспільстві: зб. наук. праць, № 3, 2009, с. 107.
16. САШЕНКОВ С. Л. Взаимосвязь показателей фагоцитоза у спортсменов с анаэробным и аэробным энергообеспечением мышечной деятельности. Рос. иммунол. журн., 2008, Т. 2, № 2–3, с. 17.

МОРФОФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГОНАД ПОЛОВОЗРЕЛЫХ САМОК БЫЧКА-ПЕЧСОЧНИКА *NEOGOBIUS FLUVIATILIS* (PALLAS, 1814) НИЖНЕГО ДНЕСТРА

MORPHOPHYSIOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THE GONADS OF MATURE FEMALE *NEOGOBIUS FLUVIATILIS* (PALLAS, 1814) FROM THE LOWER DNIESTER

CZU: 597.556.33(282.247.314) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.54**

Нина ФУЛГА,
ORCID: 0009-0007-1463-0790
e-mail: fulganina@yahoo.com
Институт Зоологии, Государственный Университет Молдовы
Думитру БУЛАТ,
ORCID: 0000-0003-1134-7176
e-mail: bulatdm@yahoo.com
Институт Зоологии, Государственный Университет Молдовы
Денис БУЛАТ,
ORCID: 0000-0003-0591-3960
e-mail: bulat.denis@gmail.com
Институт Зоологии, Государственный Университет Молдовы

Summary. *The results of studies of the reproductive system of sexually mature female monkey goby Neogobius fluviatilis (Pallas, 1814) of the lower Dniester during the spawning season are presented. Asynchrony in the development of germ cells was revealed, which ensures four-time spawning throughout the entire breeding season of fish, from April to July. The dependence of the development of oocytes of subsequent generations on the temperature regime of the reservoir was noted. The timing of the release of the next generation of eggs during the breeding season of the sand goby has been identified.*

Keywords and phrases: *gonadosomatic index (GSI),lower Dniester,monkey goby Neogobius fluviatilis, oocytes, ovulation, spawning.*

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы случаи вселения чужеродных видов рыб в водные сообщества резко участились. Стремительное распространение видов- вселенцев несет в себе опасность для водных экосистем. Как правило, активно расселяются пришельцы с более южных широт с непрерывным типом оогенеза и много порционным икрометанием. Это позволяет им более четко и быстро реагировать на изменяющиеся биотические и абиотические условия среды и при благоприятных

условиях быстро увеличивать биомассу [7]. Короткоцикловые инвазивные рыбы осваивают свободные экологические ниши, однако зачастую вытесняют многих аборигенов или конкурируют с ними [14]. После зарегулирования стока рек Каспийского и черноморского бассейнов, южные эвригалинные виды стали распространяться вверх по течению, осваивая равнинные водоемы и в частности реки и озера Молдовы**.** Основными факторами, влияющие на жизнедеятельность речного бычка-песочника являются кислородные, температурные условия, уровень пресса хищников, колебания уровня воды, замутненность и скорость течения реки [3].

Одним из представителей инвазивных видов, обитающих в нижнем Днестре, является бычок песочник *Neogobius fluviatilis* (Pallas, 1814), семейства *Gobiidae*- Понто-Каспийский реликтовый вид. Историческим ареалом его обитания являются реки и опреснённые участки бассейна Азовского, Каспийского и Чёрного морей [14].

Широкое распространение по пресноводным водоемам за пределами своего естественного ареала определяется широким диапазоном адаптивных возможностей вида, включающих раннее половое созревание, охрану отложенной икры, обеспечивающей высокую эффективность нереста. В речных условиях нашел благоприятные для себя условия и успешно конкурирует с традиционными видами рыб [3].

Многие стороны экологии и биологии этого вида изучены многими авторами [1;2;6;3 и др.]. Однако некоторые особенности размножения бычка песочника (сроки нереста, количество порций откладываемой икры, развитие гонад у половозрелых особей в процессе репродуктивного цикла) остаются не выясненными. При изучении закономерностей оогенеза этого вида необходимо знать характер развития ооцитов головача, количество порций, откладываемой икры за нерестовый сезон, периодичность икрометания бычка-песочника в нижнем Днестре. Выяснения этих вопросов и было целью данного исследования.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Для гистологических исследований были использованы гонады половозрелых самок бычка песочника нижнего Днестра в период репродуктивного цикла в количестве 56 экземпляров. Пробы яичников размером 0,5 см фиксировали в жидкости Буэна с последующей обработкой по общепринятой методике. Стадии зрелости гонад определяли по Мейену с уточнениями Сакун, Буцкой [13], степень развития ооцитов - по классификации Казанского [4]. Срезы толщиной 7 мкм окрашивали по методу Маллори [12]. Все пойманные самки были подвергнуты общему биологическому анализу с определением линейно-весовых показателей, возраста, и гонадосоматического индекса (ГСИ) [11]. Гонадосоматический индекс вычисляли по отношению веса гонад к весу тушки. Изготовление микрофотографий, а также измерение ооцитов на завершающих фазах трофоплазматического роста

проводили с помощью микроскопа Axio Imager A2. Полученные данные были обработаны статистически с использованием пакетов прикладных программ Microsoft Excel-2007 и STATISTICA 6.0 for Windows.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно контрольным уловам, в нижнем Днестре обитает бычок-песочник пяти возрастных групп от одного до пяти годовалого возраста. Возрастные и линейно-весовые показатели представлены в таблице 1.

Таблица1. Рост самок бычка песочника в нижнем Днестре

Возраст, годы	**Длина SL, см**	**Масса тела, г**
1	5,3±0,25	1,92±0,17
2	8,99±0,187	10,00±0,67
3	12,2±0,16	29,9±1,48
4	13,33±0,34	42,06±1,94
5	15,37±0,08	59,69±0,42

Источник: разработано авторами

В Днепровском и Бугском лиманах, по данным [1], размеры песочника в трех годовалом возрасте составляют в среднем 10,3 и 11,6 см. соответственно. Исходя из данных таблицы 1, самки в нижнем Днестре и Бугском лимане растут примерно одинаково. Более медленный рост Днепровской популяции песочника, как указывает автор, объясняется менее благоприятными условиями питания рыб в данном водоеме.

В нижнем Днестре данный вид становится половозрелым в начале второго года жизни при длине 8,99±0,187см. В Азовском море, по данным [5], самки песочника размером 9-12см созревают в двух годовалом возрасте. В речных условиях песочник образует четко различимые локальные популяции. По сравнению с морскими он уменьшается в размерах, а половое созревание происходит в более раннем возрасте (на втором году жизни) [3]. В уловах в основном преобладают особи 79 см, двух и техлетнего возраста. В преднерестовый период, (I декада апреля) при температуре воды в Днестре 8^0C., гонады самок находятся на IV незавершенной стадии зрелости, половые клетки интенсивно накапливают гранулы желтка, размер их составляет 816±13,12 мкм. К середине апреля, с увеличением температурного режима в реке до 10^0C, ооциты старшей генерации некоторых самок завершают накопление трофических веществ и переходят в дефинитивное состояние, а их гонады в IV завершенную стадию зрелости. В яйцеклетках размером 921±10,52 мкм происходит слияние гранул желтка в глобулы разных размеров. В результате, ГСИ становится достоверно выше, чем у особей в I декаде апреля (таб.2).

Таблица 2. Морфофизиологические показатели двух и трех годовалых самок *Neogobius fluviatilis* нижнего Днестра в период нереста.

Декада, месяц	Стадия зрелости гонад	Масса гонад, гр.	ГСИ, %	t	P
I декада апреля	IVНезавершенная	0,53 ± 0,04	6,37 ± 0,67	-	-
III декада апреля	IV Завершенная	1,19 ± 0,05	11,62 ± 1,27	3,64	0,99
	IV -V	1,60 ± 0,24	16,98 ± 1,18	3,1	0,95
III декада мая	IV2	0,840 ± 0,09	8,32 ± 0,92	-	-
	V2	1,30 ± 0,19	14,93 ± 0,34	6,8	0,999
III декада июня	IV_3Завершенная	0,795 ± 0,08	8,72 ± 1,32	-	-
	VI- III_4	0,165 ± 0,03	1,80 ± 0,17	-	-
I декада июля	IV4	0,820 ± 0,07	8,58 ± 1,12	-	-
	VI –II	0,009	0,88	-	-
II декада августа	II-III	0,056 ± 0,004	0,93 ± 0,05	-	-

Источник: разработано авторами

Ооциты остальной группы особей, в этот период, завершившие накопление желтка переходят в фазу созревания, а их гонады в IV-V стадию зрелости. Средний размер ооцитов достигает 1024±20,84мкм. Такие самки имеют достоверно максимальный гонадосоматический индекс (таб.2). Таким образом, нерестовый сезон бычка песчаника в нижнем Днестре начинается в III декаде апреля при температуре воды 10^0C.

Необходимо отметить, что в мае месяце значение ГСИ у особей со зрелыми половыми продуктами, (V_2 стадия), достоверно выше, чем у самок с гонадами на IV_2 завершенной стадии зрелости (табл.2). У отнерестившихся самок основную массу половых клеток, формирующие третью генерацию, составляют ооциты фаз вакуолизации (рис.1).

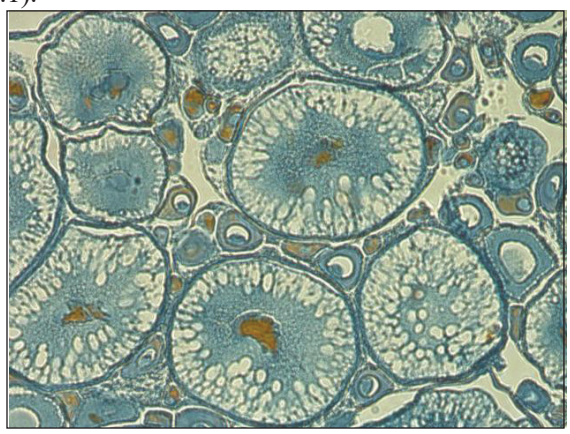


Рис. 1. Фрагмент яичника в фазах вакуолизации ооцитов

Источник: разработано авторами

В III декаде июня, при подъеме температуры воды в реке до 22^{O}C, самки бычка песчаника нерестятся третий раз в сезоне. В гонадах параллельно с процессом резорбции освободившихся фолликулярных оболочек идет развитие ооцитов четвертой генерации. Состав половых клеток в яичниках этих рыб такой же как и после вымета предыдущих порций яиц. В результате дальнейшего повышения температурного режима в Днестре, в течение короткого срока, с III декады июня по I декаду июля, отмечается ускорение в развитие ооцитов четвертой генерации. Величина ГСИ на IV_4 завершенной стадии зрелости гонад не отличают от значений данного показателя в период завершения ооцитами вителлогенеза в апреле, мае, июне.

В первой декаде июля, при температуре воды 24^{O}C, происходит вымет четвертой генерации яйцеклеток и самки завершают нерестовый сезон. Гонады переходят на VI –II после нерестовую стадию зрелости и содержат ооциты периода протоплазматического роста (рис.2). ГСИ снижается до минимальных значений (таб.2). Формирование четвертой генерации яйцеклеток происходит при повышенном температурном режиме водоема, что способствует быстрому росту ооцитов и интенсивному накоплению желтка. В результате, время прохождения четвертой стадии зрелости гонад сокращается и составляет 18 дней, тогда как период формирования второй и третьей генераций ооцитов, при более низких температурах, длится 30 дней. Исследования Куликовой [8] так же указывают на сокращение периода развития очередной порций яйцеклеток у бычка-кругляка, при увеличении температуры воды в водоеме.

В Днепровском лимане, как отмечает Билько [2], при более низком прогреве воды в водоеме, нерестовый сезон бычка-песочника продолжается три месяца (с апреля по июнь) и за этот период самки откладывают только три порции икры.

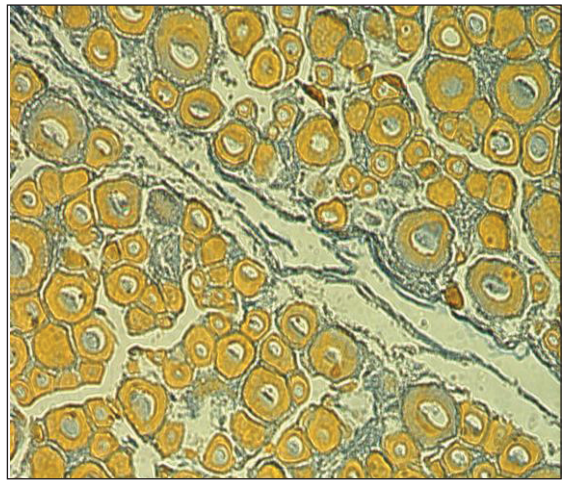


Рис.2. Яичник на II стадии зрелости после вымета четвертой порции икры
Источник: разработано авторами

Гонады самок, в конце второй декады августа, несколько увеличились в размерах. Новая генерация ооцитов завершает протоплазматический рост и переходит к началу вакуолизации цитоплазмы, что приводит к некоторому повышению ГСИ (табл.2). В яичнике параллельно с развитием ооцитов идет процесс резорбции фолликулярных оболочек, оставшихся после четвертого нереста.

ВЫВОДЫ

В нижнем Днестре обитает бычок песочник речной популяции пяти возрастных групп. Половой зрелости самки достигают в более раннем возрасте и при меньшей длине, чем особи Азовского моря. Первый нерест в сезоне у производителей в Днестре начинается при температуре воды 10^0C и завершается при прогреве воды в реке до 24^0C. Самки характеризуются асинхронным типом развитием яйцеклеток и много порционным икрометанием. В течение нерестового сезона, который длится с апреля по июль, самки откладывают четыре порции икры. С повышением температуры воды в нижнем Днестре в июле месяце до 24^0C происходит сокращение периода формирования четвертой порции яйцеклеток, их рост до созревания длится 18 дней. Продолжительность развития второй и третьей генераций при температурном интервале водоема составляет 30 дней.

ЛИТЕРАТУРА

1. БИЛЬКО В.П. *Рост бычка-песочника в Днепровско-Бугском лимане*// Гидробиол. жур. АН УСС.1965. Т.1. №6. С56-61.
2. БИЛЬКО В.П. *Размножение черноморских бычков в Днепровско-Бугском лимане*// Вопр. Ихтиологии. 1968. Т.8. вып.4. С. 669-678.
3. ГУЛЮГИН С.Ю. *Эколого-биологическая характеристика бычка-песочника рек Беларуси*// авт. Реф. Канд. дисс. Калининград. 2001. 197с.
4. КАЗАНСКИЙ Б.Н. *Особенности функции яичников у рыб с порционным икрометанием* // Тр. лаб. основ рыбоводства. Ленинград: Изд. АН ССР. 1949. Т. 2. С. 64-121.
5. КАЛИНИНА Э.М. *Размножение и развитие азовско-черноморских бычков*// Монография. Киев. «Наукова –Думка» .1978.114с.
6. КОЗЛОВСКАЯ С.И. Бычки в Саратовском водохранилище / С.В. Козловский // Вопр. ихтиологии. 1997. Т 37. № 3. 420 с.
7. КОРЛЯКОВ К.А. *Чужеродные короткоцикловые рыбы водоемах Южного Зауралья*// Автор. на соис. уч. степ. канд. биол. наук. Пермь.2011.23с.
8. КУЛИКОВА Н.И.,ФАНДЕЕВА В.Н. *О порционности икрометания азовского бычка-кругляка Gobius melanostomus Pall.*// Тр. Всесоюз. НИИ мор. рыб. хоз-ва и океанографии. 1975. Т.196. С.18-27.

9. КУЛИКОВА Н.И., ФАНДЕЕВА В.Н. *Анализ формирования разных порций яиц у азовского бычка-кругляка* (*Neogobius Melanostomus* Pallas).// Тр. Всес. научно - исслед. ин-та морск. рыб. хоз-ва и океанографии (ВНИРО) 1976.Т.CXV. С.70-81.
10. МЕЙЕН В.А. *К вопросу о годовом цикле размножения костистых рыб* // Изв. АН СССР. Серия биология. 1939. №3. С. 3 89-420.
11. ПРАВДИН И.Ф. *Руководство по изучению рыб. Москва: Пищевая промышленность*. 1966. 376 с
12. РОСКИН Г.И., ЛЕВИНСОН Л.Б. *Микроскопическая техника*. Москва: Советская наука. 1957. 487с.
13. САКУН О.Ф., БУЦКАЯ Н.Ф. *Определение стадий зрелости и изучение половых циклов рыб*. Мурманск: Изд-во ПИНРО. 1968. 48с.
14. СМИРНОВ А. И. *Окунеобразные (бычковые), скорпенообразные, камбалообразные, присоскообразные, удильщикообразные* // Фауна України. Киев: Наук. думка, 1986. 8. № 5. 320 с.

N.B. Данная работа выполнена согласно государственной программе *010701: ZOOAQUATERRA*

PARTICULARITĂȚILE CONDIȚIILOR AGROMETEOROLOGICE ALE PRIMĂVERII ANULUI 2024 ȘI IMPACTUL LOR ASUPRA FAZELOR DE DEZVOLTARE A PRINCIPALELOR CULTURI AGRICOLE

THE PARTICULARS OF THE AGROMETEOROLOGICAL CONDITIONS OF THE SPRING OF 2024 AND THEIR IMPACT ON THE DEVELOPMENT PHASES OF THE MAIN AGRICULTURAL CROPS

CZU: 551.583″321″:631(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.55**

Ilie BOIAN,
ORCID: 0000-0002-7632-2562
e-mail: ilie.boian@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Galina MÎNDRU,
ORCID: 0009-0009-6679-6113
e-mail: mindru.galina@mail.ru
Institutul de Ecologie și Geografie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The growth and development of the main agricultural crops in the Republic of Moldova are highly dependent on the agroclimatic conditions of the spring season. In this paper we aimed to identify the relationship between the agroclimatic conditions created in the spring of 2024 and the respective state of the main agricultural crops throughout the territory of the Republic of Moldova based on SHS data. The data used in the work were systematized, processed, interpreted graphically and cartographically, with the use of statistical programs - Statgraphics, Instat Plus and QGis, in accordance with the proposed objectives. A special role on agricultural crops in the spring season is played by meteorological and climatic risk phenomena. At the same time, we tried to highlight the peculiarities of the agroclimatic conditions in the spring of 2024 against the very diverse background of these conditions, which can be created in the spring season, in general. The analysis of the obtained results reveals that for the territory of the republic, the agroclimatic conditions in the spring season are favorable for the growth and development of the main agricultural crops. Knowing the agroclimatic conditions of the spring season is particularly informative for establishing the terms of cultivation and the date of manifestation of the ontogenetic phases, and less informative for forecasting the final harvest.*

Keywords-*development phases, climate impact, productive moisture reserves, thermal and water risks, drought.*

Cuvinte-cheie*: faze de dezvoltare, impact climatic, rezerve de umezeală productivă, riscuri termice și hidrice, secetă.*

INTRODUCERE

Creșterea și dezvoltarea principalelor culturi agricole din Republica Moldova sunt foarte dependente de condițiile agroclimatice ale anotimpului de primăvară, cum ar fi condițiile termice și cele hidrice, etc. În această lucrare ne-am propus să evidențiem particularitățile condițiilor agroclimatice din primăvara anului 2024 pe fondalul foarte divers al acestor condiții, care se pot crea în anotimpul de primăvară, în general, în baza datelor SHS rezultate din activitatea monitoringului meteo-climatic. Totodată, noi am încercat să stabilim impactul condițiilor agroclimatice din primăvara anului 2024 asupra manifestării fazelor de dezvoltare a principalelor culturi agricole pe tot teritoriul Republicii Moldova, în baza datelor SHS rezultate din activitatea monitoringului meteo-climatic și a celui agrometeorologic. Un rol aparte asupra dezvoltării culturilor agricole în anotimpul de primăvară îl au și fenomenele meteo-climatice de risc (înghețurile tardive de primăvară, ploile torențiale puternice, însoțite de căderi masive de grindină, vânturile puternice, secetele şi suhoveiurile).

MATERIALE ȘI METODE

Pentru realizarea studiului de față au fost utilizate datele primare privind evoluția condițiilor agroclimatice ale primăverii anului 2024, precum și informațiile specializate despre riscurile meteo-climatice pentru tot teritoriul republicii, colectate din arhivele instituțiilor de stat din Republica Moldova: Serviciul Hidrometeorologic de Stat (SHS); Inspectoratul General pentru Situații de Urgență (IGSU). Datele menţionate au fost sistematizate, prelucrate, interpretate grafic şi cartografic, cu utilizarea programelor statistice ▫ Statgraphics, Instat Plus şi QGis, în conformitate cu obiectivele propuse.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Caracterizarea agroclimatică a sezonului de primăvară

Temperatura medie a aerului în anotimpul de primăvară oscilează pe teritoriul republicii între +8ºC şi +10ºC. Cea mai rece a fost primăvara anului 1987, când temperatura medie a aerului a constituit 5-6ºC căldură, fiind cu 3-4ºC mai joasă faţă de normă. Cele mai calde au fost primăverile anilor 1983 şi 2007. Temperatura medie a aerului în sezoanele menţionate a constituit +11…+13ºC, depăşind media multianuală cu 2-3ºC. Pentru toată perioada de observaţii cea mai joasă temperatură a aerului primăvara s-a semnalat în 4 martie 1955 – 26ºC frig (Bravicea), iar cea mai înaltă a constituit +37ºC (Cahul, 17 mai 1969 şi Ştefan-Vodă, 20 mai 1996) [2].

Primăvara mai frecvent cad precipitaţii torenţiale, uneori însoţite de descărcări electrice și căderi masive de grindină. Pe parcursul primăverii în medie cad 105-150 mm, sau circa 24% din suma precipitaţiilor anuale. Cea mai aridă a fost primăvara anului 2003, când pe parcursul sezonului respectiv pretutindeni a căzut mai puţin de jumătate din norma precipitaţiilor - 30-60 mm. În primăvara anului 1991 invers, suma precipita-

ţiilor căzute (200-280 mm) pe o mare parte a teritoriului republicii a depăşit norma de două ori.

Dintre fenomenele meteorologice stihinice care au loc primăvara, cel mai mare pericol pentru culturile agricole îl prezintă îngheţurile intensive şi vânturile puternice (în medie o dată în 3 ani), de asemenea, ploile torenţiale puternice şi grindina (în medie o dată în 3-5 ani). Îngheţurile tardive în aer, care se semnalează relativ rar, se menţin pe teritoriul republicii în medie până la 6-21 aprilie, la suprafaţa solului – până la 22-30 aprilie. Însă, în unii ani îngheţurile se semnalează şi în luna mai. Cea mai tardivă dată a încetării lor în aer în raioanele de nord şi centrale este 21-24 mai (a.1980), în raioanele de sud - 1-10 mai (a.1990). La suprafaţa solului îngheţurile sunt posibile până la 22-28 mai (a.1977). Înghețurile tardive de primăvară provoacă vătămarea şi peirea butonilor florali, florilor şi rodului la culturile pomicole, mugurilor desfăcuţi şi infloriscenţelor la viţa de vie şi nuc, plantelor răsărite de porumb, fasole, cartof, mazăre, tutun, răsadului de legume şi a plantelor răsărite ale altor culturi iubitoare de căldură [3]. Dintre fenomenele meteo-climatice de risc pentru culturile agricole în luna mai pot fi numite secetele și suhoveiurile, precum și căderile masive de grindină În luna mai suhoveiurile cu diferită intensitate pe teritoriul Republicii Moldova se semnalează în medie pe parcursul a 3-7 zile. Secetele de primăvară se observă în lunile aprilie – mai, când frecvenţa lor constituie 15% ani [4, 5].

Condiţii favorabile pentru începutul semănatului culturilor timpurii de primăvară (orz şi ovăz) apar atunci, când temperatura medie zilnică a aerului (la data semănatului) constituie +5°C şi mai sus, solul are consistenţă plastic moale şi se încălzeşte până la 5-6°C căldură. Termenii de semănat a sfeclei de zahăr sunt determinaţi de încălzirea solului până la 7-8°C căldură şi dispariţia îngheţurilor, care vătămează plantele răsărite. În cele mai calde primăveri semănatul sfeclei de zahăr se efectuează, de obicei, la sfârşitul lunii martie – începutul lui aprilie, iar în cele mai târzii primăveri - la sfârşitul lunii aprilie – începutul lunii mai [4].

Plantaţiile multianuale pe teritoriul republicii, de obicei, reiau vegetaţia în perioada 23 martie – 4 aprilie (odată cu trecerea stabilă a temperaturii medii zilnice a aerului prin +5°C). Începând cu a doua jumătate a lunii martie la culturile pomicole, de obicei, are loc umflarea mugurilor florali. Termenii obişnuiţi de înflorire a caisului sunt încadraţi în intervalul 15-23 aprilie. În primăverile timpurii desfacerea mugurilor florali şi înflorirea caisului se începe în intervalul 15-28 martie. Umflarea mugurilor florali la prun, măr, păr se semnalează în prima decadă a lunii aprilie. Umflarea mugurilor la viţa de vie în medie are loc în intervalul 15-22 aprilie, când temperatura medie zilnică stabilă a aerului trece prin +10°C căldură.

Cei mai potriviţi termeni pentru semănatul florii-soarelui după datele multianuale sunt 7-18 aprilie (solul la adâncimea de încorporare a seminţelor se încălzeşte până la +10°C). Termenii cei mai favorabili pentru semănatul porumbului pe o mare parte a teritoriului republicii se semnalează în decada a treia a lunii aprilie.

Rezervele de umezeală productivă în stratul arabil al solului în această perioadă, ca regulă, sunt bune şi constituie 25-40 mm. În ultima pentadă a lunii aprilie – începutul lu-

nii mai are loc răsărirea plantelor de floarea-soarelui, răsărirea în masă a sfeclei de zahăr, la grâul de toamnă se semnalează faza de alungire a paiului, începe înflorirea mărului şi părului.

Luna mai pe teritoriul republicii se caracterizează prin începutul creşterii şi dezvoltării active a culturilor iubitoare de căldură. În prima decadă a lunii mai pretutindeni începe faza înfrăţirii orzului de primăvară, la porumb răsărirea în masă a plantelor se semnalează în intervalul 13-17 mai, la cartof - în 12-22 mai. Conform datelor medii multianuale, răsadul culturilor legumicole se plantează în solul deschis în prima jumătate a lunii mai. Înspicarea în masă a grâului de toamnă în medie se observă în intervalul 24 mai-2 iunie [2].

Caracterizarea agrometeorologică a primăverii anului din 2024

În Republica Moldova sezonul de primăvară din anul 2024 a fost cald și cu precipitații. Temperatura medie a aerului pe parcursul sezonului a constituit în teritoriu +11,5…+13,3ºC, fiind cu 2,0-3,1°C mai ridicată faţă de normă, ce atestă în medie o dată în 20-40 de ani. Temperatura maximă a aerului pe parcursul sezonului a urcat până la +31ºC (luna mai), iar cea minimă a scăzut până la -9ºC (martie, SM Tiraspol). Pe 20 aprilie s-au semnalat ultimele îngheţuri în aer, izolat în raioanele de nord cu intensitatea de -0,3ºC. La suprafaţa solului ultimele îngheţuri s-au înregistrat pe 14 mai cu intensitatea de -1ºC [6]. Cantitatea de precipitaţii căzute în decursul sezonului de primăvară pe teritoriul țării a fost repartizată în fond astfel: în regiunea de Nord - 100-155 mm (80-135% din normă); în regiunea de Centru - 150-170 mm (130-170% din normă); în regiunea de Sud - 80-105 mm (70-90% din normă) [1].

În luna martie 2024 temperatura medie lunară a aerului a constituit +5,5…+7,5ºC, fiind cu 2,2-3,8°C mai ridicată faţă de normă, ce se atestă în medie o dată în 5-10 ani. Temperatura maximă a aerului pe 31 martie a urcat până la +27,6ºC (SM Bravicea, Codrii). Cantitatea de precipitaţii căzute în luna martie a fost semnificativă. Astfel, suma acestora pe 80% din teritoriul republicii a constituit 26-55 mm (95-195% din norma lunară).

În luna aprilie temperatura medie lunară a aerului a constituit +13,0…+15,5ºC, fiind cu 3,5-5,0°C mai ridicată faţă de normă, ce se atestă în medie o dată în 15-30 de ani. Vreme foarte caldă s-a observat în prima decadă a lunii, când temperatura medie decadică a aerului a constituit +14,9…+16,7ºC, depășind norma cu 6,0-7,8ºC, ce se atestă a doua oară în întreaga perioadă de observații meteorologice instrumentale. Temperatura maximă a aerului pe 1 aprilie a urcat în teritoriu până la +30,2ºC (SM Bravicea, Codrii), ceea ce în această perioadă se semnalează, de asemenea, a doua oară în întreaga perioadă de observații meteorologice instrumentale. Cantitatea de precipitații căzute în luna aprilie 2024 a fost semnificativă. Astfel, potrivit Serviciului Hidrometeorologic de Stat, cantitatea precipitațiilor căzute în această lună pe 65% din teritoriul țării, a atins 120-175 mm, ceea ce reprezintă 280-390% din norma lunară. Fenomenul dat în luna aprilie se atestă pentru prima dată în toată perioada de observații meteorologice instrumentale [1].

În luna mai temperatura medie lunară a aerului a constituit +15,5...+17,0ºC, fiind în limitele normei, izolat cu 1ºC peste valorile acesteia. Temperatura minimă a aerului a coborât până la 0ºC (14 mai, stația meteorologică Bălțata), ceea ce în această lună se semnalează în medie o dată în 20 de ani. Trecerea stabilă a temperaturii medii zilnice a aerului prin valoarea de +15ºC, fenomen ce caracterizează începutul verii meteorologice, pe cea mai mare parte a teritoriului țării a avut loc pe 19-20 mai, fiind în fond în termeni apropiați de cei obișnuiți, în raioanele din sudul țării – pe 28 aprilie, fiind cu 2 săptămâni mai devreme față de termenii obișnuiți. Cantitatea lunară a precipitațiilor căzute pe teritoriul țării a fost repartizată în fond astfel: în regiunea de Nord – 10-35 mm (15-55% din normă); în regiunea de Centru – 40-90 mm (75-175% din normă); în regiunea de Sud – 10-25 mm (20-50% din normă). Pe cea mai mare parte a teritoriului republicii în luna mai s-a resimțit deficit semnificativ de precipitații, îndeosebi pentru raioanele de nord ale țării [1,7].

În decursul sezonului de prmăvară 2024 izolat s-au semnalat fenomene meteorologice extreme sub formă de înghețuri cu intensitatea de până la -1...-3ºC (pe 5 și 10 mai; în perioada 14-17 mai). În intervalul 28-29 mai s-au semnalat fenomene meteorologice extreme sub formă de ploi abundente

Totodată, condiţiile meteorologice din această primăvara au fost în fond satisfăcătoare pentru pregătirea solului și semănatul culturilor de primăvară, precum și pentru creşterea şi dezvoltarea culturilor agricole. Trecerea stabilă a temperaturii medii zilnice a aerului prin valoarea de +10ºC, care caracterizează începutul sezonului de vegetație activă a culturilor agricole, a avut loc la 28 martie fiind cu 2-3 săptămâni mai devreme față de termenii obișnuiți.

Condițiile agrometeorologice și dezvoltarea principalelor culturi agricole pe parcursul lunii martie 2024. În prima jumătate a lunii martie la culturile de toamnă s-a semnalat înfrățirea, izolat – formarea frunzei a treia. În a doua jumătate a lunii a continuat înfrățirea, izolat a început faza alungirea paiului. Înălțimea plantelor la sfârșitul lunii a constituit 15-25 cm. Pe parcursul lunii martie unele gospodării agricole au efectuat semănatul culturilor timpurii de primăvară. La sfârșitul lunii s-a atestat răsărirea plantelor de mazăre. Spre sfârșitul lunii la culturile pomicole timpurii a continuat desfacerea mugurilor, izolat s-a atestat desfacerea primelor frunze. La cais s-a semnalat înflorirea. La vița de vie s-a atestat circulația sevei.

La situaţia din 28 martie, rezervele de umezeală productivă în stratul de sol cu adâncimea de 1 m pe terenurile cu culturi multianuale în fond au constituit: în nordul și centrul țării – 125-195 mm (75-135% din normă), în sud – 140-195 mm (105-145% din normă).

Condițiile agrometeorologice și dezvoltarea principalelor culturi agricole pe parcursul lunii aprilie 2024. Condițiile agrometeorologice în cea mai mare parte a lunii aprilie 2024 au fost favorabile pentru creșterea și dezvoltarea culturilor de toamnă, pomicole și a viței de vie, precum și pentru pregătirea solului și efectuarea semănatului culturilor de primăvară. Înghețurile semnalate în unele zile ale lunii au creat pericol

de vătămare a culturilor agricole. Pe parcursul lunii aprilie la culturile de toamnă s-au semnalat înfrățirea și alungirea paiului. Înălțimea plantelor la sfârșitul lunii a constituit 40-60 cm.

La situaţia din 28 aprilie, rezervele de umezeală productivă în stratul arabil al solului pe terenurile cu grâu de toamnă în fond au constituit: în nordul țării – 15-35 mm (70-135% din normă); în centru – 20-35 mm (80-135% din normă); în sud – 15-30 mm (75-130% din normă). Rezervele de umezeală productivă în stratul de sol cu adâncimea de 1 m în fond au constituit: în nordul țării – 120-160 mm (85-115% din normă); în centru – 90-150 mm (75-110% din normă); în sud – 95-160 mm (80-120% din normă) [1].

Pe parcursul lunii aprilie gospodăriile agricole au efectuat semănatul culturilor de primăvară. În semănăturile cu orz de primăvară la sfârșitul lunii s-a atestat faza - frunza a treia, la floarea-soarelui – răsărirea. Către sfârșitul perioadei izolat la floarea-soarelui a început formarea perechii a doua de frunze adevărate. La porumb s-au semnalat fazele: germinarea semințelor și răsărirea, iar către sfârșitul lunii izolat – formarea frunzei a treia. La mazăre a continuat formarea frunzelor, iar în semănăturile cu sfeclă de zahăr către sfârșitul lunii aprilie s-a atestat răsărirea plantelor.

La începutul lunii aprilie în plantațiile pomicole s-au semnalat fazele: desfacerea mugurilor și formarea primelor frunze; la cais s-a finalizat înflorirea și a început formarea rodului; la piersic, cireș, vișin și prun a continuat înflorirea; la măr și păr a început desfacerea mugurilor florali, izolat – înflorirea; la vița de vie s-a semnalat umflarea și desfacerea ochiurilor. Spre sfârșitul lunii la culturile pomicole s-a atestat creșterea rodului, în a doua jumătate a lunii – desfacerea primelor frunze; la vița de vie s-a atestat apariția inflorescențelor [1].

La situaţia din 28 aprilie 2024 rezervele de umezeală productivă în stratul de sol cu adâncimea de 1 m pe terenurile cu culturi multianuale în fond au constituit: în nordul și centrul țării – 120-170 mm (80-120% din normă); în sud – 95-170 mm (75-145% din normă).

Condițiile agrometeorologice și dezvoltarea principalelor culturi agricole pe parcursul lunii mai 2024. Condițiile agrometeorologice pe parcursul lunii mai 2024 au fost satisfăcătoare pentru creșterea și dezvoltarea culturilor agricole. Înghețurile la suprafața solului, semnalate izolat în unele zile din prima jumătate a lunii, au creat pericol de vătămare a răsadurilor de legume plantate în teren descoperit. La începutul lunii mai s-a semnalat în fond înspicarea culturilor cerealiere de toamnă, izolat a început înflorirea, iar către sfârșitul lunii a început coacerea în lapte a boabelor. Înălțimea plantelor la sfârșitul lunii a constituit în fond 70-110 cm, izolat – 45-65 cm.

La situaţia din 28 mai 2024, rezervele de umezeală productivă în stratul de sol cu adâncimea de 1 m pe terenurile cu grâu de toamnă în fond au constituit: în nordul țării – 10-40 mm (15-35% din normă); în centru – 10-40 mm (10-40% din normă); în sud – 10-35 mm (10-40% din normă).

În prima jumătate a lunii mai la semănăturile cu orz de primăvară s-a semnalat înfrățirea, spre sfârșitul perioadei – alungirea paiului. La porumb s-a semnalat în fond

formarea frunzelor a șaptea – a noua. La începutul lunii mai pe terenurile însămânțate cu floarea-soarelui s-a semnalat răsărirea plantelor, iar în a doua jumătate a lunii – formarea frunzelor ulterioare.

La situaţia din 28 mai 2024, rezervele de umezeală productivă în stratul arabil al solului pe terenurile cu porumb și floarea-soarelui în fond au constituit: în nordul țării – 5-15 mm (25-65% din normă); în centrul și sudul țării – 10-15 mm (30-75% din normă) [1].

CONCLUZII

1. Variabilitatea mare a temperaturilor medii zilnice a aerului și a cantităților de precipitații atmosferice căzute în perioada de primăvară, crează condiții agroclimatice diverse şi o variabilitate sporită a stării principalelor culture agricole și respectiv asupra productivității acestor culturi.
2. Analiza datelor statistice și a informațiilor de specialitate relevă faptul, că condițiile agroclimatice din anotimpul de primăvară de pe teritoriul republicii sunt favorabile pentru creșterea și dezvoltarea principalelor culturi agricole.
3. Condiţiile agrometeorologice din primăvara anului 2024 au fost în fond satisfăcătoare pentru pregătirea solului și semănatul culturilor de primăvară, precum și pentru creşterea şi dezvoltarea culturilor agricole. Trecerea stabilă a temperaturii medii zilnice a aerului prin valoarea de +10ºC, care caracterizează începutul sezonului de vegetație activă a culturilor agricole, a avut loc la 28 martie fiind cu 2-3 săptămâni mai devreme față de termenii obișnuiți.
4. Cunoașterea condițiilor agroclimatice pentru anotimpul de primăvară este deosebit de informativă pentru stabilirea termenilor de cultivare și a datei de manifestare a fazelor ontogenetice și mai puțin informativă pentru prognozarea recoltei finale.

REFERINȚE

1. Arhiva de date meteo-climatice și agrometeorologice a Serviciului Hidrometeorologic de Stat. Chișinău. Database. [on-line] În: https://meteo.md/.
2. BOIAN, I. Climatologia Republicii Moldova: Suport de curs./ Univ. Acad. de Științe a Moldovei. Chişinău: UnAŞM,
3. 2015 (Tipogr. “Biotehdesign”). - 381 p.
4. BOIAN, I., MÎNDRU, G. Estimarea impactului înghețurilor în sectorul agricol din Republica Moldova. În: Materialele Conferinţei ştiinţifice cu participare internaţională *„Mediul şi dezvoltarea durabilă”.* Ed. a V-a jubiliară, 90 de ani ai UST, Chişinău, 30-31 octombrie, 2020, pp. 73-77. ISBN 978-9975-76-315-8.
5. BOIAN, I. Riscuri naturale: Suport de curs/ Univ. de Stat “Dimitrie Cantemir”. – Chişinău: S. n., 2018 (Tipogr. “Biotehdesign”) 250 p. ISBN 978-9975-108-62-1.

6. MÎNDRU, G., NEDEALCOV, M., BOIAN, I. Estimarea expunerii Republicii Moldova către anumite riscuri naturale în contextul dezvoltării durabile. Univ. de Stat „Dimitrie Cantemir", Inst. de Ecologie și Geografie. – Chișinău: S. n., 2019 (Tipogr. "Biotehdesign") - 299 p. ISBN 978-9975-108-76-8.
7. BOIAN, I. Condițiile de formare și riscul înghețurilor pentru sectorul agricol din Republica Moldova / Biodiversitatea în contextul schimbărilor climatice. Conferința științifică cu participare internațională, Ediția a II-a. Chișinău, 23 noiembrie 2018.
8. BOIAN, I. Impactul secetelor asupra sectorului agricol din Republica Moldova în condițiile schimbărilor climatice regionale/ Biodiversitatea în contextul schimbărilor climatice: Materialele Conferinței științifice cu participare internațională, Chișinău, 25 noiembrie 2016, p. 270-276. ISBN 978-9975-108-02-7.

NOTĂ. Lucrarea dată a fost efectuată în cadrul proiectului 010801 „Sporirea securității ecologice și rezilienței geo-ecosistemelor la modificările actuale de mediu".

ASPECTE PRIVIND TENDINȚELE TEMPERATURILOR MINIME LA SOL – BAZINUL HIDROGRAFIC IALPUG

ASPECTS OF MINIMUM LAND TEMPERATURE TRENDS – IALPUG HYDROGRAPHIC BASIN

CZU: 551.525:556.5(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.56**

Aliona BOTNARI,
ORCID: 0000-0002-7930-3746
e-mail: lionkabotnari@gmail.com
Institutul de Ecologie și Geografie, Universitatea de Stat din Moldova
Ioana CHIRIAC,
ORCID: 0000-0003-4684-0243
e-mail: Ioanna.Chiriac@gmail.com
Institutul de Ecologie și Geografie, Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. *Temperatura este cel mai important parametru meteoclimatic ce se utilizează în toate caracterizările, asupra timpului. Indicele de temperatură minimă este relevant pentru sănătatea umană, agricultură și biodiversitate. Aceasta indică temperatura celei mai reci zile a unei perioade, de obicei a anului, dar și într-un anumit sezon sau lună. Acest indice face parte din tipul de pericol de frig și îngheț al categoriei de căldură și frig a clasificării. Analiza regimului temporal a temperaturii minime la suprafața solului în partea de Sud a Republicii Moldova în perioada de primăvară și toamnă au fost analizate utilizând șirurile de date climatologice a minimelor zilnice ale temperaturii aerului la suprafața solului pentru primăvara (martie, aprilie, mai) și toamna (septembrie, octombrie, noiembrie) înregistrate la 3 stații meteorologice (amplasate în nemijlocita apropiere a bazinului Ialpug) în perioada 1994-2023.*

Cuvinte-cheie: *parametru meteoclimatic, stație meteorologică, temperatura la suprafața solului.*

Summary. *Temperature is one of the most important climate parameters. The minimum temperature index is relevant and important to human health, agriculture and biodiversity. It indicates the temperature of the coldest day of a period, usually of the year, but also in a certain season or month. This index is part of the cold and frost hazard type of the heat and cold category of the classification. The analysis of the regime of the minimum land temperature in the southern part of the Republic of Moldova during the spring and autumn period were analyzed using the climatological data series of the minimum daily air temperature at the land surface for spring (March, April, May) and autumn (September, October, November) recorded at 3 meteorological stations (which are located close to Ialpug basin) during the period 1994-2023.*

Keywords: *meteorological parameter, meteorological station, surface land temperature.*

INTRODUCERE

Datele climatice sunt esențiale identificarea și înțelegerea variațiilor și schimbările climatului regional și global [1] .

Temperatura este o variabilă esențială în monitorizarea impactului schimbărilor climatice globale[2].

Studiile climatice susțin că temperaturile înregistrate pe suprafața solului prezintă un ecart de amplitudine mult superior celui al temperaturii aerului. Valoarea temperaturilor minime, maxime, medii la sol este condiționată de către mai mulți factori de influență asupra temperaturii suprafeței solului. Media temperaturilor minime lunare la suprafața solului este mai coborâtă de cât media temperaturilor minime lunare din aer, cu 4-5°C în luna ianuarie și cu 0 -1°C în lunile aprilie, iulie și octombrie.

Indicele de temperatură minimă este definit ca valoarea minimă a temperaturii minime zilnice pe o perioadă (°C). Indicele este precalculat din datele de temperatură medie zilnică și este mediat pe regiunea și intervalul de timp selectat.

Temperatura este cel mai important parametru meteoclimatic ce se utilizează în toate caracterizările, asupra timpului (vremii) pe termen scurt şi a climei, la macroscara temporală. Este o variabilă climatică esențială, ceea ce o face fundamentală pentru urmărirea variabilității și schimbărilor climatice.

Indicele de temperatură minimă este relevant pentru sănătatea umană, agricultură și biodiversitate. Aceasta indică temperatura celei mai reci zile a unei perioade, de obicei a anului, dar și într-un anumit sezon sau lună. Acest indice face parte din tipul de pericol de frig și îngheț al categoriei de căldură și frig a clasificării. O valoare mai mică indică temperaturi mai scăzute și, prin urmare, un stres mai rece asupra oamenilor și a mediului [3]. Pentru clima Republicii Moldova, trecerea de la condițiile de circulație de iarnă la condițiile de vară determină o variabilitate mai mare a vremii în primăvară: schimbări bruște de încălzire și răcire, perioade ploioase și secetoase [6].

Distribuția temperaturii suprafeței solului este foarte influențată de condițiile locale, deoarece temperatura suprafeței solului depinde în mare măsură de înălțimea locului, de topografie și de apropierea unor corpuri mari de apă. În apropierea corpurilor mari de apă, temperatura suprafeței solului în timpul sezonului cald scade datorită efectului de răcire al rezervorului.

Scopul acestui studiu este de a analiza regimul temporal a temperaturii minime la suprafața solului în partea de Sud a Republicii Moldova, cu precădere bazinul Ialpug în perioada de primăvară și toamnă.

MATERIALE ȘI METODE

Aria de studiu cuprinde bazinul hidrografic al râului Ialpug, care este poziționat în partea de sud a Republicii Moldova (96,6%) și estică a Ucrainei (3,4%). Relieful este caracterizat prin existența diferențelor altitudinale cuprinse între 17,3 în lunca Ialpugului, la vărsare în Limanul Ialpug și 288 m în Dealurile Tigheci. Valea râului este situată în Depresiunea Ialpug și este orientată pe direcție generală nord – sud. S-au mai păstrat o serie de lacuri și lacuri de acumulare, printre care 19 de lacuri de acumulare cu volumul peste 1 mln. m. cub. Suprafața teritoriului studiat este de 4068,2 км². Sub raport geogra-

fic, bazinul râului Ialpug este de ordinul 1, în sistemul de ierarhizare clasic și integrează în bazinul Dunării.



Fig. 1. Așezarea geografică

Analiza regimului temporal a temperaturii minime la suprafața solului în partea de Sud a Republicii Moldova în perioada de primăvară și toamnă au fost analizate utilizând șirurile de date climatologice a minimelor zilnice ale temperaturii aerului la suprafața solului pentru primăvara (martie, aprilie, mai) și toamna (septembrie, octombrie, noiembrie) înregistrate la 3 stații meteorologice (amplasate în nemijlocita apropiere a bazinului Ialpug) din subordinea Serviciului Hidrometeorologic de Stat în perioada 1994-2023.

Studiul a debutat cu etapa de culegere și stocare a datelor, urmat de o etapă, de prelucrare și analiză a acestora. Pentru aceste activități, am folosit o serie de soft-uri specifice pentru preluarea, analiza și prelucrarea datelor. Pentru realizarea calculelor tabelare am utilizat programul Microsoft Excel. ArcGis a fost utilizat pentru obținerea materialelor cartografice referitoare la poziția spațială a teritoriului de studiu.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru teritoriul Republicii Moldova, perioadele de tranziție (primăvara și toamna) se caracterizează prin succesiune a maselor de aer de origini și loc de formare diferite ce determină încălziri neobișnuite și bruște urmate de răciri intense [5]. Răcirile sunt provocate de pătrunderea aerului rece de origine scandinavă, respective de anticiclonul Scandinav, Aceasta o putem observa analizând graficele din fig 1 – 6 care ne prezintă tabloul temperaturilor minime înregistrate la cele 3 stații meteorologice amplasate în partea de sud a teritoriului.

Astfel, analiza datelor ne ajută să observăm că media temperaturii minime pentru perioada de primăvară la suprafața solului, calculată pentru perioada 1994 – 2023 în partea de Sud a Republicii și cu precădere în regiunea bazinului Ialpug este în jur de 4.2 °C, cu diferențe evidente la nivel lunar. Temperaturile minime la sol înregistrează o medie de -1.1°C în luna martie; 3.9°C este media pentru aprilie și 9.8°C luna mai.

Primăvara, pe fondul creșterii fluxului radiației solare, temperatura înregistrează salturi valorice importante față de iarnă,cu toate acestea, caracteristic acestui sezon sunt frecvente scăderile de temperatură, care uneori pot trece de 0°C în scădere [4, 7].

Un mare impact negativ primăvara și toamna o au temperaturile minime prezentate de multe ori de singularități termice. În dependență de durata și intensitatea acestora, stresul asupra vegetației poate avea un impact nefast în special asupra culturilor agricole, iar una dintre consecințele negative o prezintă micșorarea randamentului roadei la ha.

Media multianuală a temperaturii minime la sol pentru lunile de primăvară este cuprinsă în intervalul 2.2°C și 6.0°C., maxima constituind 12.9°C, ceea ce este cu 8.7°C mai mare, iar minima calculată este de 1.7°C. Calculele privind mediile de temperatură minimă înregistrată la suprafața solului ne prezintă următorul tablou: media este cuprinsă între 5.8°C și 8.4°C, maxima fiind de 14.5°C, iar minima -4.3°C.

În profil anual, maximul temperaturii minime la suprafața solului a fost înregistrat în septembrie 14.2°C (2015, sm Cahul), ceea ce este cu 0.4°C mai mult de cât media maximă calculată a lunilor septembrie și cu 8.4°C mai mare de cât media multianuală calculată a lunilor de toamnă cuprinse în perioada analizată.

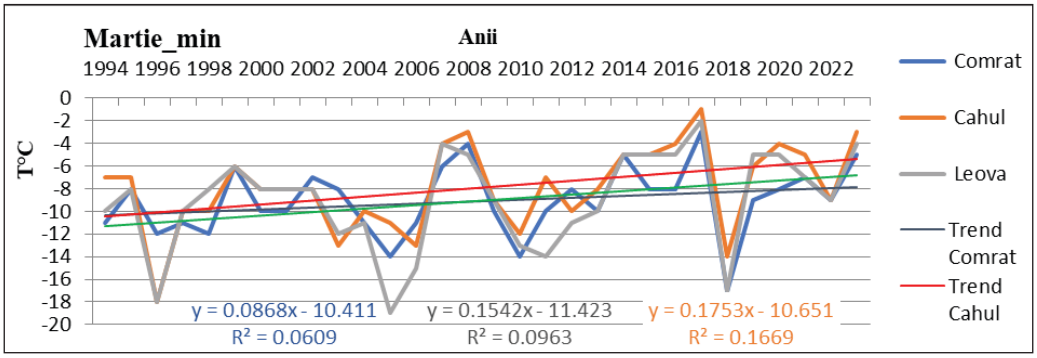


Fig. 2 Variația multianuală a temperaturii minime la sol pentru luna Martie (1994 - 2023)

Variația multianuală a temperaturii minime la sol pentru luna martie, la cele 3 stații meteorologice reflect următoarele (fig. 2): minima s-a înregistrat sm Leova -19°C în anul 2005, cu 5°C mai scăzută față de temperature înregistrată la sm Comrat (de -14°C) și 8°C mai scăzută față de sm Cahul, unde minimul a fost de -11°C în luna martie a aceluiași an. Dintre cele 3 stații luate în analiză, sm Leova se evidențiază, unde au fost înregistrate cele mai scăzute temperaturi minime la suprafața solului.

Cauzele temperaturilor sub 0°C produse înainte de sfârşitul sau de începutul sezonului de creştere activă a plantelor pot fi: advecţia maselor de aer rece, răcirea radiativă a stratului atmosferic de suprafaţă sau scăderea combinată, advectivă-radiativă a temperaturii. Temperaturile minime, în special cele care coboară sub 0°C în a doua jumătate a lunilor aprilie, dar mai ales în luna mai provoacă pagube culturilor agricole prin vătămarea acestora, sau chiar ,,moartea" și compromite astfel roada viitoare.

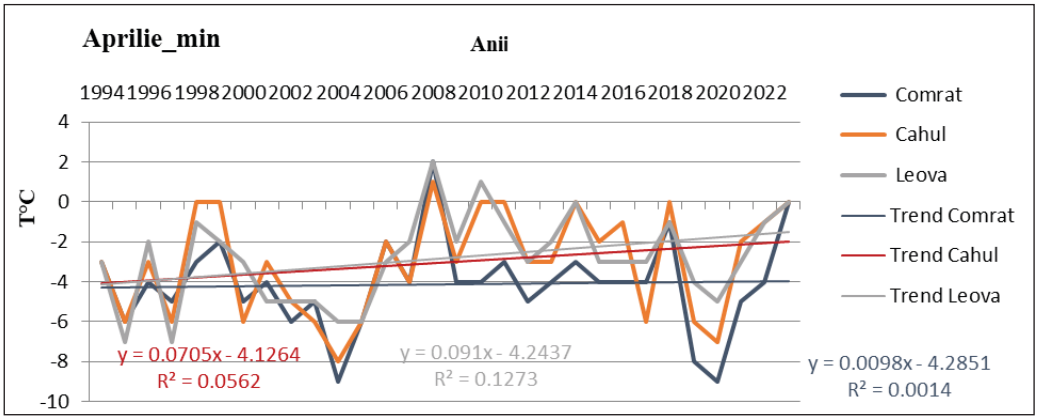


Fig. 3. Variația multianuală a temperaturii minime la sol pentru luna Aprilie (1994 - 2023)

În general, pentru luna aprilie, minima temperaturii minime la suprafața solului înregistrează temperaturi preponderant sub 0°C. Un minim semnificativ aceasta l-a înregistrat în anii: 2020, 2019, 2004, 1997 și 1995 (fig.3) când temperatura minima la sol a scăzut până la -9°C. De această dată se evidențiază sm Comrat (-9°C în 2020 și 2004; -8°C în 2019), urmată de sm Cahul.

Pentru Republica Moldova, coborârea temperaturilor în prima decadă a lunii mai, când temperatura medie este trecută stabil peste 10°C, surprind culturile în plină perioadă de vegetație, respectiv, daunele produse sunt cu atât mai mari.

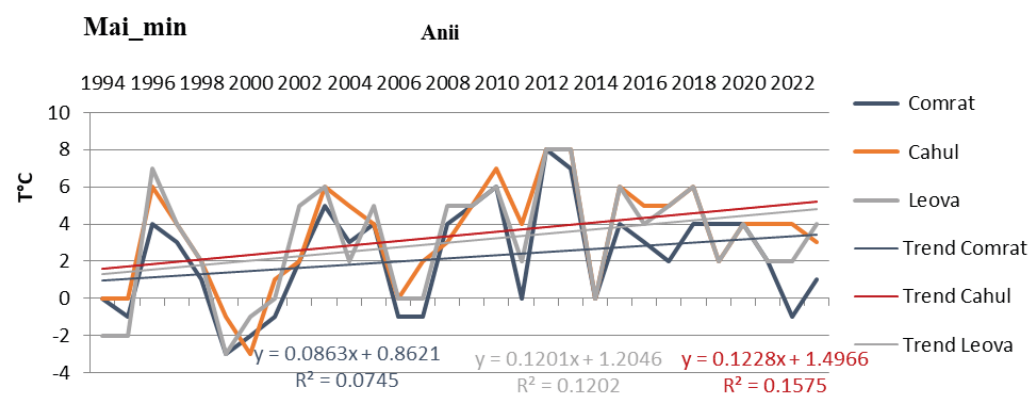


Fig. 4. Variația multianuală a temperaturii minime la sol pentru luna Mai (1994 - 2023)

Analizând graficul (fig. 4) obținut pentru luna mai, observăm o tendință clară de creștere a temperaturii minime la suprafața solului după 2006, 2007, când doar la sm Comrat (din cele 3 sm analizate) temperatura a scăzut sub 0°C, atingând un minim de

-1°C. Alte minime s-au înregistrat la 2 din cele 3 stații Leova -3°C și Comrat -3°C în 1999, iar la sm Cahul -3°C în 2000.

Pentru perioada de toamnă temperaturile minime la suprafața solului nu sunt atât de periculoase pentru vegetație și în special pentru culturile agricole, dar totuși analiza acestora ne prezintă caracterul lunilor de toamnă.

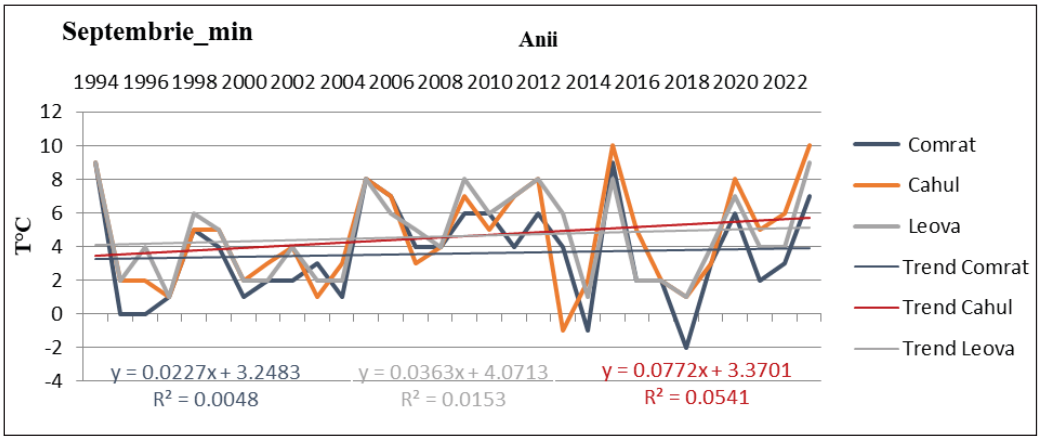


Fig. 5 Variația multianuală a temperaturii minime la sol pentru luna Septembrie (1994 - 2023)

Variația temperaturii minime la suprafața solului pentru luna septembrie (fig.5) ne prezintă o alternanță anuală de sptembrie (mai ales începând cu 2012) cu temperaturi minime- sub 0°C , cu septembrie, când temperaturile minime nu au coborât mai jos de +8°C - +10°C. Cea mai scăzută temperatură minimă la suprafața solului a fost înregistrată la sm Comrat -2°C în 2018; sm Comrat 2014 -1°C; sm Cahul 2013 -1°C.

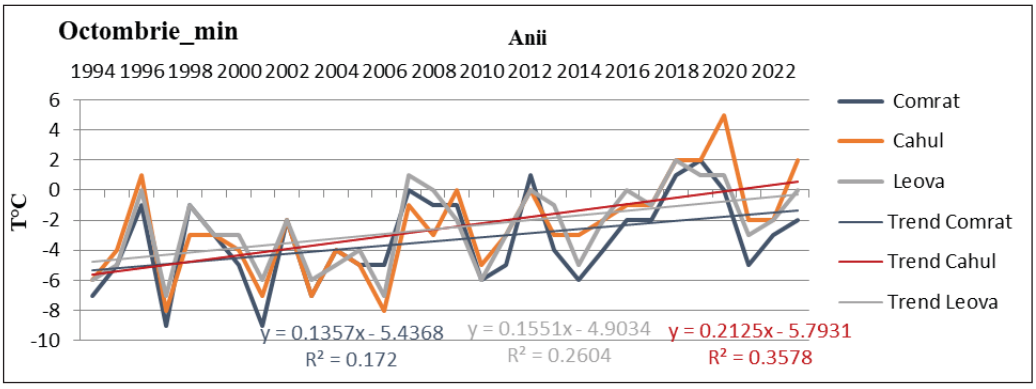


Fig. 6. Variația multianuală a temperaturii minime la sol pentru luna Octombrie (1994 - 2023)

Analiza șirului numeric al temperaturii minime la sol pentru luna octombrie, evidențiază o ușoară tendință de creștere a temperaturii. Dacă cea mai scăzută tempera-

tură, pentru perioada analizată a fost de -9°C la sm Comrat (1997, 2001), după aceasta minima pentru această stație a fost de -6°C (2014, 2010) și de -5°C în 2021, iar în 2023 acest parametru a atins un minim de -2°C. Aceeași tendință se observă și la celelalte 2 stații (sm Leova și sm Cahul) cu diferență de 2°C față de sm Comrat.

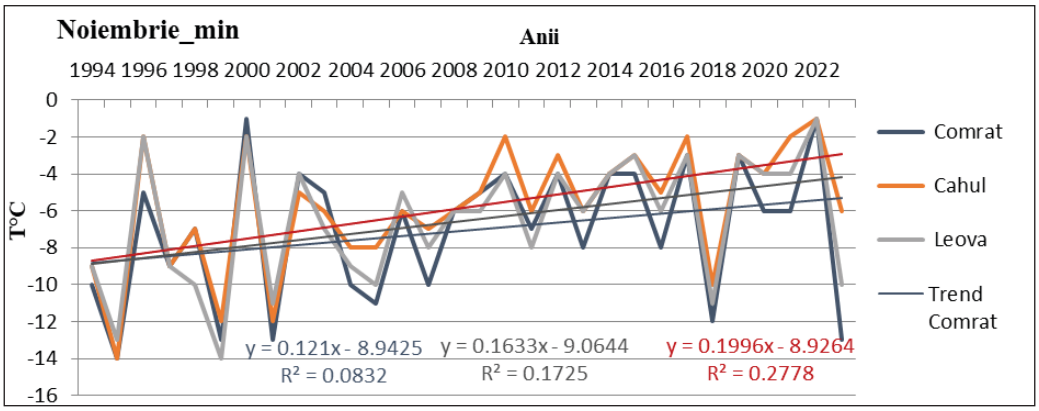


Fig. 7. Variația multianuală a temperaturii minime la sol pentru luna Noiembrie (1994 - 2023)

Noiembri înregistrează la sol temperature clar negative, cu ușoară tendință de creștere a temperaturii minime după anul 2000, când de asemenea sm Comrat se evidențiază prin cele mai scăzute temperature minime înregistrate : 2018 -12°C, urmată de sm Leova -11°C și Cahul cu -10°C respectiv. Anul 2023 a avut un noiembrie cu temperaturi minime la sol generoase. La sm Comrat, temperaturile au coborât până la o minima de -13°C, sm Leova – 10°, iar sm Cahul s-a evidențiat cu o temperatură minima de-6°C, ceea ce constituie o diferență de 4°C, față de valoarea înregistrată la sm Comrat

CONCLUZII

Ca urmare a poziției sale geografice şi a modului în care interacționează factorii radiativi, fizico-geografici, dinamici şi antropici, pentru intervalul analizat (1961-2021), partea de sud a Republicii Moldova, cu precădere bazinul Ialpug, se caracterizează prin diferențieri termice înregistrte la cele 3 stații meteorologice luate în studiu.

Calculele bazate pe seturi de observații de 30 de ani (1994-2023) au indicat că temperaturile minime la suprafața solului prezintă o tendință de creștere atât în lunile de primăvară, cât și în cele de toamnă .

Cele mai scăzute valori ale parametrului analizat pentru luna martie s-au înregistrat în anul 1996, de -6.0 la sm Leova. Aceasta fiind stația care se evidențiază cu cele mai scăzute valori ale temperaturii minime la suprafața solului în luna martie.

Luna aprilie se evidențiază prin 2 minime înregistrate la sm Comrat de -9°C, în anii 2004 și 2020.

Luna mai cunoaște o diminuare a temperaturilor minime, după 2006.

Luna septembrie prezintă o alternanță anuală de septembrie (mai ales începând cu 2012) cu temperature minime- sub 0°C, cu septembrie, când temperaturile minime nu au coborât mai jos de +8°C - +10°C.

Cea mai mare tendință de creștere a temperaturii minime la suprafața solului se observă din valorile înregistrate la sm Comrat, luna octombrie, noiembrie, cu ușoare diferențieri de la o stație la alta. Luna octombrie prezintă cea mai evidentă tendință de creștere pentru toate cele 3 stații meteorologice analizate.

REFERINȚE

1. WEIHONG, Q., XIANG, L. Regional trends in recent temperature indices, in China, CLIMATE RESEARCH Clim Res, 2004, Vol. 27: p. 119–134.
2. CEPPI, P. Spatial characteristics of gridded Swiss temperature trends: local and large-scale influences, Veröffentlichungen der MeteoSchweiz, 2010, p. 83, 82.
3. MIHĂILĂ, D. Câmpia Moldovei-Studiu climatic, Editura Universităţii din Suceava, 2006, Suceava.
4. APOSTOL, L. Clima Subcarpaţilor Moldovei; Editura Universităţii Suceava, România, 2004.
5. BOGDAN, O., NICULESCU, E. Riscurile climatice din România, Academia Română, Institutul de Geografie, București, 1999
6. BUDUI V. Condiții aerosinoptice de producere a brumelor timpurii de toamnă în Moldova, 2001
7. TOPOR, N., STOICA, C. Tipuri de circulație și centri barici de acțiune atmosferică deasupra Europei, I. M., București. 1965

NOTĂ. Articolul de față a fost realizat în cadrul proiectului „*Sporirea securității ecologice și reziliență geo-ecosistemelor la modificările actuale de mediu*”cu cifru 010801.

ROLUL SPAȚIILOR VERZI URBANE ÎN ADAPTAREA LA SCHIMBĂRILE GLOBALE DE MEDIU

THE ROLE OF URBAN GREEN SPACES IN ADAPTATION TO GLOBAL ENVIRONMENTAL CHANGES

CZU: 551.583:712.252(478-21) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.57**

Natalia CIUBUC,
ORCID: 0000-0002-9007-9300
e-mail: natalia.ciubuc@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Alexandru COCIN,
e-mail: alexandru.cocin@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The role of urban green spaces in improving the quality of the urban environment and the cities adaptation to the climate changes was analyzed. An extensive bibliographic study was carried out, the contributions of green spaces in mitigating the effects of global environmental changes were evaluated, principles for the design of sustainable and resilient green spaces were highlighted and plant species capable of mitigating negative effects were recommended. As cities face the challenges of urbanization and climate change, investing in urban green spaces is becoming a strategic imperative. Cities that prioritize green infrastructure not only mitigate the adverse effects of global environmental change, but also promote resilient, vibrant and healthier urban environments for current and future generations.*

Keywords: green spaces, global environmental changes, climate change.

INTRODUCERE

Orașele din întreaga lume sunt din ce în ce mai expuse la intensificarea efectelor schimbărilor climatice. Un rol aparte în atenuarea acestor efecte le revine spațiilor verzi urbane. În literatura de specialitate în ultimii ani au apărut numeroase lucrări, care descriu rolul spațiilor verzi urbane în strategiile de ecologizare și îmbunătățire a mediului urban, de ex. prin creșterea confortului termic și reducerea impactului negativ al valurilor de căldură, reglarea debitului de apă și atenuarea scurgerilor de suprafață, moderarea extremelor de mediu [1-4]. Studiile științifice demonstrează că activitățile antropice sunt cauza a peste 70% din emisiile de dioxid de carbon (CO_2) și alte gaze cu efect de seră [5].

Obiectivele acestui studiu au fost de a analiza sursele bibliografice cu privire la rolul spațiilor verzi urbane în atenuarea efectelor negative ale schimbărilor climatice, evaluarea rolului diverselor specii de plante în atenuarea schimbărilor climatice, investigarea relației dintre diversitatea plantelor și schimbările globale de mediu, inclusiv investigarea contribuției spații verzi urbane la atenuarea schimbărilor climatice în orașul Chișinău.

MATERIALE ȘI METODE

Pentru a evalua rolul spațiilor verzi urbane în atenuarea efectelor cauzate de schimbările climatice a fost realizată o analiză bibliografică amplă dar și observații proprii asupra particularităților de management și a stării ecologice a spațiilor verzi din Moldova .

DISCUȚII ȘI REZULTATE

Rezultatele cercetărilor recunosc infrastructura verde ca o cerință incontestabilă pentru orașe moderne, reziliente [6]. Spațiile verzi urbane și întreaga vegetație din zonele urbane sunt vitale pentru conservarea biodiversității și atenuarea schimbărilor climatice [2,7]. Dincolo de rolul lor de conservare a biodiversității, spațiile verzi urbane îmbunătățesc calitatea aerului, absorb și dispersează poluanții, compensează zgomotul și temperaturile extreme. Vegetația urbană captează și stochează carbonul prin absorbția de CO_2 [4]. Mai mult, vegetația urbană bine gestionată poate capta și absorbi o cantitate considerabilă de $CO_{2,}$ în comparație cu pădurile naturale. Tipul spațiilor verzi și structura vegetației pot influența condițiile microclimatice locale prin crearea unei varietăți de condiții de insolație și umiditate, determinând performanța spațiilor verzi urbane în reglarea temperaturilor înconjurătoare, transformând căldura percepută în căldură latentă prin răcirea datorată evaporării, acționând ca tampon termic [7, 9-14].

Abundența și structura vegetației urbane, dimensiunea, forma, densitatea și starea plantelor afectează de ex. capacitatea vegetației de a influența microclimatul prin evapotranspirație și umbrire, de a intercepta precipitațiile, de a modifica mișcările aerului și schimburile de căldură cu mediul înconjurător [4-5,8]. Compoziția și diversitatea plantelor pot influența, de asemenea, furnizarea de servicii ecosistemice relevante pentru adaptarea la climă, de ex. prin determinarea tipului de metabolism fotosintetic care influențează potențialul de răcire al vegetației [3,8-9].

Pe lângă elementele naturale, spațiile verzi urbane includ și elemente construite inerte care afectează clima locală. De exemplu, foișoare, pergole și alte dispozitive de umbrire interceptează radiația solară directă și reduc temperatura suprafețelor și ale aerului, în timp ce pavajele care utilizează materiale de culori deschise, permeabile, cu rezistență termică scăzută și porozitate ridicată pot reduce temperatura suprafețelor și pot modifica mediul termic din apropiere [10-12]. Pe măsură ce orașele se extind cu construcții de beton și asfalt, absorbind și reflectând căldura, provocând creșterea temperaturilor, creând puncte fierbinți localizate. Principalii vinovați din spatele insulelor de căldură sunt caracteristicile mediului construit, cum ar fi suprafețele impermeabile, infrastructura densă și spațiile verzi limitate [13]. Spre deosebire de suprafețele impermeabile care absorb și rețin căldura, suprafețele permeabile permit o mai mare disipare a căldurii și reținerea umidității solului. Spațiile verzi au în mod obișnuit suprafețe permeabile, cum ar fi peluzele și solul, care permit căldurii să se disipeze mai eficient în comparație cu betonul sau asfaltul. Plantele, prin procesul de fotosinteză, absorb radiația solară și eliberează oxigen. Acest schimb activ moderează temperaturile, făcând

spațiile verzi instrumentale în reglarea căldurii ambientale. Efectul de răcire generat de spațiile verzi urbane contribuie semnificativ la îmbunătățirea confortului exterior pentru locuitorii urbani. Zonele umbrite cu temperaturi mai scăzute devin spații primitoare pentru recreere, socializare și diverse activități în aer liber, favorizând un mediu de trai plăcut. Suprafețele permeabile din spațiile verzi facilitează o mai bună absorbție a apelor pluviale, reducând riscul de inundații urbane, îmbunătățind managementul general al precipitațiilor [14]. Efectul de răcire generat de umbră, evapotranspirație și temperaturile reduse ale suprafeței arată puterea de transformare a spațiilor verzi în crearea unui mediu de viață urban mai confortabil și durabil [15]. Acești factori contribuie la creșterea absorbției căldurii, la reducerea mecanismelor naturale de răcire și la crearea unor microclimate care intensifică temperaturile. Prevalarea betonului, asfaltului și a altor suprafețe impermeabile în peisajele urbane duce la o absorbție crescută a căldurii, ducând la temperaturi ridicate ale suprafeței. Clădirile înalte și amenajările urbane compacte împiedică circulația naturală a aerului, captând căldura și intensificând nivelurile de temperatură. Lipsa de verdeață în mediile urbane diminuează efectul de răcire asociat vegetației naturale, exacerbând insulele de căldură. Activitățile umane, procesele industriale și emisiile vehiculelor contribuie la producția suplimentară de căldură, crescând și mai mult temperaturile.

Cercetări recente au evidențiat că spațiile verzi urbane devin eficiente printr-un management, proiectare atentă și design durabil. Caracteristici precum asamblarea elementelor într-un model sau configurație specifică, determinată de dimensiunea și forma acestor elemente și tipul de elemente construite, compoziția vegetației influențează foarte mult performanța lor și ar trebui să fie luate în considerare în proiectarea spațiilor verzi pentru a realiza întregul potențial de adaptare la climă [16].

Fitoremedierea este un mecanism cheie prin care plantele din spațiile verzi urbane absorb poluanții gazoși, cum ar fi dioxidul de azot (NO_2), dioxidul de sulf (SO_2) și ozonul (O_3), și atenuează efectul acestora [2]. Această filtrare fizică reduce concentrația de particule poluante din aer. Rădăcinile plantelor, de rând cu aparatul foliar, pot absorbi și acumula anumiți poluanți din sol, împiedicând migrarea acestora în apele subterane sau în aer. Această dublă acțiune – remedierea aerului și a solului – face ca spațiile verzi urbane să fie de neprețuit în atenuarea impactului poluanților asupra mediului [2,6,16].

Datele din literatură demonstrează că succesul maxim poate fi atins prin plantarea în spații verzi a arborilor nativi, capabili mai ușor să se adapteze la condițiile locale, demonstrând astfel un randament înalt în absorbția de carbon. În timp ce copacii și pădurile captează, fără îndoială, CO_2 în timpul fazelor de creștere, lemnul mort, în procesul de descompunere eliberează carbonul stocat. În comparație cu ecosistemele naturale, vegetația din zonele urbane este gestionată, fiind eliminate resturile vegetale care între timp ar fi fost supuse descompunerii, astfel randamentul absorbției gazelor de seră fiind mai înalt comparativ cu zonele naturale, unde vegetația nu este gestionată. Nu trebuie neglijat și faptul că activitățile de management, care includ activități precum îndepărta-

rea lemnului mort, lucrări de conducere a arborilor, fertilizarea, irigarea și îndepărtarea frunzelor moarte toamna duc în continuare la emisii de CO_2 [5,17-20].

În afară de modul de gestionare a spațiilor verzi, un rol important îl are și compoziția specifică a spațiilor verzi. Arborii, în special speciile cu frunze late se dovedesc a fi cele mai efective. Studiile indică că caracteristicile morfologice şi fiziologice ale plantelor au un impact major în atenuarea schimbărilor climatice (www.ibimet.cnr.it). Printre plantele testate de cercetători, există specii de arbori foarte eficienți în absorbția de dioxid de carbon, și în același timp prezentând emisii scăzute de compuși organici volatili. Lideri la acest capitol sunt mojdrean (*Fraxinus ornus L.)*, păducelul (*Crataegus monogyna Jacq.)* nepretențios la condițiile de climă și sol, teiul (*Tilia cordata Mill.*), mesteacănul (*Betula pendula Roth*) și plopul (*Populus tremula L.*) [22.23].

Deși spațiile verzi urbane și infrastructura verde urbană joacă un rol imperativ în sustenabilitatea mediului în zonele urbane, studiile științifice și informațiile care examinează contribuțiile lor la atenuarea schimbărilor climatice și conservarea biodiversității sunt modeste în Moldova, cu excepția câtorva studii cu referire la parcurile publice din capitala țării, mun. Chișinău [24.25], lipsind studii științifice privind stocarea carbonului și potențialul de atenuare a schimbărilor climatice.

Integrarea spațiilor verzi urbane în planificarea orașului se aliniază cu principiile designului urban durabil. Prin încorporarea infrastructurii verzi, orașele pot atenua impactul schimbărilor globale de mediu, promovând în același timp un echilibru între dezvoltarea urbană și protecția mediului. În planul de dezvoltare strategică a mun.Chișinău a fost menționat rolul deosebit al infrastructurii verde-albastre și a rezistenței acesteia la schimbări climatice [26].

CONCLUZII

În concluzie, putem afirma că spațiile verzi urbane servesc ca agenți dinamici, care contribuie la sănătatea mediului, favorizând o relație simbiotică între dezvoltarea urbană și bunăstarea ecologică. Impactul multidimensional al spațiilor verzi urbane este evident: de la furnizarea de habitate esențiale pentru conservarea biodiversității până la acționarea ca purificatoare naturale de aer, reglatoare de temperatură și îmbunătățirea bunăstării mentale și fizice ale populației. Pe măsură ce orașele din întreaga lume se confruntă cu provocările urbanizării rapide, importanța integrării spațiilor verzi în planificarea urbană nu poate fi exagerată. Ele sunt niște faruri ale durabilității, oferind soluții tangibile la provocările de mediu și de sănătate pe care le reprezintă viața urbană densă. Rolul lor în menținerea echilibrului ecologic în cadrul ecosistemelor urbane devine o piatră de temelie pentru orașe rezistente, adaptabile și mai sănătoase. Atenția continuă și investițiile în spațiile verzi urbane sunt imperative pentru asigurarea unui mediu urban mai sănătos pentru generațiile actuale și viitoare. Această investiție depășește crearea de peisaje plăcute din punct de vedere estetic; este o investiție în sănătatea generală, și reziliența spațiilor urbane.

REFERINȚE

1. EDEIGBA, B., ASHINZE, U.K., et.all. Urban green spaces and their impact on environmental health: A Global Review, World Journal of Advanced Research and Reviews, 2024, 21(02), 917–927
2. DEMUZERE, M., ORRU, K., HEIDRICH, O., et.all. Mitigating and adapting to climate change: multi-functional and multi-scale assessment of green urban infrastructure, J. Environ. Manag., 146 (2014), pp. 107-115
3. KOC, C., OSMOND, P., PETERS, A. Evaluating the cooling effects of green infrastructure: a systematic review of methods, indicators and data sources Sol. Energy, 166 (2018), pp. 486-508
4. GOMEZ-BAGGETHUN, E., BARTON, D.N. Classifying and valuing ecosystem services for urban planning, Ecol. Econ., 86 (2013), pp. 235-245
5. NOWAK, D.J.; GREENFIELD, E.J.; HOEHN, R.E.; LAPOINT, E. Carbon storage and sequestration by trees in urban and community areas of the United States» (). USDA Forest Service / UNL Faculty Publications. 2013, În:https://digitalcommons.unl.edu/usdafsfacpub/238
6. CHATZIMENTOR, A., APOSTOLOPOULOU, E., MAZARIS, A.D. A review of green infrastructure research in Europe: challenges and opportunities [Review], Landsc. Urban Plan., 198 (2020),
7. KLEMM, W., LENZHOLZER, S., VAN DEN BRINK, A. Developing green infrastructure design guidelines for urban climate adaptation, Jurnal of Landscape Architecture, 12 (3) (2017), pp. 60-71,
8. GRAÇA, M., CRUZ, S., MONTEIRO, A., NESET, T.-S. Designing urban green spaces for climate adaptation: A critical review of research outputs, Urban Climate, Volume 42, March 2022, 101126 ISSN 2212-0955, În:https://doi.org/10.1016/j.uclim.2022.101126. (https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221209552200044X)
9. GUNAWARDENA, K.R., WELLS, M.J., KERSHAW, T. Utilising green and bluespace to mitigate urban heat island intensity, Sci. Total Environ., 584-585 (2017), pp. 1040-1055,
10. SHOOSHTARIAN, S., RAJAGOPALAN, P., SAGOO, A. A comprehensive review of thermal adaptive strategies in outdoor spaces, Sustain. Cities Soc., 41 (2018), pp. 647-665,
11. LENZHOLZER, S., CARSJENS, G.-J., et.all. Awareness of urban climate adaptation strategies –an international overview, Urban Climate, 34 (2020), Article 100705, 10.1016/j.uclim.2020.100705
12. MATTHEWS, T., LO A.Y., BYRNE, J.A. Reconceptualizing green infrastructure for climate change adaptation: barriers to adoption and drivers for uptake by spatial planners, Landsc. Urban Plan., 138 (2015), pp. 155-163,
13. MILESI, C., CHURKINA, G., Measuring and monitoring urban impacts on climate change from space. Remote Sensing, 2020. 12(21), p.3494.

14. HUANG, Y., TIAN, Z., KE, Q., LIU, J., et.all.. Nature-based solutions for urban pluvial flood risk management. Wiley Interdisciplinary Reviews: Water, 2020, 7(3), p.e1421.
15. LIU, H.Y., SKANDALOS, N., BRASLINA, L., KAPSALIS, V. AND KARAMANIS, D., Integrating solar energy and naturebased solutions for climate-neutral urban environments. In Solar, 2023, (Vol. 3, No. 3, pp. 382-415). MDPI.
16. CIORNEI, L., MUNTEANU, P. Gestionarea durabilă a pădurilor urbane în orașele inteligente, In book: Smart Cities, 202, p.165
17. MULUNEH, M., WORKU, B. Contributions of urban green spaces for climate change mitigation and biodiversity conservation in Dessie city, Northeastern Ethiopia, Urban Climate, Volume 46, 2022, 101294, ISSN 2212-0955, În:www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212095522002127
18. AKBARI, H.; DAVIS, S.; DORSANO, S.; HUANG, J.; WINNETT, S. Cooling our communities: a guidebook on tree planting and light-colored surfacing, (Report No. 22P-2001). Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency. 1992, 217 p.
19. DONOVAN, G.H.; BUTRY, D.. The value of shade: estimating the effect of urban trees on summertime electricity use. Energy and Buildings, 2009, 41(6): 662-668.
20. MOURATIDIS, K., Urban planning and quality of life: A review of pathways linking the built environment to subjective well-being. Cities, 2021,.115, p.103229.
21. HAN, Y., LEE, J., HAIPING, G., et.all Plant-based remediation of air pollution: a review. Journal of Environmental Management, 2022, 301, p.113860.
22. LUTTER, R, STÅL, G, et.all. Climate Benefit of Different Tree Species on Former Agricultural Land in Northern Europe. Forests. 2021; 12(12):1810. În: https://doi.org/10.3390/f12121810
23. KIRBY, K.R., POTVIN, C. Variation in carbon storage among tree species: Implications for the management of a small-scale carbon sink project, Forest Ecology and Management, volume 246, Issues 2–3, 31 July 2007, Pages 208-221
24. COVALI, V., PALANCEAN, A., SOCOLOV, V., et.all. Probleme actuale ale spaţiilor verzi din R. Moldova. In: International Conference of Young Researchers , Ed. 8, 11-12 noiembrie 2010, Chişinău. Chişinău: Tipogr. Simbol-NP SRL, 2010, Ediția 8, p. 82. ISBN 978-9975-9898-4-8..
25. DONICA, A. Tendinţe spaţiale şi temporale în evoluţia spaţiilor verzi urbane din Republica Moldova. In: Agronomie şi agroecologie, 1 ianuarie 2018, Chişinău. Chişinău: Centrul editorial UASM, 2018, Vol.52(1), pp. 481-488. CZU: 712.2(478)
26. Chișinău Oraș Verde. Planificare strategică. Chișinău, 2020, 159 p.

AN APPROACH TO ESTIMATION OF SOIL ERODIBILITY FOR IALPUG RIVER BASIN (REPUBLIC OF MOLDOVA)

O ABORDARE A ESTIMĂRII ERODIBILITĂȚII SOLULUI PENTRU BAZINUL RÂULUI IALPUG (REPUBLICA MOLDOVA)

CZU: 631.459:556.5(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.58**

Olga CRIVOVA,
ORCID: 0000-0003-3061-7100
e-mail: skoiatollo@gmail.com
Institute of Ecology and Geography, Moldova State University
Ghennadi SÎRODOEV,
ORCID: 0000-0003-3266-7048
e-mail: syrodoev_g@rambler.ru
Institute of Ecology and Geography, Moldova State University
Aureliu OVERCENCO,
ORCID: 0009-0006-3188-5843
e-mail: overcenco@gmail.com
Institute of Ecology and Geography, Moldova State University

***Summary**. Erodibility (k-factor) as a part of the Revised Universal Soil Equation Model (RUSLE) was estimated for a case-study area (Ialpug River Basin), quantifying the capacity of various soil types to withstand the detachment of its particles and their consequent transport. World Reference Database of Soil Resources classification was used. GIS tools of soil's erodibility were used, and the distribution of soil taxa and various erosion degrees for it was analyzed. K-factor varies from 0.135888 (Antrosols) till 0.496222 ton·ha·h/ha·MJ·mm (Calcic Chernozems). Both pedological and geological approaches were applied (for active landscapes). The choropleth method of cartography was used to present the classes of resulting erodibility k.*

***Keywords: RUSLE,** soil erodibility, erosion degree levels, soil granulometric properties, river basin.*

INTRODUCTION

Water erosion, leading to the loss of the topsoil on slopes, and terrian deformation, is a well-known and urgent problem for many European countries, as well as for Republic of Moldova.

There were several approaches to estimating the quantifiable measure of soil erosion based on their physical properties, e.g. soil erodability. For example, several authors are calculating the classes of soil's capacity to erode using only its clay and humus content and porosity (bulk density, $g*cm^{-3}$) [1-4].

Moțoc [5], on the contrary, did not consider soil properties to be a decisive factor in case of erosion, placing the priority in the erosion's driving forces on climate and relief.

When assessing erodibility he grouped soils in three major categories according to the by how much resistance to erosion changes with horizon depth, and then grouped them further by their resistance to erosion in general. There are numerous authors that use his take on the RUSLE formula as whole and erodibility as part of his modified formula [6-7]. This methodology, however, is not transferrable to RUSLE model directly as it is neither based on WRB-classification nor uses the k-factor formula, but most importantly, it uses the erosivity classes (R-factor), that were calculated for Romania in the 1970s and are not applicable during the present period of climatic changes.

There were also numerous authors that had calculated erodibility as a part of RUSLE equation for study areas in Republic of Moldova [8, 9], or whole territory of Europe [10]. There seems to be a consensus among the above-mentioned authors, that soils properties, such as structure and permeability, is one of the five equally influential factors that determine the amount of the soil losses for a certain area.

The present article will aim to assess the erodibility of soils in the study area (Ialpug River Basin), or the so-called k-factor of the RUSLE equation [11]. This factor has been and is still used as a characteristic of the soil and measures the susceptibility of the soil to be detached and transported by erosion agents, mainly by sampling an area and using kriging interpolation for obtaining the spatial distribution of the k-factor [12, 13]. Some authors [12] used k-factor in order to measure the actual results of Sustainable Land Management (SLM) practices, used data from 240 samples, and compared SLM plots erodibility with control group.

MATERIALS AND METHODS

The data on the soil types and texture classes from [14] was used for the study area, the taxa were correlated with the WRB (World Reference Database of Soil Resources) classification based on the works of [15]. The k-factor as a part of the RUSLE model was calculated according to the classic formula of [16]:

(1)

where K – soil erodibility factor, ton·ha·h/ha·MJ·mm; M – is calculated according to (2); S – soil structure code; and P – soil permeability rating.

(2)

where MO – organic matter content in soil.

As we didn't use the correctional coefficient of 0.1318 that some of the authors [17] use for the formula, our results differ by a factor of approximately 0.1.

The data on soil particles distribution was taken from ISRIC-WISE database [18] using only the entries for Republic of Moldova for the necessary soil types, and, in one case, using the entry RO0018 for granulometric data on solonchaks, as there were no entries for this soil type for Moldova. We also used the data on erosion degrees from The State Planning Institute for Land Management (in Rom. – IPOT). If a certain polygon representing a soil type also had an erosion degree, we had calculated the M-parameter according to the granulometric properties of a corresponding lower part of

the horizon, based on the fractional classification of eroded soils by degree of erosion [19, p. 50].

Although the classic method suggests using the soil erodibility nomograph, due to the sparse nature of data we had to derive structure code and permeability rating from the granulometric properties, using the soil texture triangle and according to the *Methodology of Elaboration of Pedological and Agrochemical Studies* [20], which is used as a basis for INSPIRE maps of Soil Permeability in Romania [21].

The IPOT attribute table for the Ialpug Basin area also contained a class of active landslides. In this case we used the already known texture classes and typological groups of sandy-clayey rocks of landslide slopes of Moldova according to the combination of granulometric elements in them [22, p. 282]. As [14] lacked the texture code for this category, we used the lithology map [23], splitting the active landslides polygons between the two maternal rocks' texture codes: „silty clay loam" (in Rom. – lut argilos prafos, TP) and „coarse sand" (in Rom. – nisip grosier, NG). This geological approach to calculating erodibility is also been used by [24, 25].

The choropleth method of cartography was used to present the classes of resulting erodibility k, and Merge and Dissolve tools in ArcGIS 10.3 were used to generalize the polygons according to their WRB classification, erosion levels and texture class only.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The elaborated GIS of erodibility in Ialpug River Basin (Figure 1) makes it possible to either assess the levels of erodibility in the study area according to the equal interval classification or, accordingly, to identify exact erodibility values pertaining to the WRB soil types and erosion degrees.

65% of the basin area is covered by soils with a k-factor above the average level (0.3-0.4) namely, Haplic Chernozems (CHh) of all degrees of erosion; non-eroded Calcic Chernozems (CHk) as well as those with an erosion level not higher than medium; Fluvisols (FL); slightly eroded Gleysols (GL); Cambisols (CM); and heavily eroded Vertisols (VR) (Table 1, histogram on Figure 1a). A high k-factor (0.4-0.5) is characteristic for Solonetz (SN), heavily eroded Calcic Chernozems (CHk), and for active landslides located on sometimes sandy carbonate clays, with a thin layer of marl, limestone and sand and on coarse clays with sparse layers of silt, sand and limestone (both of these lithology categories were coded as TP texture). The smallest area (12.1 km^2) and the lowest values of erodibility factor k is characteristic for Antrosols (AT), Solonchaks (SC) and active landslides that developed on sands, which either unevenly alternate with siltstones, clays, and in places with limestones, or are combined with gravel and with lenses of pebbles and conglomerates, silts and clays (both bedrock categories were postulated as texture code NG) (Table 1). The second largest areas (22.7%) pertain to the medium erodibility class (0.2-0.3).

It should also be noted that the average value of the k-factor for the Ialpug River Basin area is 0.301672, which approximates to the erodibility values for slightly

(0.29067) and heavily eroded Vertisols (0.303856), as well as in Fluvisols and Cambisols (0.302527) (Figure 1b).

Table 1. Quantifiable attributes of k-factor (ton·ha·h/ha·MJ·mm) classes

k-factor class	Area, %	Area, km²	WRB (erosion level)
0.14-0.2	0.5%	12.1	AT(0), landslide_NG(0), SC(0)
0.2-0.3	22.7%	549.3	CHh(0), CM(2), GL(0), PH(0-2), VR(0-2)
0.3-0.4	65.8%	1593.0	CHh(1-3), CHk(0-2), FL GL(1), CM(0), VR(3)
0.4-0.5	11.0%	267.6	CHk(3), landslide_TP(0), SN(0)

Note: 0 –no erosion, 1 – slight erosion; 2 – medium erosion; 3 – heavy erosion recalculated according to data from IPOT. If the polygon had an attribute of mixt erosion, the highest level was prioritized, e.g., slight+medium erosion was coded 2; and medium+heavy – 3.

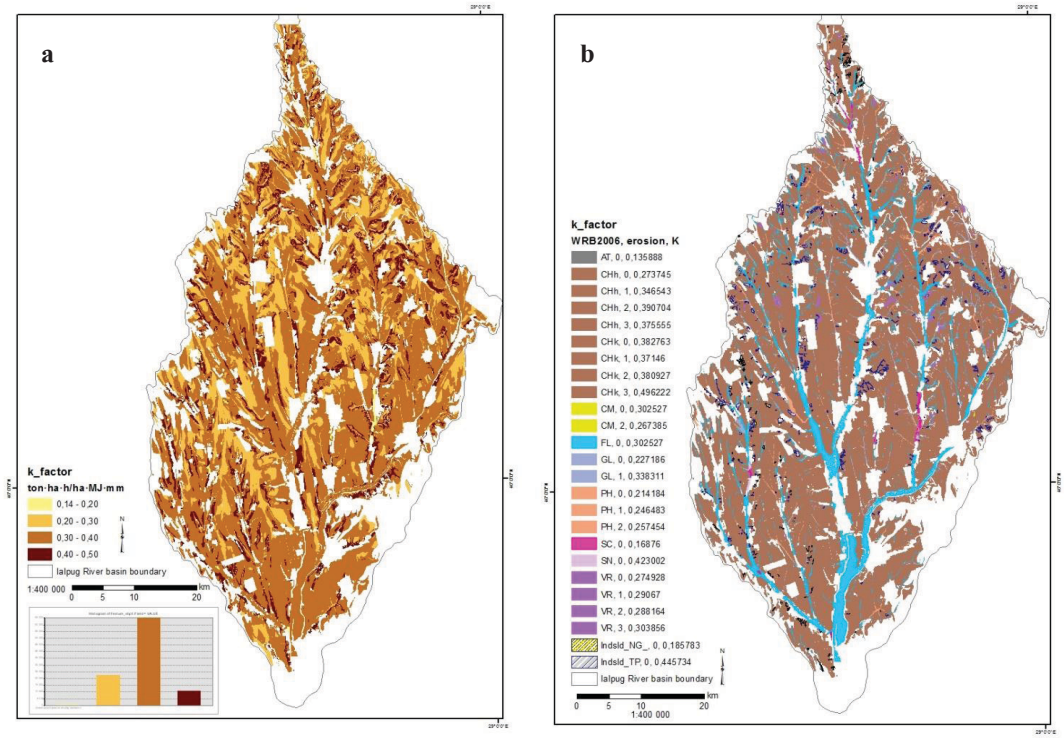


Figure 1. (a) Soil erodibility according to classes, (b) Spatial distribution of erodibility values for upper-level WRB soil taxa of various degrees of erosion

While Vertisols vary little with increase of intensity of erosion (Figure 2), some soil types (CHk, GL, VR, PH) display an increase in k-factor values with the increase of erosion levels, most steep rise is characteristic to Calcic Chernozems (0.124762). There

are however two soil types that demonstrate a decrease in erodibility with the intensity of the soils' wash-off, namely Haplic Chernozems and Cambisols.

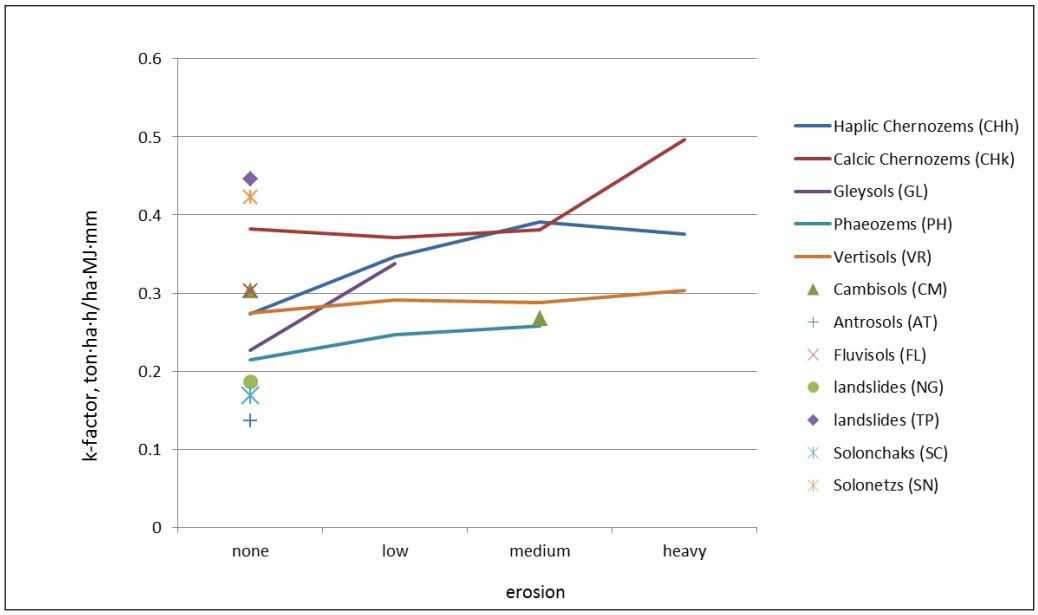


Figure 2. Dynamics of k-factor according to the erosion levels

CONCLUSIONS

Since the Ialpug River Basin has a low elevation difference, one of the main exogenic processes in this region is soil erosion. Its study and analysis are crucial, since this process causes the loss of soil material from the upper, humus-rich horizon A. In turn, this leads to a decrease in the overall land fertility, namely in the quality and quantity of crop products.

Spatially distributed soil erodibility for the case-study area within the Ialpug River Basin had demonstrated several tendencies – 76.8% of the study area can be classified highly susceptible to erosion, with Calcic and Haplic Chernozems classified as soil with high erodibility (except non-eroded Haplic Chernozems that has k-factor values below the average for the basin). Fluvisols, Cambisols and Vertisols (except for heavily eroded Vertisols) are classified as moderately erodible. Antrosols, Solonchaks, Gleysols, Phaeozems and other have erodibility values below the average.

Anti-erosive practices, such as mandatory crop rotation, plowing horizontally along the contours of the land, and the use of appropriate agricultural techniques (no- or mini-tillage) are recommended.

Acknowledgements. The research was carried out within the institutional research subprogram code 010801 "Increasing ecological security and resilience of geo-ecosystems to current environmental changes", financed from the State Budget.

BIBLIOGRAPHY

1. COJOCARU, O. Combaterea eroziunii solurilor bazinului de recepţie „Negrea" din zona colinară a Prutului de Mijloc. Teza de doctor. Chișinău, 2015. P. 83-105.
2. STÂNGĂ, I. Metode indirecte de calcul al erodabilităţii solului. În: Factori şi procese de pedogeneză. 4S. Nouă. Iaşi, 2005. P. 183-192.
3. STÂNGĂ I., Breabăn I. Influenţa unor proprietăţi chimice ale solului asupra erodabilităţii acestora. În: Factori şi procese pedogenetice din Zona Temperată. 4S. Nouă, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza", Iaşi, 2005. P. 255-261.
4. STÂNGĂ, I. Relaţii între erodabilitatea solurilor şi proprietăţile fizico-mecanice ale acestora. În: Factori şi procese de pedogeneză, 4S. Nouă, Iaşi, 2005. P. 247-253.
5. MOȚOC, M., TRĂȘCULESCU, F. Eroziunea solului pe terenurile agricole și combaterea ei. Ministerul Agriculturii și Silviculturii, Editura Agro-Silvica de Stat, 1959. 419 p.
6. OVREIU, A., NEDELCU, C. Analysing soil degradation through hydric erosion case study – Ialomița County, Romania. Cinq Continents, 2015, 5 (12). P. 157-178. ISSN: 2247-2290
7. BUNDUC, T. Relații pedo-geomorfologice în bazinul hidrografic Larga (Colinele Tigheciului), Impressum, Chișinău, 2021, P. 49-50, 122-127. ISBN 978-9975-62-440-4.
8. CASTRAVEŢ, Tudor. Estimating annual soil loss by water erosion in the Middle Prut Plain, Republic of Moldova. In: Geographia Napocensis, Anul VI, Nr. 2, 2012, P. 110-115
9. ДОБРОВОЛЬСКИЙ, Г. Методы определения объемов смыва почв от водной эрозии. В: Эрозия почв. Сущность процесса. Последствия, минимализация и стабилизация: Пособие. /Министерство Сельского Хозяйства и Пищевой Промышленности Республики Молдова, Государственное Агентство Земельных Отношений и Кадастра Республики Молдова, Научно-исследовательский Институт Почвоведения и агрохимии им. Н.А. Димо; ред. кол.: Андриеш, С. и др.- Кишинев: Pontos, 2001. С. 94-108. ISBN 9975-938-53-1
10. KNIJFF, J., JONES, R., MONTANARELLA, L. Soil Erosion Risk Assessment in Europe. 2000. Available: https://esdac.jrc.ec.europa.eu/ESDB_Archive/pesera/pesera_cd/pdf /ereurnew2.pdf [Accessed: 27.06.2024]
11. WISCHMEIER, W., SMITH, D. Predicting Rainfall Erosion Losses – a Guide to Conservation Planning, USDA Agricultural Handbook no. 537, Washington, DC, 1978.
12. FÉLIX, K. et al. Effect of Sustainable Land Management Practices on the Soil

Erodibility at the Plateau of Abomey (Centre of Benin). Open Journal of Soil Science, 12, 2022. P. 323-337. https://doi.org/10.4236/ojss.2022.127014
13. IMANI, R., GHASEMIEH, H. MIRZAVAND, M. Determining and Mapping Soil Erodibility Factor (Case Study: Yamchi Watershed in Northwest of Iran). Open Journal of Soil Science, 4, 2014. P. 168-173. http://dx.doi.org/10.4236/ojss.2014.45020
14. Sistemul informațional ”Registrul solurilor Republicii Moldova”, IPOT – soluri.md
15. URSU, A. Solurile Moldovei, Î.P.S. Știința, Chișinău, 2011, P. 23-50
16. WlSCHMEIER, W., MANNERING, J. Relation of Soil Properties to its Erodibility. Soil Science Society of America, Proceedings, 33, 1969. P. 131-137. https://doi.org/10.2136/sssaj1969.03615995003300010035x
17. BRAGA PEREIRA, E., LOPES, F., FIRMINO GOMES, F., DE ALMEIDA, A., DE MAGALHÃES, A., DE ANDRADE, E. Determining the Soil Erodibility for an Experimental Basin in the Semi-Arid Region Using Geoprocessing. American Journal of Plant Sciences, 8, 2017. P. 3174-3188. doi: 10.4236/ajps.2017.812214.
18. BATJES, N. Harmonized soil profile data for applications at global and continental scales: updates to the WISE database. Soil Use and Management 5, 2009. P. 124–127, http://dx.doi.org/10.1111/j.1475-2743.2009.00202.x
19. КРУПЕНИКОВ, И. Классификация эродированных почв, их гумусность. Распространение и динамика площадей. В: Эрозия почв. Сущность процесса. Последствия, минимализация и стабилизация: Пособие. / Министерство Сельского Хозяйства и Пищевой Промышленности Республики Молдова, Государственное Агенство Земельных Отношений и Кадастра Республики Молдова, Научно-исследовательский Институт Почвоведения и агрохимии им. Н.А. Димо; ред. кол.: Андриеш, С. и др. - Кишинев: Pontos, 2001. С. 50. ISBN 9975-938-53-1
20. Metodologia elaborarii studiilor pedologice, Vol 3 – Indicatorii ecopedologici (Ministerul Agriculturii – ICPA), 1987. P. 97.
21. Harta digitala a permeabilitatii solurilor. Available: https://inspire-geoportal.ec.europa.eu/srv/api/records/%7B69E9 057E-3C78-49AE-A563-50-F35FF71CAF%7D?language=all [Accessed: 27.06.2024]
22. ДОБРОВОЛЬСКИЙ, Г. Оползневые процессы. Освоение земель, разрушенных оползнями. В: Эрозия почв. Сущность процесса. Последствия, минимализация и стабилизация: Пособие./ Министерство Сельского Хозяйства и Пищевой Промышленности Республики Молдова, Государственное Агенство Земельных Отношений и Кадастра Республики Молдова, Научно-исследовательский Институт Почвоведения и агрохимии им. Н.А. Димо; ред. кол.: Андриеш, С. и др.- Кишинев: Pontos, 2001, С. 282. ISBN 9975-938-53-1

23. Harta litologică. In: Atlas factorii naturali și antropici de risc. Red.: Sirodoev, G. Impressum, Chișinău, 2019, P. 13
24. ROZOS, D., SKILODIMOU, H., LOUPASAKIS, C., BATHRELLOS, G. Application of the revised universal soil loss equation model on landslide prevention. An example from N. Euboea (Evia) Island, Greece. In: Environmental Earth Sciences, 70, 2013. P. 3255-3266. DOI 10.1007/s12665-013-2390-3
25. KARYDAS, C., SEKULOSKA, T., SILLEOS, G. Quantification and site-specification of the support practice factor when mapping soil erosion risk associated with olive plantations in the Mediterranean island of Crete. In: Environmental Monitoring and Assessment, 149, 2009. P. 19-28. DOI: 10.1007/s10661-008-0179-8

EVALUAREA VARIABILITĂȚII CARACTERELOR RITIDOMULUI ÎN POPULAȚIILE STEJARULUI PUFOS (*QUERCUS PUBESCENS* WILLD.)

ASSESSMENT OF THE VARIABILITY OF RHYTHIDOME CHARACTERS IN PUFOS OAK (*QUERCUS PUBESCENS* WILLD.) POPULATIONS

CZU: 582.632.2:575.2 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.59**

Petru CUZA,
ORCID: 0000-0003-0192-4427
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *This study evaluated the variability of bark characteristics in eight populations of downy oak (Quercus pubescens Willd.) across the territory of the Republic of Moldova. The aim of this study was to assess the degree of variability of bark characteristics within populations to evaluate the specifics of their variation and spatial distribution, which are essential for the conservation of the gene pool and sustainable resource utilization. The study analyzed the following bark characteristics: length of bark crack segments, width of bark crack segments, depth of bark segments, length of bark plate segments, and width of bark plate segments. Within the investigated populations, these characteristics exhibited high and very high degrees of variability. Although significant variability was observed, the mean values of downy oak populations were relatively close for three of the characteristics analyzed. Statistically significant differences between populations were found only for the length of bark crack segments and the length of bark plate segments. The high and very high variability of characteristics within the studied populations demonstrates the polymorphism of downy oak in terms of bark traits, which can be useful in the appropriate management of forests in forestry practice.*

Keywords*: Quercus pubescens, variability, characteristics, bark, polymorphism.*

INTRODUCERE

Cercetarea structurii populațiilor naturale și evidențierea variabilității caracterelor joacă un rol fundamental în înțelegerea relațiilor și proceselor evolutive care se desfășoară în diferite populații ale speciilor de arbori. Înțelegerea modului în care indivizii se influențează reciproc și a felului în care caracterele lor se schimbă oferă o cunoaștere aprofundată a evoluției acestor populații în timp şi spaţiu. Analiza comparativă a schimbărilor care au loc în cadrul populațiilor, influențate de factorii naturali și antropici la diferite intensități, devine deosebit de relevantă pentru determinarea dacă schimbările fenotipice în timp pot fi rezultatul fie al evoluției, fie al plasticității [1]. În decursul timpului, datorită varietății condițiilor specifice ale mediului și a diversității elementelor de peisaj din limitele geografice ale populațiilor, apar premise pentru diferențierea acestora în interiorul speciei. Atunci când populațiile speciilor de arbori sunt expuse la impactul

antropic, cum ar fi păşunatul, cositul sau la diverse condiții ecologice, indivizii suferă modificări atât în ceea ce privește caracterele cantitative, cât și cele calitative. Aceste schimbări pot, de asemenea, conduce la diferențierea populațiilor în interiorul speciei, prin intermediul adaptării la noile condiții ecologice și al selecției naturale [2]. Prin aceste procese, populațiile se diversifică și se specializează în funcție de mediul specific în care evoluează.

De exemplu, modificările genetice și fenotipice observate în populațiile de arbori din pădurile montane pot reflecta adaptări la altitudine și variabilitatea climatică. Studiile recente au demonstrat că diversitatea genetică în aceste populații este esențială pentru reziliența lor la schimbările climatice [3], deoarece permite arborilor să dezvolte caractere care îi ajută să supraviețuiască și să se reproducă în condiții de mediu variabile. În plus, cercetările asupra migrației genelor între populații evidențiază rolul fluxului genetic în menținerea diversității genetice și adaptabilității ecologice.

În prezent, când impactul defrișării pădurilor este o amenințare evidentă pentru extinderea terenurilor agricole, creșterea localităților etc., studierea variabilității intraspecifice a caracterelor morfologice ale speciilor edificatoare de ecosisteme, cum sunt, de exemplu, speciile de stejar, este de importanță esențială în scopul elucidării specificului eredității acestor trăsături, în special în contextul conservării genofondului în medii specifice. O trăsătură deosebit de semnificativă în cadrul speciilor de stejar, cu potențial de a furniza informații relevante, este polimorfismul evident în interiorul populațiilor, exprimat prin diverse caracteristici, precum termenele de înfrunzire ale arborilor sau caracterele frunzelor [4, 5].

Studiul de față se concentrează pe evaluarea variabilității populaționale a caracterelor ritidomului trunchiului stejarului pufos, o trăsătură cu o semnificaţie deosebită în cadrul speciilor de stejar. Rezultatele acestei analize pot aduce o contribuție mai profundă la înțelegerea proceselor de adaptare și evoluție în cadrul acestei specii.

MATERIALE ŞI METODE

Corectarea și prelucrarea datelor au implicat selecția arboretelor de stejar pufos cu productivitate ridicată, luând în considerare criterii precum vârsta, cuprinsă între 70 și 80 de ani, dimensiunile şi calitatea trunchiului, fructificarea și starea fitosanitară a arborilor. Pe teren, au fost delimitate și amenajate 8 suprafețe experimentale în Ocoalele silvice: Edineţ, Nisporeni, Zloți, Talmaz, Cărpineni, Băiuş, Baimaclia şi Manta-V, utilizând metoda descrisă de Gh. Postolache [6]. În cadrul acestor suprafețe, au fost efectuate măsurători pentru cele 5 caractere morfologice ale ritidomului, anume: lungimea crăpăturii segmentului de ritidom, lățimea crăpăturii segmentului de ritidom, adâncimea segmentului de ritidom, lungimea plăcii segmentului de ritidom, și lățimea plăcii segmentului de ritidom. Pentru fiecare populație statistică (Ocol silvic), au fost calculate valorile medii absolute și coeficienții de variabilitate ai acestor caractere ale trunchiului conform metodei lui A. G. Clewer şi D. H. Scarisbrick [7], prezentându-le sub formă de tabel.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Datele prezentate în tabelul 1 atestă că lungimea crăpăturii segmentului de ritidom a manifestat variații semnificative în interiorul diferitelor populații de stejar pufos, evidențiind un grad de variabilitate foarte înalt. Coeficienţii de variabilitate pentru acest caracter în interiorul populaţiilor investigate au avut valori cuprinse între 30,3 și 44,3%. Adâncimea segmentului de ritidom a prezentat variaţii considerabile în cadrul diferitelor populații, situându-se între un nivel înalt de 23,7% în cazul populației Cărpineni și foarte înalt de 45,6% în interiorul populației Edineț. Celelalte caracteristici ale ritidomului au manifestat o variabilitate similară în interiorul populaţiilor investigate.

Analiza detaliată a variabilității intrapopulaționale a caracterelor ritidomului trunchiului stejarului pufos a evidențiat nivele ale coeficienților de variabilitate ce acoperă un spectru de la valori înalte (între 21 și 40%) până la foarte înalte (peste 40%), în conformitate cu scala nivelului de variabilitate elaborată pentru speciile lemnoase de S. A. Мамаев [8]. În ceea ce privește caracterele trunchiului la stejarul pufos, care au fost studiate anterior de către noi [5], cum ar fi înălțimea totală a arborilor, s-a constatat o variabilitate medie în interiorul populațiilor, cuprinsă între 12,2 și 19,4%. În schimb, diametrul arborilor în interiorul populațiilor de stejar pufos a manifestat o variabilitate de la nivel mediu până la cel înalt. Autorul a concluzionat că variabilitatea acestor caractere în interiorul populațiilor are o corelație cu condițiile climatice specifice ale staţiunilor forestiere în care cresc arboretele, fapt care l-a determinat să sugereze că dimensiunile trunchiului se modifică în funcție de receptivitatea specifică a populațiilor la condițiile de mediu ale habitatelor respective. În ceea ce privește caracterele ritidomului trunchiului, analizate în prezentul studiu, care, după cum s-a menționat anterior, prezintă o variabilitate considerabilă, cuprinzând de la niveluri înalte până la cele foarte înalte în cadrul populațiilor investigate, se poate deduce că aceste trăsături manifestă un pronunțat polimorfism în interiorul populațiilor de stejar pufos.

Tabelul 1. Variabilitatea caracterelor ritidomului trunchiului la arbori în populaţiile stejarului pufos

Ocoalele silvice	Lungimea crăpăturii segmentului de ritidom, mm		Lăţimea crăpăturii segmentului de ritidom, mm		Adâncimea segmentului de ritidom, mm		Lungimea plăcii segmentului de ritidom, mm		Lăţimea plăcii segmentului de ritidom, mm	
	$\overline{X}$	C, %	$\overline{X}$	C, %	$\overline{X}$	C, %	$\overline{X}$	C, %	$\overline{X}$	C, %
Edineţ	39,6	37,1	5,2	50,1	8,2	45,6	68,6	36,3	17,4	23,6
Nisporeni	45,9	35,7	4,3	41,1	7,8	35,3	74,1	30,2	16,3	32,5
Zloţi	47,2	30,3	4,2	29,4	6,8	29,4	75,2	29,9	16,2	30,7
Talmaz	50,9	42,6	3,8	20,7	8,5	26,4	77,7	33,0	16,6	26,5

Cărpineni	47,2	36,6	4,6	27,7	7,4	25,4	73,0	34,7	16,0	27,1
Băiuș	64,0	44,3	12,0	43,4	7,6	27,8	88,5	35,9	14,9	32,7
Baimaclia	56,7	39,7	7,1	37,1	8,6	23,7	87,9	35,3	15,2	26,6
Manta-V	59,0	34,7	5,6	34,1	7,5	29,7	81,4	30,4	15,1	31,7

Totuși, trebuie menționat că, din cele cinci caractere studiate, pentru trei dintre acestea valorile medii absolute au prezentat asemănări pronunțate între populațiile de stejar pufos (consultă tabelul 1). De exemplu, adâncimea medie a segmentului de ritidom în populația din Zloți a înregistrat o valoare de 6,8 mm, în timp ce în populația din Baimaclia această valoare a fost puţin mai înaltă, atingând 8,6 mm. Un alt aspect, şi anume lăţimea plăcii segmentului de ritidom a prezentat valori medii apropiate în populaţiile examinate, variind de la 14,9 mm (în Băiuş) până la 17,4 mm (în Edineţ). În schimb, pentru trăsătura lungimea plăcii segmentului de ritidom, diferențele între populații au fost semnificative din punct de vedere statistic ($p < 0,01$), variind între 68,6 mm (în Edineț) și 88,5 mm (în Băiuș).

În literatura de specialitate, este de remarcat absența cercetărilor științifice dedicate variabilității caracterelor ritidomului în populațiile de stejar pufos. Cu toate acestea, pentru o altă specie de stejar, mai exact pentru stejarul pedunculat, au fost realizate investigații sporadice. Un studiu recent efectuat în Belarus asupra stejarului pedunculat a avut ca obiectiv să evalueze proporţia în manifestarea diferitelor forme ale scoarței în culturile forestiere [9]. Conform rezultatelor acestui studiu, au fost identificate fenotipuri care prezintă diverse forme ale scoarței la stejar, cu o prevalență semnificativă a arborilor cu scoarță brăzdată (între 56,1 și 78,6%). De asemenea, s-a observat că proporția arborilor cu scoarță fin brăzdată a atins un maxim de 33,0%, în timp ce formele adânc brăzdate ale ritidomului s-au situat între 1,0 și 14,8%. Rezultatele acestui studiu au permis autorilor să concluzioneze că arborii cu ritidom adânc brăzdat prezintă o productivitate mai mare în comparație cu arborii care se caracterizează prin alte forme ale scoarței.

În final, studiile efectuate până în prezent relevă importanța caracterizării morfologice a ritidomului stejarului pufos pentru înțelegerea variabilității intra-specifice și pentru îmbunătățirea practicilor de gospodărire a acestor păduri. Comparativ cu stejarul pedunculat, datele disponibile pentru stejarul pufos sunt limitate, subliniind necesitatea unor cercetări suplimentare pentru a clarifica modul în care variabilitatea fenotipică a ritidomului influențează creșterea și adaptabilitatea acestei specii. Extinderea cercetărilor în acest domeniu poate contribui la dezvoltarea unor strategii de management forestier mai eficiente și la conservarea biodiversității forestiere.

CONCLUZII

Variabilitatea înaltă și foarte înaltă a caracterelor cantitative ale ritidomului trunchiului indică prezența unui polimorfism accentuat în interiorul populațiilor de stejar pufos, cu mai multe forme distincte ale ritidomului. Totuși, diferențele între valorile

medii ale acestor populații sunt relativ minore pentru trei din cele cinci caracteristici ale ritidomului. Doar pentru lungimea crăpăturii segmentului de ritidom și lungimea plăcii segmentului de ritidom au fost găsite diferențe statistic semnificative între populațiile stejarului pufos. Având în vedere rezistența stejarului pufos la temperaturi ridicate și secetă [10], rezultatele obținute contribuie la înțelegerea evoluției populațiilor de stejar pufos în medii specifice și pot servi ca suport pentru programele de conservare a genofondului și pentru gestionarea durabilă a resurselor genetice în Republica Moldova. Această înțelegere a polimorfismului poate fi utilă în gestionarea adecvată a pădurilor în practica silvică.

REFERINȚE

1. FRANKS, S.J., WEBER, J.J., AITKEN, S.N. Evolutionary and plastic responses to climate change in terrestrial plant populations. In: *Evolutionary Applications*, 2014, nr. 7, p. 123-139. https://doi.org/10.1111/eva.12112.
2. DEGEN, B, YANBAEV, R, YANBAEV, Y. Genetic differentiation of *Quercus robur* in the South-Ural. In: *Silvae Genetica*, 2019, vol. 68(1), p. 111-115. DOI: 10.2478/sg-2019-0019.
3. GIENAPP, P., TEPLITSKY, C., ALHO, J. S., MILLS, J. A., MERILÄ, J. Climate change and evolution: disentangling environmental and genetic responses. In: *Molecular Ecology Journal*, 2008, vol. 17(1), p. 167-78. DOI: 10.1111/j.1365-294X.2007.03413.x.
4. CUZA, P., ŢÎCU, L. Dinamica înfrunzirii la descendenţii de *Quercus robur* L. din cultura experimentală şi la arborii maturi. În: *Mediul Ambiant*, 2006, vol. 6(30), p. 24-28. ISSN 1810-9551.
5. CUZA, P. *Instalarea şi menţinerea speciilor de stejar (aspecte teoretice şi practice)*. Chişinău, F.E.-P. Tipografia centrală, 2017. 256 p. ISBN 978-9975-53-806-0.
6. POSTOLACHE, Gh. *Vegetaţia Republicii Moldova*. Chişinău: Ştiinţa, 1995. 340 p. ISBN 978-9975-3331-1-5.
7. CLEWER, A.G., SCARISBRICK, D.H. *Practical statistics and experimental design for plant and crop science*. Kindle Edition, 2001. 329 p. ISBN: 978-0-471-89908-2.
8. МАМАЕВ, С.А. Основные принципы методики исследования внутривидовой изменчивости древесных растений. В: *Тр. Ин-та экол. раст. и животных*, 1975, том 94, с. 3-14.
9. КОВАЛЕВИЧ, А., СИДОР, А. Семеноводство дуба черешчатого в Беларуси. În: *Ştiinţa agricolă*, 2008, nr. 2, p. 30-32. ISSN 2587-3202.
10. CUZA, P. Determinarea termotoleranţei frunzelor la diferite specii de stejar răspândite în Republica Moldova. În: *Mediul ambiant*, 2010, vol. 4(52), p. 32-48. ISSN 1810-9551.

VALURILE DE CĂLDURĂ ÎN ULTIMELE DOUĂ DECENII ÎN SUDUL REPUBLICII MOLDOVA

HEAT WAVES IN THE LAST TWO DECADES IN THE SOUTH OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

CZU: 551.524(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.60**

Rodion DOMENCO,
ORCID:0000-0002-2419-5602
e-mail: rodion.domenco@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Ilie BOIAN,
ORCID:0000-0002-7632-2562
e-mail: ilie.boian@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The maximum temperatures in the warm period of the year register obvious upward trends. In the south of the Republic of Moldova, according to climate evolution scenarios, temperature is the main climatic element affected by climate change. To determine the duration, intensity and number of heat values, we used one of the methods often used in climatology – the percentile method. Thus, we found that the number of cases with maximum temperatures above 30°, 35° and 40°C recorded in recent years is higher than the multiannual average. The duration of heat waves has increased, the maximum values moving towards August, and the period of occurrence of hot periods has extended until September.*

Keywords: *deciles, heat waves, maximum temperatures, trends.*

INTRODUCERE

Valurile de căldură au un impact semnificativ atât asupra ecosistemelor, cât și asupra ființelor umane. Acest lucru este agravat de scenariile climatice viitoare, care indică valuri de căldură mai frecvente și mai severe în cea mai mare parte a globului.

Conform previziunilor Grupului interguvernamental privind schimbările climatice (IPCC), durata, intensitatea și frecvența valurilor de căldură vor crește foarte probabil în multe țări în viitor. Acest lucru este, de asemenea, reluat într-o serie de studii academice. Fenomenul este susținut de National Climate Change Adaptation Research Facility, care a prognozat că numărul zilelor foarte călduroase din marile orașe se va dubla până în 2070 [1, p. 2]

Valurile de căldură sunt evenimente climatice care, prin natura lor, sunt imprevizibile. Grupul interguvernamental privind schimbările climatice a clasificat valurile de căldură drept unul dintre evenimentele meteorologice extreme asociate schimbărilor climatice și unul care prezintă o serie de riscuri asociate acestora. Nu există o definiție

comună a unui val de căldură, deși acesta este în general înțeles ca fiind o „perioadă prelungită de căldură excesivă”, care este de obicei asociată cu stresul termic legat de atmosferă [2, 3].

Definițiile valurilor de căldură, variază și în funcție de localizarea regiunii. Este dificil să se definească un val de căldură prin „stabilirea unui prag și a unei durate acceptabile a unui eveniment și corelarea acestuia cu climatologia zonei investigate” [1, p. 4]. Durata perioadei înțeleasă ca fiind „prelungită” și condițiile care echivalează cu „căldura excesivă” vor varia în funcție de locație. Robinson subliniază că: „există două fațete ale unui val de căldură: „fiziologice” și „sociologice”. Primul se concentrează pe termoreglarea generală a corpului uman, cel de-al doilea pe adaptările locale la climă [3].

La nivel local, definiția unui val de căldură este adesea în relație cu preocupările legate de problemele de sănătate determinate de temperaturile ridicate, iar teritoriul țării noastre este supus tot mai des advecțiilor de aer fierbinte, care determină valuri de căldură cu durate și intensități în creștere. Deși ultimele recorduri termice înregistrate pe teritoriul țării s-au semnalat în jumătate de nord a țării, regiunea de sud înregistrează, în continuare, valori medii mai mari decât în restul teritoriului, motiv pentru care am ales să analizăm numărul și durata valurilor de căldură anume din această parte a țării.

MATERIALE ȘI METODE

Definițiile pot varia și în funcție de motivul pentru care oamenii sunt îngrijorați de valurile de căldură. De exemplu, multe organizații monitorizează schimbările globale ale extremelor climatice, inclusiv valurile de căldură, și necesită o definiție comună. Se propune adoptarea în acest scop a indicelui duratei valului de căldură (HWDI). HWDI, măsurat în zile, este definit ca:

perioada maximă > 5 zile consecutive cu Tmax >5°C peste Tmax normal zilnic 1961–1990

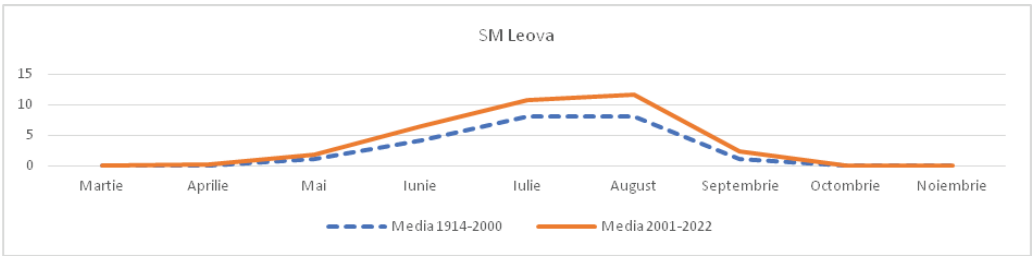
Această abordare folosind un prag absolut (de exemplu, 5°C) a fost criticată pentru că nu ia în considerare variabilitatea climatică. Pentru a compensa această problemă, unii cercetători au propus o limită relativă. De exemplu, Boeck et al. (2010) au folosit percentila 90 a temperaturii maxime zilnice (ZUO, et al., 2015). Aceasta este una dintre metodele cele mai utilizate pentru identificarea și analiza valurilor de căldură. Metoda presupune compararea valorilor temperaturilor maxime zilnice cu valoarea unei anumite percentile, 90 sau 95. Toate valorile termice care au depășit pragul critic al percentilei 95 și se prezintă consecutiv pe o perioadă mai mare de trei zile, constituie un val de căldură [5, p. 94].

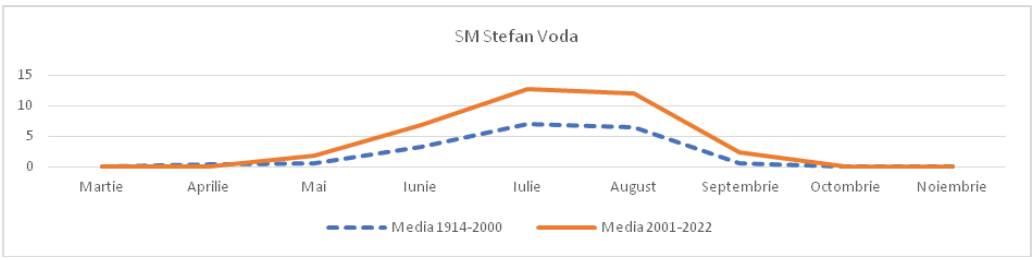
În studiul nostru am comparat, în primă fază, numărul mediu de zile cu temperaturi mai mari de 33°C, 35°C, și 40°C din perioada 2001-2022 cu mediile multianuale pentru perioada 1914-2000. Mediile multianuale au fost preluate din Ghidul climatic al Republicii Moldova [6, p. 34]. Apoi am calculat percentila 95 pentru fiecare dintre cele cinci stații meteorologice (SM) din regiunea de sud – SM Leova, SM Ștefan Vodă, SM

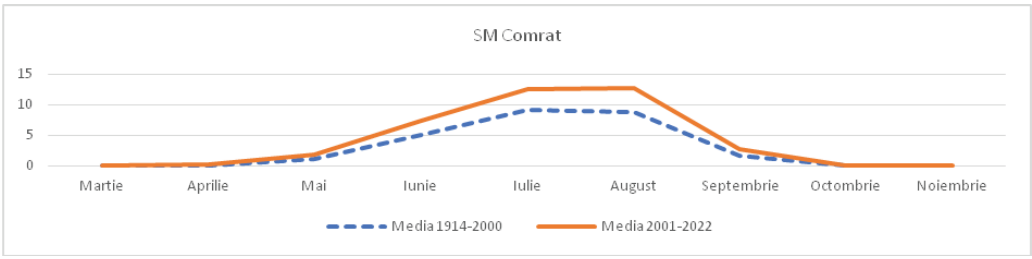
Comrat, SM Ceadîr Lunga, SM Cahul. Percentila 95 a fost calculată pentru temperaturile maxime zilnice din perioada de studiu, iar perioadele mai mari de trei zile în care s-au înregistrat temperaturi maxime peste valorile percentilei 95 (pentru fiecare stație separat), sunt analizate, în această lucrare, ca valuri de căldură.

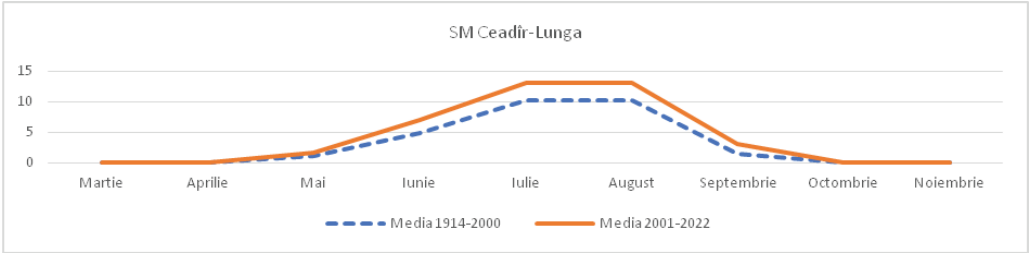
REZULTATE ȘI DISCUȚII

Din analiza statistică a valorilor temperaturilor maxime la cele cinci stații meteorologice, reiese că în sezonului cald al anului se pot produce o serie de valori caracteristice, cele mai importante fiind cele de >30°C (fig. 1), >35°C și >40°C ce caracterizează în ultimii ani, verile din sudul țării.









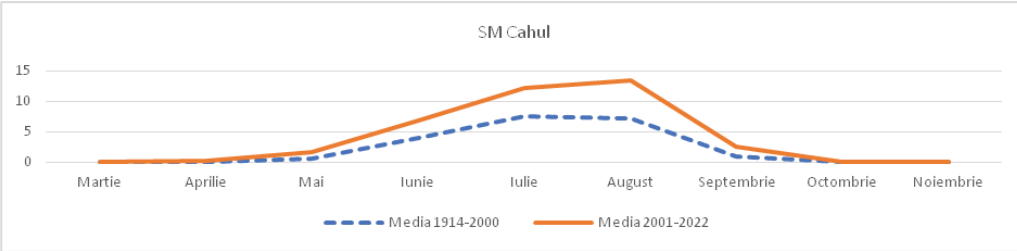


Figura 1. Numărul mediu de zile cu temperatura maximă a aerului ≥30°C

Din figura 1 se poate observa că numărul mediu al zilelor cu temperaturi maxime ≥30°C, la toate stațiile analizate, este mai mare în perioada 2001-2022, decât media multianuală. Cele mai mari diferențe se înregistrează în lunile iulie (SM Ștefan Vodă +5.8) și august (SM Cahul, +6.3).

În ceea ce privește temperaturile ≥35°C, modelul de variație se păstrează – în perioada 2001-2022 numărul mediu de zile cu astfel de valori este mai mare decât în perioada de referință. Cele mai mari diferențe s-au înregistrat la SM Ceadîr Lunga, atât pentru luna iulie: +2.2 zile; cât și pentru august: +2.1 zile.

Valori maxime de peste 40°C nu s-au înregistrat în sudul Republicii Moldova în perioada 1914-2000. În schimb, după anul 2001, s-a înregistrat patru cazuri, la SM Comrat (3 - în luna iulie 2007 și 1 - în august 2012) și câte un caz la SM Ștefan Vodă (iulie, 2007) și SM Ceadîr Lunga (august, 2007). Vedem, așadar, că la stațiile din sudul țării recordurile termice pozitive s-au înregistrat în anul 2007.

Dacă analizăm situația din punct de vedere al numărului valurilor de căldură și al duratei acestora, observăm că anul 2012 și 2015 dețin întâietatea. Se confirmă astfel, faptul că în ultimii ani valurile de căldură devin mai frecvente și cu durate mai mari (figura 2)

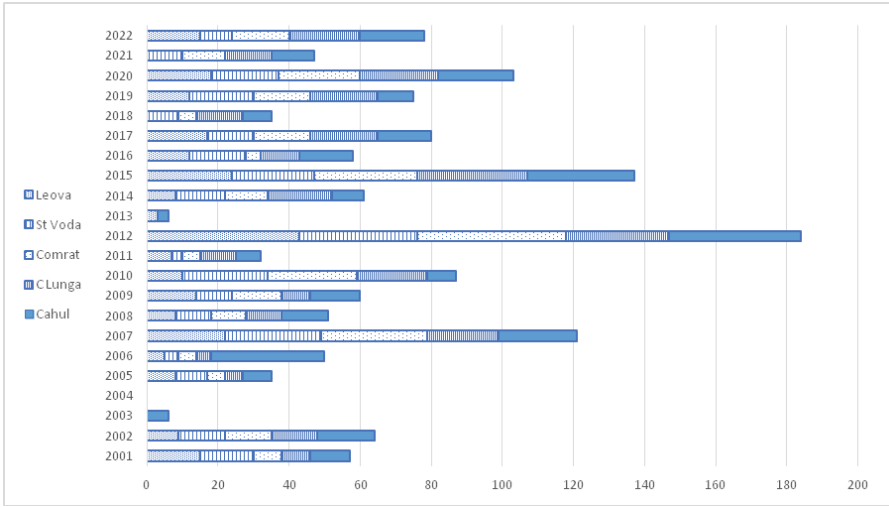


Figura 2. Durata valurilor de căldură în perioada 2001-2022 la stațiile din sudul țării

Anii 2012 și 2015 sunt anii cu cea mai mare durată a valurilor de căldură din sudul țării. În anul 2012, la cele 5 stații analizate s-au semnalat 184 de zile cu caracteristicile descrise mai sus (3 zile consecutive cu valori mai mari decât percentila 95). Pentru aceiași parametri, în anul 2015 se înregistrează 137 de zile. Dacă ne referim la numărul total de zile identificate ca parte a valurilor de căldură, din punct de vedere spațial, cele mai mari valori se înregistrează la SM Cahul, și se observă descreșterea acestora pe măsură ce ne deplasăm spre nordul regiunii, la SM Leova, înregistrându-se cele mai mici valori. În aspect temporal, durata cea mai mare a valurilor de căldură se înregistrează în luna august (660 zile), urmată de luna iulie (583 zile).

CONCLUZII

Din punct de vedere al temperaturilor maxime zilnice, în perioada analizată valorile înregistrate sunt peste cele ale perioadei de referință. Pentru temperaturi ≥30°C cele mai mari abateri pozitive s-au constatat la SM Ștefan-Vodă, în luna iulie (+6.9 zile). În cazul temperaturilor ≥35°C, comparativ cu perioada 1914-2000, cele mai mari valori au rezultat, de asemenea în luna iulie, la SM Ceadîr-Lunga (+2.2 zile). Temperaturi mai mari de 40°C au fost înregistrate doar la trei stații, dintre cele cinci analizate.

În anul 2012, deși temperaturile maxime înregistrate au fost mai mici decât în anul 2007, perioadele cu valuri de căldură a fost mai mare în toată regiunea. La polul opus, în anul 2004, perioadele de cel puțin trei zile cu valori maxime ale temperaturii peste percentila 95, au lipsit.

La începutul perioadei analizate, valurile de căldură se semnalau în perioada iunie-august, cu maximul în luna iulie. Spre sfârșitul perioadei de studii, s-au constat perioade cu valuri de căldură și în luna septembrie, iar numărul maxim de zile, s-a deplasat în luna august.

Pentru perioada analizată, unul din doi ani se regăsește în partea superioară a clasamentului cu cea mai mare durată a valurilor de căldură. Faptul că, pentru toate cele trei praguri analizate, valorile din perioada de studiu depășesc, uneori semnificativ, valorile din perioada de referință, indică asupra trendului ascendent al cazurilor, duratei și intensității valurilor de căldură în regiunea de sud a Republicii Moldova.

REFERINȚE

1. ZUO, J. et al. Impacts of heat waves and corresponding measures: A review.În: *Journal of Cleaner Production.* 2015.
2. BOIAN, I. Valurile de căldură și singularitățile termice pozitive în Republica Moldova. În: *Mediul Ambiant,* 2010. 2 (50), pp. 45-47.
3. DIMA, V. GEORGESCU, F., IRIMESCU, A. & MIHĂILESCU, D. *Valuri de căldură în România.* București: Printech. 2016.
4. ROBINSON, P. On the Definition of a Heat Wave. În: *Journal of Applied Meteorology,* 2001. 40(4), pp. 762-775.
5. SIMU, A., Intensitatea valurilor de căldură în perioada 1961-2013, în sudul României. În: *Pangeea,* 2015. Issue 15, pp. 84-92.
6. Serviciul Hidrometeorologic de Stat,. *Ghid climatic al Republicii Moldova. Ediție științifico-aplicativă.* I ed. Chișinău: 2023.

SĂNĂTATEA SOLULUI – CONDIȚIE IMPORTANTĂ PENTRU DĂINUIREA SĂNĂTĂȚII OMULUI

SOIL HEALTH – AN IMPORTANT CONDITION FOR MAINTAINING HUMAN HEALTH

CZU: 631.4 + 613 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.61**

Nina FRUNZE,
ORCID: 0000-0001-7263-5863
Universitatea Tehnică a Moldovei

Summary. *In this work, soil health was assessed, using the relationship between phytopathogenic and suppressive micromycete species as integral indicators of the microbial response to long-term anthropogenic impact. The micromycete communities of the typical chernozem with different humus content of two pedoclimatic zones of the Republic of Moldova served as the object of study. The investigations were carried out by traditional microbiological methods of study.*

It has been established that in the soil of both ecological zones there is a large number of microscopic fungi, including phytopathogens and toxin formers in the structure of microbial communities. The comparative study of the share of suppressive and phytopathogenic micromycetes showed that their parallel coexistence is presented in different proportions with the obvious dominance of representatives of the genus Fusarium. The predominance of phytopathogenic and toxin-forming species in the structure of the microbial community indicates a state of deep stress in the soil microbiocenosis, an unhealthy development of the soil microflora during its long processing and a poor state of soil health as a whole.

Keywords: *typical chernoziom, phytopathogenic and suppressive microorganisms, human health, soil health.*

Cuvinte-cheie*: cernoziom tipic, microorganisme fitopatogene și supresive, sănătatea omului, sănătatea solului.*

INTRODUCERE

Importanța solului pentru securitatea alimentară globală, agroecosisteme, mediu și viața umană a schimbat exponențial direcția cercetării către sănătatea solului. Termenul „sănătatea solului”, în sensul înțeles de astăzi, a fost utilizat pentru prima dată de savanții americani J.W. Doran et al., 1996 [1], „...numind-o factor important de dezvoltare durabilă”. V.A. Kovda, 1989 [2] în lucrarea sa fundamentală *Patologia solului şi protecţia biosferei planete*i, scria: „...gravitatea problemei patologiei solului constă nu numai în scăderea fertilităţii solului şi scăderea randamentelor de alimente şi materii prime. Mai periculos și mai grav este altceva: degradarea și patologia solului atrage după sine fenomene patologice în sănătatea, dezvoltarea și fiziologia omului, și chiar în activitatea sa mentală și psihică”. În susținerea acestei afirmații vine și academicianul P.A. Kojevin, 2013 [3] subliniind că metafora „sănătății” solului este asociată cu o analiză holistică a

capacității biosistemului solului de a-și menține parametrii în intervale care sunt, în cele din urmă, acceptabile pentru a asigura sănătatea umană. Totodată, Dumnealui precizează: ...metaforele, datorită ambiguității lor, nu sunt tipice pentru limbajul științific, dar, în acest caz, o metaforă, ca o comparație prescurtată a biotei solului cu un organism, se dovedește a fi o metodă eficientă de înțelegere a obiectului de studiu…".

În prezent, pentru determinarea stării de sănătate a solului, nu există un indicator integral, propunându-se o mulțime de indicatori [4-8]. Unul dintre ei este capacitatea supresivă a solului (capacitatea sa de a restabili și menține fertilitatea, precum și capacitatea sa de a rezista proliferării microflorei patogene, ca manifestare a unui fel de imunitate la fitopatogeni și agenții patogeni). La moment, evaluarea supresivității solului în raport cu organismele fitopatogene se realizează indirect prin determinarea numărului din sol a microorganismelor antagoniste. Privitor la micromicete, aceestea se asociază, în special, cu prezența propagulelor viabile de *Trichoderma.* În acest aspect, la moment există insuficiente informații despre ponderea microorganismelor antagoniste din diferite tipuri de sol și raportului lor, inclusiv cele cu proprietăți contrastante. În Republica Moldova studii sub acest aspect se desfășoară în premieră.

Scopul investigațiilor de față a fost aprecierea sănătății solului din două zone ecologice ale republicii cu impact antropic similar. Studiul s-a realizat prin: 1– determinarea speciilor de micromicete din sol și a abundenței lor; 2 – aprecierea supresivității biotice a solului prin stabilirea relației dintre abundența microorganismelor fitopatogenice vis-a-vis de cea a celor supresive, ca indicatori integrali ai reacției de răspuns microbian a solului la impactul antropic.

MATERIALE ȘI METODE

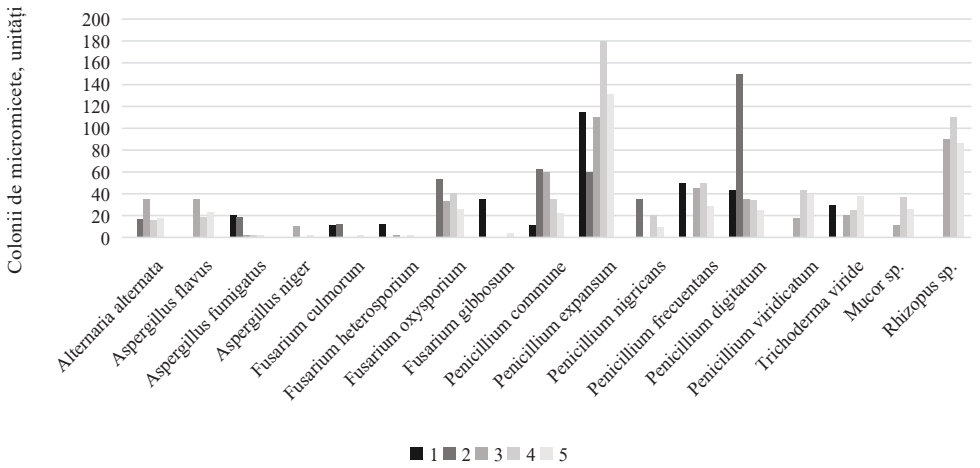
Lucrarea a implicat monitorizarea comunităților microbiene ale cernoziomului tipic, aflat în uz agricol peste 50 de ani, din două zone pedoclimatice ale Moldovei: Zona de Nord și Zona de Centru. În stepa Bălțului (Zona de Nord), solul avea un conținut ridicat de humus și ponderea substanțelor organice în stratul de 0-20 cm varia de la 4,08 la 5,77%. Probele de sol au fost prelevate de sub grâul de toamnă al Stației multianuale a culturilor de câmp ale ICC „Selecția", cultivat în asolament și cultură permanentă pe următoarele variante: 1 – $N_0P_0K_0$; 2 – $N_{60}P_{60}K_{30.}$ În solul Zonei de Centru, conținutul humusului era scăzut, aflându-se la adâncimea de 0-60 cm în diapazonul 2,2-3,4%. Aici au fost analizate mostrele de cernoziom tipic, prelevate de pe următoarele fonduri ale asolamentului furajer de scurtă rotație (grâu de toamnă) al Stației multianuale a culturilor de câmp „Biotron", Chișinău: 1 – control; 2 – fondul mineral; 3 – fondul organic: gunoi de grajd (bovine); 4 – fondul organic*: gunoi de grajd (bovine) + siderate + resturi vegetale, 5 – fondul natural. Etalon în evaluarea comparativă a stării microbiologice a variantelor experimentale a fost solul necultivat al centurii forestiere (fondul natural), situat în preajma terenului arat. Izolarea și identificarea taxonomică a micromicetelor s-a realizat prin însămânțarea suspensiilor de sol pe medii nutritive solide, conform metodelor microbiologice tradiționale de studiu. Evaluarea supresivității biotice a solului s-a

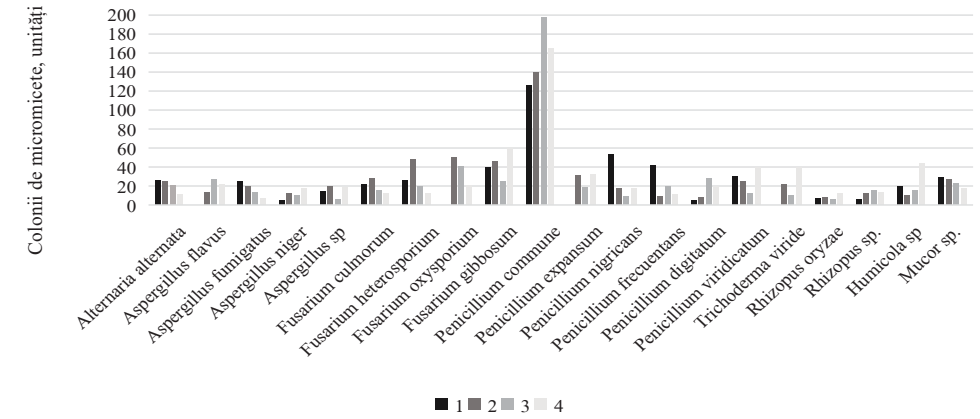
realizat indirect prin determinarea ponderii microorganismelor antagoniste: *Fusarium* și *Trichoderma* din sol [9] .

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Identificarea speciilor de micromicete din comunitățile microbiene ale cernoziomului tipic studiat și analiza comparativă a lor a arătat că acestea diferă nu numai în variante, ci și în zonele ecologice. Astfel, în cernoziomul Zonei de Nord (Fig. 1B) au fost identificate 20 de specii de ciuperci microscopice, aparținând la 8 genuri: *Alternaria, Aspergillus, Fusarium, Mucor, Rhizopus,*

A





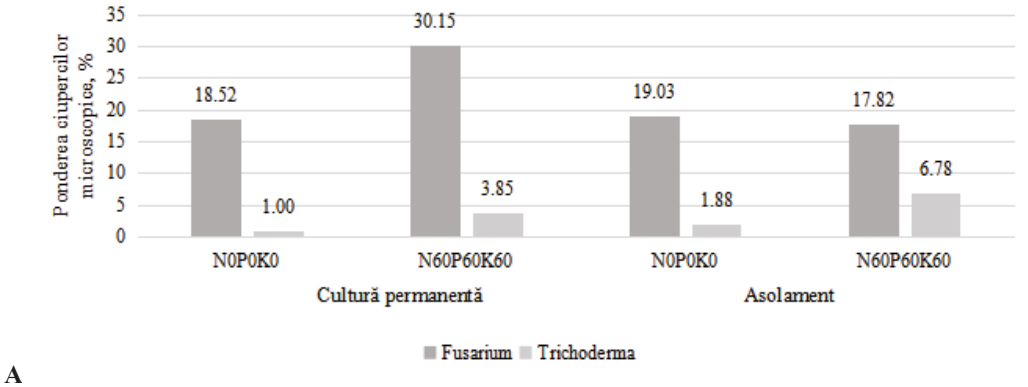
B

Fig. 1. Structura comunităților de micromicete din solul grâului de toamnă: A – asolamentul cu lucernă din Zona ecologică Centrală, Chișinău: 1 – control; 2 – fondul mineral; 3 – fondul organic; 4 – fondul organic*; 5 – fondul natural. B – cultură permanentă și asolament din Zona ecologică de Nord, Bălți: 1 – $N_0P_0K_0$ cultură permanentă; 2 – $N_{60}P_{60}K_{30}$ cultură permanentă; 3 – $N_0P_0K_0$ asolament; 4 – $N_{60}P_{60}K_{30}$ asolament, numărul de colonii

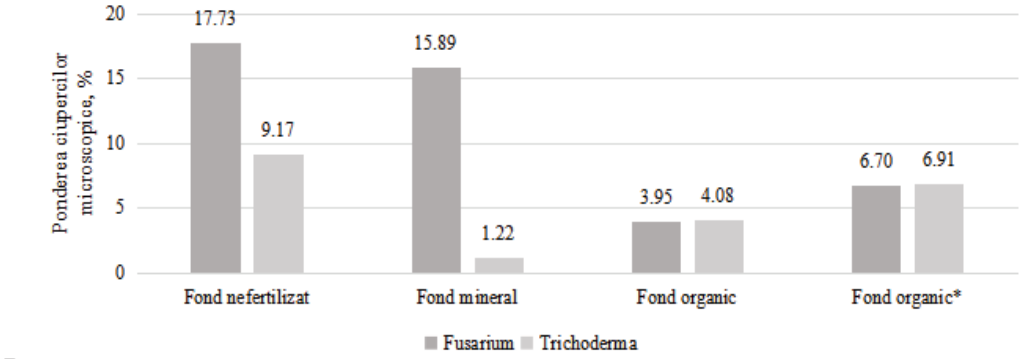
Penicillium, Trichoderma și *Humicola*. Deși ele aveau abundență diferită, erau prezente în toate variantele, cu excepția variantei de cultură permanentă nefertilizată, unde au fost înregistrate doar 16 specii. Comunitățile de micromicete din solul Stației experimentale a Zonei Centrale au fost reprezentate de 17 specii, aparținând la 7 genuri (genul *Humicola* a lipsit), dar toate speciile nu au fost prezente simultan în nicio variantă (Fig.1 A). În solul acestei zone, s-a schimbat dramatic și numărul de specii pe variante: cel mai mic număr de specii a fost înregistrat pe fondul mineral (8), apoi, în ordine crescătoare, pe fondul nefertilizat (9), fondul organic* + reziduuri vegetale + siderate (13); fondul organic (14) și fondul natural al centurii forestiere (16). Reprezentarea genurilor a fost, de asemenea, diferită. Cel mai numeros a fost genul *Penicillium*, pe când genurile *Alternaria, Mucor, Trichoderma* au fost reprezentate de câte o specie. Genul *Rhizopus* în Zona Centrală a fost reprezentat de o specie, în Zona de Nord – de două, iar genul *Humicola*, reprezentat de asemenea de o specie, a fost identificat doar în Zona de Nord.

Obișnuită pentru cernoziomurile din ambele zone a fost atât prezența, cât și reprezentarea genurilor *Penicillium* (câte 6 fiecare), *Fusarium* (câte 4 fiecare) și *Aspergillus* (câte 3 specii fiecare). Prin determinarea frecvenței de apariție a genurilor prezentate, s-a relevat că primatul pentru ambele zone ecologice aparținea genurilor *Penicillium* și *Fusarium*. În continuare, întâietatea genurilor s-a schimbat. Astfel, pentru Zona de Nord, genul *Aspergillus* a fost al treilea în ceea ce privește cota de participare, apoi, în ordine descrescătoare, *Mucor, Alternaria, Humicola, Rhizopus* și *Trichoderma.* Pentru Zona Centrală, *Mucor* a fost al treilea, urmat de *Aspergillus, Alternaria, Trichoderma* și *Rhizopus*. Dintre variantele studiate ale Zonei de Nord, cele mai favorabile condiții pentru reprezentanții genurilor *Penicillium, Fusarium* și *Aspergillus* s-au dovedit a fi variantele fertilizate atât ale culturii permanente, cât și ale celor din asolamente. Pentru *Mucor* și *Alternaria*, condițiile de cultură permanentă au fost potrivite, în timp ce pentru *Humicola, Rhizopus* și *Trichoderma* – cele mai potrivite au fost opțiunile fertilizate ale asolamentelor. Astfel, a fost relevat că solurile agrocenozelor sunt populate cu fitopatogeni semnificativ mai abundent (1,5-4,3 ori) decât analogul lor neprelucrat (fondul natural). În cernoziomul Zonei ecologice Centrale a republicii, mai sărac în materie organică, comunitățile de micromicete sunt reprezentate de un număr mai mic de specii, în comparație cu comunitățile din Zona ecologică de Nord, unde cernoziomul este mult mai bogat în materie organică. În solul ambelor zone ecologice, a fost înregistrat un număr impunător de ciuperci fitopatogene și formatoare de toxine în structura comunităților microbiene.

Studiul comparativ al ponderii micromicetelor supresive și fitopatogenice a arătat că coexistența paralelă a lor este prezentată în proporții diferite cu dominarea evidentă a reprezentanților genului *Fusarium.* Dintre două genuri antagoniste de micromicete – *Fusarium* și *Trichoderma*, cel mai mare conținut relativ l-au înregistrat reprezentanții genului *Fusarium* în varianta fertilizată a culturilor permanente de grâu de toamnă (33,65%) și în varianta nefertilizată a asolamentului (20,17%) din stepa Bălțului, deși și prezența propagulelor de *Trichoderma* era relativ înaltă (Fig. 2A).



A



B

Fig. 2. Ponderea ciupercilor fitopatogenice (*Fusarium*) și supresive (*Trichoderma*) din cernoziomul tipic: A – Zona de Nord; B – Zona de Centru, %

Monitorizarea cernoziomului tipic din Centrul Moldovei cu privire la ponderea ciupercilor supresive din genul *Trichoderma* și celor fitopatogenice din genul *Fusarium,* a relevat, de asemenea, diferențe semnificative între ele. Cel mai mare conținut al reprezentanților genului *Trichoderma* a fost înregistrat în solul fertilizat al asolamentului. Totodată, a existat un raport inegal între formele fitopatogenice ale ciupercilor microscopice din genul *Fusarium* și reprezentanții formelor antagoniste ale genului *Trichoderma.* Pe varianta nefertilizată a culturilor permanente, acestea nu au fost întâlnite sau au fost rareori întâlnite. Aici au fost depistate cca 17,73% dintre ciupercile genului *Fusarium* și aproximativ 9,17% dintre ciupercile supresive, iar pe fondul mineral, acestea din urmă au avut cea mai mică frecvență de întâlnire, în ciuda apariției destul de frecvente a acestei ciuperci fitopatogenice (15,89%). Pe fondurile organice, prezența reprezentanților *Trichoderma* a constituit: 3,95-4,08% față de abundența de 6,70-6,91% a celor din genul *Fusarium.* Astfel, cernoziomul ambelor zone conține mai multe micromicete fitopatogene din genul *Fusarium* decât reprezentanți ai micromicetelor supresive din genul *Trichoderma*. Raportul inegal dintre ele indică interacțiuni complexe ale fun-

gilor în sol și predetermină o probabilitate mare de contaminare a plantelor. Acest lucru indică, în cele din urmă, o dezvoltare nesănătoasă a microflorei solului la procesarea lui îndelungată și o stare precară de sănătate a solului în ansamblu. Deci, este evident că solul din două zone ecologice ale republicii este „bolnav" și că o atare situație posibil să se ateste în majoritatea solurilor republicii. De aceea, pentru remedierea situației, este nevoie de elaborarea stringentă a recomandărilor științifico-practice autohtone pentru:

- elaborarea indicatorilor cantitativi de cuantificare a sănătății solului;
- diagnosticarea sănătății solului cu indicatori cantitativi;
- remedierea (tratarea) solurilor bolnave;
- elaborarea setului de măsuri de asigurare a conservării și menținere a sănătății solului.

Chiar și acum 2500 de ani, „părintele medicinii" Hipocrate spunea că sănătatea oamenilor depinde de sănătatea solului, motiv pentru care este atât de important să avem grijă de sănătatea lui, atunci când îl folosim în scopuri agricole. Prin urmare, este necesar să se caute parametri microbiologici eficienți pentru a evalua sănătatea solului [10-11]. În acest sens, academicianul P.A. Kojevin [3] consideră că „… analogiile cu diagnosticul medical sunt potrivite aici (de la numărul diferitelor celule, respirație, reacția la sarcina funcțională, ritmul-puls al reproducerii până la suprimarea solului ca manifestare a unui fel de imunitate la fitopatogeni și agenții patogeni)…", „...deoarece evaluarea riscului și selectarea opțiunii optime de bioremediere…" presupune că „…diagnosticul trebuie completat și verificat prin „tratament". Iar A.I. Morozov, 2007 este de părerea că „...în știința solului totul se va pune la loc abia după contabilizarea și înțelegerea comportamentului biotei solului în general..." [12].

CONCLUZII

1. Analiza compoziției speciilor de micromicete din comunitățile microbiene ale cernoziomului tipic al zonelor ecologice studiate a relevat o prestanță înaltă a lor. Predominanța speciilor fitopatogenice și formatoare de toxine în structura comunităților microbiene indică o stare de stres profund în microbiocenoza solului și justifică necesitatea activării proceselor microbiologice prin saturarea solului cu microbiotă supresivă benefică.
2. Astăzi este incorect să se aprecieze însușirile solului numai după criteriile fertilității acestuia,din punctul de vedere al obținerii productivității maxime și al profitului din sol. Este profund greșit să ignorăm blocul biotic al solului, care condiționează funcțiile de formare a mediului ecosistemului solului – sănătatea acestuia.

REFERINȚE

1. DORAN, J.W., SARRANTONIO, M., LIEBIG, M.A. Soil health and sustainability. În: *Adv. Agronomy.* 1996, vol. 56, pp. 1–54. ISSN: 0065-2113.

2. КОВДА, В.А. *Патология почв и охрана биосферы планеты* (препринт). Пущино. ОНТИ НЦБИ, 1989. 35 с.
3. КОЖЕВИН, П.А., АНДРЕЕВА, О.А., ПРАВДИН, В.Г. Метафора «здоровья почвы» и некоторые подходы к «диагностике» и «лечению». В: *Биодиагностика в экологической оценке почв и сопредельных сред*: Тезисы докладов Международной конференции. Москва 4-6 февраля 2013, БИНОМ, сс. 99-100. https://rusneb.ru/catalog/000200_000018_RU_NLR_bibl_2014204/
4. FIERER, N., WOOD, S.A., de MESQUITAC.P.B. How microbes can, and cannot, be used to assess soil health. În: *Soil Biology and Biochemistry*. 2021, vol. 153. ISSN:00380717.
5. КОЖЕВИН, П.А. Показатели почвенного «здоровья» в оценке почв. (Обзор). В: *Вестник Московского Университета. Серия 17. Почвоведение*. 2023, т. 78, № 2, сс.16-28. ISSN 0137-0952.
6. KOZHEVIN, P.A., ZHERBAK, I.S., MASLOVA, O.A. Th e role of soil microorganisms in environmental and food security. In: *Moscow University Soil Science Bulletin.* 2017, vol. 72, no. 5. ISSN 1934-7928.
7. LEHMANN, J., DDEBORAH., A BOSSIO, D., KOGEL-KNABNER, I. *et al.* The concept and future prospects of soil health. In: *Nature Reviews Earth & Environment.* 2020, vol. 1, no.10. ISSN 2662-138X.
8. LUDWIG, M., WILMES, P., SCHRADER, S. Measuring soil sustainability via soil resilience.In: *Science of the Total Environment.* 2018, vol. 626. ISSN 1879-1026.
9. ЗВЯГИНЦЕВ, Д,Г. *Методы почвенной микробиологии и биохимии.* Москва: МГУ, 1991. 382 с.ISBN 5-211-01675-0.
10. СЕМЕНОВ, А.М., СОКОЛОВ, М.С. Концепция здоровья почвы: фундаментально-прикладные аспекты обоснования критериев оценки. В: *Агрохимия.* 2016, № 1, сс. 3-16. ISSN 0002-1881.
11. СОКОЛОВ, М.С., ГЛИНУШКИН, А.П., ТОРОПОВА, Е.Ю. Средообразующие функции здоровой почвы – фитосанитарные и социальные аспекты. В: *Агрохимия*. 2015, № 8, сс. 81-94. ISSN: 0002-188111.
12. МОРОЗОВ, А.И. *О почве и почвоведении* (взгляд со стороны). Москва: Геос, 2007.ISBN 5-89118-375-9

CONȚINUTUL ORELOR DE CURS LA HIDROLOGIE, SPECIALITATEA GEOGRAFIE, MEDIU UNIVERSITAR

THE CONTENT OF HYDROLOGY COURSE HOURS, GEOGRAPHY SPECIALTY, UNIVERSITY ENVIRONMENT

CZU: 378.016:91 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.62**

Ana JELEAPOV,
ORCID: 0000-0002-2210-7621
e-mail: anajeleapov@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *In order to achieve bachelor (licentiate) degree in geography, the students have to gain knowledge in one of the main fields: hydrology. Present study represents an evaluation and comparison of themes discussed at the course Hydrology, specialty Geography, at the universities of the Republic of Moldova. It was identified that geographers are formed at three state universities: Moldova State University, "Ion Creanga" Pedagogical State University, "Alecu Russo" State University of Balti. Total number of Hydrology hours varies from 90 to 180, depending on university. Finalization of course is usually done by final examination. Number of credits varies from 3 to 5. Main themes discussed at classes of hydrology at all universities are: oceanology, potamology, limnology, hydrogeology, telmatology, glaciology. Considering that main water resources of the country are represented by rivers, the focus is on potamology with 27% of total hours, followed by oceanology with 20%, hydrogeology and limnology with 13% each, just a few hours are dedicated to telmatology and glaciology, about 6% each. It should be noted that the themes and number of hours of Hydrology from Moldova's universities are in line with those studied at the course taught at the Romanian universities, specialty Geography (Ovidius University of Constanta, Ştefan cel Mare University of Suceava).*

Keywords*: content of hydrology course, bachelor in geography, university*

INTRODUCERE

Geografia continuă a fi un domeniu important în societatea contemporană. Prin prisma acestei științe sunt evaluate și înțelese relațiile între societatea umană și mediul natural, legitățile, specificul și proprietățile geosferelor planetei și a interacțiunii între ele. Geografia permite cunoașterea și evidențierea diversității culturale, a evoluțiilor economiilor statelor lumii, a dinamicii și distribuției resurselor naturale. Cunoștințele în geografie contribuie la utilizarea durabilă a resurselor naturale conservarea și protecția mediului și elementelor acestuia, gestionarea riscurilor naturale și antropice, planificarea urbană, regională, evidențierea tendințelor globale a dezvoltării societății, a măsurilor de echilibrare a activității umane în contextul degradării mediului, dar și a celor acțiuni ce contribuie la îmbunătățirea stării tuturor geosferelor Terrei.

Luând în considerare complexitatea domeniului menționat, formarea specialiștilor în geografie condiționează studierea unui număr mare de discipline. Doar în baza cunoștințelor tuturor componentelor naturale și antropice poate fi evidențiat specificul evolutiv local, regional și global. Una din științele de mare importanță în procesul de formare a specialiștilor în geografie este hidrologia. Prin definiție aceasta este știință care studiază proprietățile generale ale apelor de la suprafața scoarței terestre, legile generale care dirijează procesele din hidrosferă, influența reciprocă dintre hidrosferă, atmosferă, litosferă și biosferă [1]. Astfel, prin prisma acestui curs studentul își creează aptitudini și capacități în domeniul resurselor de apă, proceselor hidrologice, circuitului apei în natură, dar și a legăturii hidrosferei cu celelalte geosfere ale planetei. Anume apa este acea componentă ce trece prin toate sistemele naturale, formează oceane, ghețari, mări, râuri, este parte componentă a organismelor vii. Prin circuitul apei în natură are loc transportul elementelor prin toate geosferele planetei, în dinamică acest efect având atât consecințe pozitive cât și negative, cauzate, în mare majoritate, de impactul activității antropice. În acest fel, hidrologia este știința de bază care produce aptitudini și competențe specifice noilor specialiști în geografie, și, respectiv, trebuie studiată aprofundat. În această ordine de idei, prezenta lucrare are drept scop evaluarea conținutului disciplinei hidrologie, ce este studiată la specialitatea Geografie, în mediu universitar. Printre obiectivele de bază sunt: identificarea universităților unde sunt formați specialiști geografi, studierea programelor de studii și a fișelor disciplinei, analiza comparativă a conținutului fișelor disciplinei și evaluarea temelor de bază studiate la subiect atât în mediu universitar în Moldova cât și cel din România.

MATERIALE ȘI METODE

Studierea conținutului orelor de Hidrologie, specialitatea Geografie, a fost efectuată utilizând metoda analizei și sintezei informației preluate din planurile de învățământ și fișele disciplinei, și alte documente relevante prezente în mediul online. Marea majoritate a referințelor studiate este accesibilă în format electronic și se regăsește pe paginile web a instituțiilor de învățământ superior.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Specialiști în geografie sunt pregătiți în cadrul a trei universități de Stat din Republica Moldova: Universitatea de Stat din Moldova (USM), Universitatea Pedagogică de Stat „Ion Creangă” (UPSC), Universitatea de Stat „Alecu Russo” din Bălți (US Al. Russo) [17, 18, 19].

În cadrul **Universității de Stat din Moldova**, geografia este studiată la facultatea de Biologie și Geoștiințe, specialitatea având propriu plan de studii sau fiind studiată ca specialitate dublă Geografie și Biologie [14, 15]. Disciplina Hidrologiei este studiată pe parcursul semestrului III, anul II. Numărul total de ore este 150, divizat în mod egal între lecții individuale și lucru direct cadru didactic universitar - student. Din cele 75

ore de activitate comună, 30 sunt curs și 45 ore sunt dedicate laboratoarelor. În cadrul **Universității Pedagogice de Stat „Ion Creangă”**, hidrologia poate fi studiată în cadrul specialității Geografie sau specialităților duble: Geografie și biologie, Geografie și informatică/ Geografie și limba engleză, facultatea de Geografie. Disciplina este studiată pe parcursul semestrului II, anul I [10-13]. Numărul de ore a cursului Hidrologie la specializarea Geografie este de 120 dintre care 75 ore sunt de lucru direct, inclusiv 30 ore curs și 45 ore laborator, și 45 ore lucru individual. La specialități duble, numărul de ore a disciplinei este de 90, fiind de 60 ore lucru direct și 30 studiu individual. Orele activităților directe a studentului și a cadrului didactic sunt repartizate egal între curs și laborator. În cadrul **Universității de Stat „Alecu Russo” din Bălți**, specialiști în domeniul geografiei sunt formați în cadrul Facultății de Științe Reale Economice și ale Mediului, specialitatea fiind dublă Geografia și Biologia [9]. Numărul de ore a cursului Hidrologie este de 120 dintre care 60 sunt studiu individual, 30 curs și 30 seminar. Trebuie menționat că forma de evaluare a cursului în cadrul tuturor universităților este examenul, iar numărul de credite variază între 3 și 5, în dependență de numărul de ore (tab. 1).

Tabelul 1. Numărul de ore a disciplinei Hidrologiei, specialitate Geografie, mediu universitar

Cursul, specialitatea, anul de studii, semestrul, universitatea	**Total ore**	**inclusiv**		**Număr de ore pe tipuri de activități**			**Forma de evaluare**	**Nr. ECTS**
		Contact direct	Studiu individual	Curs	Seminar	Laborator		
Hidrologie, spec. Geografie, an II, sem III, USM [15]	150	75	75	30	0	45	E	5
Hidrologia, spec. Geografie și Biologia, an III, sem VI, US Al. Russo [9]	120	60	60	30	30	0	E	4
Hidrologia, spec. Geografie, an I, sem II, UPSC [10]	120	75	45	30	0	45	E	4
Hidrologia, spec. Geografie și biologie / Geografie și informatică/ Geografie și limba engleză, an I, sem II, UPSC [11, 12, 13]	90	60	30	30	0	30	E	3

Cu privire la fișele disciplinei, au fost identificate cele plasate pe paginile web ale UPSC [16], USM [2], dar și a Universității Academiei de Științe (absorbită de USM) [4]. În cadrul manualului programului de studiu Geografie și biologie US Al. Russo [8], sunt prezente fișele unui număr foarte mare de discipline însă hidrologie printre ele lipsește.

În baza analizei celor 3 fișe a disciplinei Hidrologie, a fost stabilit că orele cursului sunt împărțite pe studiului ramurilor hidrologiei: oceanologia, hidrogeologia, potamologia, limnologia, telmatologia, glacialogia. Ultimele două lipsesc în varianta actuală a disciplinei la UPSC [16]. La temele menționate, se adaugă orele introducerii în domeniu și de management a bazinelor hidrografice și protecție a resurselor de apă (fig. 1). Ramurile hidrologiei sunt studiate conform enumerării de mai sus sau pot fi schimbate cu locul.

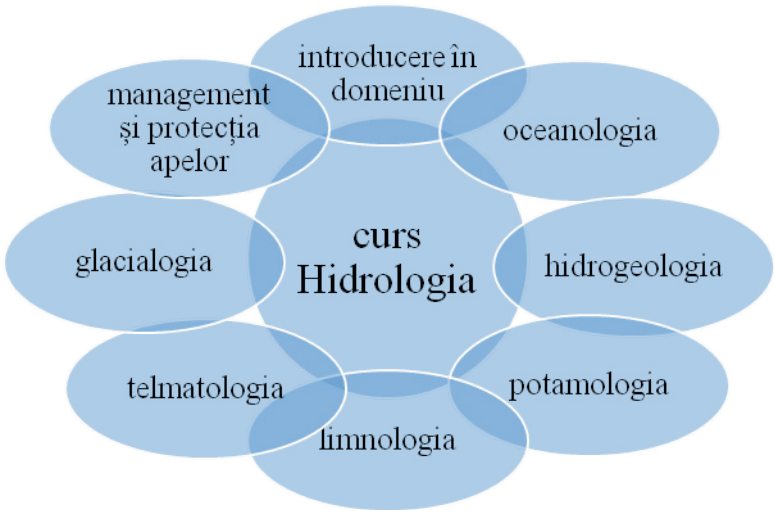


Figura 1. Principalele compartimente incluse în cadrul orelor de curs la Hidrologie, specialitatea Geografie, mediu universitar

La orele introducerii în domeniu Hidrologiei, sunt discutate așa subiecte cum sunt definiția și sarcinile domeniului, legătura cu alte științe, principalele metode de cercetare, particularitățile apei ca substanță, teoriile privind geneza apei, ramurile hidrologiei, specificul hidrosferei ca geosferă a Terrei, resursele de apă și distribuția apei pe glob, precum și proprietățile apei: fizice, chimice, organoleptice. Unul din cele mai importante subiecte studiate este circuitul apei în natură. În detaliu sunt discutate procesele precum și componentele circuitului mic și mare al apei în natură. Tema fundamentală din cadrul cursului este și bilanțul de apă.

Ramurii hidrologiei ce se ocupă de studiul complex al oceanelor - oceanologia, sunt dedicate 6-8 ore (3-4 perechi) pe parcursul cărora sunt studiate temele: oceanul planetar și părțile componente, compoziția chimică a apelor, regimul termic și de îngheț, variațiile

de nivel și bilanțul apelor oceanului planetar, masele de apă. Discutată în detaliu este dinamica apelor în ocean, în special: curenții oceanici, valurile și mareele, cu specificare definițiilor, deosebirilor, clasificării după diferite criterii, genezei, importanței. Studiului sunt supuse și temele ce țin de resursele Oceanului Planetar dar și interacțiunea acestuia cu alte geosfere și importanța pentru mediu și societate. Un accent deosebit este pus pe nomenclatură, este studiată distribuția geografică a mărilor, strâmtorilor, golfurilor, curenților oceanici.

Hidrogeologia sau știința ce studiază apele subterane formează circa 2-3 perechi din totalul cursului. Subiectele de bază abordate sunt definiția, originea apelor subterane, clasificarea acestora, rocile și proprietățile hidrogeologice ale acestora, categoriile de apă din roci, distribuţia apelor subterane pe verticală, regimul de nivel, termic, chimic şi răspândirea apelor subterane, bilanţul de apă a apelor subterane, interacțiunea apelor subterane și celor de suprafață. Studiului aprofundat sunt supuse temele cum sunt straturile acviferele, izvoarele. De asemenea este evaluată distribuția spațială a principalelor acvifere la nivel global și studiată nomenclatura geografică.

Potamologia, ai cărei obiect de studiu sunt râurile, este abordată la un număr mai mare de ore comparativ cu celelalte ramuri, în special, din considerentele că râurile sunt principalele surse de apă ale țării. Astfel, la cele 4-5 perechi, sunt discutate temele: definițiile de bază din domeniu, râurile, rețeaua hidrografică și sistemele fluviale, bazinele hidrografice, caracteristicile de bază și clasificarea acestora după diferite criterii, dinamica apei în râuri, alimentarea râurilor și clasificarea râurilor conform sursei de alimentare Deosebită atenție este atribuită proceselor de curgere a râurilor, ca factori de formare dar și de impact asupra resurselor de apă, regimului hidrologic al râurilor, inclusiv a fazelor acestuia: apele mari de primăvară, viiturilor pluviale, etiajului, elementelor caracteristice ale regimului scurgerii, bilanțului de apă. Sunt discutate și așa teme cum sunt regimul termic şi de îngheţ, aluviunile râurilor, eroziunea fluvială, procesele de albie, caracteristicile hidrochimice ale apei râurilor. Este studiată nomenclatura geografică, poziția râurilor pe harta lumii și celei a Republicii Moldova.

Studiului limnologiei sau hidrologiei lacurilor (atât naturale cât și construite de om) sunt dedicate circa 2 perechi (4 ore). Pe parcursul acestora se studiază geneza acestora, clasificarea după diferite criterii, repartiția pe glob, caracteristicile morfometrice, nomenclatura geografică. Teme de importanță abordate sunt dinamica apei și regimul hidrologic, bilanțul de apă, regimul termic, chimic, de îngheț, colmatarea lacurilor.

Pe parcursul orei de hidrologie a mlaştinilor sau telmatologie este discutată originea mlaştinilor şi repartiţia lor pe Glob, geneza, tipologia, structura, morfologia şi hidrografia acestora, bilanţul de apă precum și regimul hidrologic și termic al mlaştinilor.

Glacialogia sau știința despre ghețari este abordată generalizat, fiind studiate tipurile și elementele gheţarilor, formarea și structura gheţarilor, bilanţul de apă, regimul şi mişcarea gheţarului, importanța acestora.

La final de curs, este efectuată totalizarea celor studiate și sunt discutate elementele de management a bazinelor hidrografice, evaluat impactul antropic asupra resurselor de

apă, protecția râurilor, este pus accentul pe legislația națională și europeană cu privire la ape.

În baza analizei fișelor disciplinei, repartiția orelor pe compartimente arată că 27% din orele de curs sunt dedicate studiului potamologiei, urmată de oceanologie cu circa 20%, hidrogeologia și limnologia formează câte 13 % din conținut, iar celelalte subiecte câte 7% fiecare (fig. 2). În acest fel, programul disciplinei este adaptat la specificul țării, fiind pus accentul pe studiul râurilor și resurselor de apă a acestora.

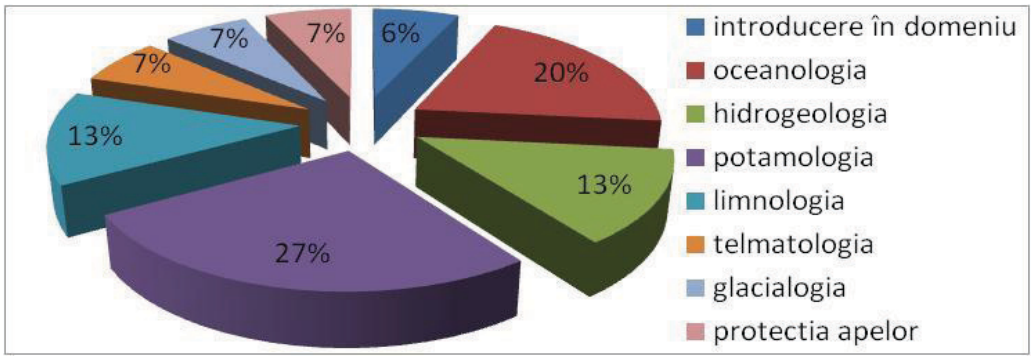


Figura 2. Distribuția orelor de curs la Hidrologie pe compartimente, specialitatea Geografie, USM

Pentru comparație au fost supuse analizei și fișelor disciplinei Hidrologia, specialitate Geografie, plasate pe paginile electronice a universităților din România. Astfel, temele de bază a cursului condus la Universitatea „Ştefan cel Mare” Suceava, la specialitatea Geografie [5], sunt hidrologia apelor subterane, râurilor, lacurilor și mlaștinilor, a zăpezilor și ghețurilor, oceanografia. Iar temele cursului Hidrologie ținut la același program de studii la Universitate „Babeş-Bolyai” din Cluj-Napoca [3] sunt proprietățile apei în natură, hidrogeologie, potamologie, glacialogie, limnologie. Trebuie menționat că Oceanografia este disciplină separată fiind la alegere [7]. La Universitatea „Ovidius” din Constanţa cursul Hidrologie si Oceanografie [6], programul de studii Geografie, este format din temele: apa în natură, circuitul și bilanțul apei, sistemul hidrologic, managementul și valorificarea resurselor de apă, reţeaua hidrografică şi sistemul fluviatil, apele de şiroire, torenţiale, curgătoare, reţeaua hidrografică și sistemele fluviatile, lacurile și elemente de glaciologie, Oceanul Planetar, relieful bazinelor oceanice, proprietăţile fizice și chimice ale apei de mare, circulaţia majoră de suprafață și circulația pe verticala, valuri şi maree. În baza analizei comparative a fișelor disciplinei Hidrologia, specialitatea Geografie, de pe paginile web a universităților, se constată că conținutul orelor de curs ținut în universitățile Republicii Moldova este asemănător cu cel predat în universitățile din România. Anumite deosebiri sunt date de faptul adaptării cursului la condițiile specifice regiunii de studiu. De exemplu, în Constanța, oraș situat pe malul Mării Negre, sunt omise orele de hidrogeologie și telmatologie, însă accent este pus pe temele legate de

oceanologie și potamologie. Practic identic ca structură și repartiție a orelor pe domenii este cursul Hidrologie de la USM și cel de la Universitatea „Ştefan cel Mare" Suceava. Astfel, se constatată că numărul de ore atribuit studiului ramurilor hidrologiei este apropiat de cel din cadrul universităților Republicii Moldova și celor din România.

CONCLUZII

Specialiști în geografie, și, respectiv, studenții ce studiază Hidrologia generală, sunt pregătiți în cadrul a trei universități de Stat din Republica Moldova: Universitatea de Stat din Moldova (USM), Universitatea Pedagogică de Stat „Ion Creangă" (UPSC), Universitatea de Stat „Alecu Russo" din Bălți (US Al. Russo). Principalele teme majore studiate în cadrul cursului Hidrologie sunt: oceanologia, potamologia, limnologia, hidrogeologia, telmatologia, glacialogia. Luând în considerare faptul că Republica Moldova este un stat fără ieșire la mare sau ocean, fără ghețari, resursele principale de apă fiind reprezentate de apele uscatului, accentul superior al cursului este pus pe studiul potamologiei, urmat de hidrogeologie, oceanologie, limnologie. Număr mai mic de ore este dedicat telmatologiei, glacialogiei. Conținutul orelor de curs ținut în universitățile Republicii Moldova este asemănător cu cel predat în universitățile din România.

REFERINȚE

1. Hidrologie.În**:** https://dexonline.ro/definitie/hidrologie
2. Hidrologie. În**:** https://moodle.usm.md/enrol/index.php?id=1805
3. Fişa disciplinei hidrologie. Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca. În**:** https://geografie.ubbcluj.ro/docs/invatamant/FISE%20DISCIPLINE%20FACULTATE%202021/Geografie%202021/GLR1105_Hidrologie_G_I%20nesemnat%C4%83.pdf
4. Fişa disciplinei Hidrologie generală, Universitatea Academiei de Ştiințe a Moldovei, Facultatea Ştiințe ale naturii În**:** https://edu.asm.md/sites/default/files/F_Hidrologie%20general%C4%83.pdf
5. Fişa disciplinei hidrologia uscatului și oceanografie. Universitatea „Ştefan cel Mare" Suceava. În**:**https://fig.usv.ro/wp-content/uploads/sites/5/2022/10/I_7_Hidrologia-uscatului-si-oceanografie_Briciu_2022.pdf
6. Fişa disciplinei hidrologie și oceanografie. Universitatea „Ovidius" din Constanța În**:** http://storagebox.univ-ovidius.ro/public.php?service=files&t=d1c83dee32d922ef54751dc66207b3bb&path=/licenta%20PDF/PROGRAM%20DE%20LICENTA%20GEOGRAFIE/anul%20I/sem%20II
7. Fişa disciplinei Oceanografie. Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca. În**:** https://geografie.ubbcluj.ro/docs/invatamant/FISE%20DISCIPLINE%20FACULTATE%202021/Geografie%202021/GLR1608_Oceanografie.pdf
8. Manualului programului de studiu Geografie și biologie, US Al. Russo În: https://usarb.md/wp-content/uploads/2022/05/geogr_biol_zi_compressed.pdf

9. Plan de Învăţământ ciclul I, studii superioare de licență, Geografie și biologie, US Al. Russo. În:https://usarb.md/wp-content/uploads/2022/04/Plan-Geografie-Biologie-studii-cu-frecventa-2021-actualizat.pdf
10. Plan de învățământ pentru ciclul I, Specialitatea Geografie, Facultatea Geografie, UPSC. În: https://drive.google.com/file/d/1BzuFYjCCs4gUw58GozJHjTofxctTTsEP/view
11. Plan de învățământ pentru ciclul I, Specialitatea Geografie și Biologie, Facultatea Geografie, UPSC.În:https://drive.google.com/file/d/14Sy45K0PG5BG8PTUFKEyUhuL5s38WWUL/view,
12. Plan de învățământ pentru ciclul I, Specialitatea Geografie și Informatică, Facultatea Geografie, UPSC. În: https://drive.google.com/file/d/172_b5fxhYYCySfQoKyv_G2bfw1-MXgHR/view
13. Plan de învățământ pentru ciclul I, Specialitatea Geografie și limba engleză, Facultatea Geografie, UPSC. În: https://drive.google.com/file/d/1KLkD_PHwULaggzYA7jXI2iegCYGo_ZNE/view
14. Plan de Învățământ. Specialitatea Biologie și Geografie. Facultatea de Biologie și Geoștiințe, USM. În: https://admitere.usm.md/wp-content/uploads/0114.6-Biologie-si-0114.7-Geografie.pdf
15. Plan de Învăţământ. Specialitatea Geografie. Facultatea de Biologie și Geoștiințe, USM. În: https://admitere.usm.md/wp-content/uploads/0532.1-Geografie.pdf
16. Programul de studii superioare de licență, Geografie și Limba Engleză, Facultatea de Geografie, Universitatea Pedagogică de stat ”Ion Creangă” din Chișinău În:http://dir.upsc.md:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/5700/Fisa-disciplinelor-licenta-Geografie-Limba-engleza-2019-2020.pdf?sequence=1&isAllowed=y
17. Universitatea de Stat „Alecu Russo” din Bălți, Catalogul cursurilor ciclul I, studii superioare de licență. În: https://usarb.md/catalogul-cursurilor-ciclul-i-licenta/
18. Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea de Biologie si Geostiinte, Specialități. În: https://admitere.usm.md/?page_id=427
19. Universitatea Pedagogică de Stat ”Ion Creangă” din Chișinău, Oferta de studii, ciclul I – Licență. În: https://upsc.md/admitere/admitere-2023/oferta-ciclul-1-licenta/

FUNCȚIILE SANO-ECOLOGICE ALE FRACȚIUNII LABILE A SUBSTANȚELOR ORGANICE DIN SOL: O ABORDARE CONCEPTUAL-TEORETICĂ

SANO-ECOLOGICAL FUNCTIONS OF THE LABILE FRACTION OF SOIL ORGANIC SUBSTANCES: A CONCEPTUAL-THEORETICAL APPROACH

CZU: 631.4:631.86 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.63**

Gheorghe JIGĂU,
ORCID: 0000-0002-4778-2105
e-mail: gheorghe.jigau@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova
Sergiu DOBROJAN,
ORCID: 0000-0003-0040-5836
e-mail: sergiudobrojan84@yahoo.com
Universitatea de Stat din Moldova
Galina DOBROJAN,
e-mail: galinadobrojan87@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova
Nina PLĂCINTĂ,
Universitatea de Stat din Moldova
Iurie MOȘOI,
e-mail: mosiur@mail.ru
Universitatea de Stat din Moldova
Boris TURCHIN,
e-mail: siropcik@mail.ru
Universitatea de Stat din Moldova
Valentin GABERI,
e-mail: gaberi_valentin@yahoo.com
Universitatea Tehnică din Moldova

Summary. *Through the concept of ,,soil resources,'' the ,,system of soil organic substances'' was defined as the entirety of discrete particles of organic residues of biogenic origin, non-humic biomolecules, humic substances adsorbed and integrated into the mineral conglomerate (matrix) of the soil. The driving force of the functionality of the organic substances system is the labile fraction of organic substances, which represents a complex heterogeneous bioenergetic system consisting of organic dead matter and the living phase, exclusively determined by landscape conditions. The primary function of the labile fraction of organic substances within the organic substances system involves the continuous provision of bioorganic-mineral resources for its functioning within the soil ecosystem.*

In the context of the soil's sano-ecological functions, the primary function of the labile fraction of organic substances is to ensure the energoplastic buffer system protecting the humic system of the soil.

Keywords: *abile fraction of organic substances, health-ecological functions, system of humic substances.*

Cuvinte-cheie: *fracţiune labilă de substanţe organice, funcţii sano-ecologice, sistem de substanţe humice*

INTRODUCERE

Actualmente, în condiţiile când solul în calitatea lui de sistem biorutionar paraviu este încadrat într-un trend degradativ unidirecţionat determinat de transformarea radicală a ecosistemelor terestre prin substituirea biocenozelor landșafto-adaptate cu agrofitocenoze, degradarea biotopului determinată de degradarea fizică, chimică, fizico-chimică, biologică, aridizarea regimului hidric, sporirea gradului de continentalitate a climatului solului, a sporit semnificativ rolul componentei bioorganice în asigurarea biotei solului cu resursele bioenergetice necesare pentru susţinerea şi dezvoltarea biodiversităţii reducerea efectelor induse de inputurile tehnogene sporirea rezilienţei la fenomenele de climă mai severă induse de instabilitatea climei ș.a. materializate în funcţiile şi serviciile ecosistemice expresie cantitativă şi calitativă a cărora sunt fertilitatea şi sănătatea solului.

În calitatea lor de categorii pedogenetice fertilitatea şi sănătatea solului sunt interdependente şi interdeterminate au rol decisiv în reproducerea şi evoluţia unidirecţionată a procesului cernoziomic. În acest context cercetările mai recente au arătat că în cadrul actualei faze antropo-naturale de evoluţie a pedogenezei cernoziomice nivelul bioenergetic scăzut a cauzat instaurarea în cernoziomurilor arabile a unui nivel de sănătate şi fertilitate sub cel corespunzător condiţiilor biopedoclimatice iar un studiu mai recent a arătat că cernoziomurile arabile nu mai fac faţă condiţiilor climatice (fenomen necunoscut teoriei pedogenezei) dar şi tehnologiilor practicate. Aceasta implică necesitatea elaborării unui cadru tehnologic bazat pe managementul durabil al sistemului bioenergetic al cernoziomurilor cu luarea în calcul a rolului agroecologic a fiecărui component al acestuia în parte.

Actualmente în cercetările pedogenetice sunt utilizaţi, cu succes parametrii stării de humus [7, 11]. Utilizarea acestora permite identificarea sensului şi intensităţii procesului de humificare evaluarea gradului de asigurare a solului cu humus şi azot precum şi calitatea humusului, identificarea relaţiilor dintre alcătuirea şi însuşirile substanţelor humice şi procesul de pedogeneză, dar şi particularităţile genetice ale sistemului de substanţe organice al fiecărui tip/subtip de sol în parte. În acelaşi timp, însă, parametrii stării de humus nu asigură cadrul necesar pentru evaluarea valorii şi rolului sano-ecologic al fiecărui component al acestuia în parte iar corelaţiile dintre conţinutul de humus şi recoltele culturilor de câmp nu se realizează pentru toate culturile. Cu atât mai mult că acestea sunt valabile doar pentru cazurile când substanţa organică a solului este unica sursă de elemente de nutriţie. Pornind de la aceasta, considerăm oportună examinarea rolului agroeconologic a sistemului de substanţe organice a solului prin divizarea acestuia în

două grupe mari distincte de substanţe organice (1. stabile-conservative; 2. labile) în cadrul unui concept integral al sistemului de substanţe organice [8, 9].

MATERIALE ȘI METODE

Humusul solului a intrat în atenţia cercetării încă în jumătatea a doua a secolui XVIII încât până în prezent este acumulat un vast material informativ cu privire la componenta stabilă a sistemului de substanţe organice a solului. Rolul fracţiunii de substanţe organice labile în majoritatea cazurilor a fost redus doar la evaluarea cantitativă a acesteia în calitate de sursă energetică pentru microorganismele din sol şi sursă primară de formare a humusului. Din aceste considerente această fracţiune de substanţe organice a intrat în atenţia cercetării relativ recent în contextul funcţiilor agronomice şi agroecologice ale substanţei organice a solului. La acest capitol mai recent a fost elaborat cadrul conceptual şi metodologic de extragere şi de evaluare a acesteia.

În acest context în cadrul prezentelor cercetări ne-am propus o analiză sintetică a cercetărilor proprii dar şi ale altor autori, accentele fiind plasate pe dezvoltarea cadrului conceptual cu privire la sistemul de substanţe organice al solurilor şi funcţiile sano-ecologice ale fracţiunii labile de substanţe humice.

DISCUȚII ȘI REZULTATE

În cercetările noastre mai recente fracţiunea labilă de substanţe organice este examinată în cadrul unui concept integral cu privire la alcătuirea şi funcţionarea sistemului de substanţe organice al solului [3, 4]. În acest sens în baza analizei sintetice a propriilor cercetări dar şi ale altor cercetări din domeniu, propunem de a defini sistemul de substanţe organice totalitatea particulelor discrete ale resturilor organice de origine biogenă, biomoleculelor de provenienţă nehumică, substanţelor humice adsorbite şi integrate în conglomeratul (matricea) de particule minerale ale solului (Fig. 1). În cadrul acestuia se disting două grupe de substanţe de origine pedogenetică interacţionate, interdependente şi interdeterminate dar cu alcătuire, însuşiri şi funcţii deferite: a) substanţe conservative/inerte stabile; b) substanţe labile.

Prima grupă întruneşte substanţele organice care caracterizează trăsăturile tipogenetice ale tipului de sol. Acestea sunt, în primul rând acizii huminici maturi, humaţii de calciu, acizii hemato- melanici, huminile şi parţial o serie de substanţe asociate procesului de humificare (compuşi nespecifici). Ultimii au fost incluşi în prima grupă datorită gradului avansat de stabilitate chimică şi biologică. Totodată cantitatea lor în sol este în funcţie de tipul de pedogeneză.

Substanţele din această grupă se formează pe parcursul unei perioade mari de timp şi se păstrează în sol sute şi mii de ani, iar componenţa şi însuşirile lor determină regimurile pedogenetice şi pedofuncţionale, capacitatea pentru apă şi parametrii hidrofizici (funcţia de bază a humusului), capacitatea de reţinere ş.a.. Conform calculelor lui A. Smaghin pierderile de humus din cernoziomurile arabile până la moment sunt echiva-

lente cu reducerea cu 10-20 mmoli/100 g de sol a capacității de reținere iar cu acestea cca 30% din fondul de elemente nutritive care formează recoltele, precum și cca 150-200 mm de apă productivă.

Substanțele din această grupă se materializează în funcțiile sano-ecologice ale solurilor prin structura agregatică.

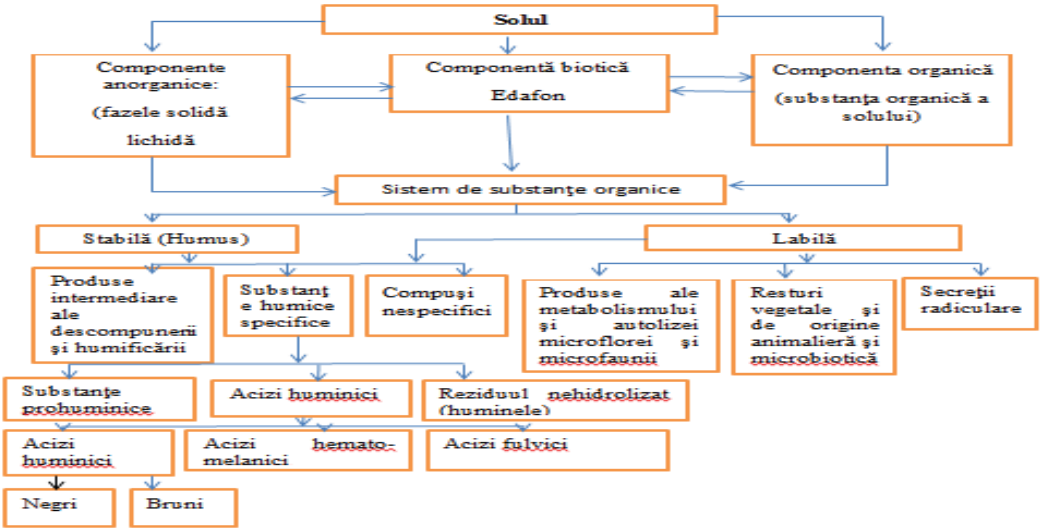


Fig. 1. Alcătuirea sistemului de substanțe organice al solului

Prin prisma conceptului „resursele solului”, în opinia noastră, fracțiunea labilă de substanțe organice reprezintă un sistem bioenergetic complex, heterogen, alcătuit din mortmasă organică (resturi vegetale și de origine animalieră, inclusiv microbiotică) și faza vie a solului cu alcătuire determinată, în exclusivitate, de condițiile concrete de landșaft cu anumite funcții în cadrul sistemului de substanțe organice al solului (Fig. 2)

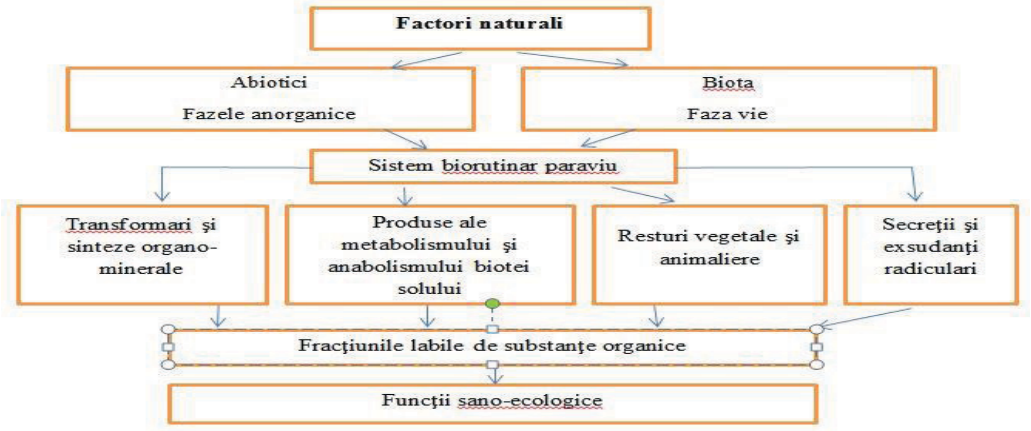


Fig. 2. Geneza fracțiunii labile de substanțe organice

În acelaşi timp, conform mai multor cercetări grupele de substanţe care formează sistemul biorutinar paraviu sunt alcătuite din mai multe grupe de substanţe organice care radical se deosebesc între ele atât structural cât şi funcţional, inclusiv fracţiunile uşoare ale carbonului predispuse la mineralizare [2, 10].

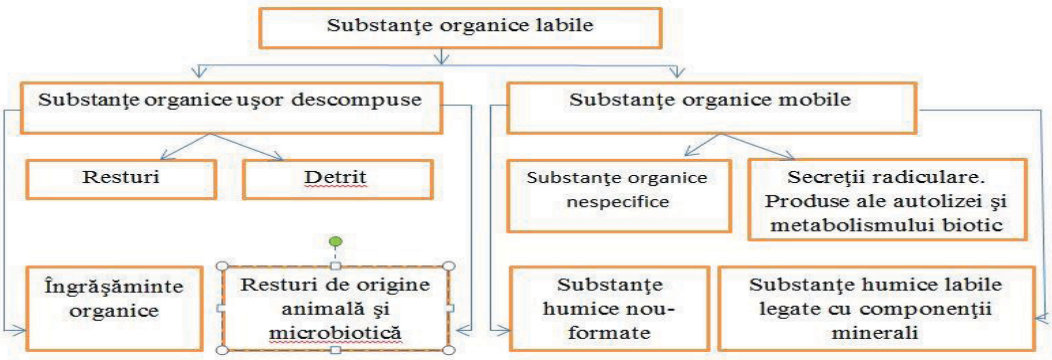


Fig. 3 Alcătuirea fracţiunii de substanţe organice labile (Мамонтов, 2000)

În contextul celor prezentate materia organică a solului este un sistem heterogen complex integrat cu sistemul mineral al solului în materia de bază a acestuia. Rezervele ei în soluri, stabilitatea şi rezistenţa la procesele biodegradative sunt în funcţie de factorii externi şi de cei interni responsabili nu doar de procesele de descompunere-transformare a substanţelor organice în sol cu formarea humusului dar şi de cele de acumulare şi stabilizare a acestora în sol. Conform unor cercetări mai recente Materia Organică din Sol include de la particule solide cu dimensiunile 2-0,53 mm (Particulate Organic Mater, POM) până la formaţiuni organice fine <0,053 mm (Mineral-Associated Organic Mater, MAOM) [5].

Fracţiunea POM este alcătuită din resturi organice proaspete şi în diverse faze de descompunere fie neprotejate (extra agregatice) fie încadrate în agregatele structurale (agregatice) cu perioada medie de existenţă în soluri de la câţiva până la zeci de ani [12].

Fracţiunea MAOM este reprezentată, preponderent, prin formaţiuni organice fin dispersate(cu dimensiuni <0,005 mm cu concentrare majoră în cele <0,002 mm, în special, în argila coloidală <0,0002 mm) care formează compuşi stabili cu mineralele argiloase cu durata medie de existenţă de la zeci de ani până la secole şi mii de ani [1].

Conform lui V.M. Semenov. particulele labile formează POM, iar compuşii organo-minerali formează MAOM, iar ca urmare POM caracterizează faza de sechestrare a carbonului iar MAOM faza de stabilizare (depunării a acestuia în sol), ambele reprezentând grupe structurale [12]

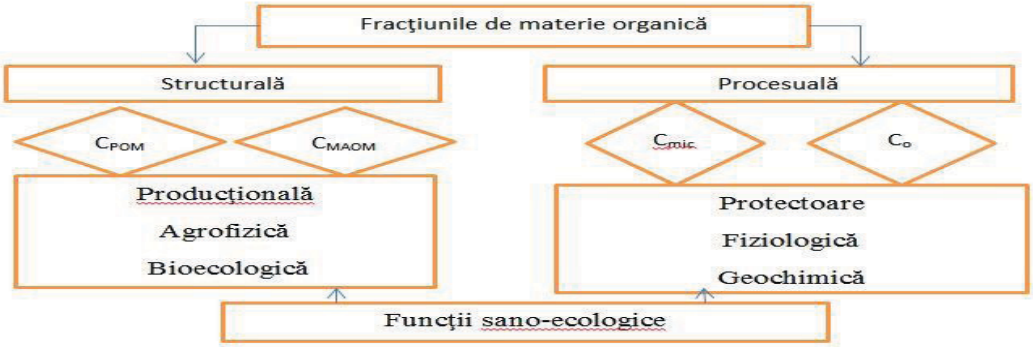


Fig. 4 Funcțiile sano-ecologice ale fracțiunii labile de substanțe organice

Din cele prezente mai sus constatăm că deși fracțiunii de substanțe organice labile îi revin cel mult 10-15% din conținutul total de materie organică în sol acesteia îi revine un rol decisiv în funcționarea ecosistemului solului.

În acest sens menționăm că cercetările teoretico-metodologice mai recente cu privire la sistemul de substanțe organice au constatat că fracțiunea labilă de substanțe organice îndeplinește funcția de substrat energetic de bază supus mineralizării și îndeplinește funcția de sistem tampon energoplastic care protejează substanțele humice inerte, responsabile de organizarea structural-funcțională a ecosistemului solului, prin reducerea proceselor de mineralizare microbiană a acesteia în condiții când se modifică (sporesc) necesitățile biotei heterotrofe în energie și metaboliți ai schimbului plastic-procesul de anabolism (fig. 5) [6].



Fig. 5. Schema sistemului tampon energoplastic (mecanismul humuso protector) al solului cu participarea sistemului de substanțe labile organice [6].

În același timp fracțiunea labilă de substanțe organice este considerată un indicator cu grad înalt de sensibilitate la calitatea ecologică/sănătății solului utilizat în scopul evaluării eficienței modului de management a resurselor de sol, în special pentru monitorizarea sensului și intensității fluxurilor de carbon, precum și în scopul modelării proceselor responsabile de acestea și argumentarea deciziilor manageriale, îndeosebi a celor care țin de intensificarea crizelor ecologice globale (degradarea solurilor fertile; schimbările climatice; reducerea și degradarea resurselor de apă dulce).

CONCLUZII

Sistemul de substanţe organice a solurilor care este responsabil de asigurarea reproducerii unidirecţionate a fertilităţii şi sănătăţii solului, reprezintă totalitatea substanţelor de origine biogenă şi humică integrate în conglomeratul de particule minerale (matricea) solului şi presupune două grupe de substanţe organice labile şi inerte stabile, interdeterminate şi interdependente.

Forţă motrică a funcţionalităţii unidirecţionate este fracţiunea labilă de substanţe organice care presupune furnizarea continuă a resurselor bioenergetice necesare pentru funcţionarea şi reproducerea unidirecţionată a ecosistemului solului.

Funcţia de bază a fracţiunii labile de substanţe organice presupune asigurarea sistemului tampon energoplastic-mecanismul protector al substanţelor humice inerte în condiţii de modificare a necesarului biotei solului în energie şi metaboliţi.

O altă funcţie sano-ecologică importantă este furnizarea sistemică de informaţii cu privire la cantitatea şi calitatea fluxurilor de carbon în condiţii concrete de landşaft/ agrolandşaft.

REFERINȚE

1. COTRUFO M. F, WALLENSTEIN M D., BOOT C M., DENEF K, PAUL E. The Microbial Efficiency-Matrix Stabilization (MEMS) framework integrates plant litter decomposition with soil organic matter stabilization: do labile plant inputs form stable soil organic matter? *Global Change Biology,* 2013. Vol. 19, No 4. p. 988-995. În:https://doi.org/10.1111/gcb.12113
2. GREGORICH, E.G., CARTER, M.R., ANGERS, D.A., MONREAL, C.M. and ELLERT, B.H. Towards a Minimum Data Set to Assess Soil Organic Matter Quality in Agricultural Soils. *Canadian Journal of Soil Science,* 74, (1994) 367-385. În: https://doi.org/10.4141/cjss94-051
3. JIGĂU GH., DOBROJAN S., TURCHIN B., DOBROJAN G., CRIVOI A., GABERI V., BACALOV I. Locul şi rolul substanţelor humice în constituirea sănătăţii cernoziomurilor arabile. *Particularităţi pedo-geomorfologice „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi,* 2023. p. 76-89.
4. JIGĂU GH., STADNIC A., CIOLACU T., TURCHIN B. Tehnologiile agricole pedoconservative: abordare pedofuncţională. *Geneza, evoluţia şi încadrarea taxonomică a solurilor din depresiunile intramontane din România. Iaşi: Editura Universităţii „Al. I. Cuza" din Iaşi,* p. 74-88.
5. JOCELYN M. LAVALLEE, JENNIFER L. SOONG, M. FRANCESCA COTRUFO. Conceptualizing soil organic matter into particulate and mineral-associated forms to address global change in the 21st century. *Global Change Biology,* 2020. Vol 2(4). p. 261-273. În:https://doi.org/10.1111/gcb.14859
6. ГАМКАЛО З. Г., БЕДЕРНИЧЕК Т. Ю. Лабильное органическое вещество почвы как индикатор ее экологического качества в разных условиях зем-

лепользования. *Экосистемы, их оптимизация и охрана.* 2014. Вып. 10. С. 193–200.

7. ГРИШИНА Л.А, ОРЛОВ Д.С. Система показателей гумусного состояния почв. *Проблемы почвоведения. - М.:Наука,* 1978, с. 42-47.
8. ЖИГЭУ Г.В. Почвенно-функциональная концепция воспроизводства почвенного плодородия. *Lider agro,* 2017, nr. 3. c.4-8.
9. ЖИГЭУ Г.В. Современные процессы эволюции черноземов и принципы технологического обеспечения их плодородия. *Lider agro,* 2015, nr. 5. c.4-9.
10. МАМОНТОВ В.Г., РОДИОНОВА Л.П., БЫКОВСКИЙ Ф.Ф., СИРАДЖ А. Лабильное органическое вещество почвы: номенклатурная схема, методы изучения. и агроэкологические функции. *Известия ТСХА*. Вол 4, 2000 с. 93-108
11. ОРЛОВ Д.С., БИРЮКОВА О.Н., РОЗАНОВА М.С. Дополнительные показатели гумусного состояния почв и их генетических горизонтов. Ж. *Почвоведение.* - 2004. - № 8, с. 918-926.
12. СЕМЕНОВ В. М., ЛЕБЕДЕВА Т. Н., ЛОПЕС ДЕ ГЕРЕНЮ В. О., ОВСЕПЯН Л. А., СЕМЕНОВ М. В. , КУРГАНОВА И. Н. Пулы и фракции органического углерода в почве: структура, функции и методы определения. *Почвы и окружающая среда* 2023 Том 6 № 1 În:https://doi.org/10.31251/pos.v6i1.199

STAREA ACTUALĂ A NISTRULUI INFERIOR ȘI A AFLUENȚILOR SĂI DE DREAPTA PE TERITORIUL REPUBLICII MOLDOVA ÎN PRIMĂVARA ANULUI 2024

CURRENT STATUS OF THE LOWER DNISTER AND ITS RIGHT TRIBUTARIES IN THE TERRITORY OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA IN THE SPRING OF 2024

CZU: 551.583″321″:574.5(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.64**

Olga JURMINSKAIA,
ORCID: 0009-0002-8005-3577
e-mail: ojur_aia@mail.ru
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova
Igor ȘUBERNEȚKII,
ORCID: 0009-0003-1680-0862
e-mail: i.subernetkii@mail.ru
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova

Abstract. *The aim of the paper is to assess the ecological state of the Lower Dniester and its right tributaries - the Răut, Bâc and Botna rivers. During the spring 2024 expeditions to the Dniester River Basin within the Republic of Moldova, the Laboratory of Hydrobiology and Ecotoxicology of the Institute of Zoology collected samples for hydrochemical, microbiological and hydrobiological investigations. The results of determinations of hydrochemical parameters such as water temperature, hydrogen ion concentration, dissolved oxygen concentration and biochemical oxygen demand are used in the presented paper. Determination of the quality classes was carried out on the basis of the limit values of quality indicators regulated by the normative document of the RM in the field of water legislation..*

Cuvinte-cheie: *ecosistemul acvatic; indicatori de calitate; fluviul Nistru; Complexul Hidroenergetic Nistrean; râurile Răut, Bâc, Botna; schimbări climatice*

INTRODUCERE

Construirea și punerea în exploatare a Complexului Hidroenergetic Nistrean (Ucraina) a schimbat semnificativ regimul hidrologic, termic și de oxigen în sectorul mijlociu-inferior al fluviului Nistru pe teritoriul Republicii Moldova [1]. Conform datelor prezentate în 2015 de către Comisia Nistreană (*Commission on Sustainable Use and Protection of the Dniester River Basin*), debitul mediu anual al Nistrului în sectorul inferior a fost de cca 10 km^3, din care aproximativ 60% a avut loc în perioada vară-toamnă, 25% primăvara și 15% iarna [2]. Alimentarea Nistrului și a afluenților săi în perioada de iarnă se formează în principal prin ape subterane. Debitele maxime de la sfârșitul primăverii și începutul verii sunt cauzate preponderent de ploile abundente, care uneori depășesc semnificativ debitul Apelor Mari de Primăvară.

În primăvara anului 2024, debitul fluviului Nistru în Republica Moldova a variat între 75-150% din valorile medii lunare multianuale, în timp ce pentru râurile mici din bazinul Nistrului acest diapazon a fost de 20-80% [3]. Securitatea ecologică a resurselor de apă, precum și evaluarea proceselor care au loc în ecosistemele acvatice în condițiile de schimbări climatice și de epuizare a apelor subterane și de suprafață, sunt aspecte prioritare ale direcției strategice, în cadrul căreia cercetătorii Laboratorului de Hidrobiologie și Ecotoxicologie al Institutului de Zoologie realizează proiecte aplicative în derulare.

Scopul acestei lucrări este evaluarea stării ecologice a Nistrului Inferior și a afluenților săi de dreapta – râurile Răut, Bâc și Botna, prezentând rezultatele de determinare a indicatorilor de calitate hidrochimici obținute în cadrul expedițiilor de primăvară 2024.

MATERIAL ȘI METODE

În cadrul proiectelor care se realizează, în perioada martie-mai 2024 au fost organizate 3 expediții cuprinzătoare pe parcursul cărora au fost colectate probe de apă și material biologic din fluviul Nistru și râurile Răut, Bâc și Botna. În probele colectate au fost determinați indicatorii de calitate hidrochimici, microbiologici și hidrobiologici. Pentru a evalua starea ecosistemelor lotice studiate, în prezenta lucrare au fost analizați următorii parametri hidrochimici: temperatura apei, concentrația ionilor de hidrogen (pH), conținutul de oxigen dizolvat (O_2, mg/L), saturația apei cu oxigen (O_2, %) și consumul biochimic de oxigen (CBO_5, mgO/L).

Măsurarea pH-ului a fost efectuată prin metoda potențiometrică. Rezultatul măsurării prin această metoda nu este influențat de culoare, turbiditate, clor liber sau prezența substanțelor reducătoare sau oxidante în apa, dar depinde de temperatura probei. Prin urmare, măsurarea pH-ului în programele de monitorizare a ecosistemelor acvatice se efectuează la fața locului (“in situ”). A fost utilizat analizatorul multiparametric CONSORT C5030.

Solubilitatea oxigenului în apă depinde de altitudine, presiune atmosferică și temperatură. Temperatura apei și conținutul oxigenului dizolvat au fost măsurate “in situ”, folosind MULTI-SENSOR MEASURING INSTRUMENT MS 08. În paralel, concentrația de oxigen în apă a fost determinată prin metoda Winkler reglementată de standardul național SM SR EN 25813:2011 [4]. Etapa de sedimentare în cadrul acestei metode fiind, de asemenea, efectuată “in situ”.

În apa fluviului Nistru, CBO_5 a fost determinat în conformitate cu standardul național SM SR EN 1899-2, 2007 [5] în probe nediluate, fără substanțe chimice inhibitoare, prin sifonarea apei printr-o plasă cu ochiuri de 0,45 mm pentru a reține zoo- și fitoplanctonul. Determinarea acestui parametru în apa râurilor Răut, Bâc și Botna a fost efectuată în conformitate cu standardul național SM EN ISO 5815-1:2020 [6], care prevede diluarea probelor de apă. Pentru a asigura un regim de temperatură de 20°C pe parcursul incubării probelor, a fost utilizat incubatorul răcit FOC 120E.

Pentru a vizualiza impactul scurgerii afluenților asupra indicatorilor de calitate în fluviul Nistru propriu-zis, a fost efectuată o analiză grafică a rezultatelor obținute.

Calitatea apei râurilor Nistru, Răut, Bâc și Botna a fost evaluată în conformitate cu Anexa 1 la *Regulamentul* în vigoare, care conține valorile-limită pentru cinci clase ale indicatorilor de calitate (Tab. 1), inclusiv regimul de oxigen, starea de acidificare, nutrienți, mineralizare, metale, poluanți organici, precum și parametri hidrobiologici și microbiologici [7].

Tabelul 1. Valorile-limită ale indicatorilor de calitate analizați în lucrare [7]

Indicatori de calitate	Unități de măsurare	Clase de calitate				
		I	II	III	IV	V
Acidificare: pH	un. pH	6,5 - 8,5	6,5 - 9,0	6,5 - 9,0	6,5 - 9,0	< 6,5 / > 9,0
Oxigen dizolvat	mg/L	> 8,0	> 7,0	> 5,5	> 4,0	< 4,0
	% de saturație	> 90	≥ 80	≥ 60	≥ 40	≤ 40
CBO_5	mgO/L	3	5	6	7	> 7

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Structura ciclurilor biologice ale fiecărui corp de apă are propriile particularități, care sunt determinate de dinamica temperaturii și a radiației solare în stratul fotic al apei, unde, în timpul sezonului de vegetație, cea mai mare parte a producției primare este creată prin fotosinteză și este concentrată cea mai mare biomasa a zooplanctonului [8]. Temperatura apei și nivelul radiației solare sunt, de asemenea, factori abiotici cheie pentru funcționarea bacterioplanctonului atât în ecosisteme lentice, cât și lotice.

Primăvara anului 2024 în Republica Moldova a fost caldă și cu precipitații. Expediții pe teren au fost organizate în a treia decadă a lunii martie, prima decadă a lunii aprilie și prima decadă a lunii mai. Temperatura apei la punctele de prelevare a probelor din râurile Nistru, Răut, Bâc și Botna a variat într-un interval de 8,2 – 16,7 (°C). Valoarea maximă de 16,7°C a fost înregistrată la 29.03.24 pentru r. Botna. Valoarea minimă de 8,2°C a fost observată la 26.03.24 pentru fl. Nistru în aval de confluența cu r. Răut. Efectul scurgerii afluenților asupra temperaturii apei Nistrului este prezentat în Figura 1.

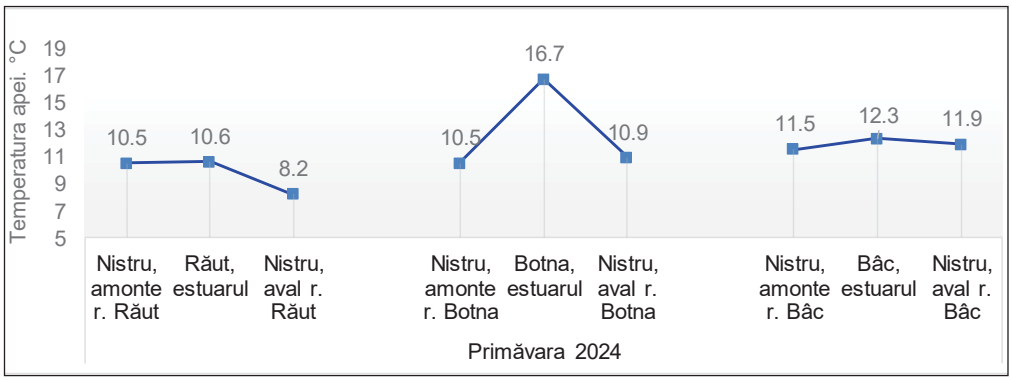


Fig. 1. Temperatura apei în râurile Răut, Bâc, Botna și Nistru în amonte și în aval de confluență

Pe baza datelor publicate, acidificarea apei fl. Nistru în interiorul granițelor RM corespunde în majoritatea cazurilor claselor de calitate I și II. Fluctuațiile sezoniere sunt slab pronunțate [9]. Starea de acidificare a apei râurilor Răut, Bâc, Botna și Nistru în primăvara anului 2024 a variat în diapazonul 7,5 – 9,0 (un. pH), ceea ce corespunde claselor de calitate I – II. Valoarea maximă de 9,0 a fost înregistrată la 29.03.24 pentru r. Botna, iar valoarea minimă de 7,5 a fost asociată cu r. Bâc la 03.04.24. Ambele vârfuri, minimă și maximă, nu afectează semnificativ starea de acidificare a fluviului Nistru (Fig. 2).

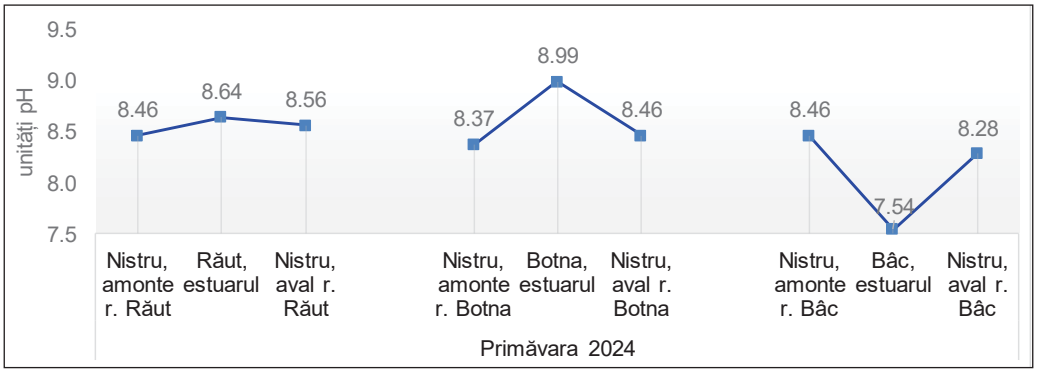


Fig. 2. Valorile pH ale apei râurilor Răut, Bâc, Botna și Nistru în amonte și în aval de confluență

În ecosistemele acvatice studiate, cea mai mare variație a valorilor este observată pentru parametrii regimului de oxigen. Concentrația de oxigen dizolvat în probele colectate din râurile Răut, Bâc, Botna și Nistru a variat într-un interval de 0,2 – 10,7 (mg/L). Valoarea maximă de 10,7 mg/L (94% de saturație pentru temperatura apei 10,5°C la momentul de prelevare) a fost înregistrată la 26.03.24 în apa Nistrului în amonte de râul Răut (în aval de orașul Dubăsari). Această valoare corespunde clasei de calitate I. Valoarea minimă de 0,2 mg/L (1,3% de saturație) a fost înregistrată la 03.04.24 în apa râului Bâc. Pentru o astfel de valoare a oxigenului dizolvat, clasa de calitate nu este prevăzută în *Regulamentul*.

Analiza impactului afluenților asupra regimului de oxigen al fluviului Nistru este prezentată în Figura 3. Recuperarea oxigenului în apa Nistrului după evacuarea fluxului poluat și lipsit de oxigen din r. Bâc a fost posibilă datorită temperaturii apei de 12°C și compoziției hidrochimice și biotice a ecosistemului bine echilibrate. Vara, în condiții de secetă hidrologică și temperatură a apei de peste 24°C, o astfel de încărcătură asupra ecosistemului Nistrului poate să fie critică.

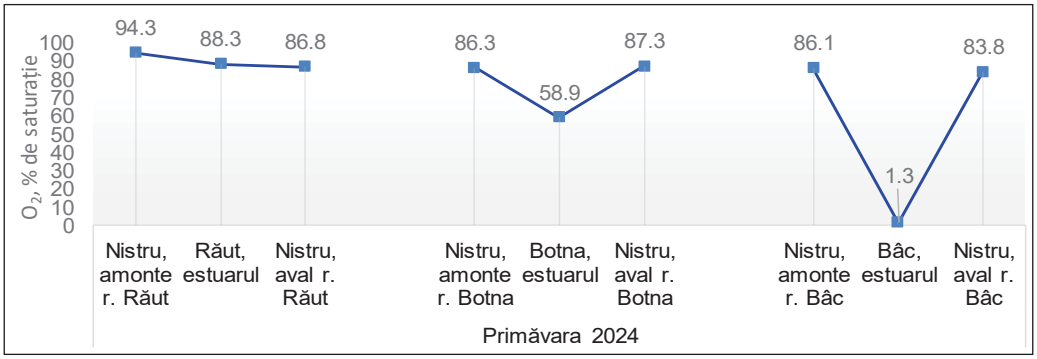


Fig. 3. Saturația de oxigen a apei râurilor Răut, Bâc, Botna și Nistru în amonte și în aval de confluență

Parametrul CBO_5 (consumul biochimic de oxigen după 5 zile) este utilizat în diferite sisteme de clasificare a apelor de suprafață ca indicator al prezenței în apă a substanțelor biodegradabile. Microorganismele acvatice folosesc oxigenul dizolvat în procesele de oxidare biochimică a compușilor organici și anorganici, inclusiv a poluanților. Determinarea CBO este simularea acestor procese în condiții de laborator. În primăvara anului 2024, valoarea acestui parametru în probele colectate din râurile Răut, Bâc, Botna și Nistru a variat între 0,7 și 72,2 (mgO/l). Valoarea minimă a fost înregistrată în fluviul Nistru în aval de orașul Dubăsari, iar valoarea maximă este, de asemenea, asociată cu râul Bâc (Fig. 4). Pe baza acestui parametru, apa Nistrului corespunde clasei de calitate I, apa râurilor Răut și Botna corespunde clasei de calitate II. Râul Bâc, în acest caz, ar trebui să fie estimat ca un flux de apă uzată foarte poluată.

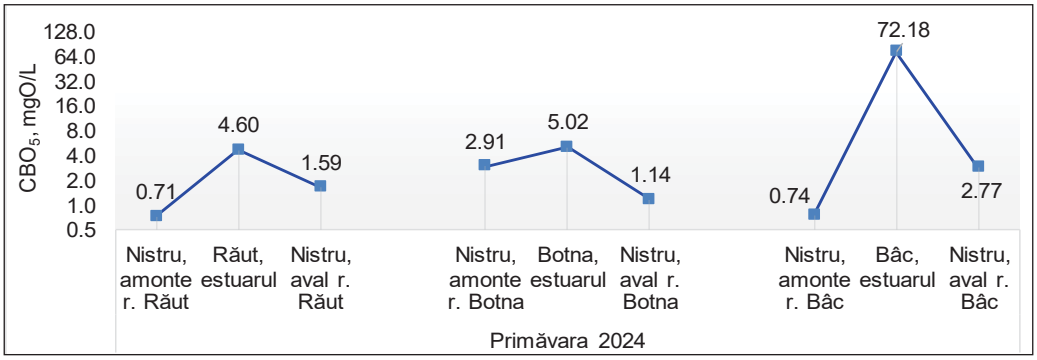


Fig. 4. Valorile parametrului CBO_5 în apa râurilor Răut, Bâc, Botna și Nistru în amonte și în aval de confluență

Microflora alohtonă în hidrobiocenozele de tranzit din ecosistemele lotice nu este viabilă. Concentrația poluării alohtone poate fi redusă prin diluare, sedimentare și alte

procese fizico-chimice (absorbție, aerare, fotoremediere, etc.), dar comunitățile bacterioplanctonice autohtone au nevoie de timp pentru a se adapta la o poluare alohtonă. În ecosistemele lotice nu există acest timp pentru o adaptare eficientă, astfel încât, la nivel local, procesul de epurare are loc, în principal, datorită scurgerii.

CONCLUZII

În primăvara anului 2024, temperatura apei Nistrului Inferior a corespuns condițiilor meteorologice din regiune și a fost influențată în mod nesemnificativ la nivel local de alți factori, inclusiv deversările afluenților și ale apelor reziduale. Temperatura apei din afluenții Nistrului depinde mai mult de factorii locali din cauza volumului mai mic al debitului și, prin urmare, variază într-un interval mai larg.

Starea de acidificare a fluviului Nistru în perioada analizată a corespuns clasei de calitate I, variind în intervalul 8,28 – 8,56 (un. pH). Diapazonul de variație a acestui parametru în râurile Răut, Bâc și Botna a fost mai larg, și anume 7,54 – 8,99 (un. pH). Aceste fluctuații nu au afectat starea de acidificare a apei din râul Nistru.

Saturația de oxigen în apa Nistrului Inferior a variat în diapazonul 84 – 94 (% de saturație), cea ce corespunde claselor de calitate I – II. Clasei II de calitate corespunde conținutul de oxigen în r. Răut în perioada analizată (88 %), iar clasei III – în r. Botna.

Concentrația substanțelor biodegradabile în apa Nistrului pentru sezonul de primăvara 2024 nu depășește valoare-limită clasei de calitate I. Pentru râurile Răut și Botna acest indicator de calitate corespunde clasei de calitate II.

Parametrii regimului de oxigen al râului Bâc corespund unei stări de dezastru ecologic. Luând în considerare faptul că temperatura apei fluviului Nistru și afluenții săi în perioada hidrologică analizată nu a depășit 17°C, se poate presupune care va fi impactul râului asupra stării regimului de oxigen al Nistrului atunci când temperatura apei va crește la valorile de vară, care în condițiile de secete hidrologice pe teritoriul Republicii Moldova este de 25 – 28 (°C). Schimbările climatice și epuizarea surselor de apă dulce agravează problema stării ecologice a acestui afluent fl. Nistru, astfel încât aceasta trebuie rezolvată la cel mai înalt nivel - la nivel de stat.

NOTA BENE

Cercetarea a fost realizată în cadrul subprogramului 010701 “ZOOAQUATERRA” (2024-2027) al Universității de Stat din Moldova, implementat de Institutul de Zoologie, și al proiectului “ECOTOX” (2024-2026), implementat de AO Societatea Ecotoxicologilor din Republica Moldova cu finanțarea de la Oficiul Național de Implementare a Proiectelor în domeniul Mediului (ONIPM).

REFERINȚE

1. ZUBCOV, E. et al.. Modification of aquatic ecosystems and ecological indicators for monitoring the impact of hydropower complexes on cross-border

aquatic ecosystems. In: *Methodological guide for monitoring the hydropower impact on transboundary river ecosystems*. Chișinău: "Tipografia Centrală", 2021, p. 6 – 20.

2. DENISOV, N. et al. Direcții strategice de adaptare la schimbarea climei în bazinul râului Nistru. ENVSEC - UNECE - OSCE, 2015, p. 15. Disponibil: https://www.osce.org/files/f/documents/f/9/320211.pdf.
3. Caracteristica regimului hidrologic pe teritoriul Republicii Moldova în perioada de primăvară a anului 2024. Disponibil: http://www.meteo.md/images/uploads/Hydro/caracteristica/primavara_2024_1.pdf.
4. SM SR EN 25813:2011/C91:2012 Calitatea apei. Determinarea conținutului de oxigen dizolvat. Metoda iodometrică. Chișinău: INSM, 2012.
5. SM SR EN 1899-2:2007 Calitatea apei. Determinarea consumului biochimic de oxigen după n zile (CBOn). Partea 2: Metoda pentru probe nediluate. Chișinău: INSM, 2007.
6. SM EN ISO 5815-1:2020 Calitatea apei. Determinarea consumului biochimic de oxigen după n zile (BODn). Partea 1: Metoda prin diluare și însămânțare cu adăugare de aliltiouree.
7. Regulamentul cu privire la cerințele de calitate pentru apele de suprafață. HG RM nr. 890 din 12.11.2013. Chișinău: Monitorul Oficial nr. 262 - 267, 22 noiembrie 2013.
8. ЗИЛОВ, Е. Функционирование водных экосистем. В: Гидробиология и водная экология (Организация, функционирование и загрязнение водных экосистем). Иркутск: Иркутский ГУ, 2008, стр. 59 – 71.
9. JURMINSKAIA, O.; BAGRIN, N.; ZUBCOV, E. Starea actuală a fluviului Nistru pe teritoriul Republicii Moldova conform unor parametri fizico-chimici. În: "*Евроинтеграция и управление бассейном Днестра*» - Материалы международной конференции. Chișinău: Eco-TIRAS, 2020, p. 84 – 90.

EVALUAREA SOLURILOR CENUȘII DE PĂDURE ÎN CONTEXTUL SCHIMBĂRII FACTORILOR PEDOGENETICI CONDIȚIONATE DE IMPACTUL FACTORULUI ANTROPIC

EVALUATION OF FOREST GRAY SOILS AMIDST PEDOGENETIC FACTOR CHANGES INDUCED BY ANTHROPOGENIC IMPACT

CZU: 630*231.332(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.65**

Marina LUNGU,
ORCID: 0009-0002-5229-7769
e-mail: marina.lungu@sti.usm.md
e-mail: marinalungu7@gmail.com
Institutul de Ecologie și Geografie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The study examines the evolution of gray forest soils in Central Moldova's Codri region under conditions following deforestation for arable use. It compares soils under natural forest with 100-year-old arable soils and soils previously used in agriculture and subsequently transformed under steppe conditions. Agricultural conversion merged forest soil horizons (AEhț, AEh, BEhtw), resulting in reduced humus content and illuvial-eluvial processes, reduced soil resistance to compaction, leading to soil's physical structure degradation and soil compaction. In conclusion, arable gray soils require soil management to increase organic matter, reduce soil acidity and improve physical properties in the plow layer to optimize crop growth.*

Keywords: *forest soil, anthropogenic soil, gray soil, dehumification, pedogenesis*
Cuvinte-cheie: *sol de pădure, sol antropic, sol cenușiu, dehumificare, pedogeneză.*

INTRODUCERE

Solurile cenușii din Moldova s-au format sub vegetația forestieră la sfârșitul Pleistocenului și începutul Holocenului, într-o climă mai rece și mai umedă care a favorizat creșterea vegetației de pădure [1]. În prezent, acestea evoluează în condiții climatice semiaride, corespunzătoare zonei de cernozem. Datorită caracteristicilor lor specifice în această zonă, solurile cenușii de pădure din Republica Moldova reprezintă un obiect de cercetare interesant, atât în ceea ce privește evoluția lor sub vegetația forestieră, cât și în calitate de soluri utilizate la arabil. Astfel, în pădurile actuale continuă să evolueze solurile cenușii de pădure datorită factorului biologic, dar în condițiile climatice specifice zonei de stepă caracteristice formării cernoziomurilor. Aceasta le conferă anumite caracteristici care le disting de alte regiuni [2]. În plus, în perioada subatlantică la sfârșitul Holocenului, când solurile au atins maturitatea sa, factorul antropic a început să-și facă simțită influența în această zonă, afectând acest teritoriu timp de peste 3000 de ani și ducând la defrișări masive pentru obținerea lemnului sau pentru folosirea terenurilor eliberate de sub vegetația de pădure în scop agricol [1]. Pe terenurile defrișate, odată

cu dispariția pădurilor, s-a instalat vegetația de stepă deoarece nu mai existau condițiile necesare pentru revenirea vegetației de pădure. Cu timpul solurile cenușii de pădure au început treptat să capete caracteristici specifice cernoziomurilor [3]. Este interesant de observat cum și în ce măsură evoluează în continuare aceste soluri atât dacă terenul defrișat a fost introdus imediat în circuitul agricol și cultivat cca 100 ani, cât și valorificat după o perioadă de evoluție mai lungă sub vegetația de stepă. În acest context, lucrarea prezintă o analiză a evoluției solurilor cenușii de pădure din Moldova sub condițiile climatice de stepă caracteristice formării cernoziomurilor și nu în ultimul rând sub influența factorului antropic care a influențat în mod variat și perioade de lungime diferită pedogeneza în acest teritoriu. Evidenţierea modificărilor în starea de calitate a acestor soluri în rezultatul impactului antropic face posibilă elaborarea măsurilor de utilizare durabilă şi păstrare pe termen lung a capacităţii lor de producţie.

MATERIALE ȘI METODE

Pentru a caracteriza evoluția solurilor cenușii în Moldova, ca obiect de studiu, au fost selectate solurile cenușii din pădure și cele utilizate în agricultură în satul Ivancea, raionul Orhei, în zona centrală a Codrilor din Moldova, evoluate pe depozite loessice argilo-nisipoase situate pe depozite aluviale pliocene. Zona centrală a Codrilor din Moldova se află la altitudinea între 150-250 m, într-o zonă climatică caldă și semiumedă. În decursul a sute și mii de ani, în unele regiuni din Codrii centrali ai Moldovei, inclusiv în teritoriul studiat, au avut loc schimbări semnificative a condițiilor de de formare a solului: inițial solurile au evaluat sub vegetația de pădure, apoi sub influența activității umane, după defrișarea pădurilor și transformarea acestora în terenuri agricole; apoi sub vegetația de stepă, ca urmare a migrației nomazilor și distrugerii populației agricole locale; și din nou sub influența activităților umane în perioade istorice mai pașnice, caracterizate prin utilizarea intensivă a acestor terenuri în agricultură. Pentru cercetare și comparație au fost alese trei grupuri de profiluri de sol:

- ✓ soluri cenușii din pădurea primară;
- ✓ soluri cenușii arabile folosite ca teren arabil aproximativ 100 de ani după defrișarea pădurii;
- ✓ sol cenușiu arabil format ca rezultat al defrișării vegetației forestiere acum sute de ani și al combinării fazelor antropogene de pedogeneză cu cele relativ scurte sub vegetația de stepă;
- ✓ cernoziom levigat arabil pogradat din solul cenușiu de pădure prin succesiunea pe perioade lungi a fazelor antropice de pedogeneză cu cele sub vegetația de stepă.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Studiile efectuate [2, 4] au demonstrat că solul cenușiu de pădure se caracterizează printr-o diferențiere clară a profilului. În adâncimea de 0-30 cm sunt conturate trei orizonturi genetice: AEhț, AEh și BEhtw, cu textură medie și o compactare redusă, sub

care se află un orizont iluvial foarte compactat. S-a constatat că pierderea de argilă (90 t/ha) din orizonturile eluviale (AEhț, AEh, BEh) ale solului cenușiu din pădure este de aproximativ nouă ori mai mică decât acumularea acesteia în orizonturile iluviale (835 t/ha), confirmând rolul principal al proceselor de alterare „in situ” în diferențierea texturală a profilului acestor soluri în condițiile Moldovei. Solurile forestiere se caracterizează printr-o stare structurală bună și o hidrostabilitate ridicată a agregatelor de sol în stratul de 0-20 cm. Conținutul de humus al solurilor forestiere este caracterizat de un orizont subțire la suprafață (8±2 cm) cu un conținut mediu de humus de 8,52±0,56%. Cu adâncirea, conținutul de humus scade brusc și ajunge la 2,93±0,20% în orizontul AEh. Valoarea medie a acidității hidrolitice pentru stratul de 0-34 cm al solului cenușiu de pădure este de 6,9±2,9 me/100g. O caracteristică comună atât pentru solurile cenușii de pădure, cât și pentru cele arabile este adâncimea relativ mică (aproximativ 80 cm de la suprafață) la care apare orizontul iluvial de carbonați extrem de accentuat; conținutul maxim de carbonați variază între 20-28%. Carbonații sunt prezentați sub forma unor acumulări masive de concrețiuni și vinișoare de carbonați. Aceasta este o consecință a regimului hidrotermic călduros contrast sub influența căruia s-au format solurile cercetate. Trebuie menționat că în solurile forestiere acumulările de carbonați sunt mai expresive decât în solurile arabile. Trecerea spre un regim hidrotermic mai umed în solurile cenușii arabile a dus la o distribuție mai omogenă a carbonaților în toată masa rocii parentale.

Stratul arabil al solului cenușiu folosit în agricultură de aproximativ 100 de ani constă dintr-o combinație de material genetic din trei orizonturi de suprafață ale solului forestier: AEhț, AEh și BEhtw. Acest strat și-a pierdut structura inițială favorabilă și a devenit foarte compact, textura schimbându-se de la medie la mediu-fină, iar culoarea de la gri la brun-roșcată. Stratul arabil și postarabil (0-30 cm) și-a pierdut practic capacitatea de a menține starea structurală satisfăcătoare și rezistența la compactare după prelucrarea de bază. Densitatea aparentă echilibrată a stratului arabil la adâncimea de 10-30 cm atinge în timpul verii valori cuprinse între 1,50 și 1,55 g/cm^3, iar gradul de compactare cca 17-18%. Solul a devenit puternic tasat, starea de calitate fizică a stratului arabil în intervalul de adâncimi 10-35 cm, cu excepţia adâncimii 0-10 cm, este nefavorabilă pentru creşterea plantelor de cultură. Sub stratul arabil este amplasat un orizont iluvial foarte compactat, identic cu același orizont al solului forestier. Ca rezultat al utilizării în agricultură, aciditatea hidrolitică în solurile arabile a scăzut cu mai mult de două ori. De la valori ridicate de 6,9±2,9 me/100g sol în cazul solului din pădure la 0-34 cm, la valori scăzute de 2,7-3,1 ±0,7 me/100g sol la aceeași adâncime a solului arabil, ceea ce, în combinație cu condițiile regimului hidrotermic contrast, a stopat procesele eluvial-iluviale caracteristice solurilor din pădure. În urma exploatării agricole, conținutul de humus în terenurile arabile a scăzut în secțiunea profilului 0-34 cm cu o medie de 1.43%, echivalentă cu aproximativ 38% (aproximativ 70.5 t/ha) din conținutul inițial de humus în această secțiune a solului forestier, atingând valori de 2.33±0.07%. În ciuda creșterii grosimii profilului humifer, nu s-au înregistrat modificări în calitatea humusului. Conținutul mediu ponderat de humus în stratul arabil și postarabil (0-34 cm)

al solului cenușiu arabil este de 2.61±0.09%. În aceste soluri, conținutul de humus scade odată cu adâncimea, dar acest proces are loc mai slab evedențiat comparativ cu celelalte două tipuri.

Solurile cenușii arabile formate ca rezultat al combinării fazelor antropogene de pedogeneză cu cele relativ scurte sub vegetația de stepă, sunt asemănătoare cu cele folosite ca teren arabil aproximativ 100 de ani după defrișarea pădurii, dar se diferențiază prin prezența unui profil de humifer cu o grosime mai mare și mai închisă la culoare. Între orizontul arabil și cel iluvial-cambic s-a format orizontul AB mai slab compact; în partea inferioară a profilului, pe lângă găurile fostelor rădăcini de copaci, se întâlnesc și crotovine. Având în vedere și faptul că am constatat că solurile cenușii, folosite în scop agricol, sunt supuse procesului de dehumificare, iar humusul în solul din pădure este concentrat în primii 0-8 cm care devine ușor mineralizat după defrișare. Considerăm că în cadrul acestiu teritoriu solul în evoluția sa a parcurs etapă relativ mai lungă de dezvoltare sub influența regimului de stepă. Aceste soluri pot fi apreciate și ca o treaptă de trecere spre cernoziomuri.

Solurile cenușii arabile pe întreg profil sunt sărace în conținutul total de fosfor, spre deosebire de solurile din pădure caracterizate printr-un conținut ridicat de fosfor total în orizontul AEh, ca rezultat al acumulării biologice a acestui element din frunziș și alte resturi organice. Totuși, toate cele trei tipuri de soluri cenușii se caracterizează prin trăsături comune care atestă trecutul lor comun, cum ar fi: adâncime relativ mică a levigării carbonaților (80-90 cm de la suprafața solului), urmată de formarea unui orizont iluvial carbonatic accentuat și foarte compact în condiții uscate; argilizare puternică în partea de mijloc a profilului; distribuția similară a argilei pe profil; existența formațiunilor moștenite de la stadiul de pedogeneză sub vegetația forestieră (găuri lăsate de rădăcinile fostelor arbori, cutane de Fe2O3 și MnO2 pe pereții acestor găuri).

Cernoziomurile levigate arabile se deosebesc de cele cenuşii arabile prin culoare mai neagră cu nuanţă brună şi grosime mai mare a profilului humifer. Cernoziomurile levigate se deosebesc de solurile cenuşii arabile şi prin calitatea humusului. Raportul conţinutului carbonului acizilor huminici la conţinutul carbonului acizilor fulvici (Cah:Caf) pentru toate unităţile taxonomice de soluri cenuşii cercetate variază în limitele 0,5-0,7 (humus fulvato-humatic), iar pentru cernoziomuri – în limitele 1,1-1,3 (humus humato-fulvatic). Cu toate că utilizarea la arabil a solurilor cenușii nu a condus la schimbarea calităţii humusului, în cazul cernoziomurilor levigate, faza de evoluţie mai îndelungată sub vegetaţia ierboasă a avut ca efect formarea unui tip de humus practic de 2 ori mai calitativ decât în solurile cenușii. Aceste soluri dispun de o structură mai favorabilă şi sunt mai slab compactate. Totodată au caractere morfologice moştenite de la faza de pedogeneză sub pădure ca culoarea brun-roşcată a orizontului Bw2 ; găuri a fostelor rădăcini de copaci în partea inferioară a profilului; cutane de Fe2O3 şi MnO2 și tip de repartizare a argilei pe profil moștenit de la solurile evoluate sub vegetația de pădure. În profilul lor se evedențiază conținutul ridicat de argilă în orizonturile iluviale, însă diferențierea texturală a profilului este foarte mică. Starea de calitate fizică a cernozio-

murilor levigate este mijlocie ca rezultat al conţinutului mai înalt de humus şi calităţii structurale mai bune. Totuşi aceste soluri sunt puternic afectate de procesul antropic de destructurare şi compactare.

CONCLUZII

Solurile cenușii de pădure utilizate în agricultură se caracterizează prin următoarele modificări ale caracteristicilor morfologice și proprietăților:

1. Formarea stratului arabil cu o grosime medie de 34 cm din materialul genetic al fostelor trei orizonturi ale solului cenușiu din pădure (AEhț + AEh + BEhtw);
2. Creșterea conținutului de argilă în stratul arabil cu aproximativ 6.0% în comparație cu secțiunea analogică a solului forestier, ca rezultat al intensificării procesului de alterare „in situ” care a dus la atenuarea diferențierii texturale în profil;
3. Reducerea cu 2-3 ori a valorilor acidității hidrolice în stratul arabil și oprirea proceselor eluviale-iluviale și diferențierii texturale a profilului (schimbare pozitivă);
4. Scăderea conținutului de humus în stratul arabil 0-30 cm cu o medie de 1.74% (43% din conținutul inițial) în comparație cu conținutul de humus din aceeași secțiune a solului forestier;
5. Pierderea rezistenței la compactare a stratului arabil, densitatea aparentă echilibrată atinge valori de 1.55 - 1.57 g/cm3 (compactare puternică) ce denotă o stare de calitate fizică nefavorabilă ca rezultat al dehumificării și destructurării a solurilor cenușii arabile;
6. Remedierea proprietăților acestor soluri ar trebui să vizeze creșterea conținutului de materie organică și îmbunătățirea condițiilor structurale nefavorabile în stratul arat.

REFERINȚE

1. АДАМЕНКО О.М. и др. *Четвертичная палеогеография экосистемы нижнего и среднего Днестра*. Киев, 1996. 100 с.
2. ГРАТИ В.П. *Лесные почвы Молдавии и их рациональное использование.* Кишинев: Штиинца,1977. 136 с.
3. ЧЕНДЕВ Ю.Г. *Естественная и антропогенная эволюция лесостепных почв Среднерусской возвышенности в голоцене*: Автореф. дис. докт. геогр. наук. М., 2005, 47 с.
4. LUNGU M. *Evoluţia solurilor cenuşii arabile din Moldova Centrală şi măsuri den remediere a însuşirilor negative* /Teză de doctor în biologie, Chişinău, 2010. 193 p.

ESTIMAREA POTENȚIALULUI PENTRU INSTITUIREA A UNUI GEOPARC ÎN REPUBLICA MOLDOVA (STUDIUL DE CAZ: INTERFLUVIUL BÂC – NISTRU)

ESTIMATION OF THE POTENTIAL FOR ESTABLISHING OF A GEOPARK IN THE REPUBLIC OF MOLDOVA (CASE STUDYȘ BÂC – NISTRU INTERFLUVE)

CZU: 338.48:551.1/.4(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.66**

Igor NICOARA,
ORCID: 0000-0001-9629-7483
e-mail: igor.nicoara@sti.usm.md
Institutul de Geologie și Seismologie, Universitatea de Stat din Moldova
Irina COCIU,
ORCID: 0009-0006-3141-7687
e-mail: irina.cociu@sti.usm.md
Institutul de Geologie și Seismologie, Universitatea de Stat din Moldova
Hanna CHARUSHNIKAVA,
ORCID: 0009-0007-8204-5104
e-mail: hanna.charushnikava@sti.usm.md
Institutul de Geologie și Seismologie, Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat*. Prezentul studiu se bazează pe evaluarea potențialului siturilor geologice, infrastructurii din zonă, patrimoniului cultural și economico-uman cu scopul de instituire unui geoparc în Republica Moldova. Intemeierea unui geoparc pe teritoriul Republicii Moldova ar permite valorificarea pe deplin potențialului siturilor geologice, potențialului uman pentru dezvoltarea turismului în aspect complex. În prezenta lucrare se face evaluarea părții de jos a interfluviului Bâc-Nistru, pe peremetrul raionului Anenii Noi. Potențialul geoparc ar integra situri geologice de importanță regională și internațională, precum și patrimoniu cultural bine reprezentat în zonă.*

Cuvinte-cheie: *geoparc, geoturism, interfluviu Bâc-Nistru, sit geologic*.

Summary*. Present studies are based on the evaluation of the potential of geological sites, infrastructure of area, cultural heritage, economical and human potential for establishing a geopark in the Republic of Moldova. The establishment of a geopark on the territory of the Republic of Moldova would allow the full exploitation of the potential of the geological sites, the human potential for the development of tourism in a complex aspect. In this paper, the lower part of the Bâc-Nistru interfluve, in the territory of the Anenii Noi district, is evaluated. The potential geopark would integrate geological sites of regional and international importance, as well as cultural heritage well represented in the area.*

Keywords: *Bâc-Nistru interfluve, geologic site, geopark, geotourism.*

INTRODUCERE

Geoparcul a devenit unul dintre cele mai dinamice concepte din ultimii ani, mai ales după recunoașterea lui oficială de către UNESCO, în 17 noiembrie 2015 prin înființarea Programului pentru Geoştiinţe şi Geoparcuri [1, p.188]. Conceptul de geoparc este definit de UNESCO ca zonele geografice unificate în care siturile de semnificație geologică sunt gestionate printr-o abordare holistică de protecție, educație și dezvoltare durabilă [2, p.7]. În esență, geoparcurile nu țin exclusiv de conservarea aspectelor geologice remarcabile, ci și de explorarea și evidențierea conexiunilor acestora cu întregul patrimoniu natural și cultural al regiunii. Această abordare integrativă subliniază importanța înțelegerii evoluției geologice a unei zone în contextul său cultural și natural mai larg și permite valorificarea patrimoniului natural și cultural prin prisma unui cadru integrat, în care geologia devine un element de bază [1, p.194].

În contextul cooperării internaționale și integrării în spațiu comunitar, un beneficiu pentru Republica Moldova poate servi recunoașterea unei astfel de zone pe teritoriul țării. Luând în considerare resursele naturale și financiare limitate, nivelurile variate de conștientizare a publicului despre importanța geologiei și a conservării mediului, precum și lipsa unei cereri sau aprecieri adecvate pentru astfel de inițiative, procesul acesta poate fi încetinit. Totuși, potențialul de instituire a geoparcului nu poate fi contestat. Așadar, posibilele zone pentru valorificare sunt câteva la număr, pe scurt vom prezenta câteva din ele:

Bariera recifală a Prutului, numită și Toltrele Prutului, prezentată de recifele din extremitatea sud-vestică a Platformei Est-Europene în partea de nord-vest a teritoriului Republicii Moldova în limitile raioanelor Briceni-Edineț-Glodeni-Râșcani, care prezintă un interes din punct de vedere geologic, geomorfologic, precum și cel cultural și educațional [3, 4];

- Partea de canion a fluviului Nistru pe sectorul Naslavcea-Arionești, cuprinzând pachete de roci sedimentare din Proterozoic (Edicarian), Cretacic și Neogen, cuprinzând o serie de situri geologice de importanță deosebită, forme spectaculoase de relief, care sunt săpate de afluenții Nistrului formând văi sub forma de canioane;
- Interfluviul Bâc-Nistru în cursul inferior al Bâcului, preponderent, în cadrul raionului Anenii Noi, inclusiv la vărsarea Bâcului în Nistru.

Studiul de față se va baza pe interfluviul Bâc-Nistru. Astfel, scopul de bază constă în evaluarea și argumentarea potențialului de organizare a unui geoparc în zona de studiu aleasă. Pentru evaluarea potențialului de crearea geoparcului se vor lua trei aspecte de referință: potențialul siturilor geologice, potențial turistic existent (inclusiv, analiza infrastructurii amenajate) și posibilități economice, care țin de agenți economici cointeresați în crearea unei astfel de structuri.

MATERIALE ȘI METODE

Pentru implementarea scopului primar au fost utilizate metode clasice de cercetare de specialitate, precum: cercetarea inductivă cu aplicarea observațiilor directe în te-

ren, urmate de prelucrarea în laborator a probelor cu material fosilifer, preluate în teren. O parte integrantă a metodologiei utilizate este aplicarea Sistemelor Informațional Geografice, prin intermediul căreia a fost prelucrată harta geologică RSSM (1985) la scara de 1:200 000 [5], au fost identificate și cartografiate punctele de interes deosebit utilizând imaginile satelitare din sursele disponibile (Google Satellite, Google Earth). Aplicația GIS utilizată - QGIS 3. Hărțile sunt elaborate în proiecția WGS84/Pseudo-Mercator.

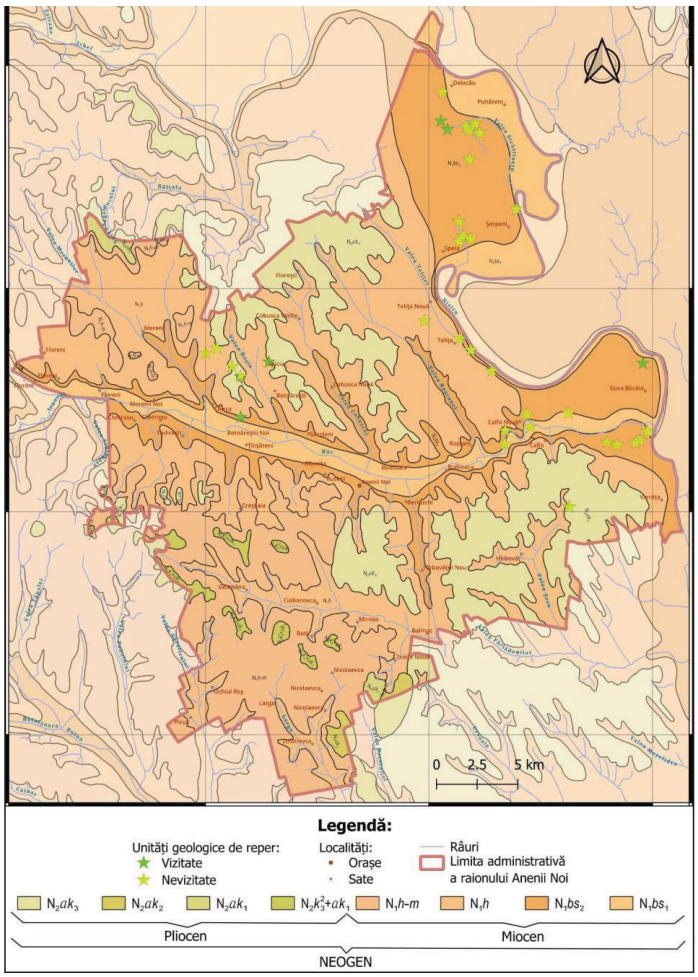


Fig. 1. Harta geologică a zonei de stidiu. Punctele de reper. Prelucrat după [5].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Din punct de vedere geologico-structural zona de studiu face parte din Placa Moldovenească (numită și Platforma Moldovenească), care reprezintă o porțiune din Platforma Est-Europeană. La zi aflorează rocile de vârsta neogenă din ambele serii ale acestui sistem stratigrafic (miocen, pliocen), cel predominant fiind miocenul. Pliocenul este prezentat de formațiuni kimmeriene și akchiagylene (fig.1). Se presupune că zonei este caracteristic al treilea lanț recifal, mai puțin întins decât cele două bine cunoscute, ceea ce mărește posibilul interes al turiștilor atrași în geoparc [6].

Un număr convențional de unități geologice marcante pentru instituirea unui geoparc se apropie de 20, din care cel puțin 2 să fie de importanță internațională. Utilizând imaginile satelitare, au fost identificate cel puțin 35 puncte de referință pentru zona de studiu, concentrate în zonele adiacente localităților din partea nordică și nord-estică a rn. Anenii Noi din partea stângă a cursului râului Bâc: Delăcău-Puhăceni (8), Speia-Șerpeni (5), Telița (4), Calfa (4), Chirca-Botnărești (6) și Gura Bâcului-Varnița (8), astfel

formându-se 5 arii de interes deosebit. În localitățile Șerpeni, Speia, Puhăceni, Gura Băcului, Delăcău și Chirca sunt cariere de exploatare a nisipului și prudișului, argilei și a calcarului. Printre punctele alese se evidențiază și 2 arii protejate de stat de categoria III IUCN - monumentele ale naturii (monument de tip pedologic Hîrbovăț și monument de tip geologic și paleontologic Calfa) [7].

Cinci puncte de reper din cadrul formațiunilor fluviale ale teraselor r. Nistru și celor carbonatice și argiloase de vârstă neogenă au fost verificate în fața locului (Fig.2, Fig.3).



Fig. 2. Cariera s. Cobusca. Formațiuni fluviale acoperite



Fig. 3. Aflorimente naturale, s.Puhăceni. Calcar oolitic bessarabian

Cercetările au fost executate în cadrul aflorimentelor carierei din s. Chirca (46°54’55”N 29°08’08”E), aflate în apropierea fabricii de cărămidă, unde este expusă la zi gresie argiloasă cu granulație fină de vârstă neogenă și grosimea stratului de 5 m, conținând urme de fauna *Brachiopoda*. În cariera Cobusca (46°57’13”N 29°09’57”E), aflorează depozitele aluviale ale teraselor 9 și 10 supraluncă ale fluviului Nistrului, având grosimea de 8-12 m și fiind acoperite de un strat de 5-10 m de paleosoluri lateritice. În halda de pietriș, s-au observat fragmente de maxilar de elefant, posibil aparținând speciei *Paleoloxodon antiquus?*. Aceste descoperiri sugerează un mediu sedimentar variat și bogat în fosile, oferind informații valoroase despre paleoecologia și geologia regiunii. În aflorimentele din s. Gura Bâcului (46°56’48”N 29°27’19”E), unde sunt expuse depozite aluviale ale teraselor 2 și 3 ale Nistrului. Aceste depozite au o grosime a stratului de până la 10 m și sunt reprezentate prin intercalații de prundiș și un strat de nisip cu granulație fină și medie. În cariera Puhăceni (47°04’32”N 29°18’03”E), aflorează gresie carbonatică din sarmațianul mediu, care conține faună *Brachiopoda* și *Mactra*. Aceste straturi sunt acoperite de depozite aluviale ale terasei supraluncă a Nistrului, având o grosime de până la 2 m. În apropierea se află carieră recultivată (47°04’46”N 29°17’43”E), un exemplu excelent de managementul adecvat a carierelor părăsite și un model de conser-

vare a resurselor minerale. În apropierea s. Delacău, a fost studiat un afloriment de calcare oolitice, care conține faună *Brachiopoda* și *Mactra*. Grosimea aparentă a stratului este de aproximativ 1,5 m. La toate punctele de observare, s-au colectat probe cu faună și mostre reprezentative din orizonturile studiate.

O atenție deosebită trebuie acordată amplasamentului fosilifer de la Calfa, amplasat la nord-vest de s.Calfa la est de podul peste calea ferată pe malul drept al râului Bâc [4, p.80] și descoperit la începutul secolului trecut. Potrivit legii nr.1538/1998 [7] ocupă suprafața de 3 ha și se atribuie la monumente geologice și paleontologice ale naturii. Importanța punctului constă într-un potențial paleontologic imens, care este dovedită de o colecție variată de fosile scoase, inclusiv resturile de *Protestudo csakvarensis* (Szalai, 1934), *Trionyx brunhuberi* (Amon, 1911), *Ophizaurus aff. novorossicus* (Alexejew, 1912), *Vipera sarmatica* (Chkhikvadze și Lungu, 1989), *Crusafontina cf. endemica* (Gibert, 1975), *Hemisorex suchovi* (Lungu, 1981), *Spermophilinus bredai* (Von Meyer, 1848), *S. turolensis* (De Bruijn și Mein, 1968), *Palaeomys* sp., *Neocricetodon (Kowalskia) moldavicum* (Lungu, 1981), *Hippotherium sarmaticum*, *Hippotherium* sp., *Alicornops simorrensis orientalis*, *Aceratherium incisivum, Miohyaena montadai vallesiensis* (Crusafont Pairo și Petter, 1969), *Percrocuta robusta*, *Sansanosmilus piveteaui* (Ozansoy, 1965) etc.[8], ele având o vârsta de relativ 10-12 milioane de ani [4, p.81]. În stratigrafia predomină argilele și calcarele de vârsta sarmațiană (bessarabian mediu) (fig.4). Studiul fosilelor din situl Calfa a dus la descoperirea unor specii noi și la înțelegerea evoluției ecosistemelor regionale. Promovarea amplasamentului fosilifer Calfa ca destinație de geoturism nu doar că va contribui la educarea și delectarea vizitatorilor, ci va aduce și beneficii economice și de conservare pentru regiune.

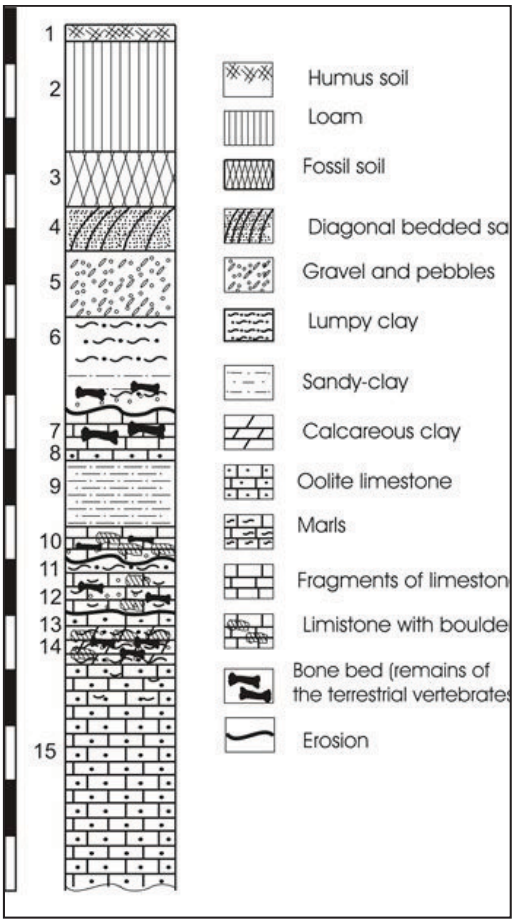


Fig. 4. Secțiunea stratigrafică s. Calfa. Sursa: Lungu A., Rzebik-Kowalska B. The Late Miocene localities, their faunal assemblages, stratigraphy and taphonomy in the Republic of Moldova [8]

De asemenea, un punct de importanța internațională poate fi considerată secțiunea geologică din s. Varnița de vârsta meoțiană. Aici, sub depozitele cuaternare (cu o gro-

sime de 6,0 m) ale terasei Nistrului, se găsesc cinci straturi: primul (grosime 0,2-0,3m) fiind alcătuit din nisip cu granulație medie, cu lentile de argile carbonatice și cochilii mici de *Plicatiforma sp*., *Mactra sp.,* precum și fosile de vertebrate terestre, al doilea (gr. 0,4-0,5m) – din pietriș din roci argiloase-carbonatice, al treilea (gr.2-2,5 m) este format din nisip cu stratificație diagonală, cu urme fosillifere, urmat de un strat de 1 m grosime format din argilă sur-verzuie, încheindu-se cu un strat de calcar compact cu grosime de 1-1,5 m cu *Mactra podolica.* Masa principală a resturilor osoase se află în pietriș. Resturile de vertebrate terestre formează straturi în formă de lentile (cu o grosime de 1,0 m și o lățime de 1,5 - 2,0 m). În interiorul acestor lentile, oasele formează acumulări compacte sub formă de cuiburi. În principal, se găsesc oase și fragmente de animale mari (hipparioni, mastodonți, *Chilotherium*). Conform Lungu (1971, 1990), la Varnița sunt prezente următoarele resturi de vertebrate: *Protestudo darevskii moldavica* (Chkhikvadze și Lungu, 1979), *Varanus tyrasiensis* (Zerova și Chkhikvadze, 1989), *Dinocrocuta gigantea* (Schlosser, 1903), ?*Ictitherium sp*., *Hipparion aff. verae* (Gabunia, 1979), *Acerorhinus zernovi* (Borissiak, 1915), *Aceratherium sp.*[8].

Un alt aspect esențial pentru fondarea unui geoparc la nivel național este patrimoniul istorico-cultural.

Ca și restul teritoriului Republicii, interfluviul Bâc-Nistru se află la intersecțiilor miilor căilor de migrație a popoarelor, dar și rămâne leagănul civilizației strămoșilor noștri. Astfel, în perimetru satelor Bulboaca, Gura Bâcului, Chirca, Cobusca Nouă, Țânțăreni etc. s-au păstrat movilele – morminte antice datând din diferite epoci, în principal din epoca bronzului și cultura Cucuteni-Tripolie. Diametrul movilelor variază între 30 și 60 m, iar înălțimea între 4 și 6 m. La săpăturile movilelor, precum și la aratul lor pentru terenuri agricole, au fost găsite exemple de ceramică, bijuterii de aur, unelte de piatră și statuete [9].

Un monument arhitectural al Evului Mediu târziu pe teritoriul interfluviului Bâc-Nistru este Cetatea Tighina. Această cetate a fost refăcută de Petru Rareș și cucerită de sultanul turc Soliman Magnificul în 1538. Devenind reședința de raia turcească, vechiul nume este substituit cu unul nou, Bender, adică „port fluvial”. În această perioadă, Soliman I a poruncit ca cetatea să fie reconstruită în piatră și lărgită după proiectul arhitectului Sinan, lucrările de reconstrucție fiind finalizate abia în anul 1541. Aproximativ în această formă, cetatea s-a păstrat până în zilele noastre [10]. De asemenea, în satul Gura Bâcului se află conacul „Drăgălina”, construit în a doua jumătate a secolului al XIX-lea – începutul secolului al XX-lea în stil clasic. Unul dintre arhitecții care au lucrat la conac a fost A.O. Bernardazzi. O caracteristică a acestui conac este subsolul cu o suprafață de 200 m², care se conectează prin coridoare cu subsolurile altor două clădiri. În acest conac, regizorul Emil Loteanu a filmat o parte din scenele pentru filmul „Lăutarii”. Un alt monument arhitectural de la sfârșitul secolului al XIX-lea este Castelul Mimi. Castelul a fost construit în 1900 de politicianul și vinificatorul basarabean Constantin Mimi în stil francez, din beton armat, ceea ce era o noutate pentru acea vreme. În prezent, castelul face parte dintr-un complex vinicol de importanță

internațională, în anul 2023 aici petrecându-se cel de-al doilea Summit al Comunității Politice Europene, ce a ridicat brandul moldovenesc pe piața europeană. De asemenea, tradiții viticole naționale pot fi urmărite în complexul Carlevana Winery (s. Merenii Noi). Urmele în zona de studiu a lăsat și puterea sovietică - este Complexul memorial „Capul de pod Șerpeni", situat în satul Șerpeni. Complexul a fost construit între 1995 și 2003, pe locul unei înmormântări în masă a 12.000 de soldați sovietici căzuți aici în 1944. În plus, biserica din satul Botnărești este inclusă în Registrul monumentelor Republicii Moldova și datează din anii 1930. Mai mult ca atât, turiștii pot vizita muzee etnografice și de istorie în satele Hârbovăț, Ochiul Roș, Mereni și muzeul în aer liber din Mereni.

Un alt punct de interes este monumentul natural Pădurea din satul Hârbovăț, considerată monument al naturii și protejată de stat. Rezervația naturală cuprinde o floră și faună foarte bogată.. În perimetrul localității Speia râul Nistru este meandrat,, formând două cote (Serpentina Nistrului) foarte frumoase și pitorești, inclusiv, din punct de vedere geomorfologic, cu o plajă și zonă pentru pescuit, pădure. De neuitat este și agroturismul, manifestat prin vizitarea câmpurilor de lavandă din s. Cobusca Nouă și s. Florești, aflate în zona de studiu. Un instrument bun în promovarea geoparcului în acest caz ar servi rețele de socializare.

Un avantaj pentru organizarea geoparcului prezintă rețeaua de drumuri dezvoltată (raionul aflându-se în apropierea de capitală): drumul magistral M5 (Bălți-Chișinău-Tiraspol-Ucraina), drumuri de importanță republicană (R2 - Chișinău-Bender, R30 - Anenii Noi-Căușeni) și regională (G109, G112 etc.), faptul care asigură accesibilitatea la potențialul geoparc. O amenințare, în acest caz poate prezenta insuficiența locurilor de cazare, cele mai semnificative aflându-se în s. Bulboaca (Castel Mimi), Anenii Noi, s. Șerpeni.

Deschiderea geoparcului în interfluviu Bâc-Nistru poate contribui la creșterea recunoașterii țării la diferite niveluri de guvernare, inclusiv, prin aderarea la Rețeaua Globală a Geoparcurilor UNESCO. Principalul beneficiar ar fi brandul Castelul Mimi prin creșterea numărului de turiști, sporirea vizibilității lui, diversificarea ofertei turistice și, bineînțeles, creșterea profitului prin cazarea turiștilor implicați în tururile în zonă. Pe o altă parte, promovarea culturii locale și crearea locurilor de muncă vor oferi beneficiile pentru populația indigenă. Dezvoltarea infrastructurii locale va lua loc din contul sporirii locurilor de cazare.

E posibilă crearea traseelor turistice care vor combina geoturismul cu turismul clasic (istorico-cultural), un exemplu ar fi: Castel Mimi - Calfa (monument geologic cu posibilitatea de cercetarea și colectarea fosilelor) - Gura Bâcului (conacul „Drăgălina", carieră de pietriș-nisip) - Speia (meandrele Nistrului) - Puhăceni (cariere recultivată) - carieră Chirca - Castel Mimi. În afară de cea menționată în zonă pot fi propuse rute turistice pentru diferite tipuri de transport: bicicletă, motocicletă, autovehicule, la fel și pentru transport off-road de diferite tipuri, precum și kaiac-canoe pe fluviul Nistrului, cum și pot fi petrecute diferite competiții de turism sportiv.

CONCLUZII

Deschiderea unui geoparc în interfluviu Bâc-Nistru poate avea un potențial major în dezvoltarea zonei date, din anumite considerente:

- Corespunderea cu definirea dată de UNESCO (obiective geologice îmbinate cu patrimoniu istorico-cultural cu o posibilitate de dezvoltare a procesului educațional și științific);
- Existența unui număr adecvat de situri geologice de vârsta variată și cu importanța paleontologică (amplasamentul fosilifer Calfa), asociația faunistică formând un complex de referință pentru regiunea Parathetysului de Est;
- Accesibilitatea sporită din contul rețelei dezvoltate de drumuri naționale și internaționale dezvoltate și apropierii de centre mari urbane cum este mun. Chișinău, Bender (Tighina), precum și traversarea zonei de căile ferate și fluviale pe Nistru;
- Prezența agentului economic cointeresat în organizarea unei astfel de structuri (Castel Mimi);
- Beneficiile aduse țării, populației indigene (inclusiv, recunoașterea internațională, promovarea geoturismului, patrimoniului cultural și natural local);
- Posibilitatea de atragerea a investițiilor prin aderarea la Rețeaua Globală a Geoparcurilor UNESCO.

REFERINȚE

1. Andrășanu A., *Geoparcul UNESCO – model de dezvoltare comunitară şi construcţie de brand*, În Societate, publicitate, consumator., p.180-216, 2017;
2. Statutes of the International Geoscience and Geoparks Programme., p7, 2015;
3. Botnaru V., Ciobotaru V., Diduh A., Francovschi I., Nicoara I., Pocatilov V., Spian C., *Recifele prutului de mijloc (Toltrele Prutului),* Buletinul Științific. Revista de Etnografie. Științele Naturii și Muzeologie (Seria nouă) Nr. 34(47) anul 2021, p. 80-100. ISSN 1857-0054;
4. Anatolie D., Pascari V., Nicoara I., Begu A., Sandu M., Ursu A., Postolache G., *Ariile naturale protejate din Moldova. Vol. 1. Monumente ale naturii: geologice, paleontologice, hidrologice, pedologice,* Editura ”Știința” 2016. ISBN 978-9975-85-058-2, 176 p.;
5. И. В. Блюк, П.Д.Букатчук, В.П. Покатилов и др. Геологическая карта Молдавской ССР масштаба 1:200 000. Объяснительная записка, Кишинев, 1988 (Министерство геологии СССР, П/о “Молдавская геология”, Молдавская гидрогеологическая экспедиция), 273 стр.;
6. Балев И.П. Особенности строения и фациальный состав среднесарматских органогенных построек Приднестровья // Материалы чтений. Памяти доктора биологических наук Н.А.Собецкого. Изд. Приднестровского Университета, Тирасполь, 2005, с. 40 – 44;

7. Legea nr. 1538 din 25-02-1998 privind fondul ariilor protejate, publicată 16-07-1998 în Monitorul oficial;
8. Lungu A., Rzebik-Kowalska B. *The Late Miocene localities, their faunal assemblages, stratigraphy and taphonomy in the Republic of Moldova.* Krakow, 2011, 62 p.
9. Хынку И.Г. *Археологические памятники Новоаненского района*, Кишинев «ШТИИНЦА», 1987 г. Доступно: https://anenii-noi.ucoz.com/publ/1-1-0-3;
10. *Cetatea Bender. 2024.* Disponibil: https://bendery-fortress.com.

NOTĂ. Acest studiu a fost realizat în cadrul subprogramului de cercetare GEOSEISM, codul 01.09.01 și proiectului pentru tineri cercetători „*Dezvoltarea structurii geologice a Platformei Moldovenești în Miocen* ”, cu cifrul 23.70105.7007.08T.

MODIFICĂRI ANTROPICE ALE SOLULUI LA MONUMENTUL ARHEOLOGIC „VALURILE LUI TRAIAN” DIN REPUBLICA MOLDOVA

ANTHROPIC MODIFICATIONS OF THE SOIL AT THE „TRAJAN’S WALLS” ARCHAEOLOGICAL MONUMENT IN THE REPUBLIC OF MOLDOVA

CZU 631.4:902.2(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.67**

Vitalie SOCHIRCĂ,
ORCID: 0000-0003-3924-2253
e-mail: vitalie.sochirca@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Tatiana NAGACEVSCHI,
ORCID: 0000-0002-2897-4785
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The anthropogenic factor, through the technogenic processes, can transform not only the substantial composition and morphological structure of soil profiles, but also the areas, geography and evolution of soils. The archaeological monument ,,Trajan’s Walls” in the Republic of Moldova presents a research object of both historical-cultural and pedological interest. The studies carried out elucidate that the soil in the ditch, the one in the wall and the one in the vicinity of the wall have the same origin according to the type of soil, physical and chemical parameters, and the soil profiles in the ditch and in the wall reflect the anthropic implication in a distant period of time. The research demonstrates that man can influence the modification of the “face” of the soil, under the geomorphological and morphological aspect of the soil profile, but he cannot change the origin of the soil and the paedogenetic processes.*

Keywords: *anthropization, soil indices, soil profile, Trajan’s Waves.*
Cuvinte-cheie: *antropizare, indici ai solului, profil de sol, Valurile lui Traian.*

INTRODUCERE

Profilul de sol natural neantropizat este un fel de „oglindă” care reflectă istoria formării şi evoluţia proprietăților lui de-a lungul timpului. Factorul antropic, în special prin procesele tehnogene, transformă nu doar componenţa substanţială şi structura morfologică a profilurilor, dar şi arealele, geografia şi evoluţia solurilor. Studiul dat se referă la „Valurile lui Traian – de Jos şi de Sus”, fortificații din perioada antică târzie, care au statut de monumente arheologice ocrotite de stat, prin Hotărârea Parlamentului nr. 1531-XII din 22 iunie 1993, cu modificările ulterioare [1]. Valurile sunt situate în partea de sud a Republicii Moldova şi au două ramificații principale: „Valul lui Traian de Jos” (în continuare VTJ), sau de Sud, cu lungimea de 126 km, care se întinde de la satul Vadul lui Isac (raionul Cahul) pe malul râului Prut la vest până la orașul Tatar-

bunar pe malul lacului-liman Sasâc (Kunduk) la est, pe teritoriul Ucrainei, regiunea Odesa; „Valul lui Traian de Sus" (în continuare VTS), sau de Nord, cu lungimea de 120 km, de la orașul Leova pe malul râului Prut la vest până la satul Chiţcani, în proximitatea fluviului Nistru la est. Chiar dacă aceste fortificații sunt supuse cercetărilor de mai mult timp, îndeosebi în ultimele decenii, totuși rămân multe semne de întrebare privind vârsta, poziționarea în spațiu, menirea, structura, forma, mărimea lor etc. [2].

MATERIALE ȘI METODE

Funcțiile informatice ale solului prezintă înregistrarea unor momente ale evoluției peisajului natural sub forma unor trăsături relicte, precum și păstrarea unor mărturii ale istoriei civilizației (vestigii arheologice). O analiză a solurilor din Valul lui Traian de Jos a fost efectuată de I. Krupenikov, care datează construcția fortificației în prima jumătate a sec. I p. Chr. [3]. La aceeași fortificație au fost realizate studii paleopedologice de către A. Dzigovskiy și F. Lisetskiy, care datează valul cu prima jumătate a sec. II p. Chr. [4].

Pe parcursul cercetărilor arheologice și interdisciplinare realizate în anii 2022-2023 la VTS, pe segmentul satelor Ecaterinovca – Valea Perjei din raionul Cimișlia, și VTJ și pe segmentul satului Iujnoe (raionul Cahul), au fost colectate probe de sol din 3 locații (partea centrală a șanțului valului, digul valului și, pentru comparație, un profil natural integru din proximitate). Ulterior probele au fost supuse analizelor de laborator pentru determinarea parametrilor fizici şi chimici ai solului, prin următoarele metode: humusul şi carbonul organic ($C_{org.}$) – prin metoda I.V. Tiurin, cu modificarea de V.N. Simakov; carbonații – prin metoda gazovolumetrică; pH – cu pH-metru [5]; componenţa granulometrică – prin metoda pipetei după N.A. Kacinskii; densitatea fazei solide – prin metoda Petinov [6], în laboratoarele facultății de Biologie și Geoștiințe a USM.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Ca rezultat al investigației pedologice a profilurilor de sol, s-a stabilit că subtipul de sol din segmentul cercetat al VTJ (fig. 1) este cernoziom carbonatic luto-argilos, iar din segmentul VTS (fig. 2) – cernoziom tipic slab humifer luto-argilos. Pedogeneza cernoziomurilor se produce în condiţiile naturale caracteristice pentru zonele de stepă şi silvostepă. Cernoziomul se caracterizează printr-un conţinut relativ mare de humus în stratul superior. Spre adâncime el scade uşor, ajungând până la 1% la adâncimea de 80-100 cm. Orizonturile superioare ale cernoziomului (A şi B) sunt humifere, molice. Humusul cernoziomului este protejat de descompunerea rapidă microbiană datorită interacţiunii cu particule argiloase. Formațiunile organo-minerale sunt insolubile, de aceea humusul nu migrează spre adâncime.



Fig. 1. Secțiunea VTJ, s. Iujnoe, raionul Cahul



Fig. 2. Secțiunea VTS, s. Ecaterinovca – s. Valea Perjei, raionul Cimișlia

Solul apare alcătuit dintr-o succesiune de straturi (orizonturi), care se deosebesc între ele, iar diferenţierea lor se produce pe parcursul solificării, ele fiind numite orizonturi genetice. Profilul de sol natural, alcătuit din orizonturi genetice, constituie o morfologie caracteristică pentru fiecare tip de sol în parte. Cernoziomul tipic slab humifer prezintă o variantă mai xerofită a cernoziomului tipic. Partea de sus este lipsită de carbonaţi, însă orizontul B, este carbonatic. Solul studiat în cele trei locații ale VTS de la Cimişlia prezintă cernoziom tipic slab humifer. Similar cercetărilor de la VTJ, pentru a dovedi influenţa activităţii antropice asupra profilurilor de sol din şanţ şi din val, s-a folosit ca martor un profil natural din proximitate, ce prezintă un profil tipic pentru subtipul de cernoziom (tab. 1).

Tabelul 1. Indicii fizici şi chimici ai solului profilului natural din proximitatea VTS (r-nul Cimișlia)

Adâncimea, cm	Componența granulometrică, %				Densitatea fazei solide, gr./cm^3	Humus, %	$C_{org.}$, %	$CaCO_3$ %	pH
	< 0,001 mm (argilă)	0,05-0,001 mm (praf)	1-0,05 mm (nisip)	< 0,01 mm (arg. fiz.)					
0-20	34,18	35,59	30,23	53,32	2,53	4,34	2,52	-	7,25
40-60	38,87	32,54	28,59	58,77	2,64	3,26	1,89	8,12	6,85
80-100	36,36	31,79	31,85	52,46	2,64	1,63	0,95	8,15	6,85
100-120	34,31	37,26	28,43	55,26	2,67	0,82	0,48	8,60	6,98
140-160	33,79	38,07	28,14	54,80	2,67	0,27	0,16	9,90	7,43

Conţinutul de humus de 4,62% la solul din şanţ până la adâncimea de 220 cm (tab. 2) şi 3,53% la 140 cm la solul din val (tab. 3), corelează cu valorile densităţii fazei solide până la aceste adâncimi, iar parametrii densităţii fazei solide mai jos de aceste adâncimi sunt de 2,67 gr./cm^3 şi corespund profilului natural (tab. 1).

Tabelul 2. Indicii fizici şi chimici ai solului din şanţul VTS (r-nul Cimişlia)

Adânci-mea, cm	Componenţa granulometrică, %				Densitatea fazei solide, gr./cm^3	Hu-mus, %	$C_{org.}$, %	$CaCO_3$ %	pH
	< 0,001 mm (argilă)	0,05-0,001 mm (praf)	1-0,05 mm (nisip)	< 0,01 mm (arg. fiz.)					
0-20	36,33	39,24	24,43	53,21	2,53	5,11	2,96	-	6,60
40-60	33,89	34,77	31,34	53,62	2,59	5,16	2,99	-	6,70
80-100	37,13	32,90	29,97	53,54	2,61	4,62	2,68	6,30	6,80
100-120	37,31	34,10	28,59	57,90	2,61	4,62	2,68	6,52	6,80
140-160	41,48	35,03	23,49	57,20	2,61	4,62	2,68	5,54	6,80
180-200	37,45	33,50	29,05	53,64	2,63	4,62	2,68	5,60	6,80
210-220	39,14	31,63	30,13	54,37	2,61	4,62	2,68	5,60	6,80
220-240	39,22	43,27	17,51	64,07	2,67	1,12	0.65	4,20	6,50
240-260	41,97	42,13	15,90	57,57	2,67	1,12	0.65	4,10	6,50

După componenţa granulometrică solul din toate locaţiile VTS este luto-argilos. Conţinutul de argilă la toate profilurile, inclusiv şi la cel natural, variază în intervalul 33,89-41,97%, iar conţinutul de argilă în straturile superioare ale şanţului şi valului demonstrează că umplutura şanţului şi stratul de 0-120 cm al valului prezintă sol inversat al profilului natural, adică este sol de origine locală. Conţinutul de praf are o corelaţie caracteristică genezei în cazul profilului natural şi perturbaţii mari pe profil la solul din şanţ şi din val, caracterizând o inversare şi revenind la cel din profilul natural (37-38%) la adâncimea de 220-240 cm în cazul solului din şanţ şi la 140 cm la cel din val. Conţinutul de carbonaţi caracteristic pentru un cernoziom tipic slab humifer în cazul profilului natural, este mai pronunţat în val, până la adâncimea de 120 cm, şi mai mic în şanţ. Conţinutul mic al prezenţei carbonaţilor la solul din şanţ este exprimat şi prin pH de 6,50-6,80 pe tot profilul, parametrii căruia depind nemijlocit de conţinutul de carbonaţi. În cazul solului din val pH ne demonstrează corelaţia cu carbonaţii dar şi semnele de antropizare până la adâncimea de 120 cm, de la care pH revine la parametrii profilului natural. În cazul parametrilor pH la solul din şanţ, putem explica valorile mici ale acestor indici prin faptul că deşi şanţul din start a început să se umple cu sol treptat pe cale erozională cu cantităţi mici de sol din contul valului, în şanţ cantitatea de umiditate se păstra mai îndelungat, procesele pedogenetice aveau alte condiţii, diferite de cele din preajmă, cu prezenţa altui regim hidric.

Tabelul 3. Indicii fizici şi chimici ai solului din ridicătura valului VTS (r-nul Cimișlia)

Adânci-mea, cm	Componența granulometrică, %				Densitatea fazei solide, gr./cm^3	Hu-mus, %	$C_{org.}$, %	$CaCO_3$ %	pH
	< 0,001 mm (argilă)	0,05-0,001 mm (praf)	1-0,05 mm (nisip)	< 0,01 mm (arg. fiz.)					
0-20	37,11	34,82	28,07	52,20	2,54	2,69	1,56	-	7,00
20-40	32,70	39,98	27,32	53,29	2,59	2,69	1,56	6.15	7,08
40-60	32,59	39,41	28,00	53,35	2,63	1,91	1,11	8,70	7,14
80-100	33,44	38,15	28,41	57,44	2,64	1,63	0,95	9,00	7,15
100-120	36,45	33,32	30,23	51,01	2,62	2,73	1,58	8,90	7,14
120-140	38,33	34,75	26,92	56,87	2,60	3,53	2,05	7,00	6,40
140-160	37,99	31,95	30,06	54,14	2,61	1.90	1,10	7,20	6,95
160-180	39,72	34,51	25,77	54,64	2,64	1,90	1,10	7,90	7,11
180-200	39,16	37,46	23,38	58,51	2,64	0,81	0,47	7,25	7.00
200-220	38,01	35,45	26,54	57,06	2,67	0,27	0,16	7,60	7,40
220-240	38,43	36,29	25,28	59,38	2,67	0,27	0,16	8,40	7,70
240-260	39,10	37,14	23,76	59,74	2,70	0,27	0,16	8,60	7,85

Cernoziomul carbonatic reprezintă extrema sudică, cea mai xerofită, a tipului dat de sol. Regimul hidric al solului este nepercolativ, carbonaţii sunt prezenți pe tot profilul. Cernoziomul carbonatic cu profil natural al VTJ are parametrii fizici şi chimici caracteristici subtipului. Aşa cum stratul de la suprafață este înțelenit, conţinutul de humus este de 3,50-3,22% în stratul 0-40 cm și scade de la 1,88% până la 1,07% la adâncimea de 100 cm. Conţinutul de carbonaţi ($CaCO_3$) şi pH soluției solului la profilul natural corelează pe profil corespunzător subtipului şi genezei lui. Un alt conţinut de carbonaţi şi valori a pH avem în cazul solurilor din şanţ şi din val: la solul din şanţ se păstrează o corelare, atât a conţinutului de carbonați, cât şi a valorilor pH pe cele trei straturi. În cazul solului din şanţ lipsește corelația caracteristică unui profil natural genetic, ce ar corespunde pedogenezei cernoziomului carbonatic. Solul din digul valului are stratul 0-100 cm modificat morfologic şi după parametrii fizici şi chimici, care ar reflecta această corelație caracteristică cernoziomului carbonatic. În comparaţie cu profilul natural, atât morfologic, cât şi după parametrii fizici şi chimici profilurile din dig, dar mai cu seamă cele din şanţ, au o stratificare ce din punct de vedere al pedogenezei şi legității morfologice a orizonturilor genetice standarde n-au nimic comun cu cernoziomul carbonatic. După textură solurile din toate cele trei profilurile se caracterizează ca luto-argiloase, ce demonstrează că au originea comună. Textura solului depinde de componenţa mineralogică a rocii parentale şi nu poate fi schimbată sau modificată în timp. Conţinutul de humus şi densitatea fazei solide a solului din şanţ şi a celui din val reflectă un amestec de sol. În cazul şanţului presupunem că modificarea antropică s-a manifestat prin săparea

şanţului efectuată cu ani în urmă până la adâncimea de 400-420 cm, iar în cazul valului solul inversat se limitează la o adâncimea de 100-120 cm [7].

În încheiere, putem afirma că solul din șanțul VTJ de la Iujnoe, similar celui din șanțul VTS de la Cimișlia, are originea solului din proximitate. În urma modificărilor naturale și a celor de origine antropică din ultimii ani de acoperire a șanțului cu material pământos din preajmă, putem observa că stratul de la adâncimea de 0-50 cm revine la pedogeneza naturală.

CONCLUZII

1. Monumentul arheologic „Valurile lui Traian” prezintr un obiect de cercetare nu numai istorico-cultural, dar și de interes pedologic, ce reflectă influenţa antropizării asupra pedogenezei de-a lungul timpului.
2. Studiul demonstreazr cr omul poate influența asupra modificrrii „feței” solului, adică sub aspect geomorfologic şi morfologic al profilului de sol, dar nu poate modifica originea solului și stopa procesele pedogenetice.
3. Solul din єапю, cel din ridicrtura valului єi cel din proximitatea valului are aceeași origine dupr tipul de sol, parametrii fizici єi chimici, iar profilurile solului din șanț și din val reflectr implicația antropicr ontr-o perioadr ondeprrtatr de timp.

REFERINȚE

1. În:https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=131512&lang=ro [Accesat: 08.07.2024]
2. MATVEEV, S., VORNIC, V. Valurile lui Traian din Basarabia: surse scrise, cercetrri arheologice și interdisciplinare // On: *Descoperiri vechi єi abordзri noi on arheologia epocii fierului din spaюiul tiso-nistrean* (Ed. A. Zanoci, M. Вгю). Chișinru, 2022, p. 283-305 // În:https://www.researchgate.net/publication/367207061_Valurile_lui_Traian_din_Basarabia_surse_scrise_cercetari_arheologice_si_interdisciplinare. [Accesat: 08.07.2024]
3. КРУПЕНИКОВ, И.А. Погребенные почвы Нижнего Траянова вала и некоторые вопросы палеопочвоведения // On: *Охрана природы Молдавии*. Кишинев, 1960. - Вып. 1. - с. 55-69.
4. ДЗИГОВСКИЙ, А.Н., ЛИСЕЦКИЙ, Ф.Н. Педохронологические аспекты датировки Нижнего Траянова вала // On: *Археология и этнология Восточной Европы: Материалы и исследования*. Одесса, 1987, с. 229-238.
5. АРИНУШКИНА, Е. В. *Руководство по химическому анализу почв*. Москва: Издательство Московского Университета, 1970, 487 с.
6. JIGГU, GH., NAGACEVSCHI, T. *Ghid al disciplinei Fizica Solului*. Chiєinru: CEP USM, 2006, 77 p.

7. SOCHIRCI, V., NAGACEVSCHI, T. Cercetrri ale solului la „Valul lui Traian de Jos (de Sud)” pe segmentul Iujnoe, raionul Vulcrnești, On: *Conferința științifică națională cu participare internațională INTEGRARE PRIN CERCETARE ȘI INOVARE*, CEP USM, p. 330-336 // În:https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/330-336_9.pdf. [Accesat: 08.07.2024]

NOTĂ. Articol elaborat în cadrul Centrului de Arheologie „Ion Niculiță”, Universitatea de Stat din Moldova,Subprogramul 01.15.01 *„Patrimoniul arheologic preistoric și antic din regiunea de silvostepă a Republicii Moldova: cercetare interdisciplinară și valorificare științifică”.*

ОРГАНО-МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН МОЛДОВЫ

PREPARATION OF AN ORGANO-MONTMORILLONITE COMPLEX BASED ON BENTONITE CLAYS FROM

CZU: 54.061:622.361.16(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.68**

Олег БОЛОТИН,
Институт Геологии и Сейсмологии, Государственный Университет Молдовы
Кристина СПИАН,
Институт Геологии и Сейсмологии, Государственный Университет Молдовы
Олег ПЕТУХОВ,
Институт Химии, Государственный Университет Молдовы
Наталья КОСТРЮКОВА,
Институт Прикладной Физики, Государственный Университет Молдовы

Резюме. *В статье приведены данные о взаимодействии глинистых минералов с органическими веществами. С увеличением количества органических катионов, адсорбированных в межслоевом пространстве монтмориллонита, наблюдается увеличение его межплоскостного расстояния по данным рентгеновского анализа. Окисление органического вещества органобентонитов происходит ступенчато, что подтверждается результатами термического анализа изученных образцов.*

Ключевые слова*: бентонитовая глина, монтмориллонит, органобентониты, рентгеофазовый анализ, термография.*

Summary. *The article provides data on the interaction of clay minerals with organic substances. With an increase in the amount of organic cations adsorbed in the interlayer space of monmorillonite, an increase in its interplanar distance is observed according to the X-ray analysis data. Oxidation of organic matter of organobentonites occurs stepwise, which is confirmed by the results of thermal analysis of the studied samples.*

Keywords: *bentonite clay, montmorillitis, organobentonitis, , thermography, x -ray analysis.*

Rezumat. *Articolul oferă date despre interacțiunea mineralelor argiloase cu substanțele organice. Cu o creștere a cantității de cationi organici adsorbiți în spațiul intermediar al monmorillonitei, se observă o creștere a distanței sale interplanare conform datelor analizei cu raze X. Oxidarea materiei organice a organobentonitelor are loc în trepte, ceea ce este confirmat de rezultatele analizei termice a probelor studiate.*

Cuvinte-cheie: *analiza x -ray, argilă bentonitică, argilă montmorilonitictă, organobentonită,, termografie.*

ВВЕДЕНИЕ

Весьма актуальной проблемой для нашей республики является использование нерудных полезных ископаемых в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства.

Важное место занимают бентониты, богатые монтмориллонитовыми разновидностями глинистых минералов.

Бентонитом считают [1] тонкодисперсную, высокопластичную и набухающую глину, независимо от происхождения состоящую не менее чем на 60 – 70% из минералов группы монтмориллонита с высокой каталитической и адсорбционной активностью.

Применение бентонитов связано с тем, что входящий в их состав монтмориллонит имеет такие практически важные специфические свойства, как связующая и сорбционная способность, термостойкость, кроме того, он является природным наноматериалом, обладающим высокоразвитой поверхностью. Для повышения физико-химической совместимости неорганического и органического компонентов «бентонит - полимер», поверхность частиц бентонита обрабатывают поверхностно-активным веществом (ПАВ). В качестве ПАВ используют, например, четвертичные аммониевые соли, которые встраиваются в структуру глины, изменяют гидрофильно-гидрофобные свойства ее поверхности и увеличивают межплоскостное расстояние (рисунок 1) [7].

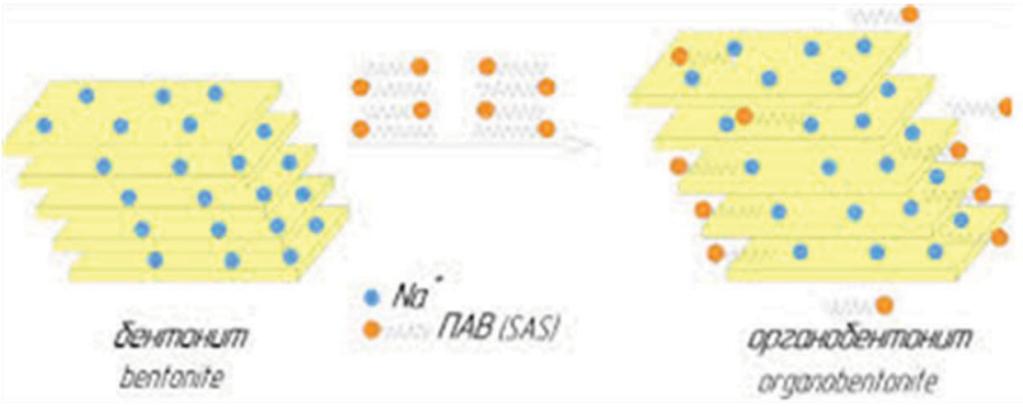


Рис. 1

Вопрос о природе взаимодействия глинистых минералов с органическими веществами является важным для целей модифицирования свойств этих минералов для практического использования их в качестве наполнителей каучуков и пластмасс, селективных сорбентов, катализаторов, в производстве керамического гравия и т.д. [1, 3, 6,7,11,12].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования были использованы бентонитовые глины ларгуцкого месторождения Молдовы.

Для осуществления ионообменной реакции образцы бентонитов обрабатывались алкилбензилдиметиламмоний хлоридом (АБДМ) различной концентрации.

Органобентониты были получены по методике, описанной в работах [12,15]. Для этого минералы переводили в Na – форму, заливали раствором соли, используя концентрации 0,001 N, 0,01N, 0,1 N и выдерживали 1 сутки при температуре 650С. Далее образцы промывались несколько раз водой до отрицательной реакции на ион Cl-, вновь заливались свежим раствором соли и выдерживались одни сутки при той же температуре, что и раньше. Отфильтрованные образцы промывались 13 – 15 раз смесью этанол – вода (1:1) при температуре 50 – 600С и высушивались в сушильном шкафу при температуре 700С в течение суток.

Рентгенографический качественный фазовый анализ выполнен методом порошка и ориентированных препаратов на дифрактометре ДРОН-2. Анализы проведены с использованием монохроматизированного Fe Kα – излучения в режиме шагового сканирования. Идентификация кристаллических фаз осуществлялась путём сопоставления экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей дифракционных рефлексов с эталонными значениями [4,5,9]. Термический анализ проводился на модифицированной установке Дериватограф Q-1500 с программным обеспечением фирмы National Instruments (USA). Производилась автоматическая запись 4-х кривых: температурной Т, термовесовой кривой ТГ, дифференциальной термовесовой кривой ДТГ, дифференциальной термоаналитической кривой ДТА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Для всех изученных органозамещенных минералов наблюдается изменение межплоскостного расстояния по сравнению с исходными не активированными минералами. Этот факт говорит о внедрении крупных органических катионов в межслоевое пространство силикатов. В таблице 1 приведены значения базальных рефлексов d_{001} минералов из разных месторождений с алкиламониевыми катионами.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния d_{001} органозамещенных глинистых минералов

Местонахождение проб	Исх. d, Å	АБДМ 0,001N d, Å	АБДМ 0,01N d, Å	АБДМ 0,1N d, Å
Na – Ларгуца	12,8	15,4	16,6	18,5; 37,1
Na – Пыжевский	13,4	-	15,1	-
Аскангель	12,7	14,0	-	-
Чуфлешты	14,7	15,2	-	-
Кочулия	13,6	14,6		-

Рентгеновские дифракционные кривые (Рис. 2) показывают различные значения для монтмориллонита, активированного органическими катионами различной концентрации. В то же время малые изменения d_{001} для бентонитов активированных 0,001N АБДМ свидетельствует о заполнении одного слоя органических катионов между алюмосиликатными слоями минералов [2,12].

На дифрактограмме Na – монтмориллонита (Ларгуца) органозамещенного апкиламониевыми катионами концентрации 0,1 N имеет место целочисленная серия рентгеновских рефлексов 00l, что подтверждает упорядоченное расположение катионов между монтмориллонитовыми слоями. С увеличением количества органических катионов наблюдается (Рис. 2) увеличение межслоевого расширения. В данном случае, по-видимому, имеет место тот факт, что площадь, занимаемая алкиламониевыми ионами Ас больше эквивалентной площади Ас и для компенсации заряда слоя органические катионы, укладываются в два слоя на силикатной поверхности [9,12]. Для концентрации органических катионов 0,01N имеет место параллельное расположение зигзаг – цепочки. Для Na Ларгуцы, замещенной алкиламониевыми катионами концентрации 0,1N имеет место помимо переслаивания комплекса с двумя слоями параллельно алифатическим цепочкам (d_{001} = 18,5 Å) и расположение цепочки под углом к силикатной поверхности (d_{001} = 37,1 Å) [3,10]. В этом случае органические катионы АБДМ образуют так называемый “парафиновый слой“, когда по данным рентгенографии d_{001} > 21 Å [6] Слоевой заряд Ларгуцкого бентонита определенный по методу А. Вейса [15] и подробно рассмотренный в работе [12], равен 0,46 ед.

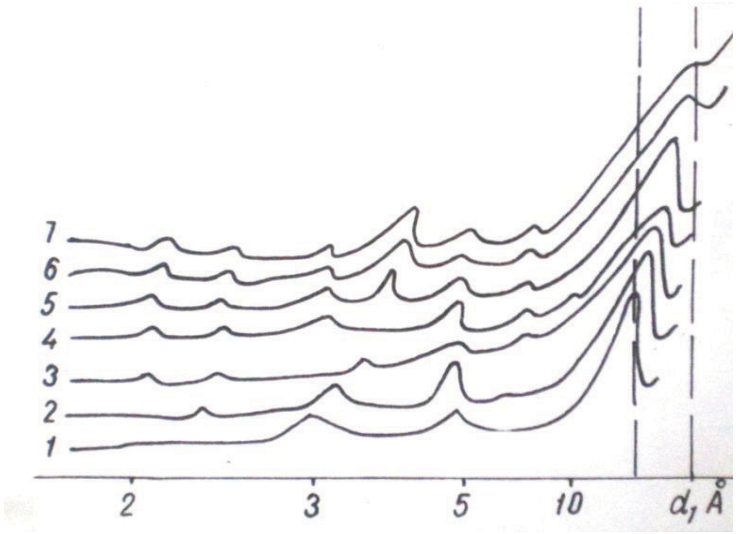


Рис.2. Дифрактограммы образцов монтмориллонитовых глин с алкиламониевыми катионами: 1 – аскангель 0,001N, 2 – Кочулия 0,001N, 3 – пыжевский монтмориллонит, 4 – Чуфлешты 0,001N, 5 – Ларгуца 0,001N, 6 – Ларгуца 0,01N, 7 – Ларгуца 0,1N

Физико-химические процессы, имеющие место на поверхности глинистых минералов при взаимодействии с различными дисперсными средами, сопровождаются тепловыми эффектами. Применение дериватографии при изучении органических комплексов бентонитов (монтмориллонитов) позволяет оценить качественно, а в некоторых случаях и количественно степень насыщения органическими катионами, а также прочность связи органических веществ с решеткой глинистых минералов. Термографическим исследованиям подвергались образцы с различной степенью замещения неорганического обменного комплекса на органические катионы. Результаты термографмческих исследований органобентонитов представлены на рисунке 3 и в таблице 2.

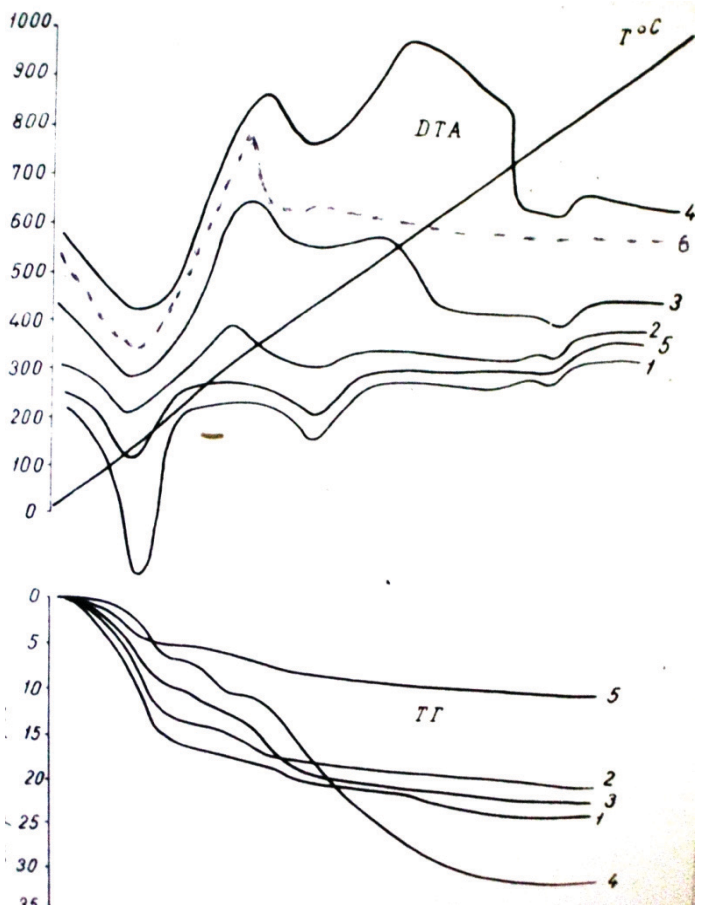


Рис.3. Дериватограммы образцов монтмориллонитовых глин модифицированных алкиламониевыми катионами: 1 – ларгуцкий бентонит, 2 – ларгуцкий бентонит 0.001N, 3 – ларгуцкий бентонит 0,01N, 4 – ларгуцкий бентонит 0,1N, 5 – ларгуцкий бентонит Na – форма, 6 - АБДМ

Анализ кривых дериватографии (Рис. 3) показывает уменьшение первого низкотемпературного эндотермического пика и смещение его в область более низких температур. Количество адсорбционно связанной воды, соотвествующее этим пикам (Табл.2), также падает.

Таблица 2. Температура (T, ^{0}C) и потеря массы (P, %) эндо. – и экзотермических реакциймонтмориллонита с адсорбированными алкиламониевыми катионами

Модификация	Концентрация АБДМ N	Эндотермический эффект				Экзотермический эффект				Общая потеря массы при 1000^{0}C
		1		2		1		2		
		T	P	T	P	T	P	T	P	
Естественный	-	170	14,0	550	3,8	-	-	-	-	19,3
	-			730	1,5	-	-	-	-	
Na+- модификация	-	170	6,2	560	5,7	-	-	-	-	11,9
Органозамещенный	0,001	160	10,3	560	3,0	370	2,0	-	-	16,0
	-	-		740	0,7					
	0,01	130	4,66	-	-	350	2,16	590	8,66	15,48
	0,1	140	2,0	-	-	350	9,66	670	6,5	27,16
	-	-	-	-	-	410	9,0	-	-	-

Ассиметричный характер экзотермических пиков, наблюдаемый на кривых ДТА, говорит о ступенчатом выгорании органического вещества. Экзотермические эффекты следуют один за другим. Их интенсивность зависит от степени замещения неорганических катионов на органические, что хорошо видно из анализа кривых нагревания (Рис. 3).

Природа экзотермических пиков объясняется двояко. Одни авторы [13] наиболее вероятной причиной появления нескольких экзопиков считают ступненчатое окисление органического вещества в межслоевом пространстве минерала. Другие авторы [14] обьясняют наличие экзоэффектов как окислением органического вещества в межслоевом пространстве, так и окислением органических молекул, адсорбированных на боковых гранях кристаллов слоистых силикатов.

Кривы ДТА самих аминов, имеют пики, соответствующие процессу плавления и разложения при низкой температуре. Однако полное сгорание органического вещества, адсорбированного на бентоните, проходит интенсивнее с четко выраженными экзотермическими эффектами в интервале температур 300 – 750^{0}C. Полученные данные позволяют предположить, что бентонитовая глина является своеобразным катализатором, ускоряющим пиролиз и полное сгорание АБДМ, адсорбированного на поверхности бентонита.

Этот вывод находится в соответствии с данными работы [8], в которой показано, что глинистые минералы являются весьма эффективными катализаторами, способные вовлекать адсорбированные на них, органические вещества, в целый комплекс превращений.

Исследование адсорбции альбумина монтмориллонитом, проведенное нами [10], позволили установить, что в случае аскангеля в адсорбции белка принимает участие не только внешняя, но и внутренняя поверхность адсорбента. Это обстаятельство, вероятно, не позволяет быстро пройти полному сгоранию альбумина адсорбированного на аскангеле. Аналогичное явление, по – видимому, происходит и в случае адсорбции АБДМ Na бентонитом ларгуцкого месторождения Молдовы. Подобная структура органобентонита способствует ступенчатому окислению органического вещества, что проявляется на кривых ДТА в виде двух ассиметричных и диффузных экзотермических пиков.

В самом деле, при толщине межслоевого промежутка 3,7 – 0,92 = 2,78 нм, где 3,7 и 0,92 нм межплоскостное расстояние и толщина силикатного слоя монтмориллонита, соответственно, начальное выгорание идет довольно быстро, так как не лимитируется ограниченным доступом кислорода воздуха. Однако при нагревании, цепочки органического вещества укладываются в межслоевом промежутке плоско, его толщина уменьшается до 0,45 нм и эта часть органических катионов и их остатков окисляется при более высоких температурах.

На дериватограммах образцов бентонита, обработанных 0,001N раствором АБДМ, прослеживается всего лишь один слабой интенсивности экзотермический пик с максимумом при 550^0C, что говорит о малой степени замещения неорганических катионов на органические катионы. Для образцов бентонитовых глин, обработанных органической солью концентрации 0,01N, на дериватограммах наблюдается появление двух экзотермических пиков в области 360 и 590^0C намного интенсивней, чем в предыдущем случае, причем второй экзоэффект несколько меньше первого. При обработке Na – монтмориллонита алкиламмониевыми солями конценрации 0,1N на термограмме наблюдается два отчетливых экзоэффекта. Второй экзоэффект с потерей веса порядка 16,5% (Табл. 2) в данном случае гораздо больше по интенсивности и диффузней, чем первый. Вероятно, это служит подтверждением расположения алифатических цепочек алкиламмониевого катиона в межплоскостном прстранстве минералов.

Частичное окисление органического вещества происходит уже при 2600C, полное сгорание остатков органических катионов имеет место при 8000C, оно сопровождается разрушением кристаллической решетки монтмориллонита.

Положение и интенсивность экзотермических эффектов в зависимости от степени насыщения органическими катионами позволяет судить о прочности связи амино-бентонитового комплекса.

ВЫВОДЫ

Показано, что бентонитовая глина является своеобразным катализатором, ускоряющим пиролиз и полное сгорание органики, адсорбированной на его поверхности. Окисление органического вещества органобентонитов происходит ступенчато, что проявляется на кривых ДТА в виде двух асстиметричных и диффузных экзотермических пика. Это обстоятельство, вероятно, следует объяснить адсорбцией катионов четвертичных аминов, как на внешней поверхности бентонита, так и на внутренней.

Положение и интенсивность экзотермических эффектов в зависимости от степени насыщения органическими катионами позволяет судить о прочности связи аминобентонитового комплекса.

Вышеописанное поведение органоминеральных комплексов позволяет рекомендовать использование подобных органических добавок к бентонитоподобным глинам при производстве керамзитовых гранул и других строительных материалов. На сегодняшний день актуально использование органоглин в производстве пластмасс и упаковочных материалов.

Исследование проведено в рамках Государственной программы по проекту 20.80009.7007.13 ИГС/ ГУМ и 20.80009.5007.15 ИПФ/ГУМ

ЛИТЕРАТУРА

1. БЕЛОУСОВ П.Е., БОЧАРНИКОВА Ю.И., БОЕВА Н.М. *Аналитические методы диагностики минерального состава бентонитовых глин*. Вестник РУДН, серия Инженерные исследования, 2015, № 4, с. 94 – 100.
2. ГРИМ В.Е. *Минералогия глин*. Москва, 1956, 454 с.
3. ДЕМИДЕНОК К.В., ЛАДЫГИНА Г.В., ЛЫГАЧ В.Н. НАСЕДКИН В.В. *Вещественный состав и технические свойства бентонитоподобных глин Центрального региона России и оценка возможности повышения их качества для использования в наиболее важных отраслях современного производства*. Актуальные инновационные исследования: наука и практика, Москва, 2012.
4. КОСТОВ И. *Минералогия. Науки о земле*. Москва: Из-во Мир, 1971, т.40, 584 с.
5. МИХЕЕВ В.И. *Рентгенометрический определитель минералов*. М: Гос. Научно-техн. изд-во литературы по геологии и охране недр, 1957, 870 с.
6. НАСЕДКИН В.В. *Органоглины*. Производство и основные направления использования, Москва, 2013.
7. НИФТАЛИЕВ С.И., КОЗАДЕРОВА О.А., КИМ К.Б., БЕЛОУСОВ П.Е., ТИМКОВА А.В., ГОЛОВКОВ И.А. *Получение бентонит-модифицированных биполярных ионообменных мембран и изучение их*

электрохимических характеристик. Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2021;83(3):216-225. https://doi.org/10.20914/2310-1202-2021-3-216-225

8. ОВЧАРЕНКО Ф.Д., МОРАРУ В.Н., СОБОЛЬ Е.П., БРЯНСКАЯ Э.К., ВДОВЕНКО Н.В., ЖУРБА А.С. *Термографическое и газохроматическое исследрвание органоглин*, ДАН УССР, 1970, № 4, с. 340 – 345.
9. *Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов*. Под редакцией Г. Брауна. Москва: Изд. Мир, 1965, 560 с.
10. СМИРНОВА В.А., МОНАХОВА Л.И., БОЛОТИН О.А., ТАРАСЕВИЧ Ю.И. *Адсорбция альбумина монмориллонитом*. – Украинский химический журнал, 1977, 43, № 5, с. 487 – 491.
11. ТРОИЦКИЙ В.Н., ФАИНШТЕЙН А.М. *Буровые растворы на углеводородной основе с применением органобентонита*. Бурение и нефть, март, 2010.
12. ШАРКИНА Э.В. Строенине и свойства органоминеральных соединений, «Наукова думка» Киев, 1976, 92 с.
13. ALLAWEY W.H., *Differential thermal analyses of clays treated ninth organic cations as an aid in the study of soil colloids*. Soil Soc. Am. Proc., - 1948, v. 13, p. 183 – 188.
14. BRADLEY W. F., CRIM R. M. *Colloid properties of layers*. J. Phys., Chem., 52, 1404-1413 (1947).
15. WEISS A. – *Clays clay miner*. 1967, 7, 129.

ОСНОВНЫЕ ВОДОНОСНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И ГОРИЗОНТЫ ЮЖНОГО ПРИПРУТЬЯ

MAIN AQUIFER AND COMPLEXES OF THE LOWER PRUT REGION

CZU: 556.33(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.69**

Виктор ЖЕЛЯПОВ,
ORCID: 0009-0000-1995-550X
e-mail: jeleapovictor@gmail.com
Институт Геологии и Сейсмологии, Государственный Университет Молдовы
Гене ЖАЛАЛИТЕ,
ORCID: 0009-0000-9160-2434
e-mail: jalalite@mail.ru
Институт Геологии и Сейсмологии, Государственный Университет Молдовы
Игорь НИКОАРА,
ORCID: 0000-0001-9629-7483
e-mail: nicoaraigor@gmail.com
Институт Геологии и Сейсмологии, Государственный Университет Молдовы

Summary. *This article describes the hydro geological conditions of the Lower Prut region in the limits of the Republic of Moldova. A description of aquifer complexes and horizons, as well as of their distribution is performed. Characteristic of water abundance, estimation for rocks for the sediments, for the chemical composition and quality of groundwater are presented in the article. Information is also provided on the groundwater reserves, separately, for each aquifer complex and horizon.*

Ключевые слова: *водоносные горизонты и комплексы, подземные воды, Южное Припрутья.*

ВВЕДЕНИЕ

Регион Южного Припрутья, испытывает наибольший дефицит водных ресурсов на территории Республики Молдова, это вызвано меньшим количеством атмосферных осадков и повышенной их испаряемостью. В связи с этим, в исследуемом регионе актуально детальное исследование подземных вод, с целью водоснабжения и других хозяйственных нужд. По приуроченности к тем или иным отложениям, водообильности, глубинам залегания и химическому составу на территории описываемого района выделяется ряд водоносных горизонтов и комплексов подземных вод, в том числе грунтовых [1]. Главной целью исследования является изучение основных водоносных горизонтов и комплексов региона с целью определения их основных характеристик и параметров. Для реализации данной цели были выполнены следующие задачи: сбор и анализ существующей геологической

и гидрогеологической информации, анализ гидрогеологических условий района исследований.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Для выполнения данных исследований использовались следующие методы: анализ, систематизация, обобщение опубликованных и фондовых материалов, системного анализа, картографические и ГИС технологии, а также на основании лабораторных исследовании. Согласно результатам изученности в качестве объекта исследований рассматриваются подземные воды Южного Припрутья, которые используются для хозяйственно-питьевого водоснабжения, а предметом исследований являются особенности их формирования под влиянием природных и природно-техногенных факторов, а также водоносные комплексы и горизонты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИИ

Питание грунтовых вод осуществляется путем инфильтрации атмосферных осадков, а на отдельных участках поймы р. Прут возможен переток вод из нижележащих напорных водоносных горизонтов. Область питания грунтовых вод совпадает с областью их распространения, а направление потока обусловлены рельефом местности. Разгрузка грунтовых вод происходит в гипсометрически ниже залегающие водоносные горизонты, а также выходом их на поверхность в виде родников, и испарением с водной поверхности. Уровни и химический состав грунтовых вод испытывают колебания, связанные с сезонными изменениями количества выпадаемых осадков. Согласно данным мониторинга подземных вод, понижения уровней в водоносных горизонтах, интенсивно эксплуатируемых населением, не наблюдаются [1]. Ниже приводится краткая характеристика основных гидрогеологических подразделений, имеющих практическое значение.

Аллювиальный водоносный горизонт распространен в пойме р. Прут, его притоков и крупных балок (рисунок 1). Подземные воды приурочены к отложениям русловой фации, тонко- и мелкозернистым пескам с гравийно-галечниковым материалом в нижней части разреза. Мощность обводненных отложений от 2 до 25 м. Пойменная фация представлена прослаиванием глин, местами иловатых и ожелезненных, с суглинками и супесями. Мощность отложений от 4,5 до 23 м. Водоносный горизонт напорный [2]. Мощность обводненных отложений достигает до 25 м. Литологически отложения представлены в нижней части разреза мелко-, тонкозернистыми песками серого и темно-серого цвета часто глинистыми. В приподошвенной части встречаются прослои разнозернистого песка с грубыми зернами и мелким гравием. Ниже залегают плотные глины верхнего сармата. В верхней части разреза залегают темно серые иловатые суглинки, глинистые супеси с прослоями песка, глин. Мощность отложений от 8 до 15м. Водоносный горизонт напорный, средняя величина напора 10,9 м. Глубина залегания подземных вод не по всему участку зависит от положения уровня воды в р. Прут и изменяется от +0,1

до 3,22 м. Удельные дебиты при опробовании изменялись от 0,009 л/сек до 0,34 л/сек. Значение коэффициента водопроводимости (km) изменяется по площади от 1,6 м^2/сут до 176,6 м^2/сут, коэффициент пьезопроводности (а) - от 1,7х10^2 м^2/сут до 8,5х10^6 м^2/сут, что объясняется анизотропией фильтрационных свойств водовмещающих отложений. Величина гидравлического сопротивления русла реки составляет 1158 м [2]. Областью питания аллювиального водоносного горизонта пойменных отложений являются атмосферные осадки и поверхностные воды р. Прут. Гидрохимические условия водоносного горизонта сложные. По химическому составу подземные воды относятся, в основном, к гидрокарбонатно-сульфатным магниево-натриевым с величиной сухого остатка до 3,5 г/л. на некоторых участках достигая 12 г/л. При довольно пестром химическом составе отмечается преобладание гидрокарбонатного иона. По физическим свойствам подземные воды пресные, солоноватые, местами соленые, без запаха, прозрачные (цветность 0^0). Величина общей жесткости до 24,21 мг-экв/л или 8,65 нем. град. Величина pH 7,4- 8,7. Микрокомпоненты в пределах нормы, лишь в одной скважине обнаружено повышенное содержание алюминия – 1,05 мг/л. Содержание железа от 0,1 до 14,5 мг/л. Содержание (общее) натрия и калия от 143 до 903 мг/л, чаще 250-650 мг/л. Мутность во всех пробах воды больше 5. Местами отмечается значительное загрязнение нитратами, нитритами, аммонием, повышенное содержание сульфатов, хлоридов [3,4]. Следует отметить, что вся территория поймы р. Прут напротив западной окраины г. Кахул, а также и дальше вверх и вниз по течению, изрезана водосборными и осушительными каналами. Вверх по течению, около с. Зернешть расположен массив орошения. В 1978 году при проведении исследовательских работ на территории массива сухой остаток в водах аллювиального водоносного горизонта составлял от 1 до 12 г/л [7]. Также вверх по течению, расположен массив орошения Кирканы, где сухой остаток в подземных водах аллювиального водоносного горизонта составлял от 1,3 до 9,9 г/л [5,6]. Участки с повышенной минерализацией грунтовых вод могут быть следствием повышения уровней и испарения из-за поступления оросительных вод. Подземные воды не соответствуют предъявляемым к питьевым, по величине сухого остатка, содержанию железа, натрия, мутности, бактериологическому состоянию. Тем не менее, водоносный горизонт каптируется колодцами и используется местным населением для водоснабжения. *Водоносный горизонт верхнечетвертичных – современных аллювиальных отложений* приурочен к суглинкам, реже супесям и пескам, покрывающим водораздельные пространства пологие склоны и днища балок. Мощность обводненных пород изменяется от 0,3 до 8 м, при общей мощности отложений от 3 до 12 м. Водообильность горизонта весьма низкая, дебиты скважин не превышают - 0,002 л/сек, при понижениях до 2,5 м. Химический состав вод пестрый, минерализация изменяется от 0,8 до 3 г/л, увеличиваясь с глубиной залегания. *Водоносный горизонт нижне-верхнечетвертичных отложений* приурочен к склонам долин рр. Прут и Кахул, включая первые шесть надпойменных террас. Глубина залегания вод от 1,6 до 3

м. Дебиты скважин изменяются от 0,06 до 0,7 л/сек при понижениях 2-5 м. По химическому составу воды сульфатные или сульфатно-хлоридные с преобладанием катиона натрия, редко – гидрокарбонатные натриево-магниевые с минерализацией от 0,6 до 3,3 г/л. Воды загрязнены нитратами. *Водоносный комплекс плиоценовых аллювиальных отложений* имеет спорадическое распространение и приурочен к невыдержанным прослоям разнозернистых песков высоких надпойменных террас р. Прут. Глубина залегания грунтовых вод на пологих склонах изменяется от 2,5 до 28 м, а на высоких водоразделах увеличивается до 80-100 м. В химическом составе вод преобладают сульфат - и гидрокарбонат - ионы при пестром катионном составе. Минерализация вод колеблется от 0,8 до 1,7 г/л, а общая жесткость достигает 21 мг-экв/л [7].

Понтический водоносный горизонт, залегающий ниже, распространен повсеместно и используется для централизованного хозяйственно – питьевого водоснабжения (рисунок 2). Водовмещающими породами являются мелкозернистые пески с прослоями детритовых известняков, разделенные на две пачки слоем глин мощностью от 1 до 20 м. В северной части района мощность водоносных отложений составляет 6 – 8 м. а дебиты скважин не превышают 0,1-0,2 л/сек при понижениях 0,2-0,3 м. Довольно часто в долинах рр. Прут и Кахул песчано-гравийные аллювиальные отложения залегают непосредственно на песках понтического возраста, где осуществляется переток через эти „гидравлические” окна. В этой части района подземные воды понтического горизонта не обладают пьезометрическим напором [7,8]. Южнее линии Колибашь – Вулканешть кровля горизонта погружается в юго-западном направлении под глинистые отложения среднего плиоцена и подземные воды понтического водоносного горизонта приобретают пьезометрический напор, высота которого у с. Джурджулешть увеличивается до 120 – 150 м. Общий уклон пьезометрической поверхности совпадает с погружением отложений понтического горизонта в юго-западном направлении. Водообильность горизонта также возрастает к юго-западу, дебиты скважин в с. Джурджулешть достигают 4,4-6,1 л/сек при понижениях уровня на 22-50 м. [8,9] Питание осуществляется за счет инфильтрации атмосферных осадков, перетока из вышележащих горизонтов, а также за счет подпитывания напорными водами верхнесармат-меотического водоносного комплекса. Разгрузка горизонта на участках безнапорных вод осуществляется родниками и фильтрацией вод в отложения пойм рек и балок. На территории развития напорных вод в поймах рр. Прут и Кахул выявлены участки, где воды понтического горизонта подпитывают горизонты, приуроченные к аллювиальным отложениям. В региональном плане областью разгрузки понтического водоносного горизонта является Черное море [10]. По химическому составу воды сульфатно-хлоридные натриевые, реже сульфатно-гидрокарбонатные, с минерализацией от 0,5 до 1,7 г/л и общей жесткостью до 4,3 мг-экв/л. Качество вод, в основном, соответствует требованиям, предъявляемым к питьевой воде. На отдельных участках зафиксированы повышенные содержания железа. На участках непосредственного

перетока загрязненных вод аллювиальных отложений увеличивается содержание аммония и нитратов [11]. Понтический водоносный горизонт в настоящее время является в данном районе надежным источником централизованного водоснабжения и интенсивно эксплуатируется как одиночными скважинами, так и групповыми водозаборами.

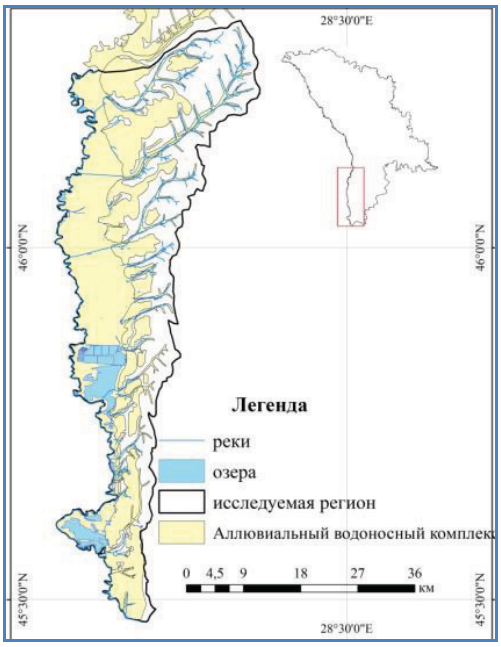


Рисунок 1. Карта расположения аллювиального водоносного комплекса [12].

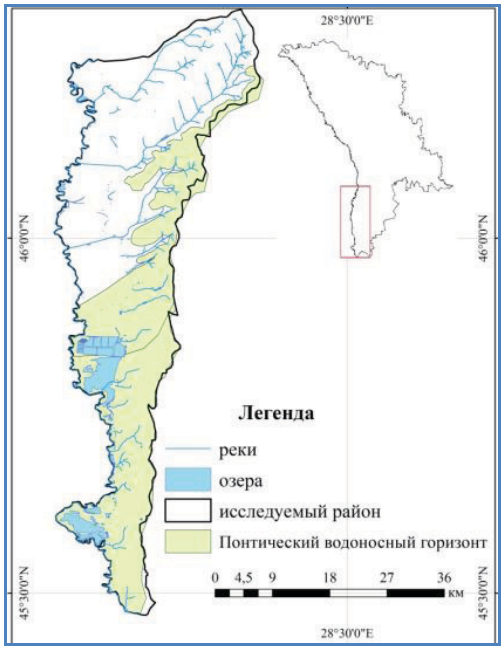


Рисунок 2. Карта расположения понтического водоносного горизонта [12].

Верхнесармат-меотический водоносный комплекс в районе распространен повсеместно (рисунок 3). Водоносный комплекс погружается в южном и юго-западном направлении, вскрывается на глубинах от 80 до 200 м. Подземные воды напорные. Анализ ранее проведенных работ [5,2] позволил при проведении гидрогеологических исследований выделить в верхнесармат-меотическом комплексе 3 своеобразных водосодержащих этажа, в которых можно проследить прослои песков, имеющих площадное распространение и перспективных для водоснабжения [2]. Водовмещающими породами являются тонко-мелкозернистые пески, залегающие на глубинах 174-197 м. Мощность песков изменяется от 14,8 до 24 м. Характерным является расслоение песков маломощными прослоями глин, в связи с чем, общая мощность толщи увеличивается до 61 м. Водоносный комплекс перекрыт мощной песчано-глинистой толщей (до 190 и более метров). В подошве залегает мощная (90 и более метров) пачка плотных среднесарматских глин [4]. По химическому составу подземные воды, в основном, гидрокарбонат-

ные натриевые. Величина сухого остатка 0,6-1,5 г/л. Общая жесткость 0,15-0,7 мг-экв. /л. По величине pH 7,8-9,0 воды от нейтральных до щелочных. Содержание в воде основных химических компонентов изменяется в небольших пределах. Содержание хлоридов не превышает 100 мг/л, железа 0,02-0,2 мг/л (есть единичный случай определения 1,3 мг/л). Воды без цвета и запаха. Содержание фтора составляет от 1,05 до 1,64 мг/л (есть единичный случай определения 2 мг/л). По расчету, среднее содержание фтора составляет 1,37 мг/л. Содержание H_2S 0,56 – 0,58 мг/л, метана 0,3 – 7,14, среднее 3,6 мг/л, бром (Br) обнаружен в количестве 0,27 – 0,86 мг/л, среднее значение 0,44 мг/л, бор (B) определен в 0,23 – 2,44 мг/л, среднее значение 1,48 мг/л. Содержание Na+K изменяется от 185 до 385 мг/л, аммоний 0,04 или не обнаружен (единичный случай 2 мг/л), нитраты - 0,2 – 1,77 мг/л, нитриты не обнаружены или содержатся в норме [4]. Качество вод соответствует требованиям, предъявляемым к питьевым, за исключением содержания фтора и мутности. Встречаются незначительные превышения по сероводороду, метану, бору и брому. Концентрация метана во многих водогазовых пробах территории юга Молдовы повышена, что объясняется, по-видимому, значительными тектоническими нарушениями [9]. Основная часть области питания комплекса находится гораздо севернее описываемой территории и совпадает с областью безнапорного режима. Пополнение запасов идет за счет инфильтрации атмосферных осадков на участках неглубокого залегания меотических отложений и перетока подземных вод из понтического горизонта [13,14]. Разгрузка верхнесармат-меотического водоносного комплекса на исследуемой территории частично осуществляется путем подпитывания понтического водоносного горизонта на участках с высокими пьезометрическими напорами, а в основном данная территория является областью транзита к региональной области разгрузки – Черному морю. Понижения уровней составляют от 10 м до 24 м.

Среднесарматский (конгериевый) водоносный горизонт распространен в северной части описываемой территории (рисунок 4). Разрез представлен песчано-глинистой толщей. Водовмещающими являются прослои и линзы тонко- и мелкозернистых песков. Мощность обводненных прослоев различна, изменяется от 1 до 5-25 м. Чаще всего подземные воды безнапорные, так как вскрываются долинами рек и балками. По химическому составу подземные воды гидрокарбонатно-сульфатные магниево-натриевые с минерализацией 1-3 г/л. Воды инфильтрационного происхождения, область питания расположена севернее описываемого района. Область разгрузки – Черное море. Частично подземные воды разгружаются по склонам долин и балок, на некоторых участках перетекают в водоносный комплекс аллювиальных отложений. Подземные воды данного водоносного горизонта используются для централизованного водоснабжения



Рисунок 3. Карта расположения *верхнесармат-меотического* водоносного комплекса [12].

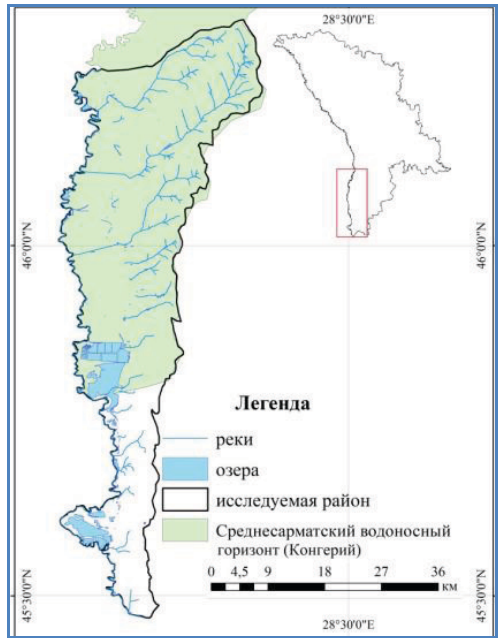


Рисунок 4. Карта расположения *среднесарматского (конгериевый)* водоносного горизонта [12].

Залегающие ниже водоносные горизонты содержат воды с высокой минерализацией, используются в качестве минеральных для наружного потребления. Практический интерес представляют йодобромные подземные воды юрских отложений.

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

На основании произведенных исследований можно сформулированы следующие выводы, что Понтический и среднесарматский водоносные горизонты в настоящее время является в данном районе единственными надежными источником для централизованного водоснабжения и интенсивно эксплуатируется как одиночными скважинами, так и групповыми водозаборами. Количество извлекаемых подземных вод для централизованного водоснабжения гг. Кахул и Кантемир составляет 1440 тыс. м^3/год и 770 тыс. м^3/год соответственно, подземные воды четвертичного, плиоценового и верхнесармат-меотического водоносных горизонтов эксплуатируются одиночными скважинами и шахтными колодцами. Использование для централизованного водоснабжения подземных вод верхнесармат-меотического водоносного комплекса проблематично из-а повышенного содержания натрия, мутности, на некоторых участках повышенного содержания фтора, метана, брома, бора. Присутствие повышенных содержаний солей азота, может быть, из-за поступлений загрязняющих веществ с поверхности.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. ЩЕРБАКОВА В. ЖЕЛЯПОВ В. „Мониторинг подземных вод и создание геоинформационной системы Молдавского артезианского бассейна Республики Молдова”, Государственный Фонд Информации о Недрах, Кишинев, 2012 г.
2. ГУБЕНОК В.В. „Отчет о детальной разведке подземных вод для водоснабжения сел Этулия, Джурджулешты Вулканештского района МССР”. Государственный Фонд Информации о Недрах, Кишинев, 1986.
3. НОВИКОВА Л. Ф. „Отчет о предварительной разведке подземных вод для водоснабжения” г. Кагул, 1985 г.
4. НОВИКОВА В.Ф. „Отчет о детальной разведке подземных вод для водоснабжения г. Кагул” Государственный Фонд Информации о Недрах, Кишинев, 1989 г.
5. ТЕХНО-РАБОЧИЙ ПРОЕКТ. Орошение земель всовхозе «Зирнештский» и п/о по производству комов Кагульского района”. Отчет об инженерно-геологических и гидрогеологических изысканиях, Государственный Фонд Информации о Недрах, Кишинев, 1980 г.
6. ТЕХНО-РАБОЧИЙ ПРОЕКТ. Орошение земель в совхозе «Кирканский» Кагульского массива. Отчет об инженерно-геологических и гидрогеологических изысканиях, Государственный Фонд Информации о Недрах, Кишинев,1978 г.
7. ВАСЕВ В. И. „Отчет о результатах гидрогеологической и инженерно-геологической съемки масштаба 1:50 000 для целей мелиорации массива орошения из озера Кагул”, Государственный Фонд Информации о Недрах, Кишинев,1978-1981 гг.
8. ЖАЛАЛИТЕ Г.П., ЖЕЛЯПОВ В.И., НИКОАРА И.Н. „Возможность использования подземных вод для орошения в Республике Молдова” Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie, nr. 2, Chișinău, 2017, стр. 5-17, ISSN 1857-0046/
9. ЕВСЮКОВ Ю. Б. „Отчет о предварительной разведке подземных вод для водоснабжения сел Кагульского района”, Государственный Фонд Информации о Недрах, Кишинев1989 г.
10. ВАСЕВ В.И., КОРНЕЕВ А.П. „Отчет по результатам комплексной гидрогеологической и инженерно-геологической сьемки масштаба 1:50000 для целей мелиорации массива орошения из озера Кагул”. Государственный Фонд Информации о Недрах, Кишинев, 1980
11. ЖУК З.В. „Детальная разведка подземных вод для водоснабжения предприятий Минплодовощпрома в Кагульском и Кантемирском районах”, Государственный Фонд Информации о Недрах, Кишинев, 1986 г.
12. BOGDEVICI O., JALALITE Gh., JELEAPOV V., „Aspecte metodologice

pentru identificarea şi delimitarea corpurilor apelor subterane bazată pe tehnologia GIS”. Buletin Geologic nr. 2, 2014, pp. 120-133.
13. ПОДПРИГОРА Л. И. „Отчет о результатах поисково-разведочных работ для водоснабжения населенных пунктов Кагульского, Леовского и Вулканештского районов”, Государственный Фонд Информации о Недрах, Кишинев, 1976 г.
14. ПРИСЯЖНЮК А.С. „Обзор подземных вод Молдавской ССР”. Государственный Фонд Информации о Недрах, Кишинев, 1972

N. B. Articolului a fost elaborat din cadrul subprogramei „Studiul geologic și seismologic al teritoriului Republicii Moldova în scopul evaluării geohazardelor și utilizării raționale a substanțelor minerale utile (acronim: GEOSM, cod: 010901)”

SINTEZA DE NOI COMPLECȘI DE ZINC ȘI CUPRU DERIVAȚI DIN LIGANZI BISTRIAZOLICI

SYNTHESIS OF NEW ZINC AND COPPER COMPLEXES DERIVED FROM BISTRIAZOLIC LIGANDS

CZU: 544.142.3:546.47:546.56 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.70**

Cristina-Maria AL MATARNEH,
ORCID: 0000-0001-9299-1347
e-mail: almatarneh.cristina@icmpp.ro
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, Academia Română, Iași, România
Sergiu SHOVA,
ORCID: 0000-0002-1222-4373
e-mail: shova@icmpp.ro
Institutul de Chimie Macromoleculara „Petru Poni”, Academia Română, Iași, România
Alina NICOLESCU,
ORCID: 0000-0001-7022-8893
e-mail: alina@icmpp.ro
Institutul de Chimie Macromoleculara „Petru Poni”, Academia Română, Iași, România
Ramona DANAC,
ORCID: 0000-0003-4370-5353
e-mail: rdanac@uaic.ro
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza”, Iași, România

Rezumat. *Obiectivul studiului a constat în sinteza de liganzi conținând un nucleu bifenilic grefat cu diverse unități 1,2,3-triazolice, precum și polimeri de coordinare ai acestora. Astfel, este prezentata sinteza și caracterizarea de noi liganzi pe baza de 1,1’-(3,3’-dimetoxi-[1,1’-bifenil]-4,4’-dil)-bis(4-butil-1H-1,2,3-triazol) (L1) și 1,1’-(3,3’-dimetoxi-[1,1’-bifenil]-4,4’-dil)-bis(4-fenil-1H-1,2,3-triazol) (L2), precum și polimerii acestora de coordinare cu Cu(II) și Zn(II). De asemenea, un polimer de coordinare neașteptat cu Cu(I) a fost obținut în cazul ligandului L2, pornind de la Cu(II). Liganzii și complecșii metalici au fost supuși unei caracterizări amănunțite, inclusiv difracție de raze X, spectroscopie NMR, FTIR, spectrometrie de masă (MS), EPR, XPS și analize TG-DTG. În timp ce ligandul L2 a generat un polimer liniar cu Cu(I), ligandul L1 a format un polimer în zigzag atât cu cupru, cât și cu zinc.*

Cuvinte-cheie: *1,2,3-triazol, complecși metalici, chimie „click”, polimeri de coordinare, bifenil.*

Summary. *The objective of the study consisted in the synthesis of ligands containing a biphenyl nucleus grafted with various 1,2,3-triazole units, as well as their coordination polymers. Thus, the synthesis and characterization of new ligands based on 1,1'-(3,3'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-4,4'-dil)-bis(4-butyl-1H -1,2,3-triazole) (L1) and 1,1'-(3,3'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-4,4'-dil)-bis(4-phenyl-1H -1,2,3-triazole) (L2), as well as their coordination polymers with Cu(II) and Zn(II). Also, an unexpected coordination polymer with Cu(I) was obtained in the case of ligand L2, starting from Cu(II). The ligands and metal complexes were subjected to thorough characterization, including X-ray diffraction, NMR spectroscopy, FTIR, mass spectrometry (MS), EPR, XPS, and TG-DTG analyses. While ligand L2 generated a linear polymer with Cu(I), ligand L1 formed a zigzag polymer with both copper and zinc.*

Keywords: *1,2,3-triazole, metal complexes, ,,click'' chemistry, coordination polymers, biphenyl*

INTRODUCERE

Polimerii de coordinare cu structuri de tip lanț (unidimensionale) sau rețea (2D sau 3D) au atras multă atenție în ultimii ani, în special pentru dezvoltarea rețelelor metal-organice (MOFs). Cunoscute ca fiind compuși hibrizi organici-anorganici formați prin legături coordinative și forțe intermoleculare slabe, cu topologii structurale interesante, aceste materiale coordinative și-au demonstrat utilitatea în diverse domenii precum: adsorbția gazelor, separările chimice, cataliză, magnetism, microelectronică, luminescență, etc. [1].

Deoarece există numeroși polimeri coordinativi raportați în literatură, se acceptă acum pe scară largă că procesul de auto-asamblare depinde de mai mulți de parametri experimentali, inclusiv tipul de liganzi organici, geometria ionilor metalici, dar și condițiile de reacție, cum ar fi: solventul, temperatura, stoechiometria sau pH-ul [2]. N-Heterociclurile conținând mai mulți atomi de azot, reprezintă o familie promițătoare de liganzi pentru sinteza acestor compuși. Deoarece liganzii heterociclici poliazotați au situsuri de coordinare multiple, este posibilă crearea cristalelor cu o varietate de pori și canale, care pot genera caracteristici fizico-chimice și/sau biologice interesante [3]. În acest context, derivații substituiți de 1,2,3-triazol reprezintă o clasă semnificativă de donori de azot utilizată frecvent în construcția polimerilor de coordinare, în principal datorită capacității coordinative excepționale și versatilității lor ridicate. Acești derivați heterociclici cu cinci membri, din care trei sunt atomi de azot, sunt în mod uzual sintetizați prin reacții de cicloadiție 3+2 dipolare ale azidelor la alchine terminale, reacții catalizate de cupru (I) (CuAAC), cunoscute în mod obișnuit sub numele de „reacții click”. Datorită condițiilor blânde de reacție, randamentului mare și regioselectivității, „reacțiile click” au fost exploatate pe scară largă pentru a dezvolta o multitudine de noi liganzi N-heterociclici pentru polimerii de coordinare [4].

Ca o continuare a cercetărilor noastre în domeniul N-heterociclurilor, în acest studiu este prezentată sinteza și caracterizarea a doi noi liganzi grefați cu unități 1,2,3-triazolice, precum și prepararea polimerilor lor de coordinare cu Cu(II) și Zn(II).

MATERIALE ȘI METODE

Toate substanțele chimice și solvenții au fost achiziționați din surse comerciale și utilizați fără purificare suplimentară. Punctele de topire au fost determinate cu ajutorul unui instrument electrotermic A. KrüssOptronic și sunt necorectate. Cromatografia în strat subțire a fost realizata utilizând plăci comerciale de silicagel 60 F254 (Merck Darmstadt, Germania), iar lumina UV (254 or 365 nm) a fost utilizată pentru vizualizarea acestora. Spectrele RMN au fost înregistrate cu ajutorul unor spectrometre Bruker Avance NEO 400 and 600 MHz. Un spectrofotometru Bruker Vertex 70 FT-IR a fost utilizat pentru a înregistra spectrele IR. Spectrele de masa au fost înregistrate pe un spectrometru de masă Bruker RapifleX MALDI-TOF/TOF echipat cu un laser Smartbeam 3D în modul de ionizare pozitiv. Măsurătorile de difracție de raze X pe monocristal au fost realizate pe un difractometru Rigaku Oxford-Diffraction XCALIBUR E CCD cu radiație MoKα. CCDC – 2265351- 2265355 conțin datele suplimentare de cristalografie pentru această contribuție. Aceste date pot fi obținute gratuit prin intermediul www.ccdc.cam.ac.uk

Procedură generală pentru sinteza liganzilor L1 si L2

Azida **2** (1 echiv., 0,2 g) a fost suspendată într-un amestec de terț-butanol/H_2O (1:1, v/v, 10 mL). Apoi, 1-hexina sau fenilacetilena (2,2 echiv., 0,12/0,15 g) și catalizatorul Cu(I) (5 %) ($[Cu(phen)(PPh_3)_2]NO_3$) au fost adăugate. Amestecul rezultat a fost agitat la 90 °C timp de 24 de ore. O soluție de amoniac 25 % în apă (10 mL) a fost adăugată și solidul format a fost apoi filtrat, uscat și purificat prin cristalizare din cloroform:etanol (1:1, v/v).

Procedură generală pentru sinteza complecșilor metalici ai ligandului L1

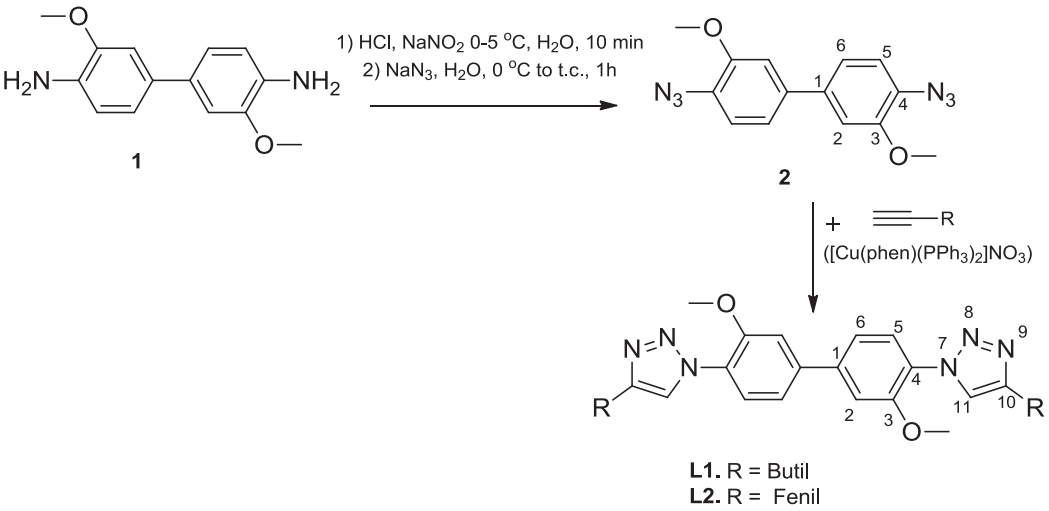
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sau $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (4 echiv., 23,8/19,5 mg) și **L1** (1 echiv., 10 mg) au fost dizolvate în acetonitril (1 mL) la temperatura camerei. Soluția limpede a fost apoi lăsată în condiții statice timp de 1 zi la 80 °C. După răcire, produsul cristalin galben a fost colectat prin filtrare și spălat cu acetonitril. În final, cristalele au fost uscate la temperatura camerei.

Procedură generală pentru sinteza complecșilor metalici ai ligandului L2

$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (4 echiv., 19,3 mg) și **L2** (1 echiv., 10 mg) au fost dizolvate în 1-butanol (1 mL) la temperatura camerei. Soluția limpede a fost apoi lăsată în condiții statice timp de 2 zile la 100 °C. După răcire, produsul cristalin galben a fost colectat prin filtrare și spălat cu 1-butanol. În final, cristalele au fost uscate la temperatura camerei.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Sinteza 1,1'-(3,3'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-4,4'-dil)-bis(4-butil-1H-1,2,3-triazol)-ului **L1**, și 1,1'-(3,3'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-4,4'-dil)-bis(4-fenil-1H-1,2,3-triazol)-ului denumit **L2**, a fost realizată printr-o sinteză în două etape, conform Schemei 1. Structura acestora a fost dedusa pe baza anlizei spectrelor IR, RMN si de masa (MS).



Schema 1. Schema de reacție pentru obținerea liganzilor **L1** si **L2**.

Potențialul celor doi noi derivați de 1,2,3-triazol de a acționa ca liganzi pentru obținerea de polimeri de coordinare a fost evaluat folosind nitrat de Cu(II) și Zn(II). S-a constatat că utilizarea unui raport ligand : metal de 1 : 4, acetonitril (pentru **L1**) și 1-butanol (în cazul **L2**) ca solvent, la o temperatură de 80-100 °C, a condus la formarea de compuși cristalini $[CuL1(NO_3)_2]_n$ și $[ZnL1(NO_3)_2]_n$, precum și [CuL2NO3]n. În toate cele trei cazuri, cristalele au fost adecvate pentru difracția de raze X pe monocristal. În cazul L2 și Zn(II), nu s-a reușit obținerea unui complex în aceste condiții.

Compoziția chimică și structura în stare solidă pentru ambii liganzi, precum și pentru cei trei complecși metalici sintetizați au fost demonstrate prin difracție de raze X pe monocristal. Rezultatele studiului de difracție cu raze X pentru liganzii **L1** și **L2** sunt prezentate în Figura 1.

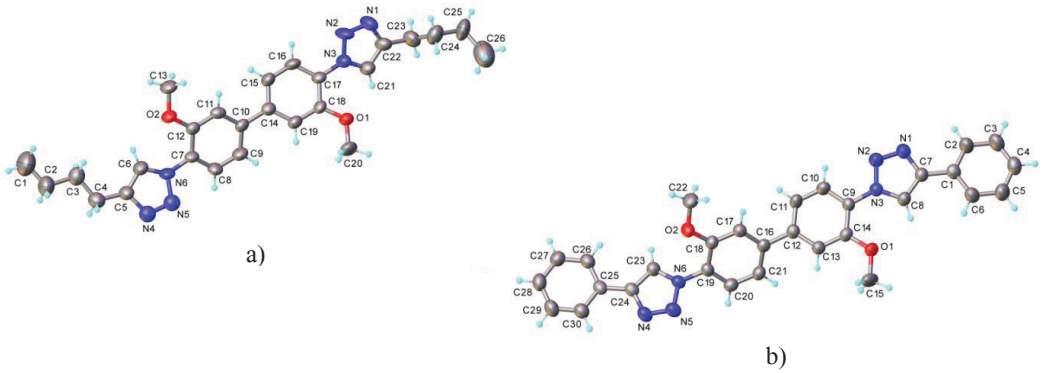
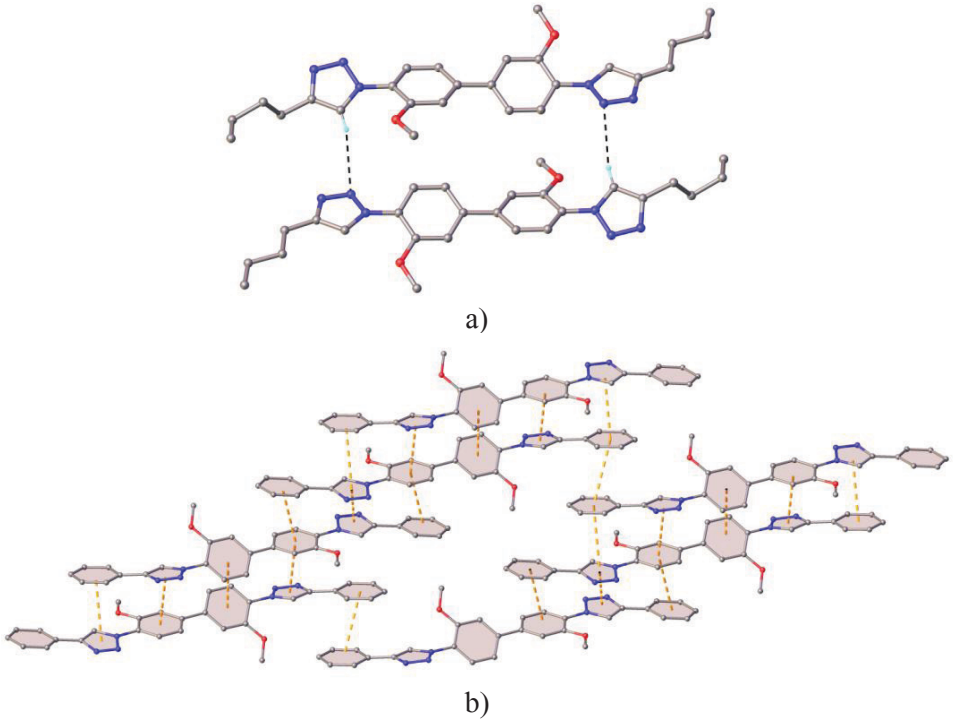


Figura 1. Structura de raze X a liganzilor **L1** (a) și **L2** (b). Elipsoizii de deplasare sunt desenați cu un nivel de probabilitate de 50 %.

În cristal, moleculele neutre ale ligandului **L1** interacționează prin legături de hidrogen intermoleculare CH---N pentru a forma asocieri centro-simetrice discrete, după cum este arătat în Figura 2a. Analiza ulterioară a structurii cristaline a ligandului **L2** a relevat prezența unor straturi supramoleculare bidimensionale paralele planurilor 101. Fiecare strat este format datorită interacțiunilor π-π care implică inelele aromatice de fenil și triazol ale moleculelor adiacente. O vedere a stratului supramolecular bidimensional în structura cristalină a ligandului **L2** este prezentată în Figura 2b.

Analiza suplimentară a structurii cristaline a relevat prezența unui polimer de coordinare în zigzag, format prin auto-asamblarea unităților asimetrice peste centrul de inversiune, care coincide cu poziția atomului de metal.



a)

b)

Figura 2. Arhitecturi supramoleculare în structura cristalină a liganzilor **L1** și **L2**. a) Legături de hidrogen între două molecule **L1** legate centro-simetric. Parametrii legăturii de hidrogen: C21-H···N5 [C21-H 0,93 Å, H···N5 2,43 Å, C21···N5(2 - x, 1 - y, -z) 3,26(1) Å, ∠C21HN5 148,0°]. b) Vedere parțială a stratului supramolecular bidimensional în structura cristalină a ligandului **L2**. Distanțele centroid - centroid variază în intervalul 3,930 - 4,032 Å. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

O imagine a polimerului de coordinare unidimensional este prezentată în Figura 3. În cristal, se observă interacțiuni prin legături de hidrogen slabe C-H···O, unde atomii de oxigen nitrat acționează ca acceptori de protoni, conducând la formarea unei arhitecturi supramoleculare complexe și destul de dense în 3D.

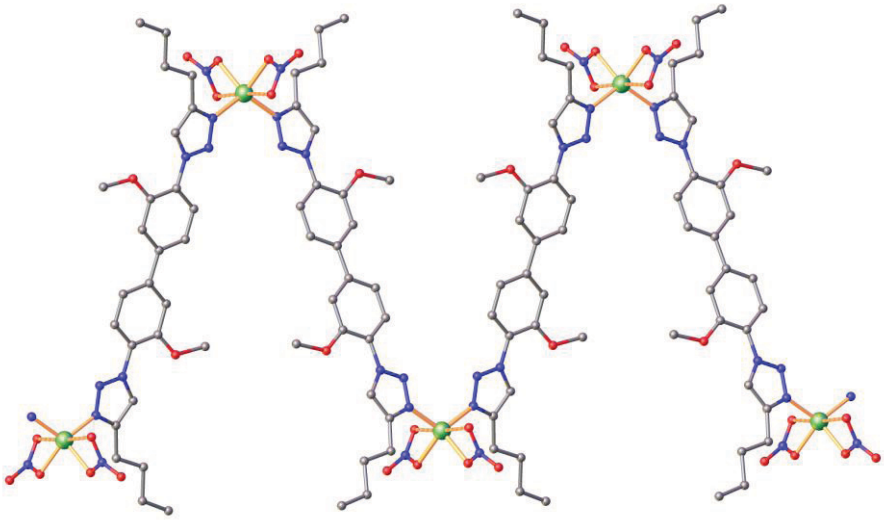


Figura 3. Vederea parțială a polimerului de coordinare 1D $[CuL1(NO_3)_2]_n$. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Rezultatele studiului de difracție de raze X pentru $[CuL2NO_3]_n$ sunt prezentate în Figura 4. Partea asimetrică constă dintr-un singur atom de cupru, două jumătăți independente ale ligandului L2 și un anion NO^{3-}. Compoziția, precum și echilibrul de sarcină, sunt în mod clar consistente cu raportul 1/1 Cu/NO^{3-}, indicând starea de oxidare Cu^{+}. Cuprul adoptă o coordinare trigonală planară distorsionată tipică pentru Cu(I), asigurată de doi atomi de azot din inelele triazolice și un atom de oxigen din anionul nitrat, cu distanțele de legătură Cu1-N1 1.906(4) Å, Cu1-N4 1.931(3) Å și Cu1-O3 2.140(5) Å. Atomul de cupru este deplasat cu 0.081(2) Å față de planul N1N4O3, indicând o coplanaritate puternică cu atomii donatori. Analiza ulterioară a structurii indică faptul că acest compus reprezintă de asemenea un polimer de coordinare liniar $[CuL2NO_3]_n$, format prin autoasamblarea unităților asimetrice peste centrele de inversiune situate la mijlocul legăturilor C4-C4' (1 – x, 2 – y, - z) și C19-C19' (1 – x, 1 – y, 3 – z), așa cum este arătat în Figura 5.

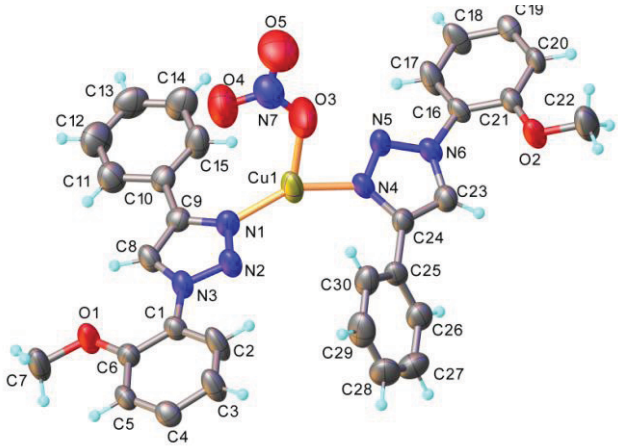


Figura 4. Partea asimetrică în structura cristalină a complexului $[CuL2NO_3]_n$, Elipsoizii de deplasare sunt desenați cu un nivel de probabilitate de 50 %.

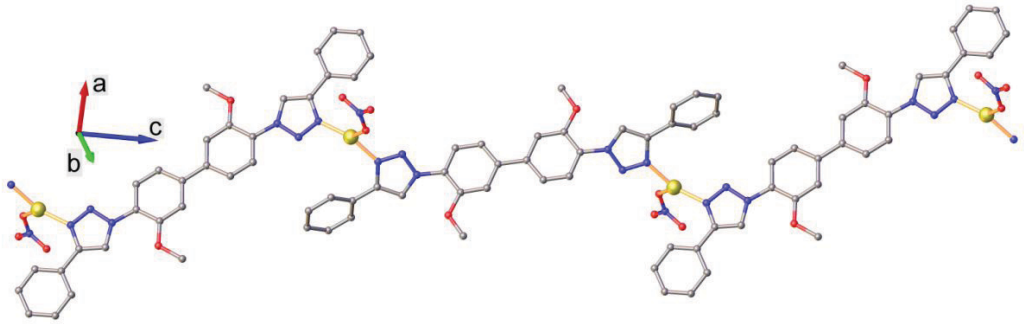


Figura 5. Structura polimerului de coordinare 1D $[CuL2NO_3]_n$. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Motivul cristalin este caracterizat de ambalarea paralelă a straturilor supramoleculare bidimensionale consolidate prin interacțiuni π-π care implică inelele de fenil și triazol ale lanțurilor de coordinare adiacente, evidențiate prin distanțe centroid-centroid de 3,7857(5) Å și 3,8005(4) Å. O vedere parțială a arhitecturii supramoleculare bidimensionale este prezentată în Figura 6.

Indiferent de natura centrului metalic și compoziția ligandului, arhitectura cristalina a $[CuL2NO_3]_n$ seamănă foarte bine cu cea observată pentru compușii $[CuL1(NO_3)_2]_n$ și $[ZnL1(NO_3)_2]_n$.

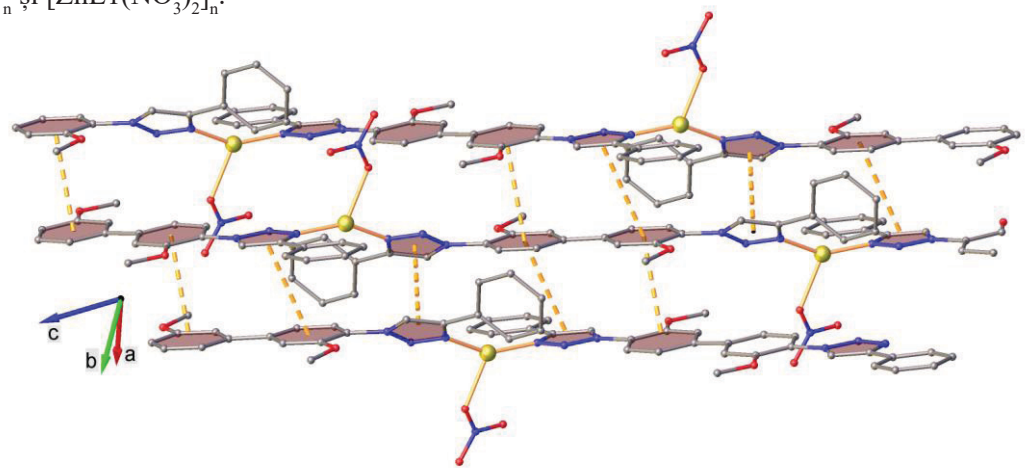


Figura 6. Structura stratului supramolecular bidimensional în structura cristalină a complexului $[CuL2NO_3]_n$. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Motivul principal al structurii cristaline este, de asemenea, caracterizat ca o rețea supramoleculară tridimensională, rezultată în mod fundamental dintr-o ambalare paralelă densă a straturilor bidimensionale ghidate de legături de hidrogen C-H···O slabe, în care atomii de oxigen nitrat acționează ca acceptori.

CONCLUZII

În acest studiu, au fost sintetizați și caracterizați liganzii bis-1,2,3-triazolici **L1** și **L2**, precum și polimerii de coordinare ai acestora cu Cu(II) și Zn(II). În cazul ligandului **L2**, a fost obținut neașteptat un polimer de coordinare cu Cu(I) pornind de la Cu(II). Structura cristalină a acestui complex a indicat un atom de cupru, două jumătăți independente ale ligandului **L2** și un anion NO^{3-}. Compoziția, precum și echilibrul de sarcină au fost consistente cu raportul 1/1 Cu/NO^{3-}, indicând starea de oxidare Cu^{+}. Liganzii și complecșii metalici au fost caracterizați prin difracție de raze X, spectroscopie RMN, FTIR și spectrometrie de masă. Ligandul **L1** duce la formarea unui polimer în zig-zag atât cu cuprul, cât și cu zincul, în timp ce ligandul **L2** conduce la formarea unui polimer liniar de Cu(I).

REFERINȚE

1. WU, C. et al. Un sistem metaloorganic poros homochiral pentru cataliză asimetrică heterogenă enantioselectivă. În *J. Am. Chem. Soc.* 2005. nr. 127, p. 8940–8941. doi:10.1021/ja052431t.
2. YANG, Y. et al. O serie de polimeri de coordinare construiți cu ajutorul ligandului bifuncțional semi-rigid acid 5-((1*H*-1,2,4-triazol-1-il)metoxi)izoftalic: sinteza, structura și rolul solventului. În *CrystEngComm*. 2014. nr. 16, p. 1136–1148. doi:10.1039/c3ce42048e.
3. DYUKOVA, I.I. et al. Compuși de coordinare ai halogenurilor de cobalt(II), nichel(II) și cupru(II) cu 2-metil-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]benzimidazol. În *Russ. J. Coord. Chem. Khimiya.* 2018. nr. 44, p. 755–764. doi:10.1134/S107032841812014X.
4. AROMI, G. et al. Triazoli si tetrazoli: Liganzi principali pentru generarea de materiale de coordinare remarcabile. În *Coord. Chem. Rev.* 2011. nr. 255, p. 485–546. doi:10.1016/j.ccr.2010.10.038.

COMPUȘI COORDINATIVI AI FIERULUI(III) CU UNELE TIOSEMICARBAZONE $N^{(4)}$ – SUBSTITUITE ALE DERIVAȚILOR SALICIL ALDEHIDEI ȘI CINAM ALDEHIDEI

IRON(III) COORDINATION COMPOUND WITH SOME $N^{(4)}$ –SUBSTITUTED THIOSEMICARBAZONES OF SALICYL ALDEHYDE AND CINNAMIC ALDEHYDE DERIVATIVES

CZU: 544.142.3:547-304.6 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.71**

Maria BÎRCĂ,
ORCID: 0000-0001-5041-6520
e-mail: maria.birca@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Roman RUSNAC,
ORCID: 0000-0002-5713-5251
e-mail: roman.rusnac@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Aurelian GULEA,
ORCID: 0000-0003-2010-7959
e-mail: aurelian.gulea@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *In this paper, the purpose of synthesis of Fe(III) coordination compounds with some $N^{(4)}$-substituted thiosemicarbazones of salicyl aldehyde and cinnam aldehyde derivatives was pursued: which contain as a radical in the $N^{(4)}$ position: tert-butyl, cyclohexyl; allyl, methyl. The structure of thiosemicarbazones $H_nL^{1\text{-}5}$ was confirmed by FTIR spectroscopy and TLC analysis, melting point and NMR spectra. Based on the above-mentioned ligands, 5 coordination combinations were obtained, the research of which was carried out with the help of infrared spectroscopy. All synthesized compounds are being researched for their biological properties: antimicrobial and antifungal, as well as antioxidant capacities.*

Keywords: *coordinating compounds; iron(III) ions; thiosemicarbazones; salicylic/cinnamic aldehyde*

Cuvinte-cheie: *compuși coordinativi; ioni de fierul(III); tiosemicarbazone; salicil/cinam aldehida*

INTRODUCERE

Este cunoscut faptul, că majoritatea medicamentelor utilizate în practica medicală sunt substanțe organice. Dar sunt multe cazuri, când în urma coordinări acestor substanțe organice cu ionii metalelor de tranziție, se generează o gamă de compuși co-

ordinativi, ce posedă o varietate de activități biologice: antitumoral [1], antimicrobian [2-3], antifungic [4], etc. Astfel, tiosemicarbazonele, precum și compușii coordinativi ai fierului(III) cu liganzii respectivi, prezintă un interes semnificativ datorită diverselor lor aplicații biofarmaceutice [3-5]. Organismele vii acumulează și transportă ionii metalelor de tranziție, atât pentru a asigura concentrații adecvate pentru utilizarea în metaloproteine sau cofactori. Infecțiile microbiene sunt în prezent larg răspândite în spitale și în centrele de sănătate comunitare și reprezintă o cauză majoră de deces la nivel mondial. Tiosemicarbazidele şi tiosemicarbazonele prezintă interes deosebit datorită activității lor împotriva gripei, variolei, malariei, cancerului și tuberculozei. Coordinarea lor cu metalele tranziționale, uneori, sporesc spectaculos potențialul lor de activitate biologică. Acțiunea fungicidă a acestor compuși se datorează capacității lor de a forma chelați mai stabili cu metalele esențiale din compoziția micozelor [4,5-6].

În calitate de scop autori au avut **s**inteza compușilor coordinativi ai fierului(III) cu tiosemicarbazone în baza aldehidei cinamice, aldehidei salicilice și derivaților acestora, determinarea compoziției și proprietăților fizico-chimice ale lor.

MATERIALE ȘI METODE

2.1 Metode de sinteză a compușilor coordinativi

Pentru a atinge scopul de a obține compuși coordinativi ai fierului (III) cu unele tiosemicarbazone (**L**$^{1\text{-}5}$), au fost sintetizate tiosemicarbazone după cea mai convenabilă metodă:

- N-metil-3-(fenilaliliden)hidrazinecarbotioamidei (**HL**^{1})
- N-(*terț*-butil)-2-(3-etoxi-2-hidroxibenziliden)hidrazincarbotioamidei (**H$_2$L**^{2})
- N-ciclohexil-2-(2,4-dihidroxibenziliden)hidrazincarbotioamidei(**H$_2$L**^{3})
- N-(but-3-en-1-il)-2-(2-hidroxibenziliden)hidrazincarbotioamidei (**H$_2$L**^{4})
- N-ciclohexil-2-(4-(dietilamin)-2-hidroxibenziliden)hidrazincarbotiamidei (**H$_2$L**^{5})

reacțiile de condensare dinte tiosemicarbazide cu compușii carbonilici corespunzători. Aceste sinteze au fost realizate după procedura generală a reacțiilor date, descrise în literatura de specialitate [6]. Procedura de sinteză: se formează o emulsie dintre un echivalent de aldehidă și un echivalent de tiosemicarbazidă (Fig.1) care se adaugă într-un balon pentru sinteză (~50 mL), apoi se dizolvă în alcool etilic. La amestec se adaugă 3 picături (0,05%) de acid acetic glacial și se refluxează *n* (Tabelul 1*)* ore, iar după controlul cromatografic în strat subțire se determină consumul tiosemicarbazidei inițiale se oprește încălzirea. După răcire la temperatura camerei de observă formarea unui precipitat, care se filtrează și se recristalizează din izopropanol-acetonitril (3:1), produsul obținut se usucă într-un exsicator cu $CaCl_2$ anhidru până la o masă constantă.

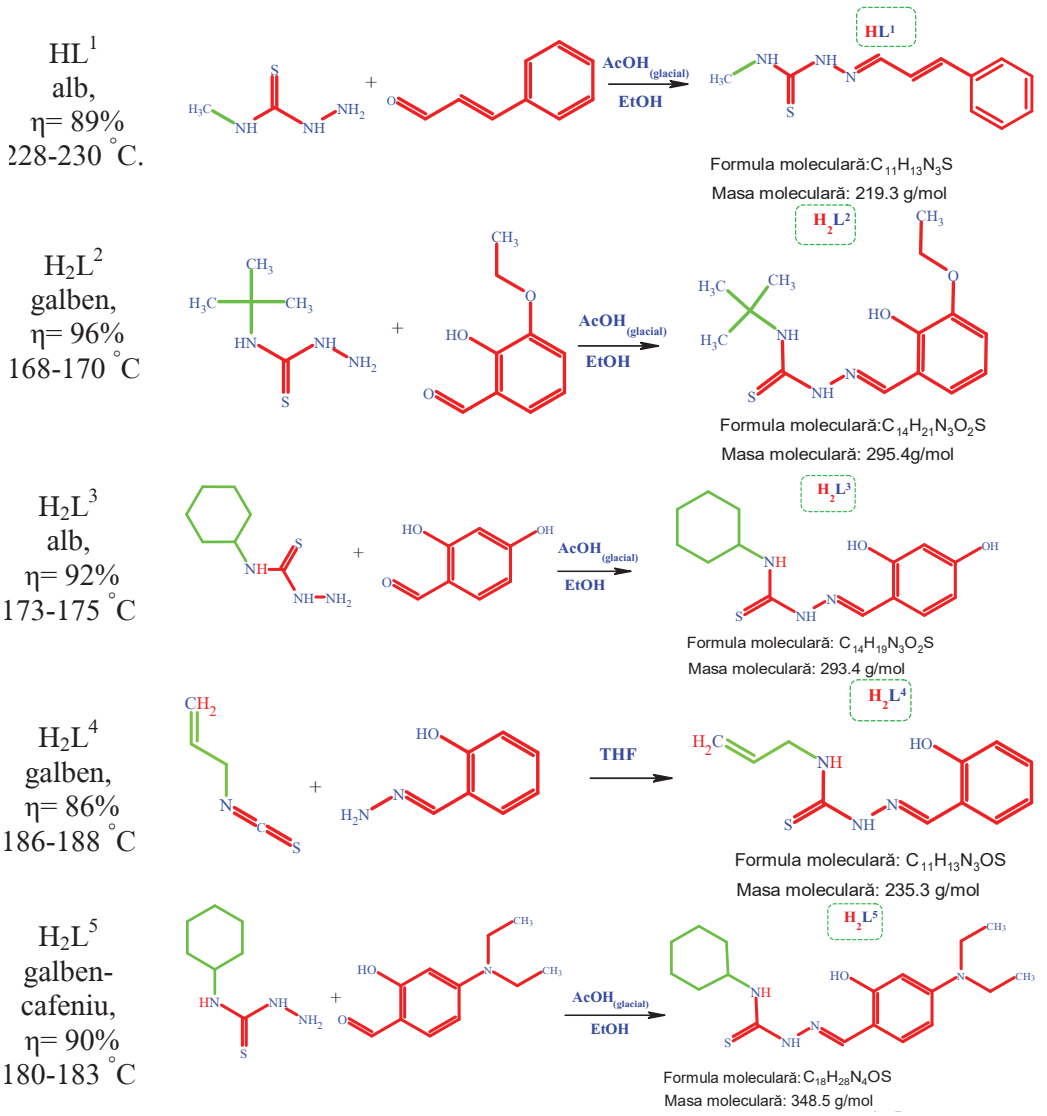


Figura 1. Scheme de obținere a liganzilor L^{1-5}

Sinteza compușilor coordinativi

Pentru sinteza compușilor coordinativi de Fe(III) s-a folosit un mod de lucru asemănător. Proba de ligand (2 echivalenți) cântărită se introduce într-un pahar de ~100 mL, se dizolvă în 15-20 mL alcool etilic și se adaugă (1 echivalent) g de clorură de fier(III) hexahidrat. Paharul cu soluția obținută se plasează pe un agitator magnetic, se încălzește la o temperatură de 80-85 °C, timp de 45-60 minute (după consumul cromatografic al liganzilor prin intermediul cromatografie în strat subțire). După răcire, precipitatul for-

mat se filtrează, se usucă într-un exsicator cu $CaCl_2$ anhidru până la o masă constantă (Fig.2).

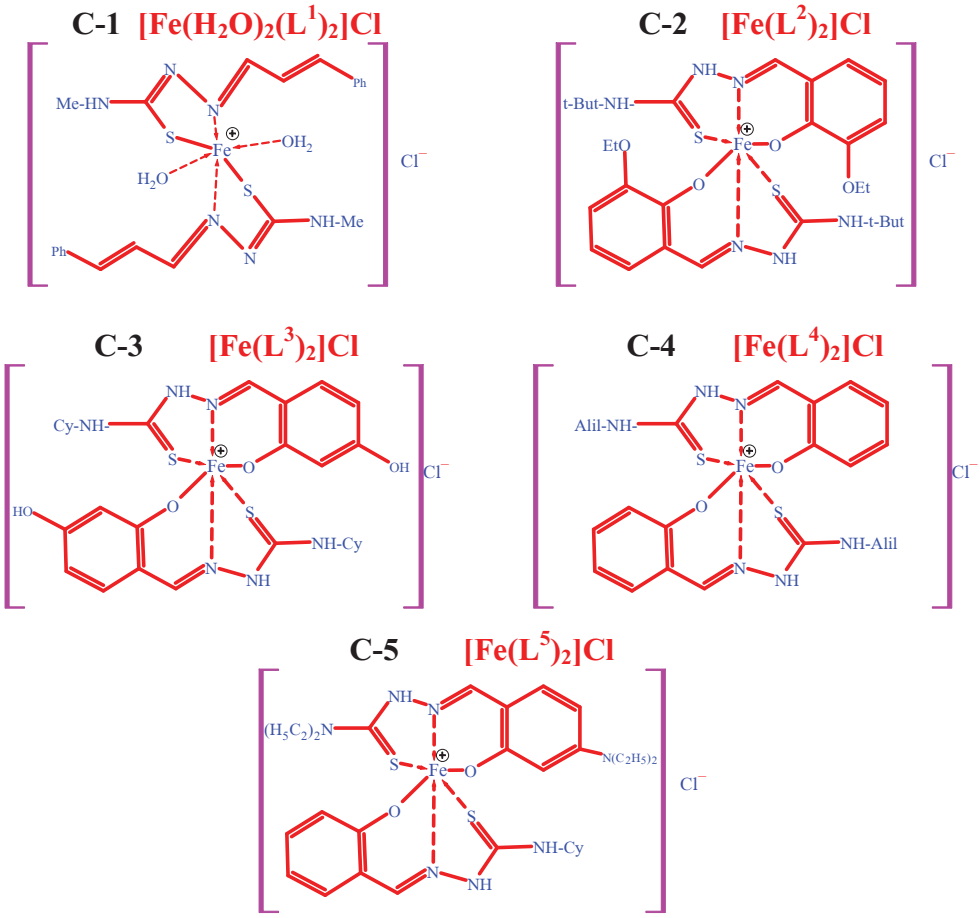


Figura 2. Schema de repartizare a legăturilor chimice în compușii coordinativi C 1-5.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

3.2. Proprietățile fizice ale compușilor obținuți

Obținerea complecșilor nu este suficientă pentru a-i folosi mai departe ca medicamente, ei au nevoie de a fi studiați din punct de vedere a proprietăților lor, prima etapă fiind studierea proprietăților fizice (Tabelul 1).

Tabelul 1. Proprietățile fizice ale compușilor sintetizați

	Nr.	Cod	Culoarea	Formula brută	η, %	Punctul de topire, ˚C
Tiosemicarbazone	1.	**HL^1**	alb	$C_{11}H_{13}N_3S$	89	228- 230
	2.	**H_2L^2**	galben	$C_{14}H_{21}N_3O_2S$	60	168- 170
	3.	**H_3L^3**	alb	$C_{14}H_{19}N_3O_2S$	72	173- 175
	4	**H_2L^4**	galben	$C_{12}H_{15}N_3OS$	86	186- 188
	5.	**H_2L^5**	galben	$C_{18}H_{28}N_4OS$	53	180- 183
Compușii coordinativi	6.	**C-1**	portocaliu	$C_{33}H_{43}ClFeN_9O_2S_3$	58	178- 180
	7.	**C-2**	sur	$C_{32}H_{46}ClFeN_6O_4S_3$	49	198- 200
	8	**C-3**	negru	$C_{26}H_{32}ClFeN_6O_4S_2$	51	189- 191
	9.	**C-4**	verde	$C_{24}H_{28}ClFeN_6O_4S_2$	53	163- 166
	10.	**C-5**	cafeniu	$C_{28}H_{36}ClFeN_6O_4S_2$	66	220- 222

3.3 Solubilitatea compușilor

Toți compușii obținuți sunt solizi, iar după analiza fizică a compușilor din sintezele efectuate, am observat diversitatea culorilor acestora. Aflarea punctului de topire a fiecărui compus a confirmat informația prezentată în partea teoretică, tiosemicarbazonele și semicarbazonele au un punct de topire destul de ridicat, la fel ca și compușii coordinativi obținuți.

Solubilitatea unui compus complex (Tabelul 2) poate afecta activitatea sa biologică. De exemplu, dacă un complex nu este solubil în mediul în care acersta ar fi introdus, este posibil să nu poată intra în celule sau să interacționeze eficient cu țintele biologice. În al doilea rând, solubilitatea unui complex poate influența, de asemenea, stabilitatea sa în soluție. Formarea de precipitate sau agregate insolubile poate afecta biodisponibilitatea și proprietățile farmacocinetice ale complexului.

Tabelul 2. Solubilitatea compușilor sintetizați

Nr.	Compusul	Apă	Etanol	N,N-Dimetilformamidă
1.	**HL^1**	**20**±3 mg în 100 mL	**250**±15 mg în 20 mL	**1000**±50 mg în 2 mL
2.	**H_2L^2**			
3.	**H_3L^3**			
4	**H_2L^4**			
5.	**H_2L^5**			
8.	**C-1**	**5**±0.5 mg în 100 mL	**10**±2 mg în 20 mL	**50**±5 mg în 2 mL
9.	**C-2**			
10.	**C-3**			
11.	**C-4**			
12.	**C-5**			

Prin studierea comportamentului de solubilitate al complecșilor studiați, cercetrtorii pot optimiza sinteza și formularea acestora pentru a le ombunrtrți stabilitatea și eficacitatea. On plus, solubilitatea unui complex poate avea un impact asupra toxicitrții sale on mediul onconjurrtor. Complecșii slab solubili pot avea o mobilitate limitatr on mediul onconjurrtor și se pot acumula on organismele vii, ducвnd la potențiale efecte adverse. Cunoașterea solubilitrții acestor complecși poate ajuta la evaluarea impactului lor asupra mediului și poate ghida dezvoltarea de materiale cвt mai ecologice.

Analiz2a conținutului de fier(III) în compușii coordinativi obținuți

Trilon B este un agent complexant puternic, care formează complecși stabili cu ioni de metal, inclusiv, cu fier(III), ceea ce îl face potrivit pentru titrarea acestora. După titrare, datele experimentale au fost comparate (Tabelul 3) cu cele teoretice, mai exact am comparat conținutul teoretic al fierului(III) determinat experimental cu conținutul practic al acestuia în compusul coordinativ. Această comparare permite și evaluarea gradului de puritate al probei analizate.

Tabelul 3. Datele analizei conținutului de fier(III) în compușii C-1 - C-5.

Nr.	**Cod**	**Conținutul teoretic, Fe(%)**	**Conținutul practic, Fe(%)**
1.	**C-1**	7,45	6,60
2.	**C-2**	8,19	7,28
3.	**C-3**	8,23	6,83
4	**C-4**	9,45	8,52
5.	**C-5**	6,49	5,60

Analiza spectrelor de absorbție IR

Rezultatele analizei poziței benzilor de absorbție ale spectrelor IR pentru liganzi sunt prezentate în (Tabelul 4), și pentru compușii complecși C-1 - C-5. Astfel, s-a stabilit cr, azometinele (HL^1-H_2L^5) on complecșii studiați se comportr ca liganzi bidentați monodeprotonați, coordinвndu-se la ionul central de Fe(III) prin atomul azometinic, atomul de S tiolic (on cazul HL^1-H_2L^5), formвnd metalo-ciclu din 5 atomi. Fapt dovedit de deplasarea on domeniul benzilor cu frecvențr joasr ν(C=N) cu 30-50 cm^{-1} . On liganzii inițiali ν(C=N) se observr la 1624-1641 cm^{-1}. Benzile de absorbție ν(C=S) și ν(C=O) care on spectrul precursorilor se observr on domeniul 1015-1115 și 1053-1117 - on spectrele IR ale complecșilor dispar.

Tabelul 4. Maximurile benzilor de absorbție ale spectrelor IR pentru liganzi

Cod	Principalele benzi de absorbție a liganzilor, cm^{-1}			
	ν(NH)	ν(C=N)	ν(C-OH) fenolic	ν(C-N)
HL^1	3152, 3361	1624		1074
H_2L^2	3140	1633	1259	1113
H_3L^3	3144, 3339	1625	1252, 1271	1105
H_2L^4	3131, 3378	1641	1285	1077
H_2L^5	3129, 3384	1625	1249	1013

Aceste date indicт enolizarea liganzilor on rezultatul complexrrii, ce provoacт apariția benzilor noi de absorbție on domeniul 730-760 cm^{-1}, care conform datelor din literaturт se detecteazт ca ν(C-S), ν(C-O). Acest mod de coordinare a liganzilor duce la apariția unui șir de benzi mari la 425- 580 cm^{-1}, care conform datelor din literaturт, se detecteazт ca ν(Fe-N), ν(Fe-S) și ν(Fe-O) (Tabelul 5). Deci liganzii se comportт ca liganzi tridentați monodeprotonați, care coordoneazт la ionul de Fe(III) prin atomul de oxigen fenolic deprotonat , atomul de N azometinic și atomul de S tiolic formвnd 2 metalo-cicluri din 5 și 6 atomi. Acest fapt confirmт dispariția benzii ν(C-OH) 1249-1285 cm^{-1} și deplasarea cu 30-50 cm^{-1} a benzilor ν(C=N), ν(C=S) și ν(C=O) on domeniul de frecvențт mai micт.

Tabelul 5. Frecvențele de întindere metal-ligand (cm^{-1})pentru complecși **C-1-5**

Cod	Principalele benzi de absorbție a complecșilor, cm^{-1}						
	ν(NH) hidrazinic	ν(C=N) iminic	ν(C=S)	ν(C-O) fenolic	ν(Fe-N)	ν(Fe-O)	ν(Fe-S)
C-1	3286	1588	C-S 761	-	580	-	477
C-2	3302	1581	1265	1082	562	510	489
C-3	3180	1583	1286	1090	587	506	475
C-4	3233	1536	1252	1088	546	502	466
C-5	3219	1579	1284	1091	532	500	469

3.6 Conductometria compușilor coordinativi

Conductivitatea electrică molară a soluțiilor de compuși coordinativi poate oferi informații despre gradul de ionizare sau disociere a compușilor în soluție (Fig.3).

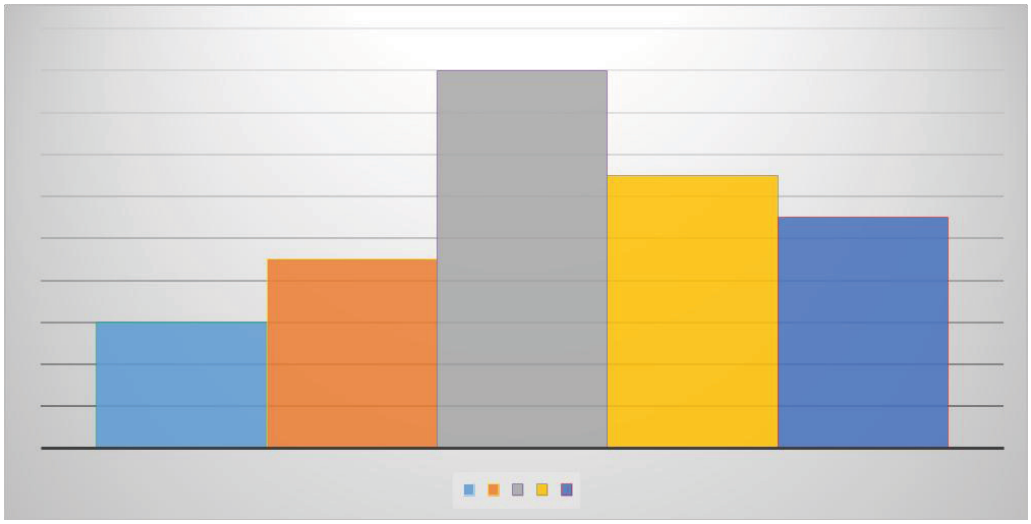


Figura 3. Conductivitatea compușilor coordinativi ai fierului(III) obținuți

Din datele obținute, se poate concluziona că compușii coordinativi ai fierului(III) disociază în ioni și soluțiile alcoolice ale acestora conduc curentul electric. Valorile conductivității electrice molare tind spre 100 μS, deci compușii obținuți sunt electroliți de tip 1:1, adică disociază, formând cationul complex și ionul de Cl^-.

CONCLUZII

1. Au fost sintetizate cinci tiosemicarbazone *(***HL**$^{1\text{-}5}$*)* pe baza aldehidei cinamice, salicilice și derivații acestora.
2. A fost realizată sinteza a cinci compușii coordinativi ai Fe(III) (*C-1 - C-5)* cu acești liganzi.
3. În baza rezultatelor analizei conținutului de fier, valorilor conductivității molare și a datelor comparative ale spectrelor FTIR a liganzilor și a compușilor analizați, s-a propus repartizarea legăturilor chimice în compușii coordinativi sintetizați *C-1 - C-7.*

REFERINȚE

1. GRAUR, Ianina, et al. Synthesis and Characterization of Copper (II) and Nickel (II) Complexes with 3-(Morpholin-4-yl) propane-2, 3-dione 4-Allylthiosemicarbazone Exploring the Antibacterial, Antifungal and Antiradical Properties. Molecules, 2024, 29.16: 3903.
2. GALANSKI, M. S., et al. Recent developments in the field of tumor-inhibiting metal complexes. Current Pharmaceutical Design, 2003, 9.25: 2078-2089.

3. BOONTOM, Sunisa, et al. Highly selective detection of Cu2+ based on a thiosemicarbazone triphenylacetylene fluorophore. Tetrahedron, 2017, 73.17: 2483-2487.
4. FABRA, David, et al. Proving the Antimicrobial Therapeutic Activity on a New Copper–Thiosemicarbazone Complex. Molecular Pharmaceutics, 2024, 21.4: 1987-1997.
5. KECK, J. Myles, et al. Clarifying the mechanism of copper (II) α-(N)-heterocyclic thiosemicarbazone complexes on DNA topoisomerase IIα and IIβ. Chemical Research in Toxicology, 2019, 32.10: 2135-2143.
6. PÎNTEA, Aliona, et al. Combinații coordinative ale cu(ii) în baza N-hexil-2-[(piridin-2-il)metiliden]hidrazine-1-carbotioamidei: proiectare, sinteză, evaluarea proprietăților antimicrobiene și antifungice. Studia Universitatis Moldaviae, 2024, nr. 1(171) p. 168-177.

NOTĂ. Materialul experimental prezentat în articol a fost elaborat în cadrul proiectului național „*Sinteza și studiul materialelor noi în baza combinațiilor complexe cu liganzi polifuncționali și cu proprietăți utile în medicină, biologie și tehnică*” (SSMCCLP) (cod: 010602); detalii la: https://ichem.md/SSMCCLP.

O altă parte din materialul acestui articol face parte în cadrul proiectului de cercetare internațională cu finanțare AUF întitulat „Synthèse et analyse de dérivés organiques à base de fluorénone pour des applications en biologie” (SAFLUO) detalii la: https://www.auf.org/nouvelles/actualites/projet-synthese-et-analyse-de-derives-organiques-base-de-fluorenone-pour-des-applications-en-biologie-safluo/ .

STABILIREA IMPACTULUI POLUĂRII CU VITAMINA B_6 ASUPRA CAPACITĂȚII DE AUTOPURIFICARE A SISTEMELOR ACVATICE NATURALE (LACURI)

ESTABLISHING THE IMPACT OF VITAMIN B_6 POLLUTION ON SELF-PURIFICATION CAPACITY A NATURAL AQUATIC SYSTEMS (LAKS)

CZU: 54:574:577.16:556.55 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.72**

Elena BUNDUCHI,
ORCID: 0000-0003-2275-9918
e-mail: elena.bunduchi@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Viorica GLADCHI,
ORCID: 0000-0002-5847-4466
e-mail: viorica.gladchi@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Maxim CISTEACOV,
ORCID: 0000-0001-6486-616X
e-mail: maxim27.98@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova
Angela LIS,
ORCID: 0000-0003-1111-7485
e-mail: angela.lis@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Vladislav BLONSCHI,
ORCID: 0000-0001-8628-6756
e-mail: vlad.blonschi@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Gheorghe DUCA,
ORCID: 0000-0001-7265-6293
e-mail: gheorghe.duca@usm.com
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *In the framework of this research, it was aimed to establish which concentrations of vitamin B_6 can be considered triggers of the pollution phenomenon in natural aquatic systems of the lentic type, such as the Danceni and Ghidighici lakes. The modeling was done on microcosm type systems. The pollution and auopurification processes were monitored according to the quality indicators for natural waters: pH, permanganateometric oxidizability (CCO_{Mn}), degree of saturation with dissolved oxygen (OD, mgO_2/L) and inhibition capacity ($\Sigma k_i[S_i]$, s^{-1}). Research*

shows that natural waters can become vulnerable to vitamin B_6 pollution in concentrations of the order of $\leq 0.5 \cdot 10^{-4}$ M, because self-purification processes fail to eliminate the pollution caused by these concentrations, only slightly attenuating it. The consumption of active forms of oxygen, OH radicals, important particles of the chemical self-purification process of natural waters, highlight even more the negative impact of the pollution of aquatic systems with vitamin B_6.

Keywords: *self-purification, lake waters, microcosm, pollution, vitamin B6.*

Cuvinte-cheie: *autopuritifcare, ape de lac, microcosm, poluare, vitamina B_6.*

INTRODUCERE

Existenţa circuitului global al apei şi proprietatea ei de a dizolva diferite gaze, substanţe organice şi minerale, determină compoziţia acesteia. Totodată, fiind şi mediu de viaţă pentru organismele vii, apa se găseşte într-o stare dinamic echilibrată prin schimbul de substanţe cu biocenoza acvatică. Până a nu deveni considerabilă acţiunea antropogenă, procesele naturale de autopurificare erau în stare să se opună modificării calităţii apei. Poluarea antropogenă a condus la perturbarea acestui echilibru, generând eutrofizarea bazinelor acvatice, schimbarea biocenozelor, apariţia efectelor de toxicitate. Pentru a preveni aceste consecinţe nefaste se fac monitorizări permanente a calităţii apelor naturale, care, totodată sunt susținute și de cercetări de laborator privind comportamentul/transformarea/eliminarea unor substanțe de natură autohtonă și alohtonă în condițiile mediului ambiant [1, 2].

Din cauza caracterului stagnant al apei, corpurile acvatice de tip lentice sunt mai vulnerabile la fenomenul de poluare. În cadrul acestei cercetări s-a urmărit de a stabili concentrația/concentrațiile de vitamina B_6 care pot fi transformate de sistemul de autopurificare a sistemelor acvatice naturale lentice, lacurile Dănceni și Ghidighici și a înlătura fenomenul de poluare produs de aceasta.

Selectarea vitaminei B_6 pentru îndeplinirea rolului de poluant este determinată de posibilitatea înaltă de accedere a acesteia în sistemele acvatice. Vitamina B_6 este un metabolit esențial în multe organisme acvatice. Este produsă de plante, bacterii și ciuperci. Poate acționa ca o coenzimă pentru numeroase enzime metabolice și s-a dovedit a fi un antioxidant puternic [3]. Este cunoscut că vitamina îndeplinește o varietate de funcții și în organismul uman. Respectiv, utilizarea acesteia pentru proprietățile terapeutice valoroase conduce, odată cu creșterea consumului, și la creșterea producției acesteia. Deci, vitamina B_6, inevitabil, poate ajunge în apele naturale atât urmare a realizării proceselor metabolice, cât și cu apele reziduale și cele menajere.

Ambele lacuri implicate în studiu, Ghidighici și Dănceni, au atât rol economic, cât și ecologic. Rezervele de apă stocate în aceste lacuri permit irigarea suprafeţelor adiacente ale lacului. Totodată, teritoriile lacurilor sunt și o rezervaţie de plante, pasări şi peşti.

Lacul de acumulare Ghidighici a fost construit pe cursul de mijloc al râului Bâc. Scopul de bază al acestuia a fost protecția contra inundațiilor a mun. Chișinău, precum și irigare, piscicultură, recreere. Datele actuale arată că parametrii de proiectare a lacului

s-au modificat considerabil, astfel suprafața oglinzii apei s-a diminuat cu 25%, iar gradul de colmatare a lacului este destul de ridicat și ajunge la 41.2% [4]. Datele privind monitorizarea, studiul compoziției chimice, proceselor de poluare și autopurificare a apelor lacului Ghidighici pentru anii 2015-2019 scot în evidență și deprecierea calității apelor. În lacul de acumulare se formau mase de apă alcaline, cu pH-ul mediu de 9.2. Gradul de saturație cu oxigenul dizolvat (GS, O_2) a variat în limite largi de la 36 % până la 147 %, aceste date arată la producerea situațiilor extreme cu referire la saturația cu oxigen, atât de deficit, cât și de suprasaturare. Rezultatele privind conținutul de substanțe organice ușor degradabile, măsurate cu parametrul CBO_5, indică că în peste 50 % dintre probele de apă analizate se conțineau cantități de substanțe biodegradabile care depășeau concentrația limită admisibilă. Valoarea medie a oxidabilității bicromatice (CCO_{Cr}), 36.3 mgO/L, demonstrează despre o depășire de mai mult de 2 ori a concentrației limită admisibilă. Cantitățile stabilite de forme minerale ale azotului și fosforului plasează obiectul acvatic în categoria de corp acvatic puternic eutrofizat [1].

Cel de al doilea lac de acumulare, Dănceni / Ialoveni, este situat pe râul Işnovăț. Destinația de bază este irigare, piscicultură, recreere. Parametrii inițiali ai lacului au suferit schimbări, dar mai mici decât pentru lacul Ghidighici. Estimările actuale arată că suprafața oglinzii apei s-a micșorat cu 13%, iar colmatarea atinge 29% [4]. Supravegherea calității apelor lacului Dănceni denotă despre o scădere a calității acestora. Valorile pH-lui permanent au fost mai mari decât cele admisibile pentru apele de suprafață, având o medie de 9.3 unități. Regimul de oxigen a fost satisfăcător și a constituit în medie 8.0 mgO_2/L. Apele lacului conțineau cantități sporite de substanțe ușor și greu degradabile. Pentru 60 % dintre probe valorile de monitorizare arătau despre depășirea concentrației limită admisibilă pentru substanțele ușor biodegradabile. Conținutul mediu al substanțelor greu degradabile plasează apele în clasa a IV-a de calitate, penultima dintre cele cinci ale clasificării. După conținutul de nutrienți se poate afirma despre un grad avansat de eutrofizare a apelor lacului [1].

Alterarea calității apelor celor două corpuri acvatice, semnalată de indicatorii de calitate, sugerează că capacitatea de autopurificare a corpurilor acvatice este compromisă ca urmare a producerii constante a fenomenului de poluare. Deci, sunt necesare cercetări care să scoată în evidență substanțele/grupurile de substanțe și concentrațiile acestora care pun în dificultate sistemul de autopurificare a acestor sisteme acvatice în particular, dar și a apelor naturale în general.

MATERIALE ȘI METODE

Modelările au fost realizate pe modele simplificate ale ecosistemelor menţinute în ambianţă de laborator, sisteme de tip microcosm (acvarii cu apă naturală). Volumul fiecărui sistem de apă naturală (lacul Dănceni, lacul Ghidighici) a fost de 5 L. Procesul de poluare artificială a sistemelor acvatice a fost modelat cu adăugarea în microcosm a cantităților de vitamină B_6, astfel ca în acestea să se atingă valori ale concentrațiilor care

să modeleze situația de poluare în apele naturale şi au constituit $0.8 \cdot 10^{-4}$M, $1.0 \cdot 10^{-4}$M, $1.5 \cdot 10^{-4}$M, $2.0 \cdot 10^{-4}$M pentru sistemele pe bază de apă din lacul Dănceni și, respectiv, de $0.5 \cdot 10^{-4}$M, $0.8 \cdot 10^{-4}$M, $1.0 \cdot 10^{-4}$M, $1.2 \cdot 10^{-4}$M în microcosmul cu apă din lacul Ghidighici.

Au fost prelevate probe de apă, până (t = 0 h), imediat (t = 2 h) și după poluare (t = 24 h, 48 h, 72 h) și măsurați indicatorii de calitate pentru apele naturale: pH-ul, oxidabilitatea permanganatometrică (CCO_{Mn}), gradul de saturație cu oxigen dizolvat (OD, mgO_2/L) și capacitatea de inhibiţie ($\Sigma k_i[S_i]$, s^{-1}) [5, 6]. Valorile obținute au fost comparate cu cele ale referinței – apă de lac fără poluare indusă/artificială și cu cele stabilite până la poluare.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Măsurările preliminare adăugării substratului poluant, la t = 0 h, arată că sistemele acvatice naturale se caracterizau prin valori ale pH-lui de circa 8.5-9.0 unităţi (Tab. 1), valori stabilite și în perioada monitorizării corpurilor acvatice [1]. După 2 h de la adăugarea poluantului, și în următoarele zile ale monitorizării, echilibrul acido-bazic al apelor naturale rămâne, aproximativ, la același nivel ca și până la poluarea indusă. Datele vin să confirme că nici substratul și nici produsele de transformare ale acestuia nu dețin proprietăți acido-bazice pronunțate, respectiv, poluarea cu vitamina B_6 nu a condus la modificarea accentuată a valorii pH-lui caracteristic apelor corpurilor acvatice din studiu.

Tabelul 1. Dinamica valorilor pH-lui

Ore de la începerea experimentului	Referinţa – apă naturală	Microcosm			
		I $[B_6] = 0.8 \cdot 10^{-4}$ M	**II** $[B_6] = 1.0 \cdot 10^{-4}$ M	**III** $[B_6] = 1.5 \cdot 10^{-4}$M	**IV** $[B_6] = 2.0 \cdot 10^{-4}$M
microcosme ce conțin apă de lac din Dănceni					
0 h	9.17	9.16	9.07	9.21	9.23
2 h	9.24	9.19	9.18	9.13	9.10
24 h	9.20	9.16	9.16	9.11	9.05
48 h	9.16	9.14	9.12	9.07	9.07
72 h	9.18	9.15	9.14	9.12	9.06
microcosme ce conțin apă de lac din Ghidighici					
0 h	8.50	8.48	8.47	8.45	8.43
2 h	8.58	8.33	8.48	8.46	8.42
24 h	8.76	8.75	8.74	8.72	8.70
48 h	8.79	8.80	8.78	8.76	8.75
72 h	8.82	8.82	8.81	8.80	8.78

[date proprii]

Din datele prezentate în Tabelul 2 se poate constata că, până la accederea vitaminei, apele lacului Dănceni erau suprasaturate cu oxigen (134.0-141.0) % O_2. La pătrunderea vitaminei B_6 sistemul de autopurificare al apelor lacului a reacţionat prin punerea în funcţiune a procesului biochimic de autopurificare. În primele 24 de ore se atestă un consum de circa 30 % de oxigen dizolvat, după care conţinutul acestuia se menţine practic la acelaşi nivel de saturaţie în toate sistemele, indiferent de concentrația inițială a poluantului.

Măsurările preliminare cu referire la regimul de oxigen indică la o situație satisfăcătoare privind saturația cu oxigen (74.4-78.9) % O_2 a apelor lacului Ghidighici.

Tabelul 2. Dinamica gradului de saturaţie cu oxigen, % O_2

Ore de la începerea experimentului	Referința – apă naturală	Microcosm			
		I $[B_6] = 0.8 \cdot 10^{-4}$ M	**II** $[B_6] = 1.0 \cdot 10^{-4}$ M	**III** $[B_6] = 1.5 \cdot 10^{-4}$M	**IV** $[B_6] = 2.0 \cdot 10^{-4}$ M
microcosme ce conțin apă de lac din Dănceni					
0 h	146.0	141.0	139.0	136.0	134.0
2 h	146.0	141.0	139.0	136.0	134.0
24 h	103.0	101.0	104.0	101.0	104.0
48 h	114.0	102.0	103.0	101.0	100.0
72 h	108.0	102.0	104.0	100.0	100.0
microcosme ce conțin apă de lac din Ghidighici					
0 h	74.1	78.9	75.4	74.3	74.4
2 h	74.1	79.6	75.9	74.1	74.1
24 h	-	-	-	-	-
48 h	92.3	92.3	90.5	90.5	87.1
72 h	99.4	92.2	88.6	86.8	88.6

[date proprii]

Evoluția saturației cu oxigen după adăugarea vitaminei B_6 demonstrează că sistemul de autopurificare biochimic al acestuia nu a acționat pentru a elimina poluarea produsă de vitamină, chiar dacă substanța face parte din metaboliții microorganismelor acvatice și nu este un xenobiot. Situația dată dovedește că, din cauza prezenței poluării înalte inițiale, canalul de autopurificare biochimică este saturat și biota nu mai poate prelucra cantități noi de poluanți.

Evaluarea calității apei cu parametrul oxidabilitatea permanganatometrică (CCO_{Mn}) relevă că până la poluarea indusă (Tab. 3), apele ambelor lacuri aveau o încărcătură de substanțe organice ce le depășeau pe cele stabilite ca norme pentru funcționarea ecosistemelor [7]. Adăugarea vitaminei a condus la o creștere și mai mare a poluării, de 2-3 ori, în cazul apelor de lac din Dănceni și de la 1.6 până la 2.6 ori pentru apele de lac

Ghidighici. Dinamica valorilor indicatorului CCO_{Mn} în următoarele zile de monitorizare sugerează că procesele de autopurificare practic nu au reușit să atenueze procesul de poluare.

Măsurările, până la adăugarea vitaminelor, efectuate asupra apei naturale, au indicat la o capacitate de autopurificare scăzută a apelor lac. Dănceni susţinută de radicalii $^{\bullet}OH$ (Tab.4), valorile capacității de inhibiție, $(8.0\text{-}11.1)\cdot10^5$ s^{-1}, plasând apele în categoria apelor cu poluare mare cu substanțe ce întrerup lanțul de autopurificare radicalic. Apele de lac Ghidighici utilizate pentru formarea sistemelor de tip microcosm avea o poluare mai moderată cu substanțe captori de radicali $^{\bullet}OH$. Indicatorul capacitatea de inhibiție era în limitele $(3.3\text{-}5.4)\cdot10^5$ s^{-1}, valori care erau ușor mai mari față de mărimile caracteristice acestui indicator pentru apele naturale în stare normală ($< 3\cdot10^5$ s^{-1}).

Tabelul 3. Dinamica oxidabilităţii permanganatometrice, mgO/L

Ore de la începerea experimentului	Referința – apă naturală	Microcosm			
		I $[B_6] = 0.8\cdot10^{-4}$ M	**II** $[B_6] = 1.0\cdot10^{-4}$ M	**III** $[B_6] = 1.5\cdot10^{-4}$M	**IV** $[B_6] = 2.0\cdot10^{-4}$ M
microcosme ce conțin apă de lac din Dănceni					
0 h	18.4	18.5	18.3	18.4	18.5
2 h	18.5	36.0	37.6	48.8	60.4
24 h	14.4	33.6	36.8	47.2	56.0
48 h	15.2	30.4	32.8	44.8	53.6
72 h	16.8	32.8	35.2	45.6	56.0
microcosme ce conțin apă de lac din Ghidighici					
0 h	12.8	16.0	17.6	19.2	19.2
2 h	12.8	20.8	25.6	30.4	35.2
24 h	-	-	-	-	-
48 h	14.4	14.4	17.6	19.2	24.0
72 h	12.0	20.0	24.0	28.0	32.0

[date proprii]

Tabelul 4. Dinamica capacităţii de inhibiţie în micocosme, $\sum k_i\cdot[S_i]\cdot10^{-5}$, s^{-1}

Ore de la începerea experimentului	Referința – apă naturală	Microcosm			
		I $[B_6] = 0.8\cdot10^{-4}$ M	**II** $[B_6] = 1.0\cdot10^{-4}$ M	**III** $[B_6] = 1.5\cdot10^{-4}$M	**IV** $[B_6] = 2.0\cdot10^{-4}$ M
microcosme ce conțin apă de lac din Dănceni					
0 h	10.7	8.0	9.8	7.8	11.1
2 h	11.2	18.7	15.1	17.8	24.2
24 h	10.0	14.2	27.2	24,8	33.1

48 h	9.1	23.8	29.6	26,5	27.6
72 h	9.2	18.7	30.2	33.4	33.4
microcosme ce conțin apă de lac din Ghidighici					
0 h	4.6	5.0	3.3	3.6	5.4
2 h	3.2	8.7	12.8	15.4	18.6
24 h	-	-	-	-	-
48 h	5.8	11.8	15.8	17.6	21.5
72 h	6.8	9.2	12.6	15.4	20.2

[date proprii]

Imediat după accederea vitaminei B_6 valorile capacităţii de inhibiţie scot în evidență realizarea fenomenului de poluare, datele indicatorului fiind în creștere de circa 2 ori pentru apele din lacul Dănceni și de circa 3.5 ori pentru apele lacului Ghidighici. În următoarele zile ale experimentului, valorile indicatorului semnalează despre menținerea poluării practic la același nivel, ceea ce demonstrează că procesul de autopurificare radicalic este practic inhibat.

CONCLUZII

Așadar, cercetările demonstrează că la poluarea cu vitamina B_6, în concentrații de ordinul $\geq 0.5 \cdot 10^{-4}$ M, a sistemelor acavatice naturale a căror capacitate de autopurificare este compromisă, procesele de autopurificare nu reușesc să elimine poluarea provocată de aceste concentrații de vitamină, doar pot să o atenueze ușor.

Consumul formelor active ale oxigenului, a radicalilor $^{\bullet}OH$, particule importante ale procesului de autopurificare chimic al apelor naturale, scot în evidență și mai mult impactul negativ al poluării sistemelor acvatice cu vitamina B_6.

REFERINȚE

1. GLADCHI, V., BUNDUCHI, E., BLONSCHI, VL., ROMANCIUC, L. Chimia ecologică a apelor naturale și procese de autopurificare a sistemelor acvatice. Istoria și dezvoltarea la Universitatea de Stat din Moldova. În: *Chimie ecologică: istorie și realizări: Academicianul Gheorghe Duca, 70 ani de la naștere: Monografie*. Chișinău: CEP USM, 2022, pp. 37-85 ISBN 978-9975-159-05-0.
2. GLADCHI, V., BUNDUCHI, E., DUCA, Gh., ROMANCIUC, L. Chapter 2. Redox Processes in Natural Waters. *In: „Handbook of Research on Redox Processes Within Environmental and Technological Contexts”.* Red. Duca Gh., Vaseashta A. Ed.: IGI Global, SUA, 2023. DOI: 10.4018/979-8-3693-0512-6, ISBN13: 9798369305126, EISBN13: 9798369305140
3. VANDERSCHUREN, H., BOYCHEVA, S., Li, K.-T., SZYDLOWSKI, N., GRUISSEM, W., & FITZPATRICK, T. B. (2013). Strategies for vitamin B6

biofortification of plants: a dual role as a micronutrient and a stress protectant. In: *Frontiers in Plant Science,* 4, 2013, pp 1-7. doi:10.3389/fpls.2013.00143

4. Proiect Hotărâre de Guvern cu privire la aprobarea Planului de gestionare a districtului bazinului hidrografic Nistru, ciclul II (2024-2029), (număr unic 324/MM/2024). În: https://cancelaria.gov.md/sites/default/files/document/attachments/nu-324-mm-2024.pdf [accesat 03.07.2024]
5. DUCA, Gh. et al. *Chimia apelor naturale: lucrări practice*. Chișinău: CEP USM, 2007, 108 p.
6. РД 52.18.24.83-89. Методические указания. Методика определения кинетических показателей качества поверхностных (пресных) вод. М.: Гидрометеоиздат, 1990, 36 с.
7. HG Nr. 890 din 12.11.2013 pentru aprobarea Regulamentului cu privire la cerinţele de calitate a mediului pentru apele de suprafaţă. MO din 22.11.2013, Nr. 262-267, art. Nr.: 1006. În: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=48703&lang=ro [accesat 03.07.2024]

NOTĂ. Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului 010603 „*Identificarea Procedeelor Tehnologice de Tratare, Formare a Calității și Cantității Apelor și Cercetări Avansate în Chimia Computațională și Ecologică”*, finanțat de ANCD.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A ULEIULUI VOLATIL DE NARCIS (*NARCISSUS POETICUS* L.) LOCAL

CHEMICAL COMPOSITIONS OF VOLATILE OIL FROM LOCAL NARCISSUS (*NARCISSUS POETICUS* L.)

CZU: 547.913:665.52/.54:582.572.42 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.73**

Alexandru CIOCÂRLAN,
ORCID: 0000-0002-0776-5095
e-mail: alexandru.ciocarlan@usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Aculina ARÎCU,
ORCID: 0000-0001-7201-2519
e-mail: aculina.aricu@sti.usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Lidia LUNGU,
ORCID: 0000-0002-9495-2621
e-mail: lidia.lungu@sti.usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Svetlana BLAJA,
ORCID: 0000-0002-4336-6809
e-mail: svetlana-blaja@mail.ru
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Ion DRAGALIN,
ORCID: 0009-0000-5489-5012
e-mail: iondragalin@yahoo.com
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Violeta POPESCU,
ORCID: 0000-0001-7805-2087
e-mail: violeta.popescu74gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *Species of the Narcissus genus are important sources of biologically active compounds frequently used in various fields. Concrete, absolute, extracts and essential oil obtained from Narcissus poeticus L. plants, due to their specific chemical composition, are unique ingredients for the perfumery industry in the development of luxury products and medicine. The chemical composition of the concrete obtained from local narcissus plants has been described previously. In this paper, the data regarding the extraction of absolute from concrete and its chemical composition are reported. As result of the GC-MS analysis, 16 constituents belonging to various classes of natural compounds were identified.*

Keywords: *Narcissus poeticus* L.*, concret, absolute, chemical composition, GC-MS analysis*.

INTRODUCERE

Narcissus poeticus L. este o plantă perenă din clasa *Monocotyledonate*, cu înălțimea de 20–40 cm, frecvent întâlnită în flora spontană, dar și în grădini sau parcuri datorită aspectului său decorativ. Planta este erbacee, bulboasă, cu frunzele radicale, verzi, înguste și lungi, care la sfârșitul primăverii (aprilie–mai) produce o floare albă extrem de parfumată.

Se presupune, că *N. poeticus* L. provine din Orientul Mijlociu sau Estul Mediteranei. În prezent arealul de răspândire a speciei include toată Europa de Sud, dar este, de asemenea, naturalizat în Noua Zeelandă, Canada, Statele Unite ale Americii și Africa de Nord.

Din cele mai vechi timpuri plantele din familia *Amaryllidaceae* au fost folosite ca materii prime pentru produsele farmaceutice potențial valoroase: Analizele moderne au confirmat prezența unor alcaloizi precum: galantamina, licorina, narciclazina, pancratistatina, (*E*)-dihidronarciclazina, narcipavlina și norlicoramina în aceste surse. Unii dintre acești compuși pot fi utilizați în tratamentul bolii Alzheimer și a bolilor oncologice. În extractele hidroetanolice obținute din *N. poeticus* L. cultivat în România au fost identificați unii acizi fenolici precum acidul clorogenic, *p*-cumaric și ferulic, dar și unele flavonoide, precum hiperozida, izoquercetina și quercetina.

La fel ca și alte plante din această familie *N. poeticus* L. este o sursă importantă de ingrediente naturale potrivite pentru dezvoltarea unor compoziții aromatice și parfumuri. Concretul, absolutul, extractele și uleiul esențial folosite în industria parfumerică sunt produse în mare parte din speciile *N. jonquilla* L., *N. poeticus* L., *N. tazetta* L. și alte câteva.

În Țările de Jos și sudul Franței, florile de *N. poeticus* de cultură sunt folosite, în principal, ca materie primă pentru obținerea uleiului esențial. Groom și coautorii [1], au descris aroma uleiului esențial de narcis ca fiind asemănătoare cu o combinație a uleiurilor de iasomie și zambile. Concretul și absolutul său floral sunt folosiți ca ingrediente principale în ~11% din parfumurile moderne de calitate, inclusiv în cele cu denumiri celebre ca „*Fatale*” sau „*Samsara*”. Absolutul obținut din florile de narcis a fost utilizat pe scară largă nu doar în parfumurile clasice populare în combinație cu cele obținute din trandafir, iasomie, violete și etc., dar de asemenea, în componența parfumurilor moderne sofisticate, în special a celor cu miros puternic înțepător, verde, lemnos și parfum floral profund, care se îmbină bine cu multe alte absolute florale, cum ar fi cele de ylang-ylang, iasomie, neroli, mimoză, garoafă, muguri de cuișoare și altele.

Industrial, concretele sunt produse prin extracție cu solvent organic (hexan sau altele), iar distilarea acestuia provoacă anumite pierderi de compuși volatili [2]. În cazul extracției cu solvent, din 1000 kg de flori se pot produce 2 kg de concret sau 750 g de ulei absolut, iar această productivitate scăzută face ca aceste produse să coste foarte scump și limitează utilizarea lor doar în parfumurile de lux [3].

Compoziția chimică a concretului de narcis este puțin studiată. Dacă ar fi să comparăm compoziția chimică a concretului de origine moldovenească cu cea a absolutului de *N. poeticus* L. de origine franceză, cultivat în Occitania din sudul Franței, numărul de compuși identificați este de 38 și 44, respectiv [4,5]. Majoritatea compușilor principali caracteristici speciei se regăsesc în ambele probe de concret. Cu toate, că în concretul

de origine moldovenească sunt și unii compuși lipsă, precum cumarina, apiolul și iasmonatul de metil, compoziția acestuia include unii esteri interesanți din punct de vedere olfactiv, care nu au fost detectați în absolutul de origine franceză obținut din concret de narcis. Dintre aceștia pot fi menționați doi esteri: acetatul de α-terpinil cu miros dulce-floral cu nuanțe ușor ierboase, citrice picante, lemnoase floral și acetatul de fenilpropil, cu miros balsamic, picant, canelat și fructat cu note de miere și fân.

În concretul de narcis este prezent și un eter caracteristic pentru uleiul de ylang-ylang, care oferă un miros fin de pulbere de alune datorită *p*-cresolului. A fost, de asemenea, identificat și un constituent comun, care este caracteristic pentru concretul de trandafir, alcoolul feniletilic cu miros dulce, floral, proaspăt cu o notă de miere de trandafir. Un alt component al concretului local este β-ionona, care posedă un miros floral lemnos, dulce fructat, fructe de pădure tropicale și ceară de albine. Substanțele caracteristice pentru concretul de narcis de origine moldovenească sunt: eugenolul, alcoolul benzilic, alcoolul cinamic și benzoatul de benzil. Concretul de narcis a fost obținut industrial în anul 2021 prin extragerea florilor de narcis proaspăt colectate cu eter de petrol, urmată de distilarea completă a solventului la presiune redusă. Rezultatele analizei GC-MS a concretului de narcis local au fost raportate anterior [5].

Uleiul esențial de narcis se obține prin hidrodistilarea florilor proaspete. Acesta nu conține ceară, dar randamentul de obținere este foarte mic, în jur de 0,05% din masa vegetală și există riscul degradării termice a unor compuși volatil. Randamentul total de obținere a concretului este mai mare și constituie aproximativ 0,2% recalculat pentru materia primă. A fost de asemenea descrisă compoziția chimică a uleiului volatil de narcis, obținut prin extracție cu fluide supercritice și co-solvent [1].

Uleiul esențial de narcis a fost obținut în laborator, prin hidrodistilarea concretului descris mai sus cu un randament de 20%, iar compoziția chimică a acestuia a fost determinată prin analiza GC-MS.

MATERIALE ȘI METODE

Materia primă, florile de *N. poeticus* L., a fost recoltată în faza de înflorire a plantelor în luna aprilie, în împrejurimile s. Pervomaisc, raionul Căușeni (46°42′03″*N* 29°05′19″*E*) (Fig. 1).



Figura 1. Câmpul cu plante, florile, concretul și uleiul volatil de *N. poeticus* L.

Florile recoltate de *N. poeticus* L. au fost încărcate într-un extractor de 3 tone, la ele adăugându-se *n*-hexan (2000 L) și au fost extrase timp de 1 oră la agitare și temperatura de 30-35 °C. Extractul obținut a fost filtrat și pompat într-un concentrator, iar următoarele două extracții au fost realizate în condiții identice. La sfârșitul extracției, extractul unificat din concentrator a fost pompat într-un evaporator, *n*-hexanul a fost distilat la presiune redusă și temperatura de 70 °C, iar concretul obținut a fost scurs în vase speciale și ambalat.

În continuare o probă de concret a fost supusă hidrodistilării în condiții de laborator, obținându-se uleiul volatil de narcis.

Proba de ulei volatil a fost supusă analizei GC-MS pe un sistem Agilent 7890B, echipat cu coloană VF-WAXms 30m x 250 μm x 0,25 μm timp de 30 de minute.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În sezonul agricol 2021, în rezultatul extracției a unei cantități de 153 kg flori de *N. poeticus* L. s-au obținut 0,389 kg concret cu un randament de 0,25% recalculat pentru materia primă. Acesta prezintă o masă de culoare galben-brună intensă, având un miros dulceag, verde-ierbos cu o notă floral persistentă (Fig. 1).

Uleiul esențial de narcis obținut în laborator cu un randament de 20%, prin hidrodistilarea concretului, reprezintă un lichid incolor cu nuanță galbenă, are miros puternic înțepător, verde, lemnos și parfum floral profund (Fig. 1).

În rezultatul analizei GC-MS au fost identificați 16 constituienți, timpii de retenție și conținutul cărora sunt reprezentate în Tabelul 1.

Tabel 1. Compoziția fitochimică a uleiului volatil din narcis (*Narcissus poeticus* L.)

No.	*RT* (min)*	*Component*	*%*	***No.***	*RT* (min)*	*Component*	*%*
1	4.09	(*Z*)-3-Hexen-1-ol	0.30	***10***	9.33	Nonanal	4.30
2	4.23	Hexanal	1.54	***11***	10.62	Aldehida lilac C	0.80
3	4.78	Heptanal	1.31	***12***	11.02	Aldehida lilac A	0.55
4	6.90	Acetat de (*Z*)-3-hexenil	2.82	***13***	11.08	(*S*) –α-Terpineol	0.88
5	7.49	*D*-Limonen	0.65	***14***	11.80	(*R*)–α-Terpineol	57.35
6	7.57	Eucalyptol	5.21	***15***	13.37	Acetat de linalil	0.10
7	7.64	(*E*)- β-Ocimen	3.02	***16***	17.74	β-Cariofilen	0.96
8	7.90	(*Z*)-β-Ocimene	7.39	***17***	25.74	Benzoat de benzil	9.45
9	9.23	Benzoat de geranil	3.37				
Total							**100.0**

Fracția majoritară include componente terpenice, 11 la număr, care constituie 80.28% din total. Constituentul predominant este α-terpineolul (57.35%), urmat de (*Z*)-β-ocimen (7.39%), eucalyptol (5.21%) și (*E*)-β-ocimene (3.02%). De menționat prezența

aldehidelor lilac A și C, cu un conținut de 0.55 și 0.80% corespunzător. Acești compuși nu au fost raportați anterior cu referință la uleiul volatil de narcis.

Fracția a doua include 6 compuși alifatici, printre care sunt alcooli nesaturați, aldehide saturate și esteri aromatici, majoritari fiind benzoatul de bezoil (9.45%), nonananul (4.30%), acetatul de (*Z*)-3-hexenil (2.82%) și hexanalul (1.54%).

De menționat, că uleiul volatil de narcis se deosebește de probele obținute și descrise în alte regiuni geografice.

CONCLUZII

1. Din florile de narcis (*Narcissus poeticus* L.) prin metoda industrială a fost obținut concretul cu un randament de 0,25%;
2. În condiții de laborator, prin hidrodistilarea concretului s-a obținut uleiul esențial de narcis cu un randament de 20%;
3. Compoziția chimică a uleiului volatil de narcis a fost determinată prin metoda GC-MS, fiind identificați 16 constituienți.
4. Compoziția fitochimică a uleiului de narcis de origine moldovenească este dominată α-terpineol, care conferă uleiului note de aromă de anason, mentă și liliac, la fel ca și în uleiul de narcis de origine lituaniană, unde acest compus constituie compusul principal.

REFERINȚE

1. GROOM, N. In: *The New Perfume Handbook*, 2nd ed.; Blackie Academic & Professional: London, UK, 1997; pp. 225–226.
2. BARANAUSKIENE, R., VENSKUTONIS, P.R. Supercritical CO_2 extraction of *Narcissus poeticus* L. flowers for the isolation of volatile fragrance compounds. In: *Molecules*, 27(2), 2022, p. 353. În: https://doi.org/10.3390/molecules27020353
3. FABIOLOA RUÍZ-RAMÓN, D.J., ÁGUILA, M.E-C., WEISS, J. Optimization of fragrance extraction: daytime and flower age affect scent emission in simple and double narcissi. In: *Industrial Crops and Products*, 52, 2014, pp. 671-678. În: 10.1016/j.indcrop.2013.11.034
4. HARRIS, R. *Narcissus poeticus*: The heart note - olfactive aspects, chemical composition, extraction, economics and ethnobotany. In: *Perfumer & flavorist*, 30, 2, 2005, pp. 46-53. ISSN: 0272-2666.
5. POPESCU V. Compoziția chimică a concretului de narcis (*Narcissus poeticus* L.) produs industrial în Republica Moldova.*Conferința științifică studențească „Chimia ecologică și a mediului” dedicată zilei internaționale a studenților.* Ediția XX-a, Noiembrie 22, 2022, p. 68. În: CZU: 574(082)=135.1=161.1 C42.

EXTRACȚIA ȘI IMPLEMENTAREA COLORANȚILOR NATURALI

EXTRACTION AND IMPLEMENTATION OF NATURAL DYES

CZU: 547.97:667.27 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.74**

Ciprian COJOCARU,
ORCID: 0009-0001-1520-9793
e-mail: cojocaru.ciprian@usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Alexandru CIOCÂRLAN,
ORCID: 0000-0002-0776-5095
e-mail: alexandru.ciocarlan@usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *This study aims to obtain and characterize natural dyes from local plant sources and agro-industrial waste for use in the food, cosmetic, and pharmaceutical industries. For this purpose, Soxhlet and combined extraction methods were employed, followed by sample concentration and recrystallization. The extraction involved multiple steps to ensure the purity and quality of the dyes. Microscopic and spectral (FT-IR) analyses confirmed the presence of the natural dyes and demonstrating their potential applications. The study highlights the importance of utilizing agro-industrial waste to create sustainable products, thereby reducing environmental impact and promoting the circular economy. By converting waste into valuable resources, this approach contributes significantly to the economic development and environmental sustainability of the Republic of Moldova, supporting local industries and creating new job opportunities.*

Keywords: *natural dyes, extraction, carotenoids, betalains, anthocyanins, chlorophylls*

INTRODUCERE

În prezent protecția mediului a devenit o provocare considerabilă pentru întreaga industrie, deoarece se utilizează un număr semnificativ de coloranți sintetici, care sunt dăunători atât pentru om, cât și pentru mediul înconjurător, de aceea interesul pentru coloranții naturali vegetali, obținuți inclusiv din deșeuri agroindustriale, a crescut semnificativ, deoarece s-a dovedit, că aceștea au efecte favorabile asupra sănătății și mediului încunjurător.

Utilizarea deșeurilor agroindustriale pentru extragerea coloranților naturali reprezintă un mijloc eficient pentru reciclarea resurselor, aliniindu-se astfel la obiectivele economiei durabile și facilitând reducerea impactului dăunător asupra ecosistemelor. Această practică întruchipează conceptul de economie circulară, care se învârte în jurul transformării deșeurilor agroindustriale în coloranți, permițând valorificarea și recircularea resurselor în cadrul lanțului de producție [1].

Coloranții naturali se utilizează în diferite industrii, precum industria alimentară, pentru a îmbunătăți aspectul produselor alimentare, industria farmaceutică pentru diferențierea medicamentele și în adaosurile alimentare, în industria cosmetică, adesea se utilizează în produse precum rujuri, creme, șamponuri, farduri, etc., pentru a le oferi o gamă variată de culori naturale [2].

Avantajele utilizării coloranților naturali este faptul că aceștia au o proveniență naturală, au durabilitatea sporită, provin din surse regenerabile, sunt biodegradabili, ecofriendly și au o proprietate antioxidantă vastă [3].

Pentru studii au fost selectate 5 surse locale ce conțin următorii coloranți:

1. Licopenul este un pigment tetra-terpenic cu structura similară beta-carotenului, cu un conținut mare în tomate, care manifestă următoarele efecte biologice: antidiabetic, cardioprotector, antiinflamator și hepatoprotector [3].

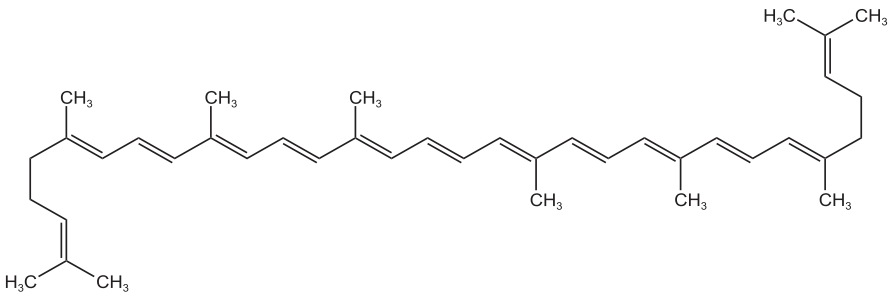


Figura 1. Structura chimică a licopenului

2. *ß*-Carotenul este unul dintre cele mai comune carotenoide, care se obține în mare parte din morcovi, acesta este un antioxidant puternic și acționează ca un precursor al retinolului (vitamina A_1) [3-4].

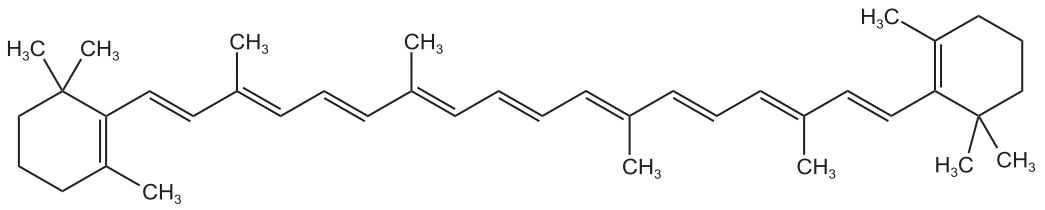


Figura 2. Structura chimică a *ß*-carotenului

3. Betanina este un pigmen natural obținut din sfecla roșie, face parte din clasa betacianinelor, care prezintă efect antiinflamator și îmbunătățește bariera intestinală [4].

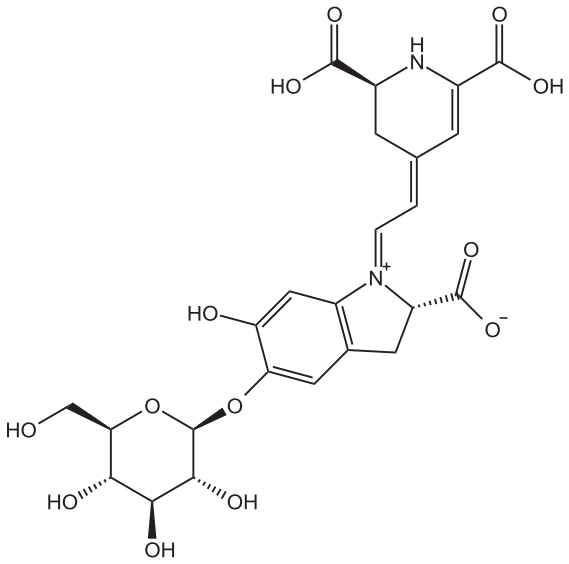
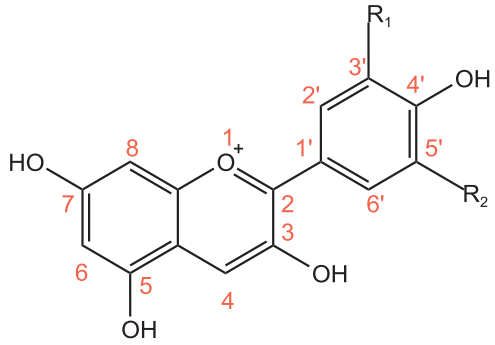


Figura 3. Structura chimică a betaninei

4. Cianidina este unul din antocianii responsabili pentru nuanţele de roşu, violet şi albastru ale fructelor, legumelor și florilor, aceștia manifestă activitate antioxidantă, antiinflamatorie și antitoxică [4].



Fugura 4. Structura chimică generală a unor antociani:
Cianidina (R_1=OH; R_2=H); pelargonidina (R_1=R_2=H); delfinidina (R_1=R_2=OH);
peonidina (R_1=OCH_3; R_2=H); petunidina (R_1=OH; R_2=OCH_3); malvidina (R_1=R_2=OCH_3).

5. Clorofilele sunt pigmenţi verzi prezenţi în plantele superioare, ca de exemplu urzica sau lucerna. Adaosul de clorofilă (-a) în creme, poate ajuta la tratarea diferitelor afecțiuni ale pielii, inclusiv a acneei și a daunelor provocate de arsurile solare [4].

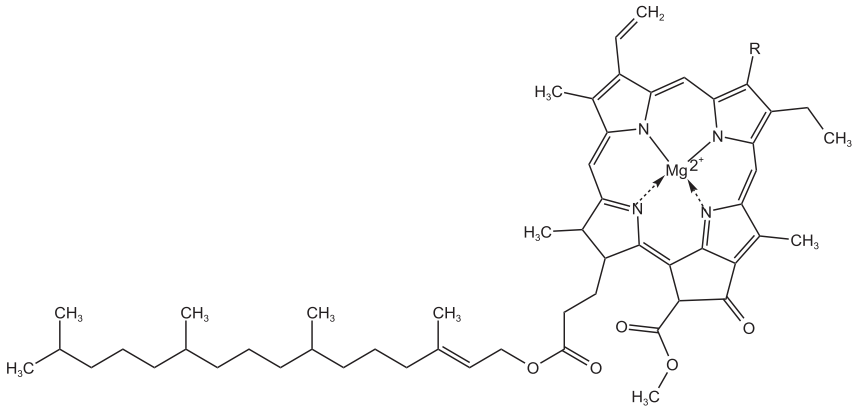


Figura 5. Structura chimică a clorofilelor: a- (R= -CH_3) și b- (-CHO)

MATERIALE ȘI METODE

Reactivi, veselă și utilaje.

Reagenți: Apă distilată, KOH, HCl (de 37%), MeOH (de 96%), diclorometan (DCM), benzen, acetonă, acetat de etil, cloroform și eter de petrol.

Veselă: Baloane cu fundul rotund (250,0, 500,0 și 2,0 L), pâlnie Buchner, tub de sticlă, pahare chimice cu volume diferite, pâlnie de decantare, baghete de sticlă, pipete și biurete de volume diferite, palete, termometru, stative, ceașcă Petri și ceașcă de porțelan.

Aparate și instrumente: Agitator mecanic, moară electrică (Saturn ST-CM1231), extractor Soxhlet, rotovapor (Heidolph), cântar cu o exactitate de 0,001 g, reșou electric (LTHS 250, 500 și 4000), spectrofotometru în infraroșu (PerkinElmer FT-IR, Spectrum 100) și microscop (BIOBASE).

Extracția Soxhlet

Proba supusă analizei se usucă în prealabil, se cântărește cu precizia de 0,001g, apoi se macină până la o fracție omogenă, după care se introduce în extractorul de tip Soxhlet un strat de bumbac, apoi materia primă, apoi încă un un strat de bumbac. În balonul de distilare de 2,0 L, se introduc câteva fierbătoare de portelan poros, iar de-asupra se conectează extractorul de tip Soxhlet. Corpul extractorului se umple cu solvent, turnat prin pâlnie astfel ca prin sifonare, solventul să ajungă în balon, apoi în partea superioară a lui se conectează refrigerentul.

Balonul se încălzește gradual cu un reșou de laborator, în așa fel ca vaporii solventului care se acumulează în balon, să treacă prin tubul lateral al extractorului și să ajungă în refrigerent unde se condensează și cad cu picătura în extractor. Când nivelul solventului acumulat prin condensarea vaporilor în extractor ajunge la nivelul sifonului, extractorul sifonează, iar întreaga cantitate de lichid trece din nou în balon.

Extracția continuă astfel încat să aibă loc 1-4 sifonări pe oră. În mod obișnuit o extracție se consideră încheiată după circa 3-6 ore (sunt și excepții). După finalizarea extracției, solventul din balon se recuperează prin distilare la presiune redusă, folosind un rotovap, astfel obținându-se extractul brut [3, 5].

Extracția licopenei

Materia primă, tomatele soiului Cherry (*Lycopersicon esculentum* L.), a fost supusă stoarcerei, iar deșeul rămas a fost congelat și păstrat până la extracție.

Mai întâi deșeurile de tomate (m= 720,0 g) se trec într-un balon cu fundul rotund (2,0 L), în care se adaugă apă V= 720 mL. Apoi la agitarea mecanică se adaugă soluția apoasă alcalină (pH=10), obținută prin dizolvarea KOH (120,0 g) în apă distilată (1,2 L). Amestecul obținut este încălzit și agitat timp de 1 oră la t^0=50-57°C. După răcire, conținutul balonului se filtrează printr-un filtru dublu de bumbac. Apoi se neutralizează cu o soluție acidulată, alcătuită din HCl (125,0 mL) în apă distilată (720,0 mL), adăugată treptat în porțiuni, se lasă peste noapte. Apoi sedimentul roșu se filtrează prin hârtie de filtru, se usucă și se cântărește [3].

Urmează apoi recristalizarea dintr-un amestec format din MeOH și benzen în raport 1:1. Mai întâi extractul se dizolvă în benzen (5,0 mL), apoi treptat (cu picătura) se adaugă MeOH (5,0 mL) și se ține la reflux timp de 15 min. După răcire, balonul se lasă în frigider la 7°C pentru a accelera cristalizarea [3].

Cristalele se separă prin filtrare, iar filtratul se concentrează până la volum mic, fiind supus cristalizării repetate, iar cristalele obținute se usucă [3].

Extracția β-carotenului

Reziduul obţinut după prelucrarea morcovilor (*Daucus carota* L.) (143,2 g) și DCM (1,0 L), se introduc într-un extractor de tip Soxhlet (vezi extracția Soxhlet) și se extrag timp de 6 ore (o sifonare durează 45 min). După concentrarea extractului brut până la volum mic, acesta se trece într-un balon cu volum mai mic [3, 5].

Urmează apoi recristalizarea dintr-un amestec format din MeOH și benzen în raport 1:1. Mai întâi extractul se dizolvă în benzen (5,0 mL), apoi treptat (cu picătura) la soluția formată se adaugă MeOH (5,0 mL), iar amestecul format se refluxează timp de 15 min. După răcire, balonul se lasă în frigider la 7°C pentru a accelera cristalizarea.

Cristalele se separă prin filtrare, iar filtratul se concentrează până la volum mic, fiind supus cristalizării repetate, iar cristalele obținute se usucă [3, 5].

Extracția betaninei

Reziduul obţinut după prelucrarea sfeclei roșie (*Beta vulgaris* L.) (101,0 g) și MeOH (620,0 mL), se introduc într-un extractor de tip Soxhlet (vezi extracția Soxhlet) și se extrag timp de 8 ore (o sifonarea durează 40 min). După concentrarea extractului brut până la volum mic, jumătate din extractul brut se trece într-o ceașcă Petri și se lasă la uscat [5].

Recristalizarea se realizează din MeOH (2,0 mL), în care se dizolvă extractul brut (2,5 g), iar soluția obținută se refluxează timp de 15 minute. După răcire, balonul se lasă în frigider la 7°C pentru a accelera cristalizarea. Cristalele se separă prin filtrare și se usucă [5]. În urma extracției și concentrării, s-a fost obținut extractul brut de betanină.

Extracția cianidinei

Extracția a fost efectuată folosind ca materie primă (*Sambucus ebulus* L.) fructele de boz (100,0 g) și MeOH (1,0 L) acidulat cu acid ascorbic sau HCl până la un pH= 3-4. Cianidina a fost extrasă folosind un extractor de tip Soxhlet (vezi extracția Soxhlet) timp de 6 ore (o sifonarea durează 75 min). După concentrarea extractului brut până la volum mic, jumătate din extractul brut se trece într-o ceașcă Petri și se lasă la uscat, iar cealaltă se trece într-un recipient ermetic și se pune la păstrare la o temperatură de 7°C [5]. În urma extracției și concentrării, a fost obținut extractul brut de antociani.

Extracția clorofilelor

Lucerna (*Medicago sativa* L.) mărunțită (100,0 g) și MeOH (650,0 mL), se introduc într-un extractor de tip Soxhlet (vezi subcapitolul 2.2) și se extrage timp de 3 ore (o sifonarea durează 15 min). După concentrarea extractului brut până la volum mic, acesta se trece într-un creuzet [5].

Apoi pentru purificarea extractul brut se adaugă în porțiuni egale acetonă (11 x 10,0 mL), apoi extractul se transferă într-o pâlnie de decantare și la el se adaugă eter de petrol (2 x 55,0 mL) și H_2O în volume egale (2 x 55,0 mL), după se agită bine, iar după separarea fazelor, cea inferioară (soluția mamă) se culege într-un vas aparte, iar cea superioară ce conține clorofilele în eter de petrol se spală de 2 ori cu apă distilată (100,0 mL) sau până la dispariția fluorescenței [5].

Această etapă se repetă încă de 2 ori pentru faza inferioară colectată (soluția mamă), utilizând ½ din volumul precedent de eter de petrol:H_2O.

După concentrarea extractului ce conține clorofile, acesta se transferă într-o ceașcă Petri și se lasă la uscat. În urma extracției, concentrării și separării, a fost obținut extractul brut dintr-un amestec de clorofile (-a) și (-b).

Prezența pigmenților de interes - în extractele obținute din sursele naturale menționate a fost confirmată prin analiza spectrală FT-IR. Spectroscopia în infraroșu cu transformare Fourier (FTIR) este o tehnică analitică utilizată pentru confirmarea anumitor grupări funcționale și a structurii moleculelor de interes în general.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Rezultatele extracțiilor: Probele de *β*-caroten, betanină, cianidină, clorifile (-a) și (-b), au fost obținute prin extracția Soxhlet, iar proba de licopen printr-o metodă combinată, apoi după concentrarea probelor, s-au obținut extracte brute, în care predomină următorii pigmenți cianidina, clorofilele (-a) și (-b), licopenul și *β*-carotenil.

În urma acestor extracții au fost obținute următoarele rezultate:

1. Licopen - masa cristalelor de licopen extrase din tomatele soiului Cherry (*Lycopersicon esculentum* L.), constituie 14,119 g, iar randamentul extracției este de 1,9 %.

2. *β*-Caroten - după extracția *β*-carotenului din morcovi (*Daucus carota* L.), a fost obținut amestec brut (1,371 g) și cristale (0,193 g), randamentul procesului fiind 1,1%.

3. Betanina - după finisarea extracției, a fost calculat conținutul de betanină extrasă din sfecla roșie (*Beta vulgaris* L.), care constituie 0,26 g, iar η extracției este de 0,3%.

4. Cianidina - a fost obținut extract brut (30,577 g) de antociani în care predomină cianidina, extrasă din fructele de boz (*Sambucus ebulus* L.), iar η extracției este de 30,6%.

5. Clorofilele - în urma extracției, concentrării și separării extractului brut obținut din lucernă (*Medicago sativa* L.), masa amestecului clorofilic obținut este de 1,524 g, iar randamentul procesului constituie de 1,5%.



Figura 6. Coloranții și produsele obținute

Interpretarea analizei spectrale în IR:

1. Licopen: **Spectrul IR (cm^{-1}, ATR):** $C_{40}H_{56}$, M= 536,89 g/mol

Grupările alifatice (-CH_3, -CH_2-, >CH-): 2917, 2849, 1462, 1377, 1295; Legături duble conjugate (^{H}>C=C<$_{H}$), configurație trans-(*E*): 1709, 1080, 947, 843, 720.

2. *β*-Caroten: **Spectrul IR (cm^{-1}, ATR):** $C_{40}H_{56}$, M= 536,89 g/mol

Grupările alifatice (-CH_3, -CH_2-, >CH-): 2920, 2849, 1454, 1360, 1241; Legături duble conjugate (^{H}>C=C<$_{H}$), configurație trans-(*E*) ;i >C=C< din ciclohexena: 1741, 1066, 963, 827, 723.

3. Betanină: **Spectrul IR (cm^{-1}, ATR):** $C_{24}H_{26}N_2O_{13}$, M= 550,47 g/mol

Grupările alifatice (-CH_3, -CH_2-, >CH-): 2931, 1394, 1339, 924; Grupări >C=N: 1628; Grupări –C-O-, C-O-C, -COOH 1045, 1250, 3286; Legături duble conjugate (^{H}>C=C<$_{H}$), configurație trans-(*E*) ;i >C=C< din ciclohexena: 1741, 1066, 963, 827, 723.

4. Cianidina: Spectrul IR (cm^{-1}, ATR): $C_{15}H_4O_6$, M= 287,14 g/mol

Grupările alifatice (-CH_3, -CH_2-, >CH-): 2923, 2852, 1365; Legături duble conjugate (^{H}>C=C<$_{H}$): 1028, 918, 817, 772; Grupări C-O-C: 1250; Grupări >C=O: 1734.

5. Clorofila: Spectrul IR (cm^{-1}, ATR): $C_{55}H_{72}MgN_4O_5$, M= 536,89 g/mol

Grupările alifatice (-CH_3, -CH_2-, >CH-): 2923, 2853, 1377; Legături duble conjugate (^{H}>C=C<$_{H}$): 1709, 970, 721; Grupări -OH: 3393, 1241, 1066; Grupări >C=O: 1739; Grupări >C=N: 1650.

CONCLUZII

1. Valorificarea și prelucrarea surselor naturale, inclusiv a deșeurilor agroindustriale, poate avea un impact major asupra mediului ambiant și financiar al Republicii Moldova, această practică permite reciclarea eficientă a resurselor și poate duce la o utilizare mai rațională și mai eficientă a materiilor prime, reducând dependența de noile resurse.
2. Prin simularea utilizării deșeurilor agroindustriale locale, din sursele vegetale locale au fost obținuți 5 coloranți, analizați prin diferite metode precum: microscopia și spectroscopia în infraroșu (FT-IR) care au demonstrat prezența coloranților studiați în extractele obținute și structura celor cristalini, iar potențialul de colorare a pigmenților obținuți a fost demonstrat prin încorporarea acestora în diferite produse.

REFERINȚE

1. COJOCARU, C. Deșeul - sursă de venit. În: *Chimia ecologică și a mediului*, Chișinău: CEP USM, 2022, Ed. 20, pp. 21-23. ISBN 978-9975-62-467-1
2. JEEL, D., CHAUCHAN, J., MANKAD, A. Natural Colourants. În: *International association of biologicals and computational digest*, Gujarat, India, Vol. 2, 2023, pp. 261-270. ISSN: 2583-3995
3. COJOCARU, C. Valorificarea deșeurilor agroindustriale de tomate prin obținerea Licopenului. În: *Chimia ecologică și a mediului*, Chișinău: CEP USM, 2023, Ed. 21, pp. 22-23. ISBN 978-9975-62-606-4
4. GHENDOV-MOȘANU, A. Utilizarea coloranților naturali în industria alimentară. În: *Meridian Ingineres*, 2017, nr. 3, pp. 26-35. ISSN 1683-8537
5. LUXSIKA, N., SAKAMON, D., NAPHAPORN, C. Natural colorants: Pigment stability and extraction yield enhancement via utilization of appropriate pretreatment and extraction methods. În: *Food Science and Nutrition, Bangkok*, Thailand, nr. 15 (57), 2017, pp. 3243-3259. ISSN: 1549-7852. În: https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1109498

ANALIZA INFLUENȚEI COMPLEXULUI HIDROENERGETIC NISTREAN ASUPRA REGIMULUI HIDROLOGIC AL FL. NISTRU

ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF THE HYDRO POWER COMPLEX ON THE HYDROLOGICAL REGIME OF THE DNIESTER RIVER

CZU: 556.535(282.247.314):621.311.21(477) https://doi.org/10.59295/spd2024n.75

Alexandru CORONOVSCHI,
ORCID: 0009-0006-1023-5470
e-mail: alexandrucoronovschi@gmail.com
Serviciul Hidrometeorologic de Stat, Chișinău, Republica Moldova
Dinu PREPELIȚĂ,
ORCID: 0009-0006-1023-5470
e-mail: dinu.prepelita@meteo.gov.md
Serviciul Hidrometeorologic de Stat, Chișinău, Republica Moldova
Aliona ISAC,
ORCID: 0009-0006-1023-5470
e-mail: isacaliona0224@gmail.com
Serviciul Hidrometeorologic de Stat, Chișinău, Republica Moldova

Summary. *The purpose of this paper is to study the influence of the Dnestrovsk and Dubăsari Hydropower Complex (HC) on the hydrological regime of the Dniester River. The researches were carried out by the method of comparing the hydrological regime (multiannual values of water flows and their temporary trend) of the Dniester river until and after the construction of the Dnestrovsk and Dubăsari HC for all characteristic periods. The research results demonstrate that the Dnestrovsk HC in complex/individually with the Dubăsari HC did not and do not have a negative impact on the trends in the formation of the hydrological regime of the Dniester river. It is necessary to change the data string that is currently used (1885-2022) with another data string (1956-present), because downstream of the HC we no longer have a completely natural data string. Taking into account the dangerous natural and anthropogenic hydrological situations that are formed on the Dniester River and the importance of the water supply of the Republic of Moldova, it is necessary to develop a strategic plan regarding the efficiency of the management of surface water resources, which would take into account the need to interconnect the resources of surface water of the Danube-Prut hydrographic basin with those of the Dniester hydrographic district. In this way, the risk that threatens the water supply of the Republic of Moldova would be greatly reduced.*

Key words: *hydrological regime, influence, hydropower complex, characteristic periods, temporary trends.*

INTRODUCERE

Într-o perioadă de mai mulți ani societatea este periodic bulversată de prognozele sumbre a unor ONG-uri precum că râurile în R. Moldova seacă [1, 2, et all.]. O atenție deosebită se consacră fluviului Nistru. Conform ONG-urilor de mediu situația ecologică a fl. Nistru suferă din cauza hidrocentralelor ucrainești construite în zona Nistrului superior. Unele probleme menționate de societate sunt: secarea fl. Nistru, modificarea regimului termic al apei care influențează negativ procesul de reproducere a ihtiofaunei, apariția fenomenului de pulsație a nivelului apei cu amplitudini și frecvențe mari ș.a.m.d.

Scopul acestei lucrări este cercetarea influenței Complexului Hidroenergetic (CHE) Dnestrovsc și CHE Dubăsari asupra regimului hidrologic al fl. Nistru.

Ipoteza cercetării. Impactul CHE Dnestrovsc și CHE Dubăsari asupra regimului hidrologic al fluviului Nistru este negativ.

MATERIALE ȘI METODE

La baza cercetărilor a stat metoda „Indicatorilor modificării hidrologice” (IHA) [Richter B., et all] [3]. Cercetările au fost axate pe impactul asupra valorilor debitelor medii multianuale și a tendințelor acestora pe anumite perioade caracteristice. Ca și criteriu de stabilire a existenței impactului negativ s-a folosit dinamica tendinței de formare a scurgerii. Menționăm, că în cazul când dinamica tendințelor debitelor la posturile cercetate sunt aceleași, este logic să spunem că CHE de pe acest fluviu nu a influențat negativ asupra proceselor de formare a scurgerii.

Pentru a argumenta ipoteza, cercetările au fost efectuate prin metoda comparației regimului hidrologic (valorile multianuale ale debitelor și tendința temporară a acestora) al fl. Nistru până și după construcția CHE Dnestrovsc și CHE Dubăsari pentru toate perioadele caracteristice.

Pentru comparații au fost folosite patru perioade caracteristice ale șirurilor de date hidrologice de la două posturi hidrometrice (**PH**): PH Tighina și PH Zaleșciki (Ucraina).

Perioadele cercetate: 1. Perioada de până la construcția CHE Dubăsari; 2. Perioada de până la construcția CHE Dnestrovsc; 3. Perioada de după construcția CHE Dubăsari; 4. Perioada de după construcția CHE Dnestrovsc.

Pentru a identifica impactul, tendințele au fost comparate atât între posturi cât și pentru fiecare post aparte.

Cercetările au fost efectuate în baza șirurilor de date ale SHS [4]

REZULTATE ȘI DISCUȚII

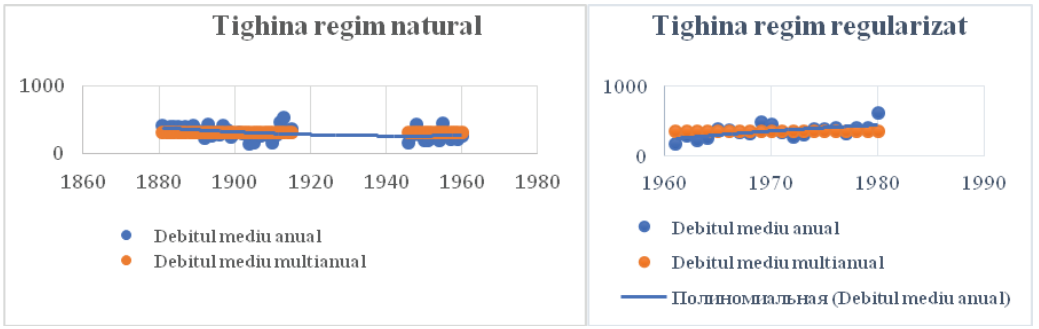
Pentru evaluarea impactului CHE de pe fl. Nistru asupra regimului hidrologic a fost analizat șirul de date rezultat al măsurătorilor zilnice de debit de la PH Zaleșciki și Tighina. Aceste posturi au o durată de funcționare de peste o sută de ani ceea ce reprezintă, din punct de vedere a veridicității, șiruri reprezentative (perioada de funcționare mai mare de 30 ani) și pot fi folosite în astfel de analize și cercetări.

Cercetări referitor la influența CHE Dnestrovsc asupra regimului hidrologic au fost efectuate de mai mulți specialiști [5,6] care au adus în evidență mai multe probleme atât de ordin hidrologic cât și de cel ecologic. Majoritatea acestor probleme au fost caracterizate ca rezultat al influenței cascadelor CHE asupra regimului hidrologic și ecosistemei acvatice a fl. Nistru. În lucrarea [6]a fost pusă și problema lichidării acestor complexe!. Cu toate acestea, în nicio lucrare nu s-a dat o apreciere argumentată nivelului și caracterului impactului CHE asupra regimului hidrologic al fluviului Nistru.

Menționăm, că necesitatea regularizării regimului hidrologic al fl. Nistru a apărut din cauza frecvenței înalte a apariției debitelor de apă foarte mici [7]. Conform [7], debite mai mici de 80,0 m^3/s (debitul sanitar în estuar) se întâlnesc în cca50% din cazuri din debitele minime. Astfel de debite se înregistrează și în perioada în care ne aflăm. Debite mai mici de 50 m^3/s se întâlnesc în cca 30% din cazuri din debitele minime. Debite mai mici de 25 m^3/s se întâlnesc în cca 6% din cazuri. Se întâlnesc debite și de cca 12-13 m^3/s. Începând cu anul 1988 când CHE Dnestrovsc a intrat în regim de exploatare, debite mai mici de 100 m^3/s nu se întâlnesc.

Pentru cercetare au fost stabilite patru perioade caracteristice și nu trei conform [5]. Metodica cercetărilor în această lucrare, din punctul nostru de vedere, a fost incomplectă deoarece nu s-a analizat perioada de scurgere naturală (PH Zaleșciki) și regularizată (PH Tighina) în perioada între anii 60 și 80 ai sec. XX. Subliniem acest fapt deoarece alegerea corectă (logică) a perioadelor influențează rezultatele cercetărilor. Menționăm, că impactul construcțiilor hidrotehnice este analizat și face parte din complectul de documente obligatorii pentru toate proiectele de construcție și a Regulamentelor de exploatare a acestora [8].

În fig. 1 este expusă pentru analiză dinamica debitelor de apă la postul hidrometric Tighina în regim natural (perioada anilor 1860-1960) și regularizat (perioada anilor 1960-1980). Perioada anilor 1960-1980 este **prima perioadă** când regimul hidrologic al fl. Nistru a fost supus impactului în rezultatul construcției lacului Dubăsari (coeficient de regularizare de cca 0,05) care a avut scopul producerii energiei electrice, piscicultură și de recreație.

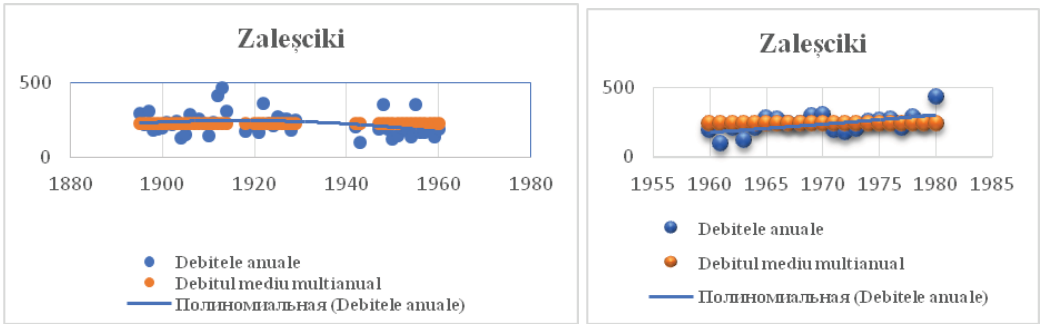


A **B**

Fig. 1.Regimul hidrologic monitorizat la PH Tighina în perioadele 1860-1960 (A) și 1960-1980 (B)

Din această figură observăm că în perioada de curgere naturală a apei, dinamica debitelor a avut o tendință de scădere (de la cca 390 m^3/s la cca 280 m^3/s) de cca 39 % cu stabilizare în anii ”60, perioadă când a fost dat în exploatare lacul Dubăsari. După darea în exploatare a lacului Dubăsari (1954), se observă o tendință de majorare a debitelor medii anuale de la cca 250 m^3/s la cca 440 m^3/s, sau cu cca 80%. Se constată și creșterea debitelor medii multianuale de la 311 m^3/s (regim natural) la 357 m^3/s (regim regularizat), sau cu cca 36%.

Pentru a vedea motivul care a stat la baza acestor procese s-a efectuat o analiză comparativă a dinamicii debitelor de apă la postul hidrometric Tighina în regim natural (perioada anilor 1860-1960) și regularizat (perioada anilor 1960-1980) cu dinamica debitelor la PH Zaleșciki pentru aceleași perioade de timp (Fig. 2). Din Fig.2 observăm aceleași tendințe ale dinamicii debitelor medii anuale și multianuale ca și la PH Tighina. Se observă o descreștere a debitelor medii anuale de cca 30% (perioada anilor 1860-1960), și o creștere a acestora cu cca 76% (perioada anilor 1960-1980).

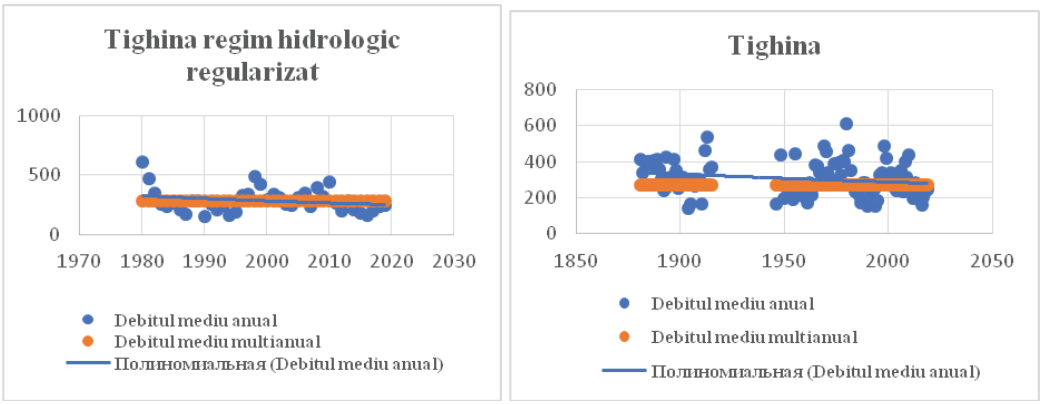


A **B**

Fig. 2. Regimul hidrologic monitorizat la PH Zaleșciki în perioadele 1860-1960 (A) și 1960-1980 (B)

Din cele menționate observăm că dinamica regimului hidrologic este aceeași la ambele PH. Acest fapt este argumentul că impactul CHE Dubăsari nu a condus la schimbarea regimului hidrologic al fl. Nistru și deci nu este negativ. Ca și motiv al acestui efect ar fi coeficientul mic de regularizare (cca 0,05).

Studierea perioadei 1980-2020 și 1880-2020 (Fig. 3 și 4). Menționăm că aceste perioade conțin și perioada începerii exploatării CHE Dnestrovsk (1980) (Perioada a doua).



A **B**

Fig. 3. Regimul hidrologic monitorizat la PH Tighina în perioadele 1980 - 2020 (A) și 1880 - 2020 (B)

Cunoscând tendințele regimului hidrologic în perioada naturală și a primei regularizări, este logic să stabilim tendințele și în perioada de după construcția CHE Dnestrovsc (1980 - prezent) (Fig. 3) și perioada întregului șir de date (1880 – prezent) (Fig.4).

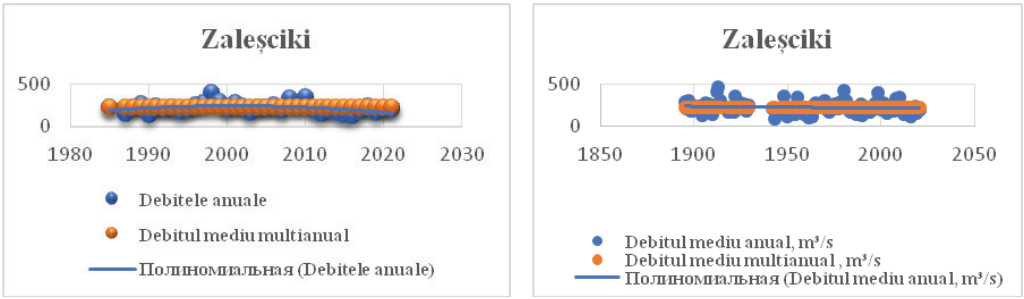


Fig. 4. Regimul hidrologic monitorizat la PH Zaleșciki în perioadele 1980 - 2020 (A) și 1880 - 2020 (B)

Din Fig.3 A observăm că dinamica tendinței regimului hidrologic pentru perioada de după construcția CHE Dnestrovsk este în descreștere (de la cca 300 m^3/s la cca 250 m^3/s) și constituie cca 17%, iar debitul mediu multianual constituie cca 285 m^3/s. Tendința întregului șir de date (1880 - prezent) (Fig.3,B) la PH Tighina are același trend negativ (de la cca 350 m^3/s la 275 m^3/s) care constituie cca 21%, cu 4% mai mare decât în perioada de după construcția CHE Dnestrovsc.

Pentru o apreciere corectă a unui posibil impact asupra regimului hidrologic poate fi efectuat analizând și tendința regimului hidrologic natural la PH Zaleșciki. În rezultatul analizei șirului de date la PH Zaleșciki se constată că trendul dinamicii regimului

hidrologic după construcția CHE Dnestrovsc (perioada 1980-2020) este negativ (de la 219 m^3/s la 160 m^3/s) și constituie cca 27% (Fig. 4A). Debitul mediu multianual constituie cca 219 m^3/s.

Analizând șirul de date pentru întreaga perioadă de obsevații (1880-prezent) (Fig. 4,B) constatăm o scădere a debitelor medii anuale de la 240 m^3/s la 200 m^3/s și constituie cca 17%. Debitul mediu multianual constituie cca 225 m^3/s, cu cca 3% mai mare decât pentru perioada de după darea în exploatare a CHE Dnestrovsk.

Din cele menționate observăm că dinamica regimului hidrologic în perioada a doua de regularizare are același trend - în scădere. Acest fenomen se observă pentru ambele PH atât în regim natural cât și regularizat. În majoritatea cazurilor cercetate se observă că tendința descreșterii valorilor debitelor medii anuale este mai mare în cazul regimelor naturale (PH Zaleșciki). Această situație ne dovedește că impactul comun al CHE Dnestrovsc (coeficient de regularizare cca 0,22) și CHE Dubăsari nu este unul negativ.

Un alt sector temporal al regimului hidrologic cuprinde perioada mixtă monitorizată la PH Tighina1860-1980 (A) și Zaleșciki (regim natural 1960-2020 (B)) (Fig.5 și 6.).

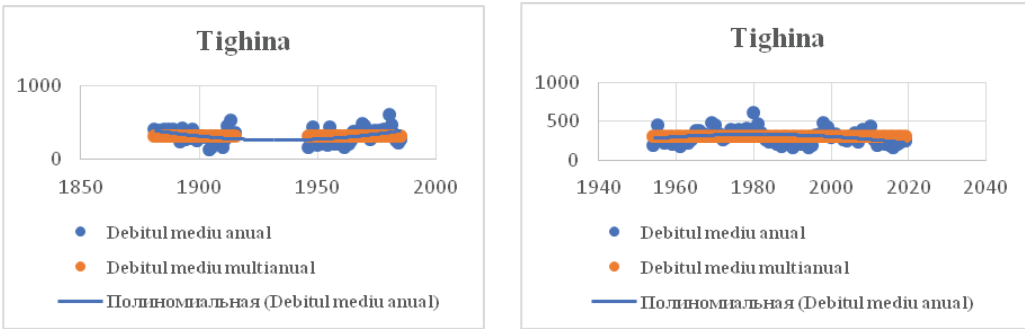


Fig. 5. Regimul hidrologic monitorizat la PH Tighina în perioadele 1860-1980 (A) și 1960-2020 (B)

În fig.5A se observă că în perioda anilor 1940 (regim natural) regimul hidrologic la PH Tighina prezintă un nivel minim al debitelor medii anuale. După trecerea acestei perioade tendința prezintă o creștere a debitelor până în anii 1980 (perioada 1960-1980 regularizată de lacul Dubăsari) după care se observă o descreștere (coincide cu darea în exploatare a CHE Dnestrovsc) până în prezent (Fig.5,B). Debitele medii multianuale constituie cca 323 m^3/s (Fig.5,A) pentru perioda 1860-1980 și 300 m^3/s (Fig.5,B) pentru perioda (1980 -prezent). Pentru a stabili motivul acestor fluctuații s-a efectuat o comparație a acestor tendințe a regimului hidrologic monitorizat la PH Tighina cu regimurile hidrologice din aceleași perioade monitorizate la PH Zaleșciki (Fig.6,A și B).

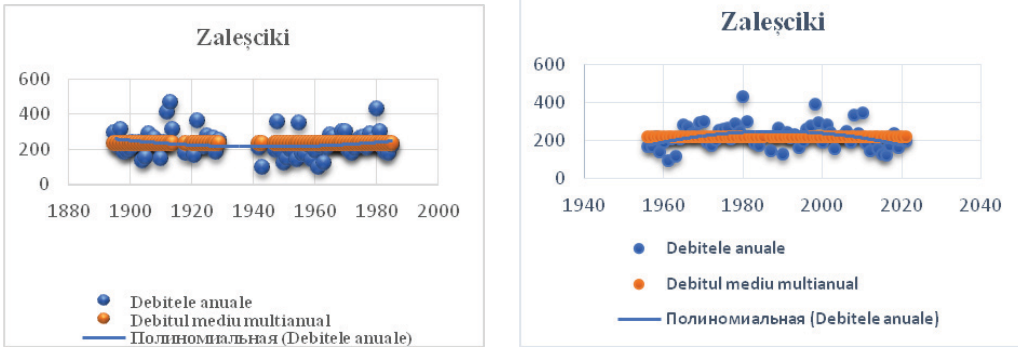


Fig. 6. Regimul hidrologic monitorizat la PH Tighina în perioadele 1860-1980 (A) și 1960-2020 (B)

Comparând șirurile de date pentru aceeași perioadă la PH Tighina cu cel al PH Zaleșciki se observă aceleași tendințe (Fig. 5A,B și 6A,B). Aceleași tendințe se observă și pentru debitele medii multianuale. Deci sursa fluctuațiilor nu este CHE.

CONCLUZII

1. Rezultatele studiului infirmă ipoteza inițială, precum că din cauza CHE Dnestrovsc fl. Nistru seacă. Ca și dovadă este faptul că tendințele de formare a regimelor hidrologice regularizate cercetate în lucrare, corespund celor naturale în majoritatea perioadelor studiate.
   Din analiza informației [7] reiese, că în cazul când fl. Nistru nu ar fi fost regularizat, mun. Chișinău, Soroca ș.a. zone din componența Districtul hidrografic Nistru ar fi rămas fără apă potabilă pentru populație și industrie, iar ecosistemul acvatic ar fi suferit mult [2].
2. Rezultatele cercetărilor demonstrează că CHE Dnestrovsc în complex/fiecare în parte cu CHE Dubăsari nu a produs și nu produc impact negativ asupra tendințelor de formare a regimului hidrologic al fl. Nistru. Acest efect se datorează faptului că coeficientul de regularizare a CHE Dnestrovsc și Dubăsari luate împreună este cca 0,3. Trendul în descreștere a debitelor medii multianuale în perioadele regularizate este de origine naturală deoarece în majoritatea cazurilor cercetate, această legitate se observă și pentru regimurile hidrologice naturale.
3. Cu toate că la P/H Zaleșciki (regim natural), debitele medii multianuale în toate perioadele caracteristice practic sunt egale deoarece se află în limitele preciziei de măsurare a debitelor (cca 10%), observăm că debitele medii multianuale la P/H Tighina în perioada anilor 1960-1980 au crescut față de varianta naturală cu cca 15%, ceea ce este semnificativ. Motivul acestei creșteri, conform acestui studiu, este rezultatul fenomenelor naturale care au avut loc în bazinul hidro-

grafic al fluviului în acea perioadă. Observăm, că dintre variantele cercetate la P/H Tighina, cel mai mult se aseamănă cu cel natural două perioade cu diferite nivele de timp de regularizare: 1880-1980 (cu timp mixt) și 1956-2021 (toată perioada regularizată).

Propuneri

1. Având în vedere rezultatele menționate la pct. 4 concluzii, se impune necesitatea schimbării șirului de date care se utilizează în prezent (1885-2022) cu alt șir de date (1956-prezent), deoarece în aval de CHE nu mai avem șir de date complet natural. Totuși, pentru realizarea acestor schimbări sunt necesare cercetări complexe și modelări.
2. Având în vedere situațiile hidrologice periculoase de tip natural și antropic care se formează pe fl. Nistru și importanța asigurării cu apă a R. Moldova este necesar de elaborat un plan strategic în privința eficientizării managementului resurselor de apă de suprafață, care ar lua în vedere necesitatea interconectării resurselor de apă de suprafață ale Bazinului hidrografic Dunărea-Prut cu cele ale Districtului hidrografic Nistru. Asfel s-ar micșora cu mult riscul ce amenință asigurarea cu apă a R. Moldova.

REFERINȚE

1. În:https://www.ipn.md/ro/ministrul-mediului-nu-exista-un-pericol-ca-chisinaul-sa-7965_1086101.html
2. În:https://stiri.md/article/social/imagini-socante-in-unele-zone-raul-nistrul-este-aproape-secat/
3. Richter B., Baumgartner J., Powell J., Braun D. A method for assessing hydrologic alteration within ecosystems. In: Conserv. Biol., 1996, 10, p. 1163–1174, doi:10.1046/j.1523-1739.1996.10041163.x.
4. Datele SHS
5. Jeleapov A. Raport Starea hidrologică și hidromorfologică a fluviului Nistru în condițiile influenței exploatării Complexului Hidroenergetic Nistrean Chișinău, 2021
6. Анализ влияния водохранилищ днестровских ГЭС на состояние Днестра., Вена, Женева, Киев, Кишинев, 2019
7. „Resursele Acvatice ale Republicii Moldova”, Chișinău, I.E.P. Știința, 2007, ediție colectivă, ISBN 978-9975-67-200-08.
8. Правила эксплуатации водохранилищ днестровского каскада ГЭС и ГАЭС. Укргидроэнерго 2017

CRYSTAL STRUCTURE AND HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF 2,4-DIAMINO-6-PHENYL-1,3,5-TRIAZIN-1-IUM PERCHLORATE

STRUCTURA CRISTALĂ ȘI ANALIZA SUPRAFEȚEI HIRSHFELD A 2,4-DIAMINO-6-PHENYL-1,3,5-TRIAZIN-1-IUM PERCHLORATULUI

CZU: 546.137:546.33`131:661.8 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.76**

Nicoleta CRACIUN,
ORCID: 0000-0001-9918-0678
e-mail: nicoleta.craciun@ifa.usm.md
Institute of Applied Physics, Moldova State University
Elena MELNIC,
ORCID: 0000-0003-0212-3445
e-mail: elena.melnic@ifa.usm.md
Institute of Applied Physics, Moldova State University
Marina FONARI,
ORCID: 0000-0002-2508-5368
e-mail: marina.fonari@ifa.usm.md
Institute of Applied Physics, Moldova State University
Diana CHISCA,
ORCID: 0000-0002-2350-8208
e-mail: chisca.diana.ich@gmail.com
UPS „Ion Creangă" from Chisinau, Republic of Moldova

Summary. *Synthesis and characterization of new organic salt, 2,4-diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin- 1-ium perchlorate (LH)(ClO_4), in which NH ···O(N) hydrogen bonds play an essential role in stabilizing the crystal structure, were highlighted in the present study. The crystal structure was determined using single-crystal X-ray diffraction analysis, which reveals that the title compound crystallizes in the monoclinic centrosymmetric space group $P2_1/c$ and contains one cation and one anion in the asymmetric unit. The unit cell parameters are a =13.8011(13) Å, b = 5.0674(5) Å, c = 16.6411(13) Å, and β = 91.930(9)˚. Also, the composition $C_9H_{10}ClN_5O_4$, of the discussed compound was confirmed by FTIR spectroscopy. From this research a decisive influence of hydrogen bonds on stability of the reported crystal is evidenced. The distribution of all types of intermolecular interactions was assessed by the Hirschfeld surface analysis method.*

Keywords*: organic salt, 2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazine-1-ium, crystal structure, Hirshfeld surface analysis.*

INTRODUCTION

The association of organic adducts, containing 1,3,5-triazines, with various types of biological activities [1, p.40] such as antimicrobial [2, p.348], anticancer [3, p.3, 4, p.3301]

and antiviral ones [5, p.1231] has accelerated the rate of progress in synthesizing new 1,3,5-triazine derivatives. Apart from biological activities, compounds containing 1,3,5-triazine entities are of specific interest due to their nonlinear optical response with high potential [6, p.110370, 7, p.220]. Triazine derivatives are also used as building blocks for the creation of hybrid organic /inorganic framework architectures [8, p.9046].

2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazine is a popular heterotopic molecule extensively used today as a universal ligand for the synthesis of metal complexes with diverse structural architectures [9, p.3568, 10, p.4813, 11, p.348] and supramolecular aggregates [12, p.30102, 13, p.04681].

The survey of CSD (Con Quest Version 2024.1.0) showed that in the metal-free compounds the L/LH^+ entities were able to successfully cocrystallize with mono- or dicarboxylic acids or pharmaceuticals, thus revealing their potential as H-donor/acceptor in the environment either as a neutral molecule or as a monocation. In the latter case, the L-base is protonated either at one of the nitrogen atoms of the triazine cycle or at the terminal amino group.

The triazine ligand used both as a main ligand and as an auxiliary ligand is interesting due to the fact that not only the amino groups of the triazine ring can form hydrogen bond interactions with oxygen atoms, nitrogen atoms or solvent molecules [14, p.137, 9, p.3568] , but also triazine and benzene rings are able to generate π…π stacking interactions [12, p.30102].

MATERIALS AND METHODS

All reagents were purchased from commercial sources and used without further purification. The IR spectra were recorded on a FTIR Spectrum-100 Perkin Elmer spectrometer in the range of 4000–650 cm^{-1}. X-ray single crystal data were collected at room temperature 293(2) K on an Xcalibur E diffractometer equipped with a charge-coupled device (CCD) area detector and a graphite monochromator utilizing MoKα radiation (λ=0.71073 Å)

Synthesis of (LH)(ClO_4)

0.018 g (0.1 mmol) of 2,4-diamino-6-phenyl-1,3,5-triazine (LH) was dissolved in 8 ml C_2H_5OH and stirred until dissolved at temperature 80°C, then citric acid was added, further stirring the solution at the same temperature. To the resulting solution was added 0.031 g (0.1 mmol) $Cd(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ salt and stirred until completely dissolved. After 64 days, colorless crystals precipitated on the walls of the vessel. The collected crystals were washed with ethanol and dried under vacuum. (Yield: 64%).

X-ray data collection and structure determination

Diffraction measurements were carried out on an Xcalibur E diffractometer equipped with a CCD area detector and a graphite monochromator utilizing MoKα (λ = 0.71073 Å) radiation at room temperature. The data were collected and processed using

the program CrysAlisPro [16, p.117] and the intensities were corrected for Lorentz and polarization effects as well as for empirical absorption based on the multi-scan technique. All calculations to solve the structure and to refine the model proposed were carried out with the programs SHELXS-2014 and SHELXL-2014 [17, p.6, 18, p.24]. Structure solution met no difficulties and no indication for the unresolved disordering. The C-bound H-atoms were positioned geometrically and treated as riding atoms using SHELXL default parameters with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$, the N-bound H-atoms were found from differential Fourier maps at the intermediate stages of the refinement and their positions were restrained during the refinement. Crystal data for title compound: Mr = 287.67, monoclinic, space group $P2_1/c$, a = 13.8011(13), b = 5.0674(5), c =16.6411(13) Å; β = 91.930(9)°; V =1163.14(18) A^3; Z = 4; D_{calc} = 1.643 Mg m^{-3}; $F(000)$ =592; μ = 0.349 mm^{-1}; R_1 = 0.0649, wR_2 = 0.0837 for 2037 independent reflections with $I > 2\sigma(I)$; R_1 = 0.1296, wR_2 = 0.0997 for all 3793 independent reflections. CIF file was deposited in Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) (https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/) with the CCDC deposition number 2368139.

IR spectroscopy

The IR plots for the free L-base and the title adduct are shown in Fig. 1 and indicate that the principal IR bands typical for the free L-base were also registered in the title salt and summarized in Table 1. The N-H stretching frequencies were registered in the range 3507-3175 cm^{-1} for L-base and 3561-3199 cm^{-1}, for the title compound. The N-H bending mode (scissoring) appears as a medium to strong intensity (broad) band in the range from 1621 to 1294 cm^{-1} for the ligand and 1717–1433 cm^{-1} for (LH)(ClO_4), overlapping with the aromatic C=C ring absorption, which also appear in this region, as well as the presence of a C-H bend at the methylene group. The C-N stretching absorption occurs in the region from 1388 to 1270 cm^{-1} as a medium to strong band. Deformation vibrations of aliphatic and aromatic C-H groups are present in the region of 900 cm^{-1} for the L-base and 1066 cm^{-1} for the title compound. A strong signal in the title adduct at 1066 cm^{-1} can be assigned to the stretching vibration of Cl-O bond in perchlorate anion.

Table 1. Main IR bands for compounds L and (LH)(ClO_4)

Stripes functions	**ν, cm^{-1}**	
	L	(LH)(ClO_4)
ν_{as}(N-H)	3507	3561
ν_s(N-H)	3372	3409
ν_{as}(C-H)	1694	1717
ν_s(C-H)	1621	1637
$\delta(NH_2)$	1490	1451

ν_{ring}	1578	1574
ν_{as}(C-N)	1294	1297
ν_{s}(C-N)	1276	1271
δ(CH)	900	1066
ν_{as}(Cl-O)	-	1066

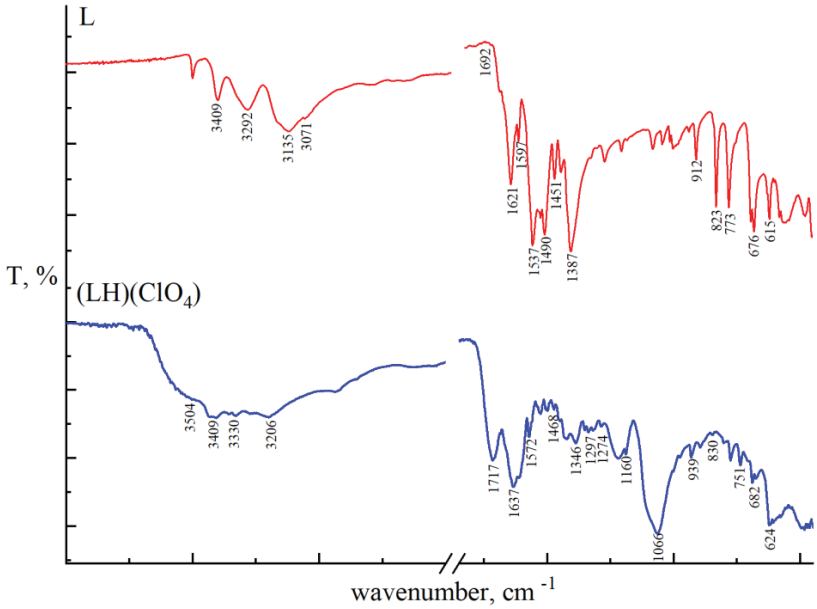
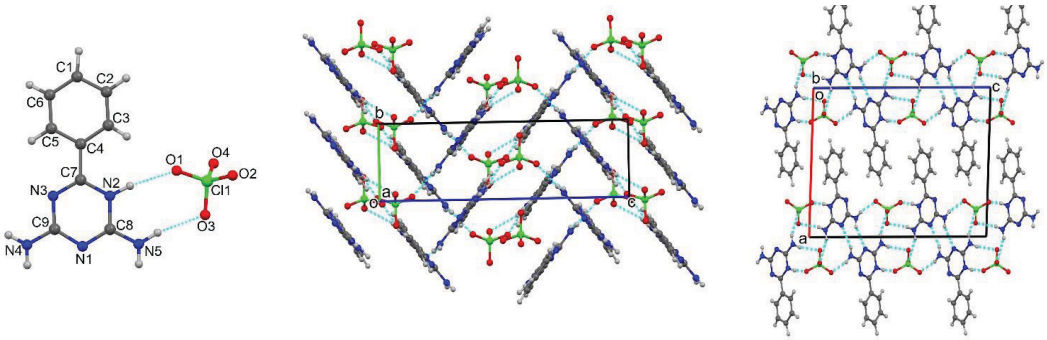


Fig. 1. Comparison of IR plots for L and title compound

RESULTS AND DISCUSSION

We report here the synthesis, spectroscopic characterization and crystal structure of the title compound, arising from ion-pairing and hydrogen bonding. Single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that the title compound crystallizes in the centrosymmetric monoclinic $P2_1/c$ space group, and the asymmetric unit comprises salt-like aggregate $(LH)(ClO_4)$, as one triazinium cation, $(LH)^+$, and one perchlorate anion. In the crystal, the L-base is additionally protonated at triazine nitrogen atom N2, placed between the amino-group and phenyl substituent. This protonation is represented by an increase in the corresponding bond angle, C7–N2–C8 being equal to 119.4(4)° compared to the angles at unprotonated N-atoms, N1 and N3 with the corresponding bond angles of C8–N1–C9 = 115.8(4)° and C7–N3–C9 =117.4(4)°. The planar conformation of the LH^+ cation is indicated by the values of interplanar angle 6.04° between the triazine and phenyl rings and by the torsion angles C3–C4–C7–N2/C5–C4–C7–N3 with values -6.44/-5.14°.

The crystal structure is stabilized by four NH…O and one NH…N hydrogen bonds (Table 1). The counter-charged species are interconnected by four unique intermolecular *N–H*···O hydrogen bonds in such a way that each tetrahedral ClO_4^- anion in a tripod mode holds around three LH^+ cations. The LH^+ cations linked by the two-fold screw axis are associated in the homomeric helical chain via NH…N hydrogen bond. Interconnection of these H-bonded motifs resulted in the H-bonded layer restricted by the phenyl substituents (Fig. 2b). These layers pack in the interdigitated mode with π-π stacking interactions between the phenyl residues that belong to the neighboring layers (Fig. 2c).



a **b** **c**

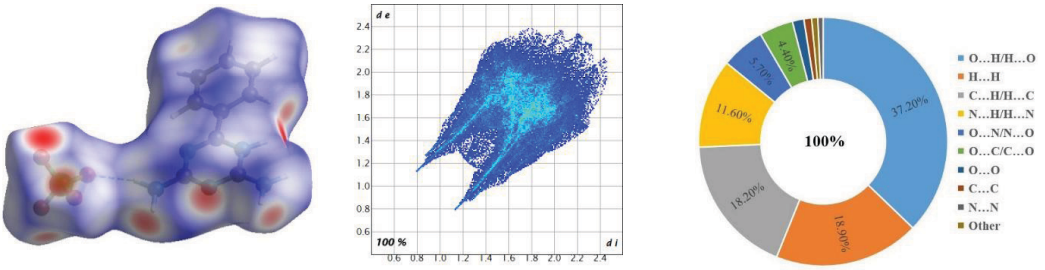
Fig. 2. a) Content of the asymmetric unit in the title compound. b) fragment of H-bonded layer; c) packing of the layers

Table 1. Hydrogen bond distances (Å) and angles (°) in the title compound

D–H···A	d(H···A), Å	d(D···A), Å	∠DHA, °	Symmetry operation for acceptor
N(2)-H(2N)···O(1)	2.02(4)	2.921(5)	165(3)	*x*, -*y*+3/2, *z*+1/2
N(4)-H(4NA)···O(4)	2.27(4)	3.099(5)	163(4)	*x*, *y*, *z*
N(4)-H(4NB)···N(1)	2.31(4)	3.104(5)	158(4)	-*x*, *y*-1/2, -*z*+1/2
N(5)-H(5NA)···O(3)	2.19(4)	3.063(5)	164(4)	*x*, -*y*+3/2, *z*+1/2
N(5)-H(5NB)···O(2)	2.40(4)	3.119(5)	145(4)	-*x*, *y*+3/2, -*z*+1/2

Hirshfeld surface analysis [18, p.20] and two-dimensional fingerprint plots are useful tools for describing the surface characteristics of the crystal structure and were generated using CrystalExplorer 3.0 [19, p.1008]. The normalized contact distance (d_{norm}) is based on the distances from the nearest atom inside (d_i) and outside (d_e) the surface. The three-dimensional d_{norm} surface of the title compound is shown in Fig. 3a. The red points represent closer contacts and negative d_{norm} values on the surface corresponding to N—H···O and N—H···N interactions. Two-dimensional fingerprint plots are shown in Fig. 4. The O···H interactions (37.2%) and H···H (18.9%) interactions make the highest

contributions with the C···H (18.2%), N···H (11.6%), O···N (5.7%) and C···O (4.4%) contacts also making significant contributions to the Hirshfeld surface.



a **b** **c**

Fig. 3. a) View of the three-dimensional Hirshfeld surface of the title compound. b) Two-dimensional fingerprint plot for all interactions. c) The diagram of the distribution of the principal intermolecular interactions

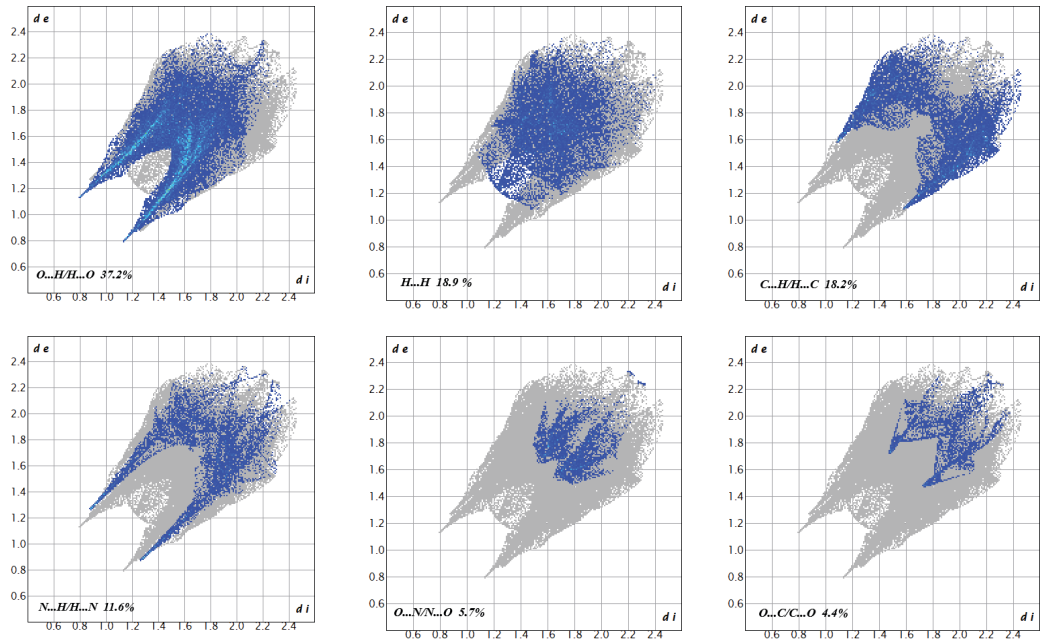


Fig. 4. Two-dimensional fingerprint plots for the title compound

CONCLUSIONS

An attempt to obtain a mixed-ligand Cd(II)-based coordination compound with involvement of diamino-substituted triazine derivative, resulted in novel organic-inorganic hybrid salt, 2,4-diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin-1-ium perchlorate $(LH)(ClO_4)$,

whose structure has been confirmed by single crystal X-ray structural analysis. The NH...O(ClO_4) and NH…N hydrogen bonds are the main driving forces to stabilise the layered structural motif with π-π stacking interactions between the phenyl substituents from adjacent layers. Hirshfeld surface analysis that complemented the X-ray study, specified the quantitative distribution of weak interactions in the crystal. The present study extends our knowledge about specific interactions and association patterns in the adducts with participation of 2,4-diamino-6-phenyl-1,3,5-triazine.

REFERENCES

1. SINGLE, P., LUXAMI, V., PAUL, K. Triazine as a promising scaffold for its versatile biological behavior. In: *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2015. v.102, p.39-57. ISSN: 1768-3254.
2. PATEL, R.V., KUMARIA, P., CHIKHALIA, K.H. Fluorinated s-Triazinyl Piperazines as Antimicrobial. In: *Zeitschrift fur Naturforschung C*. 2011. nr.7-8, p.345-352. ISSN: 1865-7125.
3. BOUCHMAA, N. Reactive oxygen species-mediated apoptosis and cytotoxicity of newly synthesized pyridazin-3-ones in P815 (murin mastocytoma) cell line. In: *Research*. 2019. p.3-9. ISSN: 2348-7143.
4. ARYA, K., DANDIA, A. Synthesis and cytotoxic activity of trisubstituted-1,3,5-triazines. In: *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2007, nr.12, p. 3298-3304. ISSN 0960-894X.
5. XIONG,Y.-Z. et al. Non-nucleoside HIV-1 reverse transcriptase inhibitors. Part 11: Structural modulations of diaryltriazines with potent anti-HIV activity. In: *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2008.nr. 6, p. 1230-1236. ISSN: 1768-3254.
6. VIDYA, V.M., PRABHAKAR, Ch. Linear and non-linear optical characteristics of some 1,3,5-triazines influenced by prototropic tautomerism: A DFT study. In: *Optical Materials.* 2020. V. 109, p. 110365-110373. ISSN 0925-3467.
7. NADEEM, M. et al. Crystal structure, spectroscopic, electronic, luminescent and nonlinear optical properties of (S)-4-Amino-5-(1-hydroxy-ethyl)-2,4-dihydro-[1,2,4]triazole-3-thione: a combined experimental and DFT study. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 2017. V.110, p.218–226. ISSN 0022-3697.
8. MELNIC, E. et al. Regulation of π-π stacking interactions between triimidazole luminophores and comprehensive emission quenching by coordination to Cu(II). In: *New Journal of Chemistry*. 2021. nr. 45, p. 9040–9052. ISSN: 1369-9261.
9. HAO, H.-J. et al. Effect of Different Carboxylates on a Series of Ag(I) Coordination Compounds with Benzoguanamine Ligand. In: *Crystal Growth & Design.* 2011. nr. 8, p. 3564–3578. ISSN: 1528-7505.

10. DELORI, A., SURESH, E. and PEDIREDDI, V.R. Influence of molecular shape on the design and synthesis of supramolecular assemblies. In: *CrystEngComm*. 2013. nr.15, p. 4811–4815. ISSN 1466-8033.
11. LI, X.-F. et al. The assembly of two isomorphous coordination compounds based on 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid and 2,4-diamino-6-phenyl-1,3,5-triazine. In: *Journal of Solid State Chemistry*. 2017. nr. 246, p. 346–350. ISSN: 0022-4596.
12. CAIMAC, N. et al. 2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin-1-ium nitrate: intriguing crystal structure with high Z′/Z″ and hydrogen bond numbers and Hirshfeld surface analysis of intermolecular interactions. In: *CrystEngComm*. 2021. nr. 23, p. 3099-3108. ISSN 1466-8033.
13. SHESHMANI, S. et al. 2,6-Diamino-4-phenyltriazinium chloride monohydrate. In: *Acta Crystallographica Section E.* 2006. E62, p. o4681–o4682. ISSN: 2059-7983.
14. LUN, H.J. et al. In: *Journal of Solid State Chemistry*. 2015. nr. 225, p. 135–140. ISSN: 0022-4596.
15. Oxford Diffraction Ltd., version 1.171.33.66
16. SHELDRICK, G.M. A short history of SHELX. In: *Acta Crystallographica Section A.* 2008. A64, p. 112–122. ISSN: 2053-2733.
17. SHELDRICK, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C.* 2015. C71, p. 3–8. ISSN: 2053-2296.
18. SPACKMAN, M. A. and JAYATILAKA, D. Hirshfeld surface analysis. In: *CrystEngComm.* 2009. nr.1, p.19-32. ISSN 1466-8033.
19. SPACKMAN, P.R. et al. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. In: *Journal of Applied Crystallography*. 2021. V. 54, p. 1006-1011. ISSN: 1600-5767

Acknowledgements

The authors are grateful for the subprogram 011202 „Design and fabrication of intelligent materials with advanced magnetic, adsorption, luminescent and biologically active properties” for support.

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA COMPUȘILOR COMPLECȘI AI Co(II) ȘI Mn(II) CU LIGAND N,N-HETEROCICLIC

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COORDINATION COMPOUNDS OF Co(II) AND Mn(II) WITH N,N-HETEROCYCLIC LIGAND

CZU: 544.142.3:547.29 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.77**

Lidia CUBA,
ORCID: 0009-0003-3540-2712
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Ion BULHAC,
ORCID: 0000-0002-2437-2875
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Polina BOUROȘ,
ORCID: 0000-0002-3418-531X
Institutul de Fizică Aplicată, Univesitarea de Stat din Moldova

Summary. *Some coordination compounds of cobalt(II) and manganese(II) and N,N-heterocyclic ligand phthalazine are described. Complexes were obtained by the interaction of o-phthalaldehyde (DF), isoniazid (INh) and $Co(NCS)_2 \cdot 3H_2O$ or $Mn(CCl_3COO)_2$ (1:2:1), are studied by elemental analysis and IR spectroscopy. The molecular structure of Mn(II) complex has been determined by single crystal X-ray diffracton analysis.*

Keywords: *o-phthalic acid dialdehyde, phthalazine, isoniazid, X-rays, IR spectra.*
Cuvinte-cheie*: dialdehida acidului o-ftalic, ftalazină, izoniazidă, raze X, spectre IR.*

INTRODUCERE

Din literatura de specialitate este cunoscut faptul că dialdehida acidului o-ftalic (**DF**) este folosită la determinarea aminelor primare, aminoacizilor, peptidelor în cantități picomolare, azotului în urină ș.a. [1]. În sinteza organică DF este folosită pentru obținerea diferitor substanțe heterociclice cu proprietăți farmacologice [2]. Ftalazina (**Phtz**) și alţi izomeri ai acesteia (chinoxalina, cinolina) se regăsește ca fragment structural în componența alcaloizilor naturali și a diferitor medicamente antimalarice și antitumorale [3]. În compușii coordinativi Phtz coordinează atât ca ligand monodentat N-donor, cât și exo-bidentat N,N-donor [4, 5], ce duce la crearea unor arhitecturi structurale variate.

MATERIALE ȘI METODE

Toți reagenții și solvenții au fost procurați din surse comerciale și au fost utilizați fără purificare suplimentară. Solvenții și reagenții au avut calificarea ,,pură”. Metoda de realizare a sintezei acestor compuși este refluxarea.

*Sinteza complexului [Co($C_8H_6N_2$)$_2$(NCS)$_2$]·H_2O (**1**)*

Compusul coordinativ **1** a fost obținut la interacțiunea Co(NCS)$_2$·3H_2O cu DF și INh în acetonitril în raport molar de 1:1:2. Precipitatul obținut a fost izolat, spălat cu acetonitril, eter dietilic și uscat la aer până la masă constantă. Rezultatele analizei elementale în %, [Co($C_8H_6N_2$)$_2$(NCS)$_2$]·H_2O calculat/găsit: Co - 12,99/14,80; H – 3,11/2,79; N – 18,54/16,93; S – 14,14/13,62.

*Sinteza complexului [Mn($C_8H_7N_2$)$_2$(NCS)$_4$]·3H_2O (**2**)*

Compusul coordinativ **2** a fost obținut la interacțiunea soluțiilor metanolice de Mn(CCl_3COO)$_2$ cu DF, INh și NH_4NCS în raport molar de 1:1:2:1. Din soluția de culoare galben după evaporarea lentă a solventului la temperatura camerei s-a format precipitat galben cristalin. Pentru monocristalele obținute a fost determinată structura moleculară şi cristalină cu metoda difracției razelor X.

Studiul cu raze X.

Experimentul pentru **2** a fost efectuat la difractometru Xcalibur E la temperatura camerei. Determinarea și precizarea coordonatelor atomilor din structură și stabilirea parametrilor geometrici pentru componentele cristalului au fost efectuate în cadrul complexelor de program SHELXS97 și SHELXL2014 [6, 7].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În lucrarea [8] a fost descris complexul [CoL(L-H)(NCS)$_2$]·5H_2O sintetizat la interacţiunea Co(NCS)$_2$·3H_2O și L ($C_{20}H_{16}N_6O_2$). Scopul investigației prezentate este sinteza și studiul compușilor obținuți prin metoda templată la interacţiunea directă a Co(NCS)$_2$·3H_2O/ Mn(CCl_3COO)$_2$ și NH_4NCS cu DF și INh și poate fi considerată un aport în dezvoltarea acestei teme. Ca rezultat au fost obținuți doi compuși coordinativi cu formulele [Co($C_8H_6N_2$)$_2$ (NCS)$_2$]·H_2O (**1**) și [Mn($C_8H_7N_2$)$_2$(NCS)$_4$]·3H_2O (**2**). Pentru substanțele **1** și **2** au fost înregistrate spectre IR (ATR 4000-650 cm^{-1} și în suspensie de ulei de vazelină 4000-400 cm^{-1}) [9]. În spectrul IR al compusului **1** sunt prezente benzile de absorbție ν(OH) ale moleculelor de apă la 3400 cm^{-1} (s), ν(C-H) aromatice 3062 cm^{-1} (m), ν(NCS) 2061 cm^{-1}(f.i.), ν(C_{ar}=C_{ar}) 1599 cm^{-1} (m) şi ν(N=N) 1464 cm^{-1} (m) (Fig. 1) (s-slabă, m-medie, f.i.-foarte intensivă).

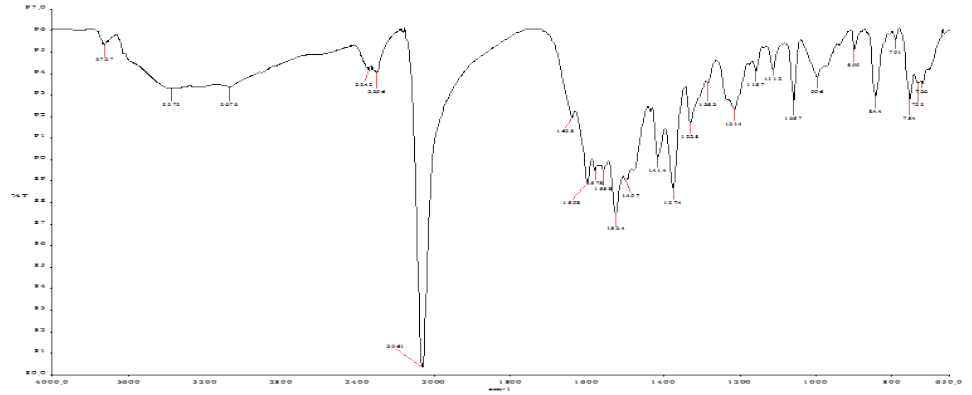


Fig. 1. Spectrul IR al compusului coordinativ **1** (ATR)

În spectrul IR al compusului **2** sunt prezente benzile de absorbție ν(OH) în moleculele de apă 3407 cm^{-1} (m), ν(C-H) aromatice 3049 cm^{-1} (m), ν(NCS) 2061 cm^{-1} (f.i.), ν(C_{ar}=C_{ar}) 1618 (m) și 1488 cm^{-1} (u) și ν(N=N) 1433 cm^{-1} (i) (u-umăr, i-intensivă) (Fig. 2).

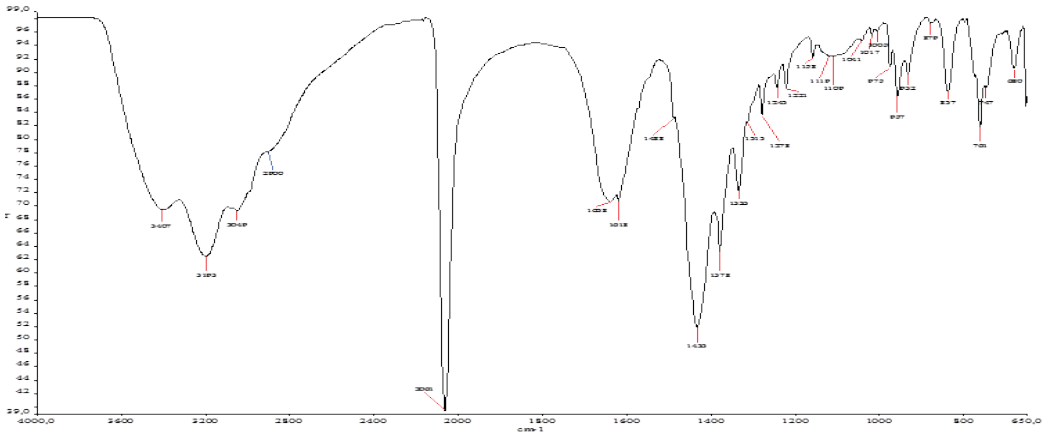


Fig. 2. Spectrul IR al compusului coordinativ **2** (ATR)

Studiul cu raze X a stabilit că compusul complex **2** cristalizează în grupul spațial *I2/c*, parametrii celulei elementare fiind: a = 13.7282 Å, b = 14.4851 Å, c = 15.5729 Å, β = 114.089°, V = 2827.05 $Å^3$, Z = 8. Structura moleculară a evidențiat formarea unui complex molecular mononuclear centrosimetric cu nodul coordinativ MnN_6. În acest compus ligandul organic este antrenat ca ligand protonat $Hphtz^+$, care coordinează N-monodentat. Completează poliedrul de coordinare al metalului anionii NCS^- coordinați cu atomul de azot. În cristal au fost depistate și molecule de apă de cristalizare, care unesc complecșii prin legături de hidrogen.

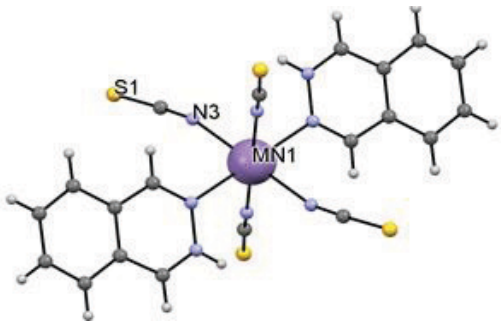


Fig. 3. Structura moleculară a compusului **2**

CONCLUZII

- Utilizând metoda templată pe matricea ionilor de metal Co(II)/Mn(II) au fost sintetizați doi compuși coordinativi noi ai acestora cu ftalazina, ultima fiind

obținută ca produs rezultat la condensarea dialdehidei acidului o-ftalic (DF) cu hidrazida acidului izonicotinic (INh).

- Structura poliedrelor Co/Mn în compușii coordinativi obținuți este octaedrică, în care anionii NCS^- coordinează la ionul de metal (Co(II)/Mn(II)) prin intermediul atomilor de azot.
- În structura compusului coordinativ **2** - $[Mn(C_8H_7N_2)_2(NCS)_4]\cdot 3H_2O$ patru ioni NCS^- coordinează în planul ecuatorial al octaedrului, iar două molecule de ligand organic coordinează monodentat prin intermediul unuia dintre cei doi atomi de azot, ceilalți doi atomi de azot fiind protonate, neutralizează două sarcini negative ale anionilor NCS^-.

REFERINȚE

1. BENSON J., HARE P. *o*-Phthalaldehyde: Fluorogenic Detection of Primary Amines in the Picomole Range. Comparison with Fluorescamine and Ninhydrin. În*: Proc. Nat. Acad. Sci.* USA. 1975. Vol.72, nr.2, p.619-622. DOI:10.1073/pnas.72.2.619.
2. OH J., SHIN H. Determination of ortho-phtalaldehyde in water by high performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry after hydrazine derivatization. În: *Journal of Chromatography A*. 2012. p.99-103. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.05.065.
3. SANGSHETTI J., PATHAN S., PATIL R., ANSARI S., CHHAJED S., AROTE C., SHINDE D. Synthesis and Biological Activity of Structurally Diverse Phthalazine derivatives: A Systematic Review. În: *Bioorganic and Medicinal Chemistry*. 2019. DOI: 10.1016/j.bmc.2019.07.050.
4. KOVALEV V., GORBUNOVA Yu., KOZYUKHIN S., KOKUNOV YU. Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of a New Modification of the Zinc(II) Dichloride Complex with Phthalazine. În: *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2016. Vol. 61, nr. 5, p. 583-587. DOI: 10.1134/S0036023616050120.
5. GLISIC B., SENEROVIC L., COMBA P., WADEPOHL H. Silver(I) complexes with phthalazine and duinazoline as effective agents against pathogenic Pseudomonas aeruginosa strains. În: *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2015. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2015.11.026.
6. SHELDRICK, G.M. A short history of SHELX. În: *Acta Crystallographica*. 2008. A64 (1), p.112-122. ISSN 1600-5724. DOI: 10.1107/S0108767307043930.
7. SHELDRICK, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. În: *Acta Crystallographica*, 2015, C71 (1), p.3-8. ISSN 0108-2701. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
8. CUBA L. Sinteza și caracterizarea unui compus coordinativ al cobaltului(+3) cu ligand în baza izoniazidei. În: *Research-Innovation-Innovative Entreprene-*

urship: International Congress: materialele congr. șt. intern., 13-14 oct. 2023. Chișinău: CIAI, 2023, p.254-258. ISNB 978-9975-46-832-9. DOI: 10.46727/c.13-14-10-2023.

9. НАКАНИСИ К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Москва, 1965, 216 с.

NOTĂ. Rezultatele obținute au fost realizate în cadrul Subprogramului 010602 „*Sinteza și studiul materialelor noi în baza combinațiilor complexe cu liganzi polifuncționali și cu proprietăți utile în medicină, biologie și tehnică*” și **011202** „*Proiectarea și fabricarea de materiale inteligente cu proprietăți avansate magnetice, de adsorbție, luminiscente și biologic active*”, finansate de MEC al RM.

AGENȚI DE COORDINARE DE TIP BAZE SCHIFF – SURSE GENERATIVE DE EMISIE

SCHIFF BASE COORDINATION AGENTS - GENERATIVE EMISSION SOURCES

CZU: 544.142.6:535.37 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.78**

Olga DANILESCU,
ORCID: 0000-0001-9090-7164
e-mail: olgadanilescu@gmail.com
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova;
Universitatea Tehnică a Moldovei
Olga KULIKOVA,
ORCID: 0000-0002-1457-0878
e-mail: olkulikova@rambler.ru
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
Maria COCU,
ORCID: 0000-0001-8572-0258
e-mail: maria.cocu@sti.usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Ion BULHAC,
ORCID: 0000-0001-9090-7164
e-mail: ionbulhac@yahoo.com
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *This work elucidates the structure-property correlation and comparative study of the photoluminescent activity of three lumonophore Schiff base coordination agents H_2L^1, H_2L^2 and H_2L^3 (H_2L^1 = 2,6-diacetylpyridine bis(isonicotinoylhydrazone), H_2L^2 = 2,6-diacetylpyridine bis(nicotinoylhydrazone) and H_2L^3 = 2,6-diacetylpyridine bis(picolinoylhydrazone)) and their precursors. The fluorescent emissions of both the starting substances and the coordination agents show emission bands in the blue region (500-550 nm). The comparative study of the photoluminescent activity shows a 100-fold increase in the luminescence intensity of the coordination agents H_2L^1 and H_2L^2 compared to that of their precursors, and the coordination agent H_2L^3 showed a 50-fold increase in luminescence intensity compared to that of the starting substances.*

Keywords: *Coordination agent, Schiff bases, precursor, photoluminescence, luminophore.*
Cuvinte-cheie: *Agent de coordinare, baze Schiff, precursor,fotoluminescență, luminofor.*

INTRODUCERE

Natura agenților de coordinare, ca și cea a ionilor metalici joacă un rol esențial în caracteristicile structurale și topologice ale compușilor coordinativi noi sintetizați, precum și proprietățile acestora. Ca exemplu pot servi, ionii de Zn(II) și Cd(II) cu configurația

d^{10}, care generează complecși cu nuclearitate și poliedre de coordinare diverse, iar în unele cazuri, în funcție de variația factorilor sterici, electronici, de împachetare *etc*., prezintă proprietăți fotoluminescente (FL) [1]. Activitatea fotoluminescentă a complecșilor poate fi emisă de agenții de coordinare organici sau anorganici, centre metalice, molecule-oaspete sau din procese care implică multiple componente structurale [2-4].

La rândul său, agenții de coordinare utilizați în sinteza noilor compuși coordinativi în funcție de structura și compoziția chimică pot manifesta proprietăți fotoluminescente. Fiind cunoscut faptul că stimularea activității fotoluminescente a agenților de coordinare poate fi generată ca rezultat al formării sau prezenței fragmentelor cromofore precum inelul aromatic, grupa carboxilică, grupa azometinică (–RC=N–), fragmentul azinic (HC=N-N=CH) ș.a. Compușii luminofori servesc ca bază pentru materialele aplicative în variate domenii științifice sau tehnice, de exemplu, în calitate de potențiale materiale fluorescente precum LED-urile sau tuburile fluorescente, precum și în industria optică, chimia analitică *etc*.

Aplicabilitatea materialelor fotoluminescente este importantă, pe lângă intensitatea emisiei, și sinteza unor complecși noi cu maxime de emisie cât mai diverse. Acest fapt permite lărgirea funcționalității materialelor, în special, pentru obținerea surselor de lumină noi în rezultatul asocierii surselor de emisie cu variate maximuri de emisie.

Pentru o diversificare ulterioară a agenților de coordinare luminofori a fost studiată activitatea fotoluminescentă a unei serii formate din trei izomeri de tip baze Schiff, utilizând în calitate de precursori 2,6-diacetilpiridina (*dap*) și hidrazida acidului izonicotinic (*haiz*)/hidrazida acidului nicotinic (*han*)/ hidrazida acidului picolinic (*hap*) (Figura 1).

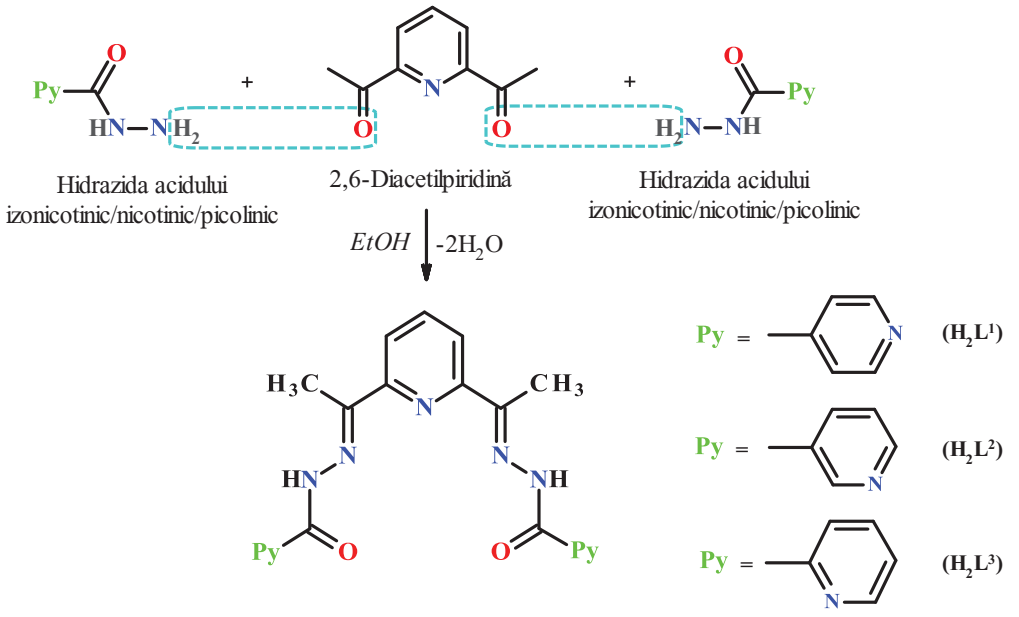


Fig. 1. Schema de sinteză a agenților de coordinare de tip bază Schiff: 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonă) (H_2L^1), 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonă) (H_2L^2) și 2,6-diacetilpiridină bis(picolinoilhidrazonă) (H_2L^3)

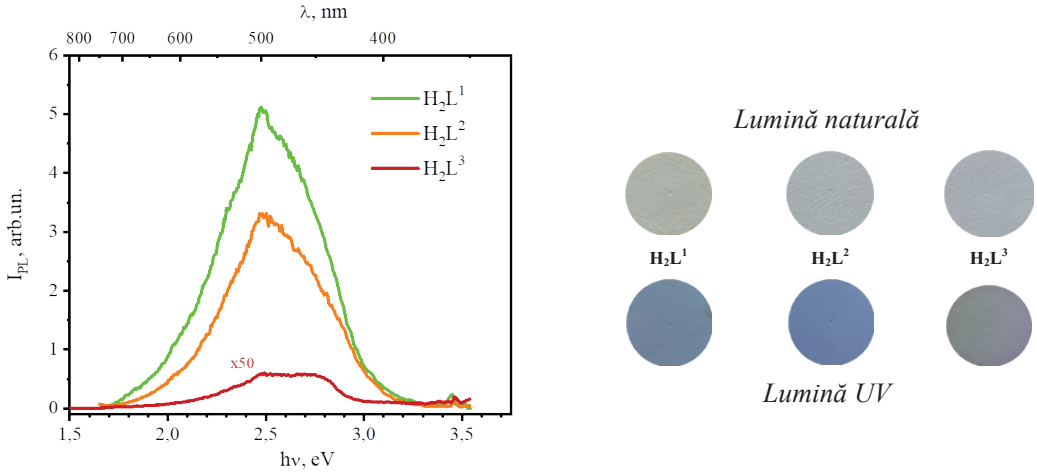
MATERIALE ȘI METODE

Sinteza agenților de coordinare H_2L^1, H_2L^2 și H_2L^3 constă în condensarea 2,6-diacetilpiridinei cu hidrazidele acidului izonicotinic, nicotinic și picolinic în mediu alcoolic, în raport molar de 1:2, conform metodelor descrise în literatură [5, 6].

Spectrele de fotoluminescență ale H_2L^1, H_2L^2 și H_2L^3 au fost înregistrate în stare solidă la temperatura camerei la instalația Excitation YAG dotată cu laser pulsant cu azot (λ=337,1 nm), în regiunea vizibilă a spectrului în cadrul Laboratorului Fizica Compuşilor Ternari și Multinari al Institutului de Fizică Aplicată al USM.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Rezultatele recente au demonstrat că deși spectrul agentului de coordinare H_2L^1 este caracterizat prin intensitatea benzii mai pronunțată comparativ cu intensitatea maximului de emisie caracteristic ligandului H_2L^2, profilurile spectrelor FL ale H_2L^1 și H_2L^2 sunt practic similare conform intensității maximului de emisie, pe când conturul spectrului FL al bazei Schiff H_2L^3 este de 50 de ori mai inferior comparativ cu cele ale H_2L^1 și H_2L^2. Intensitatea maximului de emisie în spectrele FL ale agenților de coordinare H_2L^1 și H_2L^2 pot fi observate la 2,5 eV (595 nm). Pentru H_2L^3, intensitatea spectrului FL descrește semnificativ, iar maximul caracteristic de emisie fiind la 2,8 eV (450 nm) (Figura 2) [7].

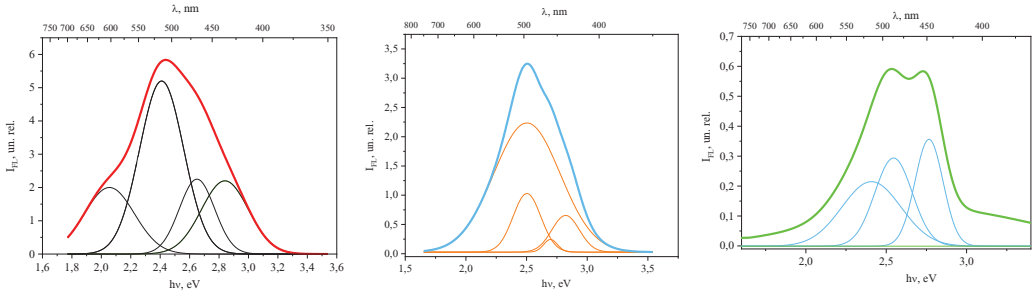


(a) (b)

Fig. 2. Spectrele de emisie FL în stare solidă (λ_{ex} = 337,1 nm) înregistrate la temperatura camerei pentru H_2L^1, H_2L^2 și H_2L^3 (a); Imaginile agenților de coordinare de tip baze Schiff în prezența luminii naturale și sursei de lumină UV (365 nm) (b).

Conturul spectrelor de emisie al H_2L^1, H_2L^2 și H_2L^3 indică suprapunerea mai multor procese radiative, din acest motiv pentru deconvoluția benzilor s-a utilizat funcția Gauss

(Figura 3). Modelarea spectrelor luminescenței ale bazei Schiff, H_2L^1 prezintă patru benzi intense la 2,1; 2,4; 2,6 și 2,8 eV, pentru H_2L^2 - 2,1; 2,4; 2,7 și 2,8 eV, și respectiv trei benzi la 2,4; 2,6 și 2,8 eV – pentru H_2L^3.



(a) (b) (c)

Fig. 3. Spectrele FL ale H_2L^1 (a), H_2L^2 (b) și H_2L^3 (c) cu indicarea superpoziției proceselor radiative.

Rezultatele măsurătorilor emisiilor FL pentru H_2L^1, H_2L^2 și H_2L^3 și substanțele inițiale (*dap, haiz, han, hap*) indică o legitate structură-proprietăți.

După cum se observă din Figura 4 și conform datelor din Tabelele 1-3, forma spectrelor FL ale agenților de coordinare este în cea mai mare măsură influențată de poziția grupei azometice, formată în rezultatul condensării substanțelor inițiale. Analizând valorile emisiilor H_2L^1, H_2L^2 și H_2L^3, se observă prezența unui maxim de emisie în domeniul 2,6 eV, caracteristic agenților de coordinare, dar care nu este prezent în spectrele substanțelor inițiale. Pe când emisiile la 2,0 eV; 2,4 eV și în regiunea 2,7-2,8 eV pot fi observate în spectrele FL tuturor substanțelor cercetate.

Tabelul 1. Maximurile emisiilor FL caracteristice *dap*, *haiz* și H_2L^1

Compus	hν, *eV*						
2,6-Diacetilpiridina	1,9	2,0	2,2	2,4-2,5	-	2,8	-
Hidrazida acidului izonicotinic	-	2,0	2,2	2,5	-	2,7	3,1
H_2L^1	-	2,0	-	2,4	2,7	2,8	-

Tabelul 2. Maximurile emisiilor FL caracteristice *dap*, *han* și H_2L^2

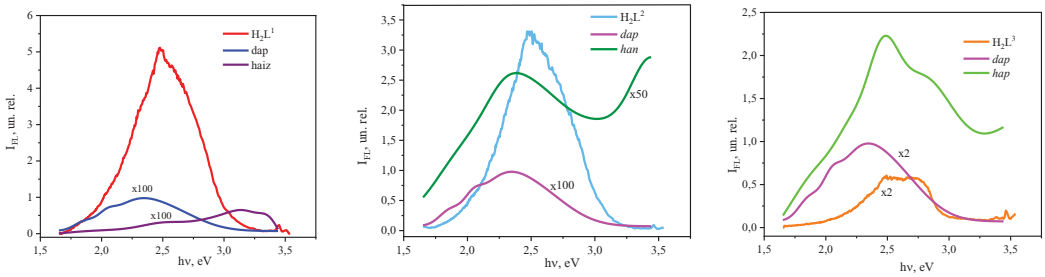
Compus	hν, *eV*						
2,6-Diacetilpiridină	1,9	2,0	2,2	2,4-2,5	-	2,8	-
Hidrazida acidului nicotinic	-	2,0	-	2,4	-	2,7-2,8	3,0
H_2L^2	-	2,0	-	2,4	2,7	2,8	-

Tabelul 3. Maximurile emisiilor FL caracteristice *dap*, *hap* și H_2L^3

Compus	hν, *eV*						
2,6-Diacetilpiridină	1,9	2,0	2,2	2,4-2,5	-	2,8	-
Hidrazida acidului picolinic	-	2,0	2,2	2,4-2,5	-	2,7	3,1
H_2L^3	-	-	-	2,4	2,6	2,8	-

Corelarea emisiilor fluorescente ale substanțelor inițiale relevă benzi de emisie în regiunea albastră, în intervalul 500-550 nm, cu excepția *haiz*, care demonstrează o micșorare esențială a intensității emisiilor deplasate spre regiunea violetă a spectrului vizibil.

În scopul elucidării corelației structură-proprietate, studiul comparativ al activității fotoluminescente evidențiază o creștere de 100 ori a intensității luminescenței agenților de coordinare H_2L^1 și H_2L^2 față de cea a precursorilor *dap* și *haiz*, *respectiv* *dap* și *han*. Pentru agentul de coordinare H_2L^3 s-a observat o creștere a intensității luminescenței de 50 ori comparativ cu cea a substanțelor inițiale *dap* și *hap* (Figura 4).



(a) (b) (c)

Fig. 4. Spectrele de emisie ale H_2L^1, *dap* și *haiz* (a); H_2L^2, *dap* și *han* (b); H_2L^3, *dap* și *hap* (c).

Deoarece intensitatea principală a emisiilor pentru agenții de coordinare luminofori este concentrată în intervalul 450-500 nm a spectrului vizibil, acestea pot fi propuse ca material util pentru obținerea surselor de iluminat albastru.

CONCLUZII

Evaluarea activității fotoluminescente a agenților de coordinare și precursorilor au evidențiat legătura reciprocă structură-proprietăți. Corelarea emisiilor fluorescente ale substanțelor inițiale (*dap*, *han*, *hap*) prezintă benzi de emisie în regiunea albastră, în intervalul 500-550 nm, cu excepția *haiz*, care demonstrează o micșorare esențială a intensității emisiilor deplasate spre regiunea violetă a spectrului vizibil. Studiul comparativ a activității fotoluminescente evidențiază o creștere de 100 ori a intensității luminescenței agenților de coordinare H_2L^1 și H_2L^2 față de cea a *dap* și *haiz* sau *dap* și *han*, iar pentru agentul de coordinare H_2L^3 s-a observat o creștere a intensității luminescenței de 50 ori comparativ cu cea a substanțelor inițiale *dap* și *hap.*

REFERINȚE

1. AFKHAMI, F.A., KHANDAR, A.A., MAHMOUDI, G., AMINI, M., MOLINS, E., GARCZAREK, P., LIPKOWSKI, J., WHITE, J.M., KIRILLOV, A.M. New cadmium(II) and zinc(II) coordination polymers derived from a pyridine-hydrazone block: self-assembly generation, structural and topological features, and theoretical analysis. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2017, vol. 458, p. 68–76. În:https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.12.020
2. WU, M., YANG, D.-D., ZHENG, H.-W., LIANG, Q.-F., LI, J.-B., KANG, Y., JIN, L.-P. A multi-binding site hydrazone-based chemosensor for Zn(II) and Cd(II): a new strategy for the detection of metal ions in aqueous media based on aggregation-induced emission. In: *Dalton Transactions,* 2021, vol. 50(4), p. 1507–1513. În: https://doi.org/10.1039/D0DT04062B
3. DANILESCU, O., BOUROSH, P.N., PETUHOV, O., KULIKOVA, O.V., BULHAC, I., CHUMAKOV, Y.M., CROITOR, L. Crystal engineering of Schiff base Zn(II) and Cd(II) homo- and Zn(II)M(II) (M = Mn or Cd) heterometallic coordination polymers and their ability to accommodate solvent guest molecules. In: *Molecules.* 2021, vol. 26(8), p. 2317-2331. În:https://doi.org/10.3390/molecules26082317
4. CHUMAKOV, Y.M., DANILESCU, O., BOUROSH, P.N., KULIKOVA, O.V., BULHAC, I., CROITOR, L. Metal ions impact on the isostructurality and properties of 2D coordination polymers. In: *CrystEngComm,* 2022, vol. 24, p. 4430-4439. În:https://doi.org/10.1039/D2CE00444E
5. MAZZA, P., ORCESI, M., PELIZZI, C., PELIZZI, G., PREDIERI, G., ZANI, F. Synthesis, structure, antimicrobial and genotoxic activities of organotin compounds with 2,6-diacetylpyridine nicotinoyl- and isonicotinoylhydrazones. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1992, vol. 48, p. 251-270. În:https://doi.org/10.1016/0162-0134(92)84052-O
6. PELIZZI, C., PELIZZI, G. Crystal and molecular structure of 2,6-diacetylpyridine bis(picolinoylhydrazone) hemihydrate. In: *Acta Crystallographica*. 1979, vol. B35, p. 126-128.
7. DANILESCU, O., BOUROSH, P., BULHAC, I., SHOVA, S., KRAVTSOV, V.CH., CARABA, M. N., CARABA, I.V., POPESCU, R., CRISAN, M., HAIDU, D., KULIKOVA, O., COSTRIUCOVA, N.V., PETUHOV, O., CROITOR, L. Laminated dihydrazone Zn(II) coordination polymer with prospects for sensory and multifunctional biomedical applications. In: *Polyhedron*, 2024, vol. 258, p. 117039 În:https://doi.org/10.1016/j.poly.2024.117039

NOTĂ. Rezultatele incluse în acest studiu au fost realizate în cadrul a două subprograme de cercetare cu titlul: „*Sinteza și studiul materialelor noi în baza combinațiilor complexe cu liganzi polifuncționali și cu proprietăți utile în medicină, biologie și tehnică*” (cod: 010602) și „*Materiale funcționale 2D și 3D oxicalcogenice, metale și polimeri cu proprietăți avansate magnetice, fotoelectrice, optice și bioactive pentru aplicații în spintronică, optoelectronică și biomedicină*” (cod: 011201).

SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF $ZnPc(COOH)_4/Ch/Fe_3O_4$ SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURES

PROPRIETĂȚI SPECTROSCOPICE ALE ARHITECTURURILOR SUPRAMOLECULARE $ZnPc(COOH)_4/Ch/Fe_3O_4$

CZU: 543.42:547.1 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.79**

Alexandrina DRUTA,
ORCID: 0009-0004-0330-3039
e-mail: alexandrinadruta@gmail.com
Moldova State University
Ion LUNGU,
ORCID: 0000-0002-7117-672X
e-mail: ionlungu.usm@gmail.com
Moldova State University
Ana POPUȘOI,
ORCID: 0000-0002-7718-4771
e-mail: popusoi.ana@gmail.com
Moldova State University
Tamara POTLOG,
ORCID: 0000-0003-1243-9371
e-mail: tpotlog@gmail.com
Moldova State University
Petru BULMAGA,
ORCID: 0000-0003-0141-4902
e-mail: pbulmaga@mail.ru
Moldova State University
Roman RUSNAC,
ORCID: 0000-0002-5713-5251
e-mail: romanrusnac8@gmail.com
Moldova State University

Summary. *This paper presents the synthesis of $ZnPc(COOH)_4/Ch/Fe_3O_4$ supramolecular architectures at various $ZnPc(COOH)_4$ and Ch/Fe_3O_4 concentrations explored in the synthesis process. Ch/Fe_3O_4 composite was prepared by a simple solution mixing-evaporation method. The validation of the synthesis was achieved through FTIR analysis and UV-Vis spectroscopy. FTIR of composite indicated an interaction between chitosan and Fe_3O_4 NPs. The chemical interaction of $ZnPc(COOH)_4$ with Ch/F_3O_4 composite is confirmed by the shift of the signal from ν(C=O)) of protonated COOH groups in the FTIR spectrum of $ZnPc(COOH)_4$, associated with spitting, to (ν_{sym}(COO)) and (ν_{asym}(COO)) that correspond to deprotonated carboxylic group. The absorption spectra of $ZnPc(COOH)_4$ revealed IR Q band with two subbands situated at 640 nm*

700 nm. Also, the effect of various ZnPc(COOH) and Ch/Fe_3O_4 concentrations on absorbance of ZnPc(COOH)$_4$/Ch/Fe_3O_4 supramolecular architecture is discussed.

***Keywords**: ZnPc(COOH)$_4$ derivative, Ch/Fe_3O_4 composite, adsorption, self-assembly method.*

INTRODUCTION

Currently, metal phthalocyanines (MPcs) and their derivatives are found wide application in fabrication of light-emitting diodes, solar cells, transistors, materials for electrochromic displays and mediums for optical information registration [1-5]. The features of the molecular structure of MPcs make it possible to use them as catalysts and photocatalysts in different reactions, as good systems to generate free radical and excited state species [6]. These compounds are chemically and thermally stable. MPcs attract the attention of researchers as models of various photophysical processes, as well as the basis of diagnostic, phototherapeutic and other medical products [7-10]. MPcs exhibit superior photoproperties that make them a surely attractive class of photosensitizers for photodynamic therapy of cancer. Thus, MPcs are an extensive class of macroheterocyclic compounds with great scientific interest and broad application in many areas of science and technology. The purpose of this paper is to obtain water-soluble tetracarboxy zinc phthalocyanines (ZnPc(COOH)$_4$) that conjugate to chitosan/Fe_3O_4 surface modified nanoparticles, studying their absorption properties. The self-association and hetero-association of the compounds using UV/Vis spectrophotometer is simple, fast and inexpensive compared to other methods. Investigations of self-association of Fe_3O_4/Ch NP and their hetero-association with ZnPc(COOH)$_4$ in aqueous solution are interesting from the pharmacological point of view, since self- and hetero- associates and competitive binding may influence the activity of drugs.

EXPERIMENTAL

In a 250 mL flask, 1.0 g of chitosan dissolved in 200 mL of 2% acetic acid was prepared. To this solution, 1 mL of 60% hydrogen peroxide (H_2O_2) was added to disrupt intramacromolecular and inter-chain hydrogen bonds, followed by stirring for 3 hours using a magnetic stirrer, at 60 °C. For the functionalization of Fe_3O_4 nanoparticles with chitosan, 40 mL of the resulting solution was taken and 100 mg of Fe_3O_4 nanoparticles were added. The mixture was stirred using a magnetic stirrer for 20 hours at a constant temperature of 60 °C. After completion of stirring, the solution was allowed to cool, then filtered to separate the nanoparticles from any impurities. The water-soluble ZnPc(COOH)$_4$ was synthesized following procedures described in the [11]. Zinc-tetracarboxy-phthalocyanine was obtained with a yield exceeding 82% using the melting method and basic hydrolysis. All reagents and solvents, purchased from Merck at commercial reagent grade, were used as received without further purification. To investigate the interaction between ZnPc(COOH)$_4$ and Ch/Fe_3O_4, experiments were conducted with varying amounts of both materials. Each experiment involved different quantities of ZnPc(COOH)$_4$ combined with Ch/Fe_3O_4 to as-

sess how changes in Ch/Fe_3O_4 concentration influenced the absorption properties of the $ZnPc(COOH)_4$/Ch/Fe_3O_4 supramolecular architectures.

Absorption registration was conducted using the Cary 300 UV-VIS spectrophotometer, which recorded spectra ranging from 200 to 800 nm. Fourier Transform Infrared (FTIR) transmission spectra were recorded using the Bruker ALPHA Platinum-ATR spectrophotometer to investigate chemical composition and bond dynamics. Spectra were recorded from 4000 to 400 cm^{-1} at a resolution of 4 cm^{-1}, averaging 24 scans for each measurement.

RESULTS AND DISCUSSION

FTIR analysis

The FTIR spectrum of Fe_3O_4 is shown in Fig. 1(a). In this spectrum, a prominent peak at 528 cm^{-1} is observed, which can be attributed to the stretching vibration mode associated with Fe-O bonds in the Fe_3O_4 nanoparticles. This vibration mode, which is a characteristic feature of Fe_3O_4, is notably shifted to 485 cm^{-1} in the FTIR spectra of Ch/Fe_3O_4 nanoparticles (NPs). This shift indicates some interaction or modification due to the presence of chitosan. The modifications in the main characteristic bands of chitosan in the FTIR spectrum of the Ch/Fe_3O_4 system further support the binding of chitosan to Fe_3O_4 NPs. Specifically, the stretching vibration of the C-O bond, initially at 1023 cm^{-1}, shifts to 1030 cm^{-1}. The bending vibration of the NH_2 group shifts from 1643 cm^{-1} to 1587 cm^{-1}. The stretching vibrations of the O-H and C-H bonds, initially at 3291 cm^{-1} and 2870 cm^{-1}, respectively, shift to 3222 cm^{-1} and 2913 cm^{-1}. These shifts indicate that the chitosan molecules are interacting with the Fe_3O_4 NPs, likely through various types of chemical bonds or interactions.

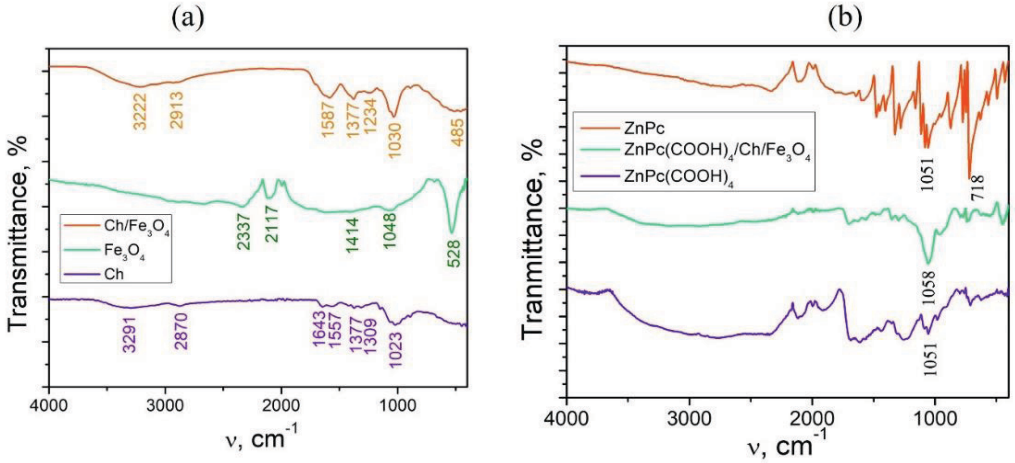


Figure 1. The FTIR spectra of Ch, Fe_3O_4, Ch/Fe_3O_4 NPs (a) and ZnPc, $ZnPc(COOH)_4$, $ZnPc(COOH)_4$/Ch/Fe_3O_4 (b)

The FTIR spectra of $ZnPc(COOH)_4$, presented in Fig. 1(b), show distinct bands that confirm the presence of specific functional groups. The band at 1703 cm^{-1} corresponds to

the characteristic stretching vibration of the carboxy group's carbonyl (C=O) bond. Another prominent band at 3455 cm^{-1} is associated with the hydroxyl (O-H) group. These bands confirm the successful formation of $ZnPc(COOH)_4$. Additionally, the FTIR spectra of $ZnPc(COOH)_4$ exhibit adsorption bands at 1093 cm^{-1} and within the 944–768 cm^{-1} region. These bands are attributed to the phthalocyanine ring skeleton, which is a key structural feature of $ZnPc(COOH)_4$. The presence of these bands further corroborates the formation and structure of the $ZnPc(COOH)_4$ compound.

UV-Vis spectroscopy,

The absorption spectra of $ZnPc(COOH)_4$ in DMSO/H_2O are presented in Fig. 2(a). The electronic absorption spectra are dominated by the broad Q band, which splits into two subbands at 640 nm and 700 nm. This splitting of the Q-bands can be attributed to the splitting of the LUMOs due to the substitution of electron-withdrawing groups and the expansion of the π system by the carboxy groups. Compared to the spectral data of unsubstituted ZnPc (675 nm) in DMSO, the Q-band of $ZnPc(COOH)_4$ is bathochromically shifted by at least 25 nm. As shown in Fig. 2(b), the absorbance of both subbands at 640 nm and 700 nm increase with the concentration of $ZnPc(COOH)_4$, indicating a linear relationship between absorbance and concentration (Fig. 2.b).

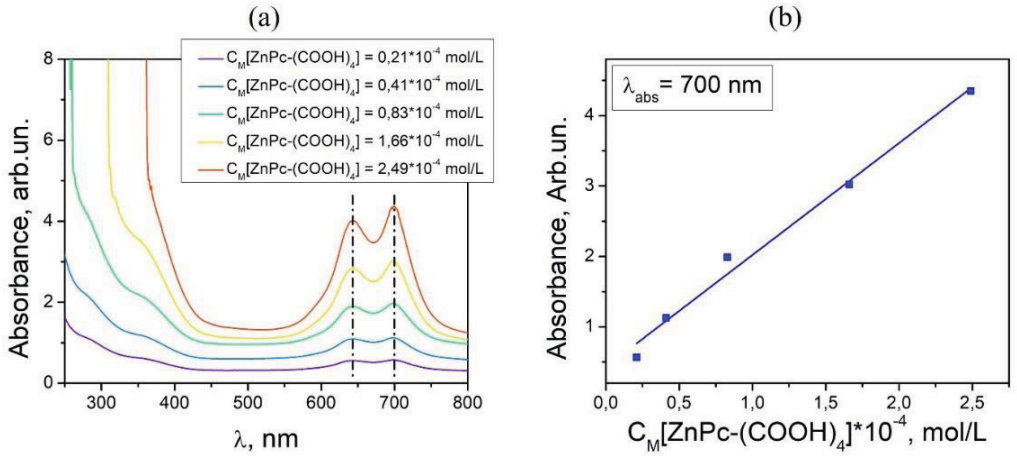


Figure 2. Absorption spectra of $ZnPc(COOH)_4$ in 1:1 ratio of DMSO/H_2O (a) and the calibration curve of absorbance versus concentration of $ZnPc(COOH)_4$ at λ_{abs} = 700 nm (b)

Figure 3(a) presents the UV-Vis spectra of chitosan (Ch), Fe_3O_4-NPs, and chitosan-coated Fe_3O_4 nanoparticles (Ch/Fe_3O_4-NPs). As shown, all three components exhibit absorption in the UV region. The Fe_3O_4 nanoparticles display a distinct maximum absorption peak at 280 nm, indicating strong UV absorption. The spectrum of pure chitosan also shows absorption in the UV region, but with different characteristics compared to the Fe_3O_4-NPs. The spectrum of chitosan had a single UV peak that is positioned at

280 nm. When Fe_3O_4 nanoparticles are coated with chitosan, forming the Ch/Fe_3O_4-NPs composite, the absorption spectrum combines features of both chitosan and Fe_3O_4 -NPs. This results in a modified absorption profile, demonstrating the presence and interaction of both components in the composite material.

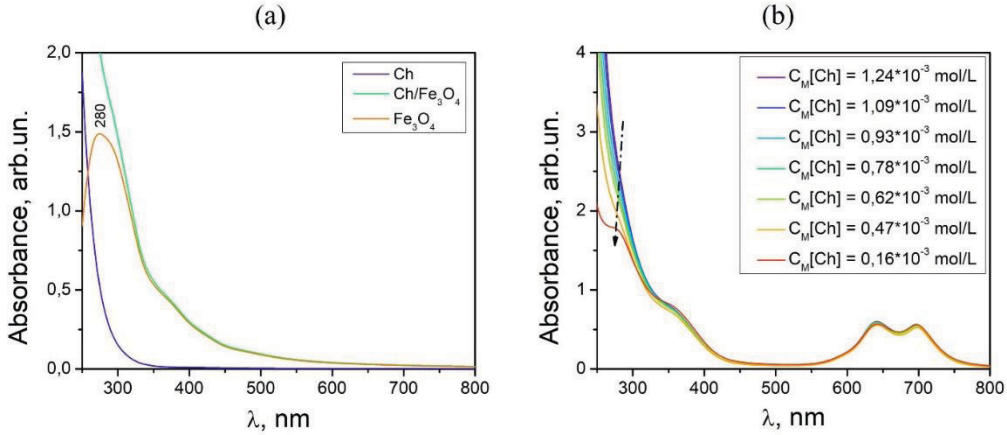


Figure 3. Absorption spectra of Ch, Fe_3O_4, Ch/Fe_3O_4 NPs (a) and ZnPc$(COOH)_4$/Ch/Fe_3O_4 in 1:1 ratio of DMSO/H_2O solvent (b)

Figure 3(b) presents the UV-Vis spectra of the ZnPc$(COOH)_4$/Ch compound, illustrating how the chitosan concentration, which varied from 0.16×10^{-3} mol/L to 1.24×10^{-3} mol/L, affects the absorption properties. As one can see, the concentration increase of chitosan significantly influences the UV absorption band of the compound, while Q band is not affected. Specifically, as the chitosan concentration increases, there is a noticeable enhancement in the UV absorbance peak situated at 280 nm. This enhancement can be attributed to the increased interaction and binding between the chitosan molecules and the ZnPc-$(COOH)_4$, leading to a more substantial self-assembly that exhibits stronger UV absorption.

Figure 4(a) presents UV-Vis spectra of the compound ZnPc$(COOH)_4$/Ch/Fe_3O_4 prepared by mechanical mixing. The concentration of Ch/Fe_3O_4 was varied from 0.27×10^{-3} mol/L to 2.16×10^{-3} mol/L, while the concentration of ZnPc$(COOH)_4$ remained constant at $C_{M[ZnPc\text{-}(COOH)_4]}=0.21 \times 10^{-4}$ mol/L. It is evident that increasing the concentration of Ch/Fe_3O_4 results in an overall increase in absorbance across the entire spectrum, leading to a higher baseline. Figure 4(b) shows UV-Vis spectra of the compound ZnPc$(COOH)_4$/Ch/Fe_3O_4, were the bond between the acetyl and nitrogen groups in Ch/Fe_3O_4 turns into an amine group (-NH_2) by adding acetic acid and H_2O_2 solution to Ch/Fe_3O_4 mixture. Here, the concentration of Ch/Fe_3O_4 was varied from 0.10×10^{-3} mol/L to 1.93×10^{-3} mol/L, with the concentration of ZnPc$(COOH)_4$ held constant at $C_{M[ZnPc\text{-}(COOH)_4]}=0.21 \times 10^{-4}$ mol/L. The Q band (600-800 nm) of ZnPc$(COOH)_4$ remains unaffected by varying Ch/Fe_3O_4 concentration. However, decreasing Ch/Fe_3O_4 concentration leads to reduced

absorption in the 250-450 nm region, particularly at the peak around 280 nm. This reduction indicates that Ch/Fe_3O_4 components play a crucial role in modifying ZnPc(COOH)$_4$ properties in Uv-Vis spectral domain, potentially forming complexes or aggregates with distinct electronic transitions. The highest UV adsorption capacity value is found in the composite with 1.93×10^{-3} mol/L Ch/Fe_3O_4 component.

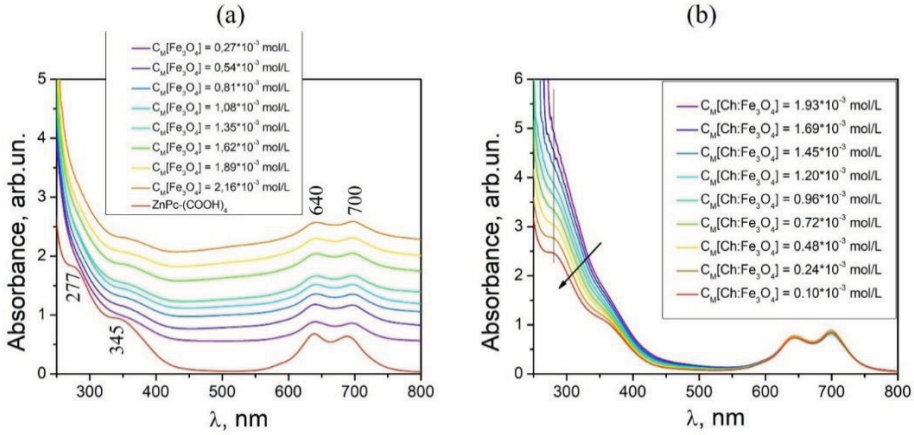


Figure 4. Absorption spectra of ZnPc(COOH)$_4$/Ch/Fe_3O_4 prepared by mechanical mixing (a) and through chemical bonding in 1:1 ratio of DMSO/H_2O solvent (b)

CONCLUSIONS

The modification and shift of the main characteristic FTIR bands, stretching C-O at 1021 cm^{-1}, bending NH_2 at 1648 cm^{-1}, stretching O-H (3300 cm^{-1}) and C-H (2864 cm^{-1-}) from chitosan in the IR spectrum of Ch/Fe_3O_4 system to 1073 and 1029 cm^{-1} (ν(C-O)), 1615 cm^{-1} (δ(NH_2)), 3431 cm^{-1} (ν(O-H)), 2935 and 2874 cm^{-1} (ν(C-H)) demonstrates the binding of chitosan to Fe_3O_4 nanoparticles. The absorption spectra of ZnPc(COOH)$_4$ revealed peak with maximum absorption in the IR region at 700 nm. ZnPc(COOH)$_4$/Ch/Fe_3O_4 supramolecular architecture produced from ZnPc(COOH)$_4$ derivative and Ch/Fe_3O_4 composite were manufactured by self-assembly in DMSO/H_2O solvent. The Q-band ZnPc(COOH)$_4$/Ch/Fe_3O_4 supramolecular architecture exhibited two peaks at λ_{max} = 640 nm and 700 nm and UV band at 280 nm, that changes to the variation of chitosan and Ch/Fe_3O_4 concentration due to the electrostatic interactions between NH_3^+ and COO^- bonds.

REFERENCES

1. WANG, H., LI, J. F., ZOU, M., SUI, T. Synthesis and transport property of AgSbTe2 as a promising thermoelectric compound. In: *Applied Physics Letters*, 2008, nr. 93(20), pp. 1-4.
2. SILVESTRI, F., LOPEZ-DUARTE, I., SEITZ, W., BEVERINA, L., MARTÍNEZ-DÍAZ, M. V., MARKS, T. J., TORRES, T. A squaraine–phthalocyanine

ensemble: towards molecular panchromatic sensitizers in solar cells. In: *Chemical communications*, 2009, nr. (30), pp. 4500-4502.

3. VAROTTO, A., NAM, C. Y., RADIVOJEVIC, I., PC TOMÉ, J., CAVALEIRO, J. A., BLACK, C. T., DRAIN, C. M. (2010). Phthalocyanine blends improve bulk heterojunction solar cells. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2010, nr. 132(8), pp. 2552-2554.
4. ADEGOKE, O. O., INCE, M., MISHRA, A., GREEN, A., VARNAVSKI, O., MARTÍNEZ-DÍAZ, M. V., GOODSON III, T. Synthesis and ultrafast time resolved spectroscopy of peripherally functionalized zinc phthalocyanine bearing oligothienylene-ethynylene subunits. In: *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, nr. 117(40), pp. 20912-20918.
5. MISHRA, A., BÄUERLE, P. Niedermolekulare organische Halbleiter auf dem Vormarsch–Ausblick auf künftige Solartechniken. In: *Angewandte Chemie*, 2012, nr. 124(9), pp. 2060-2109.
6. ESCALONA HERNÁNDEZ, V., PADILLA-MARTÍNEZ, I. I., GARCÍA, R. A. V., RODRÍGUEZ, M. A. V., & HERNÁNDEZ-ORTIZ, O. J. Synthesis, and evaluation of photophysical properties of a potential DPP-derived photosensitizer for photodynamic therapy with DAD architecture. In: *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2024, nr. 35(1), pp. 11.
7. ASHOKKUMAR, R., KATHIRAVAN, A., RAMAMURTHY, P. Aggregation behaviour and electron injection/recombination dynamics of symmetrical and unsymmetrical Zn-phthalocyanines on TiO 2 film. In: *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, nr. 16(3), pp. 1015-1021.
8. MORI, S., NAGATA, M., NAKAHATA, Y., YASUTA, K., GOTO, R., KIMURA, M., TAYA, M. Enhancement of incident photon-to-current conversion efficiency for phthalocyanine-sensitized solar cells by 3D molecular structuralization. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2010, nr. 132(12), pp. 4054-4055.
9. GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, D., TORRES, T., GULDI, D. M., RIVERA, J., HERRANZ, M. Á., ECHEGOYEN, L. Subphthalocyanines: Tuneable molecular scaffolds for intramolecular electron and energy transfer processes. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2004, nr. 126(20), pp. 6301-6313.
10. KIRBAÇ, E., ERDOĞMUŞ, A. New non-peripherally substituted zinc phthalocyanines; synthesis, and comparative photophysicochemical properties. In: *Journal of Molecular Structure*, 20220, nr. 1202, pp. 127392.
11. POTLOG, T., POPUSOI, A., LUNGU, I., ROBU, S., BULIMESTRU, I. Photophysics of tetracarboxy-zinc phthalocyanine photosensitizers. In: *RSC advances*, 2022, nr. 12(49), pp. 31778-31785.

Nota bene (N.B.): This research paper was financially supported by the Ministry of Education and Research of the Republic of Moldova, Moldova State University, subprogram “*Design of supramolecular architectures based on metal phthalocyanine derivatives – functionalized nanoparticles for medicine*”, #011209.

COMPLETE ASSIGNMENTS OF THE ^{1}H, ^{13}C AND ^{15}N SPECTRA FOR (±)-MONASTROL BY 1D AND 2D HR NMR TECHNIQUES

TERMINĂRI COMPLETE ALE SPECTRELOR ^{1}H, ^{13}C ȘI ^{15}N PENTRU (±)-MONASTROL PRIN TEHNICI RMN HR 1D ȘI 2D

CZU: 547.262:615.9 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.80**

Elena GORINCIOI,
ORCID: 0000-0002-5087-2777
e-mail: elena.gorincioi@sti.usm.md
Institute of Chemistry, Moldova State University
Natalia CIOBANU,
ORCID: 0000-0002-1321-9277
e-mail: natalia.ciobanu@ichem.md
Institute of Chemistry, Moldova State University

Summary. *The current communication reports on the use of Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy for full NMR characterization of monastrol, a well-explored synthetic molecule that has demonstrated significant biological effects of suppressing the motility of the mitotic motor protein kinesin Eg5. Our work has been aimed at complete NMR characterization of the title compound, since no available data in the literature were found, presenting the full assignment of ^{1}H, ^{13}C and ^{15}N nuclei in its structure. The combination of 1D and 2D HETCOR ^{1}H-^{13}C and ^{1}H-^{15}N NMR experiments spectra were employed to provide an unambiguous set of assignments. NMR characteristics for the nitrogen nuclei of N,N'-disubstituted thiourea fragment are presented for the first time.*

Keywords: *assignment, HETCOR, (±)-monastrol, NMR.*

INTRODUCTION

Monastrol (Ethyl 6-methyl-4-(3-hydroxyphenyl)-2-thioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate) is an important representative of 3,4-dihydropyrimidin-2-(1*H*)-ones (DHPM) and an attractive target molecule for organic chemists due to its remarkable biological properties. The pioneering discovery by T.U. Mayer *et al*. in 1999 of its role as a mitosis blocker by kinesin Eg5 inhibition paved the route for development of the new antitumor drugs on the basis of monastrol itself and other DHPM derivatives [1, 2]. The smartest method that is actually applied for monastrol's synthesis is the Biginelli multicomponent reaction (MCR), discovered in 1891 by Pietro Biginelli [3], which furnishes it as a racemate (Figure 1).

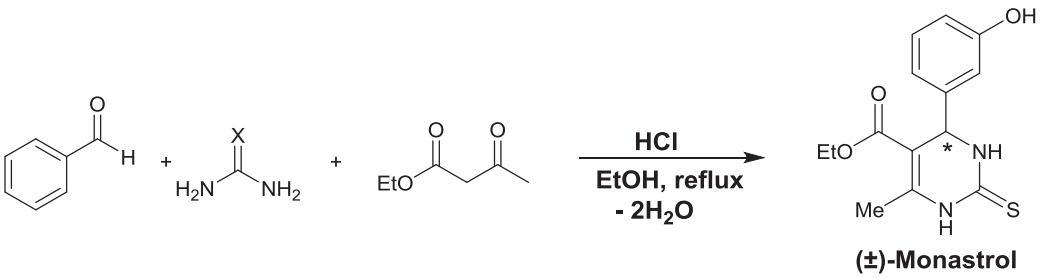


Figure 1. Scheme for preparation of *rac*-monastrol by using the Biginelli reaction.

Following the observation of the *S*-enantiomer's enhanced biological effects [4], efforts have been focused both on synthesizing it [5] and separating the enantiomers of *rac*-monastrol [6].

We have recently presented the results of our sustained effort to advance greener methods to expedite access to (±)-monastrol [7-10]. In continuation of our research line [11], we report herein on the full ^{1}H, ^{13}C and ^{15}N NMR characterization of the title-compound.

The proposed material may offer numerous educational benefits in teaching and learning chemistry, especially for advanced students in the master programs in organic/bioorganic chemistry, for which the necessity is impetuous of handling the NMR data obtained after acquiring the 1D and 2D NMR spectra on ^{1}H, ^{13}C and ^{15}N nuclei of a pure compound.

MATERIALS AND METHODS

NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 400 spectrometer equipped with an inverse probe and *z*-gradient accessories and operating at constant magnetic field of 9.4 T. Sample was measured in 5 mm tube at 298 K with dimethyl sulfoxide-d_6 (DMSO-d_6) as a solvent. Chemical shifts (δ) are reported in parts per million (ppm) and are referenced to the residual non-deuterated solvent peak (2.50 ppm for ^{1}H and 40.00 ppm for ^{13}C). The 1D (^{1}H, ^{13}C and DEPT-135) and 2D homo- ($^{1}H/^{1}H$ COSY) and heteronuclear ($^{1}H/^{13}C$ gHSQC, $^{1}H/^{13}C$ HMBC and ($^{1}H/^{15}N$ HMQC) NMR experiments were performed through standard pulse sequences. The ^{15}N NMR chemical shifts are reported relative to liquid NH_3 [12]. Data analysis has been accomplished by using Bruker TOPSPIN software. (±)-Monastrol has been prepared according to a sustainable protocol [10], its physico-chemical characteristics being identical to the reported ones [13].

RESULTS AND DISCUSSION

Detailed NMR characteristics for (±)-monastrol have been obtained on the basis of its 1D (^{1}H, ^{13}C, DEPT-135) and 2D homo- ($^{1}H/^{1}H$ COSY-45) and heteronuclear ($^{1}H/^{13}C$ gHSQC, $^{1}H/^{13}C$ HMBC and ($^{1}H/^{15}N$ HMQC) correlation spectra. Presentation of the che-

mical shifts for the nitrogen nuclei of N,N'-disubstituted thiourea fragment has not been found in the literature, being herewith discussed for the first time. Figure 2 depicts the ^{1}H NMR spectrum of monastrol and the used atom numbering for description of the chemical shifts of the ^{1}H, ^{13}C and ^{15}N nuclei, as well. Experimental ^{1}H NMR data were in accordance with the reported in the literature [13]. In particular, ^{1}H NMR spectrum contains the broad singlet signals of the protons of the tetrahydropyrimidine moiety at the N-1 (10.32) ppm, and N-3 (9.63) ppm position, respectively, the broad singlet proton of phenolic group C-11 (9.50 ppm) and the multiplet signals of the aromatic protons from the positions C-9, C-10, C-8, C-12 (7.12;7.10; 6.66-6.63 ppm) too. The protons of the methyl group C-16 resonated as a singlet at δ 2.28 ppm, whilst protons for ethyl moiety were found as triplet at δ 1.12 ppm (t, J=7.5 Hz, 3H, C-15) and quartet at δ 4.03 ppm, (q, J.7.5 Hz, 2H, C-14).

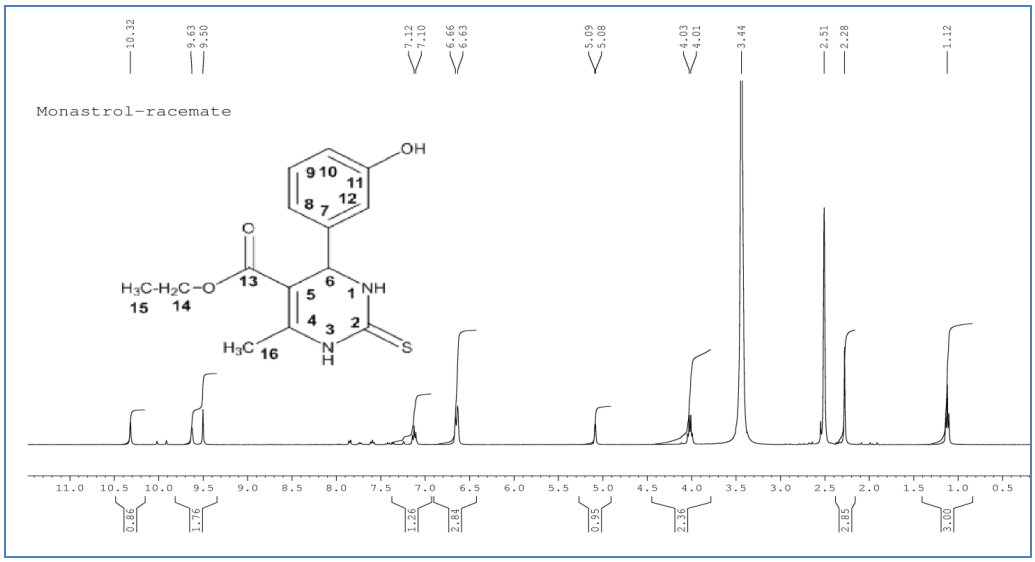


Figure 2. ^{1}H NMR spectrum for *rac*-monastrol

Comparative analysis of ^{13}C and DEPT-135 NMR experiments (Figure 3) allowed the differentiation of quaternary carbon atoms with sp2 hybridization from protonated carbons, with different degrees of protonation, namely: methyls (δ 14.50, C-15 and 17.61 ppm, C-16) and methine ((δ 54.38 ppm, C-6), δ 113.69, 115.08, 117.47 and 129.98 ppm, C-8, C-10, C-12 and C-9)), 7 signals totally, *versus* the only one signal of the methylene group from ethyl fragment (δ 60.09 ppm, C-14).

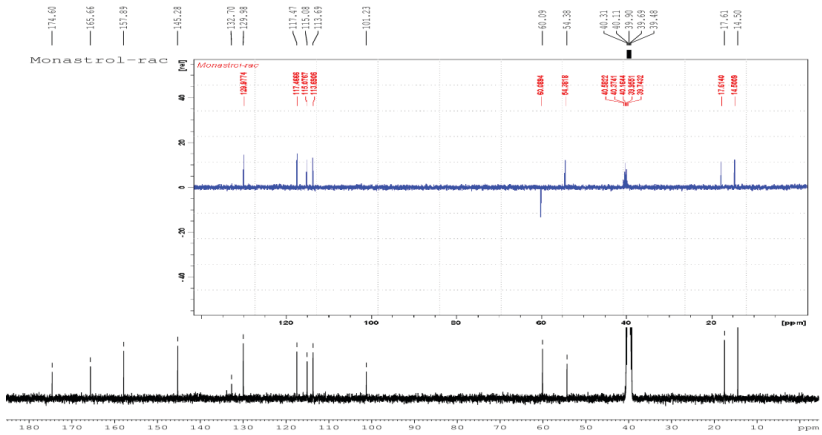


Figure 3. ^{13}C (black) and DEPT (blue) NMR spectra for *rac*-monastrol

In the ^{13}C NMR spectrum (Figure 3) the signals of the aromatic quaternary ring carbons are also present (δ 145.30, 157.89 ppm, C-7 and C-11), as well as signals for C-4 and C-5 (δ 101.23, 145.30 ppm (overlapped with the signal for C-7). The C-2 carbon of thioxo fragment resonated at 174.60 ppm, while the C-13 nucleus has been assigned the 165.66 ppm resonance. Unambiguous assignment for quaternary carbons has been achieved by use of HETCOR ^{1}H/^{13}C HMBC tecknique. All six quaternary carbon atoms showed heterocorrelations with the protons in the structure and thus characteristics of these carbon nuclei do not present any ambiguity. Figure 4 illustrates the ^{1}H/^{13}C HMBC NMR spectrum of monastrol. Some cross-peaks that were particularly relevant for assignments are, for example: δ 10.32/101.23 ppm, δ 2.28./101.23 ppm, δ 5.09/101, 23 ppm, which confirmed the attribution of the δ 101.23 ppm signal to the C-6 carbon atom; δ 2.28/165.66 ppm, δ 4.03/165.66 ppm, δ 5.09/165.66 ppm to the carbon C-13.

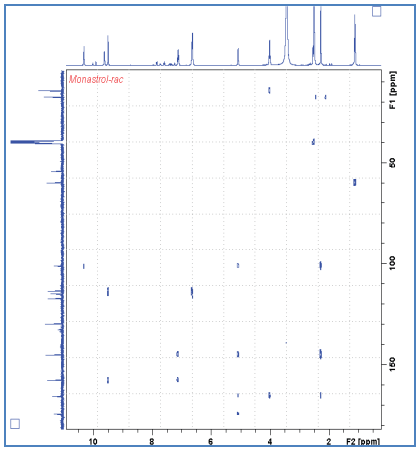


Figure 4. ^{1}H/^{13}C HMBC NMR spectrum of (±)-monastrol

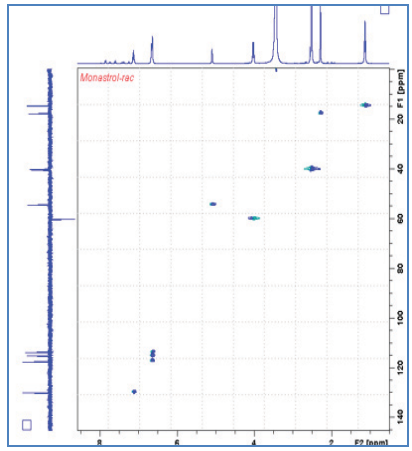


Figure 5. ^{1}H/^{13}C HSQC NMR spectrum of (±)-monastrol

The use of the $^{1}H/^{13}C$ HSQC NMR experiment allowed the distinct assignment of the resonances for all protonated carbon atoms. Specifically, the eight heterocorrelations found in the $^{1}H/^{13}C$ HSQC NMR spectrum: δ 1.12/14.50 ppm, δ 2.28/17.61 ppm, δ 4.03/60.09 ppm, δ 5.09/54.38 ppm, δ 7.12/129.98 ppm, δ 6.63/113.69 ppm, δ 6.66/115.08 ppm, δ 7.10/117.47 ppm (Figure 5) have successfully completed the structural NMR study for the title compound.

Five systems of spin-spin interactions were present in the $^{1}H/^{1}H$ COSY-45 NMR spectrum, (Figure 6), namely: the protons of ethyl group (δ 4.03/δ 1.12 ppm cross-peak), the methine proton at C-6 with the protons of C-16 methyl group (δ 5.09/δ 2.28 ppm weak cross-peak), aromatic C-8(H)-C-9(H)-C-10(H) protons (δ 6.63/δ 6.66/δ 7.12 ppm cross-peak), patterns of the protons of the tetrahydropyrimidine fragment: 3(N)H-C-6-(H) (δ 5.09/δ 9.63 ppm cross-peack), as well as the protons of the disubstituted thiourea fragment (δ 9.63/ δ 10.32 ppm cross peak).

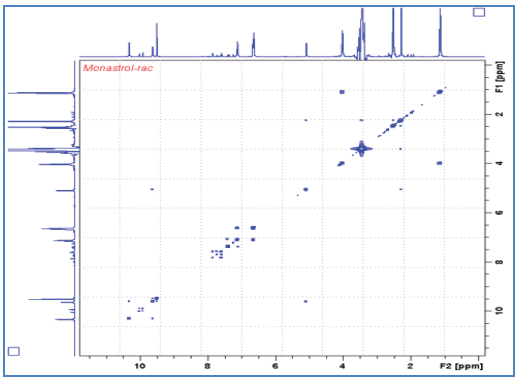


Figure 6. ^{1}H / ^{1}H COSY-45 NMR spectrum of (±)-monastrol

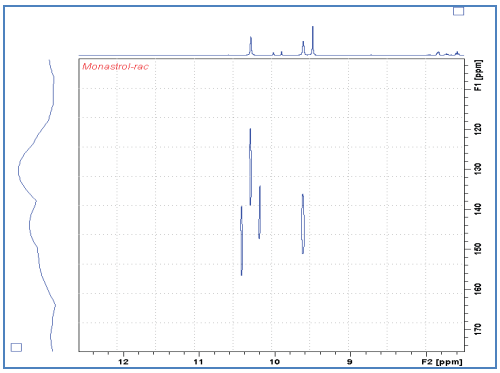


Figure 7. $^{1}H/^{15}N$ HMBC NMR spectrum of (±)-monastrol

It should be mentioned that the characteristics for the N(1) and N(3) nitrogen nuclei of the disubstituted thiourea fragment that is present in the monastrol structure have not been described in the specialized literature. By using the $^{1}H/^{15}N$ HMBC NMR experiment it was possible to detect and characterize these nuclei. Thus, from the long-range $^{1}H/^{15}N$ heterocorrelations at δ 10.32/130.7 ppm and δ 9.63/145.8 ppm, the N(3) and N(1) nuclei, respectively, were identified (Figure7).

CONCLUSIONS

In conclusion, the full ^{1}H, ^{13}C and ^{15}N NMR characterization of *rac*-monastrol has been described. The combination of 1D and 2D HETCOR ^{1}H-^{13}C and ^{1}H-^{15}N NMR techniques allowed providing a doubtless set of assignments for all nuclei. Presentation of the NMR characteristics for the nitrogen nuclei of N,N'-disubstituted thiourea fragment is unprecedented.

The offered herein example of structural characterization of a synthetic bioactive compound is focused on the use of NMR as one of the spectral techniques that it it indispensable for advanced students in organic chemistry. The paper demonstrates that NMR may successfully solve various structural problems, including detailed structural characterization on the basis of correct interpretation of the 1D and 2D NMR data. At the same time, the proposed herein example may be advantageously integrated into a practical course of organic & medicinal/pharmaceutical chemistry, by combination, for example, of experimental work for the synthesis of *rac*-monastrol by using the Biginelli MCR and green chemistry approaches. The associated lectures covering concepts of MCRs, catalysis, green chemistry, HR NMR would connect theoretical principles with their practical experiences. In virtue of the biological significance of monastrol, this molecule is rather appealing for laboratory practice classes with master students, whilst involvement of the adjacent NMR part to the lectures is intended to increase class interest considerably, complementing in a an optimal mode the curriculum.

REFERENCES

1. MAYER, T. U. et al. *Small Molecule Inhibitor of Mitotic Spindle Bipolarity Identified in a Phenotype-Based Screen*. Science, 1999, vol. 286, p. 971-974.
2. *Dihydropyrimidinones as Potent Anticancer Agents*. 2023, Editors: Mashooq Ahmad Bhat, Muneeb U. Rehman, Amita Verma, Elsevier, 2023, 279 pag.
3. BIGINELLI, P. *Aldehyde−urea derivatives of aceto- and oxaloacetic acids.* Gazz. Chim. Ital., 1893, vol. 23, p. 360−413.
4. MALIGA, Z. et al. *Evidence that monastrol is an allosteric inhibitor of the mitotic kinesin Eg5.* Chem. Biol., 2000, vol. 9, p. 989–996.
5. BLASCO, M. A. et al. *Enantioselective biocatalytic synthesis of (S)-monastrol*. Bioorg. & Med. Chem. Lett., 2010, vol. 20, p. 4679–4682.
6. CAVAZZINI, A. et al. *Combining synthetic and analytical strategies for preparative HPLC enantioseparation of monastrol racemic mixture*. Biotechnol. Prog., 2004, vol. 20, p. 603–612.
7. VERDEȘ, A. et al. Sustainable Synthesis of (±)-Monastrol: Utilizing Biginelli Multicomponent Reaction with Ethanol and D-Glucuronic Acid as Ecofriendly Reactants. In: *Yesterday's cultural heritage – contribution to the development of tomorrow's sustainable society*, mater. of sci. intern. conf., 9th Ed., 8-9 February 2024, Iași – Chișinău-Lviv: 2024**,** p. 299-300. ISSN 2558 – 894X.
8. VERDEȘ, A. et al. Targeting the bioactive dihydropyrimidines by ecofiendly procedure of Biginelli reaction: study case of monastrol. *Scientific seminar „NEW FRONTIERS IN NATURAL PRODUCT CHEMISTRY",* Chisinau, 12-13 October, 2023, Book of abstracts, p. 31. Available at: https://doi.org/10.19261/nfnpc.2023.ab24
9. VERDEȘ A. et al. Prepararea monastrolului bioactiv pe baza unui protocol de

sinteza ecologica și convenabil. În: *Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă*, Ed. 10, 18-19 martie 2023, Chişinău: Tipografia Universităţii de Stat din Tiraspol, 2023, Vol.1, pp. 36-39. ISBN 978-9975-46-716-2.

10. GORINCIOI, E. et al. Fine organic synthesis approaches for obtaining monastrol by green chemical methodologies. Scientific seminar ECOLOGICAL CHEMISTRY ENSURES A HEALTHY ENVIRONMENT, Chisinau, 16 September, 2022**,** Available at http://dx.doi.org/10.19261/enece.2022.ab24.
11. GORINCIOI E. et al. NMR characterization of (±)-monastrol, an inhibitor of the mitotic kinesin Eg5. *The Central European NMR Symposium & Bruker Users Meeting 2023/solid-state NMR workshop*, 13th-15th September, 2023, Prague, Czech Republic. Book of Abstracts, p. 33.
12. MASON, J. *Nitrogen NMR. Encyclopedia of Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons: New Jersey, 2007, p. 1-30. Available at: https://doi.org/10.1002/9780470034590.emrstm0343
13. KAPPE, C.O. et al. *X-ray structure, conformational analysis, enantioseparation, and determination of absolute configuration of the mitotic kinesin Eg5 inhibitor monastrol*. Tetrah., 2000, vol. 56, p. 1859–1862.

SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF *N*-(4-METHOXYPHENYL)-2-OXOPROPANAMIDE 4-PHENYLTHIOSEMICARBAZONE AND ITS COPPER(II) COMPLEXES

SINTEZA ȘI ACTIVITATEA BIOLOGICĂ A 4-FENILTIOSEMICARBAZONEI *N*-(4-METOXIFENIL)-2-OXOPROPANAMIDEI ȘI A COMPUȘILOR COORDINATIVI AI CUPRULUI(II) CU ACEST LIGAND

CZU: 547-304.6:546.56:535.243 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.81**

Ianina GRAUR,
ORCID: 0000-0002-3345-7539
e-mail: ulchina.ianina@usm.md
Moldova State University
Irina USATAIA,
ORCID: 0000-0002-6749-0687
e-mail: departamentchimie@mail.ru
Moldova State University
Vasilii GRAUR,
ORCID: 0000-0001-8153-2153
e-mail: vasilii.graur@usm.md
Moldova State University
Victor TSAPKOV,
ORCID: 0000-0003-1732-3116
e-mail: vtsapkov@gmail.com
Moldova State University
Aurelian GULEA,
ORCID: 0000-0003-2010-7959
e-mail: guleaaurelian@gmail.com
Moldova State University
Olga GARBUZ,
ORCID: 0000-0001-8783-892X
e-mail: olga.garbuz@sti.usm.md
Institute of Zoology, Moldova State University
Greta BALAN,
ORCID: 0000-0003-3704-3584
e-mail: greta.balan@usmf.md
State University of Medicine and Pharmacy „Nicolae Testemitanu”,
Chisinau, Republic of Moldova

Summary. *The new N-(4-methoxyphenyl)-2-oxopropanamide 4-phenylthiosemicarbazone (**HL**) and its 5 copper(II) coordination compounds [Cu(L)X] (X = Cl^- (**I**); Br^- (**II**); NO_3^- (**III**); CH_3COO^- (**IV**); Cl_2CHCOO^- (**V**)) have been synthesized and characterized by elemental analysis, FTIR and NMR spectra. Coordination of 4-phenylthiosemicarbazone **HL** with the copper(II) atom led to increased antibacterial activity against Staphylococcus aureus and Bacillus cereus. Non-coordinated 4-phenylthiosemicarbazone (**HL**) showed the highest activity in relation to $ABTS^{\bullet+}$ cation radicals; its activity is close to that of Trolox, which is used in medicine. The antibacterial and antioxidant activities of the synthesized complexes are influenced by the nature of the acidic residue in their composition.*

Keywords: *antibacterial activity; antioxidant activity; copper(II) complexes; thiosemicarbazone.*

INTRODUCTION

Thiosemicarbazones and their metal complexes are known for their diverse medicinal applications. Due to their significant interest in pharmacology [1], these compounds have been the subject of extensive research. The biological activity of thiosemicarbazones is linked to their ability to chelate with transition metal ions. Previous studies on the biological properties of thiosemicarbazones and their metal complexes have found that these properties are biologically significant. Previous studies on *N*(4)-substituted thiosemicarbazones have determined that the presence of an additional potential bonding site, along with bulky groups at the *N*(4) position of the thiosemicarbazone moiety, significantly boosts biological activity [2-4].

4-Phenylthiosemicarbazones are notable for their wide range of biological activities, which have been extensively studied and documented in various research fields. These compounds exhibit strong antibacterial and antifungal activities [5]. Their effectiveness against a variety of bacterial and fungal strains makes them potential candidates for developing new antimicrobial agents. The chelation with metal ions also plays a crucial role in their antimicrobial mechanism, as it disrupts the metabolic pathways of the pathogens. These compounds also exhibit antioxidant properties, which are important for protecting cells from oxidative stress and damage caused by free radicals [6]. Their antioxidant activity contributes to their overall biological efficacy, especially in preventing and treating diseases associated with oxidative stress.

The biological activity of 4-phenylthiosemicarbazones is largely attributed to their ability to form stable complexes with transition metal ions. This chelating ability enhances their interaction with biological molecules, leading to various therapeutic effects. The presence of the phenyl group at the *N*(4) position further enhances their activity by providing additional binding sites and increasing their lipophilicity, which improves their cellular uptake and bioavailability. Due to these diverse biological activities, 4-phenylthiosemicarbazones are of great interest in medicinal chemistry and pharmaceutical research.

In this work, a new *N*-(4-methoxyphenyl)-2-oxopropanamide 4-phenylthiosemicarbazone (**HL**) and its five copper(II) coordination compounds were synthesized, and their biological activities: antibacterial and antioxidant was studied.

MATERIAL AND METHOD

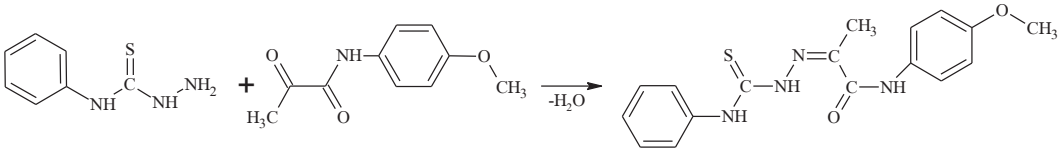
Pyruvic acid, 4-phenylthiosemicarbazide, oxalyl chloride, tributylamine, dichloromethane, dimethylformamide, 4-methoxyaniline, copper(II) chloride dihydrate, copper(II) bromide, copper(II) nitrate trihydrate, copper(II) dichloroacetate, copper(II) acetate monohydrate were obtained from Sigma-Aldrich and used without further purification. The ^{1}H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker DRX-400, using $CDCl_3$ as a solvent. FTIR spectra were obtained on a Bruker ALPHA FTIR spectrophotometer at room temperature in the range of 4000-400 cm^{-1}. The determination of copper content in the synthesized coordination compounds, using titration methods, performed similarly to the literature procedures [7]. The resistance of solutions of complexes in methanol (20°C, 0.001 M) was measured using an R-38 rheochord bridge.

N-(4-methoxyphenyl)-2-oxopropanamide

N-(4-methoxyphenyl)-2-oxopropanamide was synthesized according to the procedure described in [8] with some modifications. Pyruvic acid (8.80 g, 0.100 mol) was dissolved in 10 mL CH_2Cl_2 in a flat-bottomed flask. Three drops of dimethylformamide were added to the reaction mixture as a catalyst. Oxalyl chloride (15.24 g, 0.120 mol) was dissolved in 10 mL CH_2Cl_2 and added dropwise to the reaction mixture with stirring at 0°C. The flask with a reflux condenser was closed with a calcium chloride tube and the reaction mixture was stirred for 1.5 hours at room temperature. As a result, a yellow oily liquid was formed. A mixture of tributylamine (18.5 g, 0.100 mol), 4-methoxyaniline (12.3 g, 0.100 mol) and 10 mL of CH_2Cl_2 was stirred at 0°C. 2-Oxopropanoyl chloride was added dropwise to the cooled suspension and the mixture was stirred at room temperature for an hour. The mixture was filtered, and the resulting precipitate was purified by recrystallization from acetone to obtain a white precipitate. Yield 40%, mp. 129-130°C. FT-IR (ν_{max}, cm^{-1}): 3333 (NH); 1714 ($C{=}O_{ketone}$); 1669 ($C{=}O_{amide}$).

N-(4-methoxyphenyl)-2-oxopropanamide 4-phenylthiosemicarbazone (HL)

N-(4-methoxyphenyl)-2-oxopropanamide (3.86 g, 20.0 mmol) was dissolved in 25 mL of ethanol. 4-Phenylthiosemicarbazide (3.34 g, 20.0 mmol) was added to this solution while stirring and heating (Scheme 1). The resulting pale-yellow precipitate was filtered, washed with a small amount of ethanol, and air-dried. Yield 80%, mp. 207-210°C.



Scheme 1. *N*-(4-methoxyphenyl)-2-oxopropanamide 4-phenylthiosemicarbazone (**HL**)

General method for synthesis of coordination compounds I-V

The ethanolic solution of 4-phenylthiosemicarbazone **HL** was mixed with ethanolic solution of copper(II) salt in equal molar amounts. The green precipitates have formed during stirring. The resulting precipitates were filtered off, washed with a small amount of ethanol and dried.

Antioxidant activity

The antioxidant activity of the synthesized compounds was investigated using the $ABTS^{\bullet+}$ method described in [9]. The $ABTS^{\bullet+}$ radical was produced by mixing a 7 mM solution of ABTS (2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)) from Sigma with a 2.45 mM solution of potassium persulfate ($K_2S_2O_8$), also from Sigma, at 25°C in the dark for 12-20 hours at room temperature. The resulting solution was diluted by combining it with acetate-buffered saline (0.02 M, pH 6.5) until an absorbance of 0.70 ± 0.01 units at 734 nm was attained. The studied compounds were diluted in DMSO, with concentrations ranging from 1 to 100 μM. Next, 20 μL of each compound's dilution was added to a 96-well microtiter plate, followed by the addition of 180 μL of the $ABTS^{\bullet+}$ working solution was dispensed using the dispense module of the hybrid reader (BioTek). The reduction in absorbance at 734 nm was accurately measured after a 30-minute incubation at 25°C. All measurements were conducted in triplicate, with DMSO serving as the negative control, and blank samples were run using solvent without $ABTS^{\bullet+}$. The hybrid reader used for the measurement was the Synergy H1 from BioTek. Each experiment was repeated three times, and the resulting data were averaged.

Antibacterial activity

Standard strains of *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) and *Bacillus cereus* (ATCC 11778), were used to study antibacterial activity of the **HL** and coordination compounds **I**–**V**. The minimum inhibitory concentrations (MICs, μg mL^{-1}) and minimum bactericidal concentrations (MBCs, μg mL^{-1}) were determined using the method of serial dilutions in liquid broth. The tested substances were dissolved in DMSO at a concentration of 10 mg mL^{-1}. The next dilutions were made using 2% of peptone bullion.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The novel *N*-(4-methoxyphenyl)-2-oxopropanamide 4-phenylthiosemicarbazone (**HL**) was synthesized through a two-step process. In the first step, *N*-(4-methoxyphenyl)-2-oxopropanamide was generated by reacting pyruvic acid, oxalyl chloride, and 4-methoxyaniline in CH_2Cl_2. In the second step, the resulting *N*-(4-methoxyphenyl)-2-oxopropanamide was combined with 4-phenylthiosemicarbazide in ethanol, with both compounds used in equal molar amounts. Its structure was confirmed via NMR spectroscopy.

Five novel coordination compounds were synthesized using 4-phenylthiosemicarbazone (**HL**) as a base. Copper(II) complexes **I-V** were produced by reacting **HL** with

copper(II) salts in a 1:1 molar ratio in hot ethanolic solutions. Elemental analyses of the complexes on copper suggest the general formulas [Cu(L)X] (X = Cl^- (**I**); Br^- (**II**); NO_3^- (**III**); CH_3COO^- (**IV**); Cl_2CHCOO^- (**V**)). The molar conductivity values of the synthesized complexes **I-V** are in the range 52-70 $\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$ suggesting that these complexes are 1:1 electrolytes.

The spectrum of **HL** contains the absorption bands that correspond to groups: two NH, C=O, C=N and C=S. One of the ν(N-H) absorption bands disappears from the FTIR spectra of the complexes **I-V**, which points to deprotonation of the **HL**. But the position of the absorption band of the second NH group shifts to the low–frequency region. Beside this the spectra show shifts to the low–frequency region of the ν(C=O) and ν(C=N) absorption bands. Also was observed the disappearance of the ν(C=S) and appearance of the ν(C–S) absorption bands.

The antibacterial activity of the **HL** and complexes **I-V** were studied on a series of Gram-positive bacteria *Staphylococcus aureus* and *Bacillus cereus*. The obtained results in the form of minimum inhibitory/bactericidal concentrations are shown in Table 1. The synthesized 4-phenylthiosemicarbazone **HL** does not show activity against the studied microorganisms. Its coordination to copper(II) led to increased antibacterial activity. Regarding *Staphylococcus aureus*, the nature of the acidic residue in the composition of copper complexes does not affect the activity of these compounds, except for complex **I**, which showed the greatest activity. Complex **I** also exhibits the greatest activity towards *Bacillus cereus*. The activity of other complexes is influenced by the nature of the acidic residue in the composition of the copper(II) complexes. The activity of the complexes decreases in the following order: $Cl^- > NO_3^- \approx Cl_2CHCOO^- > CH_3COO^- > Br^-$.

Table 1. Antibacterial activity of **HL** and complexes **I-V** as MIC and MBC values in μg mL^{-1}

Compound	*Staphylococcus aureus* (ATCC 25923)		*Bacillus cereus* (ATCC 11778)	
	MIC	MBC	MIC	MBC
HL	>1000	>1000	>1000	>1000
I	0.4883	0.9766	0.9766	1.953
II	3.906	7.813	15.63	15.63
III	3.906	7.813	1.953	3.906
IV	3.906	7.813	3.906	7.813
V	3.906	7.813	1.953	3.906

The antioxidant activity of the compounds was determined by the $ABTS^{\bullet+}$ method (Table 2). 4-Phenylthiosemicarbazone **HL** is the most active one. Its coordination to the

copper(II) atom did not lead to an increase in the activity of the resulting complexes **I-V**. Complex **IV** showed the greatest activity among all the complexes. The activity of other complexes is influenced by the nature of the acidic residue in the composition of the copper(II) complexes. The activity of the complexes varies according to the following order: $CH_3COO^- > Cl^- > Br^- > Cl_2CHCOO^- > NO_3^-$.

Table 2. IC_{50} values of the synthesized substances towards $ABTS^{\bullet+}$ radical cation

Compound	IC_{50}, μM
HL	33.9
I	87.8
II	90.4
III	≥100
IV	66.3
V	94.9
Trolox	33.0

CONCLUSIONS

The novel *N*-(4-methoxyphenyl)-2-oxopropanamide 4-phenylthiosemicarbazone (**HL**) and its five coordination compounds were synthesized and characterized. The studied complexes showed antibacterial and antioxidant activity. In the case of antibacterial activity, the coordination of 4-phenylthiosemicarbazone (**HL**) with the copper(II) atom led to an increase in the activity of the resulting complexes. Conversely, for antioxidant activity, the most active substance is **HL**, with an activity close to that of Trolox, a compound used in medicine. In both cases, the activity of copper complexes is influenced by the nature of the acid residue.

REFERENCES

1. WEST, D.X., PADHYE, S.B., SONAWANE, P.S. Structural and physical correlations in the biological properties of transition metal heterocyclic thiosemicarbazone and *S*-alkyldithiocarbazate complexes. In: *Complex Chemistry*. 2005. nr. 76, p. 1-50. ISSN 978-3-540-46631-4.
2. JAIN, S. K., GARG, B. S., BHOON, Y. K. (1986). Characterization of copper (II) complexes of N4, N4-disubstituted thiosemicarbazones of 2-acetylpyridine by combined evaluation of electronic and ESR parameters. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. 1986. nr. 42, p. 959-968. ISSN 0584-8539.
3. HOSSAIN, M. E., ALAM, M. N., BEGUM, J., ALI, M. A., NAZIMUDDIN, M., SMITH, F. E., HYNES, R. C. The preparation, characterization, crystal structure and biological activities of some copper(II) complexes of the 2-ben-

zoylpyridine Schiff bases of S-methyl-and S-benzyldithiocarbazate. In: *Inorganica Chimica Acta*. 1996. nr. 249, p. 207-213. ISSN 1873-3255.

4. BERALO, H., GAMBINO, D. Abreaf survey of semicarbazones and their transition metal co mplexes. In: *Journal of Inorganic Chemistry*. 2004. nr. 4, p. 159. ISSN 2090-2034.
5. JOSEPH, M., KURIAKOSE, M., KURUP, M. P., SURESH, E., KISHORE, A., BHAT, S. G. Structural, antimicrobial and spectral studies of copper (II) complexes of 2-benzoylpyridine N (4)-phenyl thiosemicarbazone. In: *Polyhedron*. 2006. nr. 25, p. 61-70. ISSN 1873-3719.
6. KUMAR, L. V., SUNITHA, S., NATH, G. R. Antioxidant, antidiabetic and anticancer studies of nickel complex of Vanillin-4-Methyl-4-Phenyl-3-Thiosemicarbazone. In: *Materials Today: Proceedings*. 2021. nr. 41, p. 669-675. ISSN 2214-7853.
7. LEOVAC, V. M., VOJINOVIĆ, L. S., MESAROŠ-SEČENJI, K. F., ČEŠLJEVIĆ, V. I. Transition metal complexes with thiosemicarbazide-based ligands, part 46: Synthesis and physico-chemical characterization of mixed ligand cobalt (III)-complexes with salicylaldehyde semi-, thiosemi-an. In: *J. Serb. Chem. Soc*. 2003. nr. 68, p. 919-927. ISSN 0352-5139.
8. KOZLOVIČ, K. *Sinteza izbranih amidov piruvične kisline*. Summary of the PhD thesis in chemical sciences, Ljubljana, 2019, 46 p.
9. GARBUZ, O., GUDUMAC, V., TODERAS, I., GULEA, A. Antioxidant Properties of Synthetic Compounds and Natural Products. Action Mechanisms. Monograph. Chișinău: CEP USM, 2023, ISBN 978-9975-62-516-6.

N.B. The work was carried out within the subprograms "Synthesis and study of new materials based on complexes with multifunctional ligands and with useful properties in medicine, biology and technology" (code: 010602) and "Evaluation of the structure and functioning of the animal world and aquatic ecosystems under the influence of biotic and abiotic factors in the context of ensuring ecological security and the well-being of the population" (code: 010701) within the institutional project.

ACTIVITATEA ANTIOXIDANTĂ A FILMELOR CU EXTRACTE DIN PRODUSE VEGETALE DE *SOPHORA JAPONICA* L.

ANTIOXIDANT ACTIVITY OF FILMS WITH EXTRACT FROM PLANT PRODUCTS OF *SOPHORA JAPONICA* L.

CZU: 547.1:661.7:665.345.2 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.82**

Carolina GRIGORAȘ,
ORCID: 0009-0006-7123-7453
e-mail: carolina.grigoras@usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Alexandru CIOCÂRLAN,
ORCID: 0000-0002-0776-5095
e-mail: alexandru.ciocarlan@usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Maria GONȚA,
ORCID: 0000-0003-3476-0967
e-mail: maria.gonta@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *Plant products of S. japonica, more precisely: flowers, fruits and seeds collected in May and September, respectively, have been conditioned, and the products obtained serve as a source of raw material. The extracts were obtained from the vegetable raw material by maceration, distillation and hydrodistillation using various solvents, with the subsequent incorporation into the filmogenic mixture of chitosan:pectin, to obtain polymeric films. The obtained films were evaluated according to quality indices, thus the appearance, smell and mechanical properties were analyzed, the thickness of the films was measured and antioxidant properties were determined. The prepared biomaterials are uniform, thin, elastic, flexible, have no smell and have a specific color of the composition, manifest an antioxidant activity, but this varies depending on the composition of the prepared films.*

Keywords: *antioxidant activity, DPPH method, extract, films, Sophora japonica* L.

INTRODUCERE

Plantele medicinale au fost parte integrantă a medicinei tradiționale încă din cele mai vechi timpuri. Salcâmul japonez (*Sophora japonica* L.) nu face excepție, deoarece acesta a fost și este utilizat în medicina tradițională chineză datorită gamei sale largi de activități terapeutice.

Studiile farmacologice moderne au demonstrat, că componentele active și/sau extractele brute de *S. japonica* prezintă o gamă largă de acțiuni terapeutice: cardiovas-

culare, antiinflamatorii, antiosteoporotice, antioxidante, antitumorale, antibacteriene, antivirale, hemostatice și efecte anti-aterosclerotice, etc.

Procesul de elaborare a medicamentelor s-a dezvoltat în timp, astfel în prezent plantele medicinale servesc drept sursă de materie primă pentru izolarea unor compuși biologici activi de interes. Constituentul majoritar și cel mai important al extractelor *S. japonica* este flavonoidul rutina.

Rutina este un bioflavonoid polifenolic, ce prezentă o gamă largă de aplicații farmacologice datorită proprietăților sale antioxidante semnificative. În mod convențional, acest compus este utilizat ca agent antimicrobian, antifungic și antialergic. Utilizarea sa este avantajoasă în comparație cu alte flavonoide, deoarece este o substanță netoxică care este și un antioxidant puternic. Astfel extractele din produsele vegetale de *S. japonica* pot fi utilizate în elaborarea unor emplastre cu potențial efect antioxidant și antibacterian.

Având în vedere procesul complex de vindecare a leziunilor, strategiile noi în domeniul aplicațiilor biomedicale pentru tratamentul pielii, sunt concentrate pe integrarea ingredientelor bioactive, inclusiv a agenților antibacterieni și antioxidanți, în biomateriale cu morfologii diferite pentru a îmbunătăți comportamentul celular și a stimula vindecarea leziunilor. Selecția și fabricarea de biomateriale cu diferite structuri și forme, inclusiv filme, hidrogeluri, etc. utilizate pentru regenerarea pielii a fost una din direcțiile principale ale cercetării [1-3].

Pansamentele integrate cu morfologie specifică (ex. film), compuse din polimeri naturali/sintetici și substanțe bioactive, ar putea nu numai să realizeze un tratament controlat, ci și să stimuleze matricea extracelulară pentru a îmbunătăți comportamentul celular și a promova vindecarea rănilor. Deși s-a realizat o cercetare detaliată pentru proiectarea și dezvoltarea unui pansament eficient, nu există rezultate care să îndeplinească toate criteriile necesare pentru închiderea accelerată a plăgii [3].

Scopul acestui studiu a fost elaborarea unui film cu proprietăți antioxidante prin încorporarea extractului de *Sophora japonica* L. ca potențială parte componentă a unui emplastru.

MATERIALE ȘI METODE

Materia primă: bobocii florali ai Salcâmului japonez au fost colectați în momentul formării lor în luna mai, iar fructele au fost colectate imature în luna septembrie în saci de bumbac. Produsele vegetale menționate anterior au fost colectate din arbori sănătoși amplasați pe strada V. Docuceaev, mun. Chișinău, ce constitue o alee formată din arborii speciei *S. japonica.*

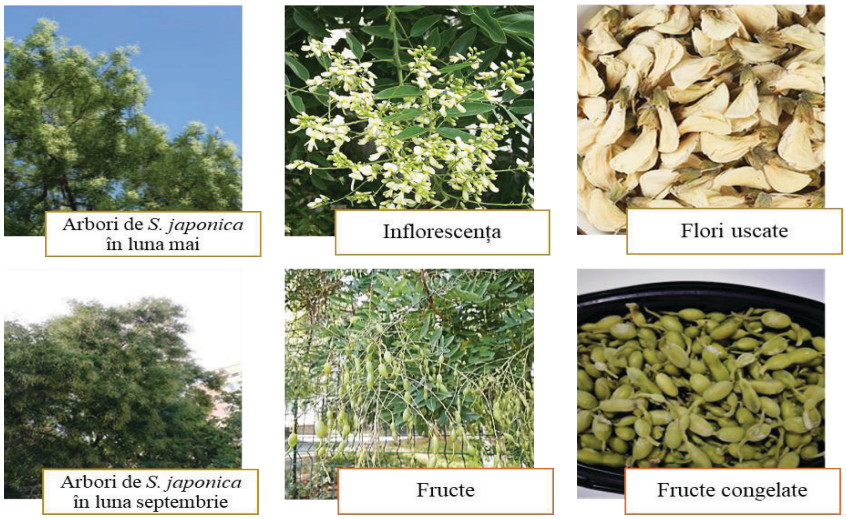


Figura 1. Arborii de *S. japonica* în diferite perioade de vegetație și produsele vegetale colectate

Produsele vegetale de *S. japonica,* mai exact florile, fructele (pericarpul), au fost condiționate, astfel a fost obținută materia primă vegetală. Aceasta ulterior a fost utilizată pentru obținerea extractelor prin diverse metode cu utilizarea diferitor solvenți (Tabelul 1).

Tabelul 1. Condițiile de obținere a extractelor din produse vegetale de *Sophora japonica* L.

Materia primă	**Metoda de extracție**	**Solventul**	**Durata, h**	**Produs**
Flori de *S. japonica*	Hidrodistilare (Neo-Clevenger)	Apă distilată	4	Extract din flori *S. japonica* ($EFSJ_1$)
Flori de *S. japonica*	Extracție (Soxhlet)	Alcool etilic 96%	0,5	Extract din flori *S. japonica* ($EFSJ_2$)
Pericarpul de *S. japonica*	Macerare	Alcool etilic 96%	240	Extract din pericarp *S. japonica* ($EPSJ_1$)
Pericarpul de *S. japonica*	Extracție (Soxhlet)	Alcool etilic 96%	1,5	Extract din pericarp *S. japonica* ($EPSJ_2$)
Șrotul din pericarp *S. japonica*	Extracție (Soxhlet)	Alcool etilic 96%	1,5	Extract din șrot *S. japonica* ($EȘSJ_1$)

Prepararea filmului polimeric cu încorporarea extractelor de *Sophora japonica*

Filmele au fost preparate folosind o metodă convențională de turnare într-un mod similar cu cel raportat de Rubilar și colab. [5]. Soluția filmogenă de 1% de chitosan (CS) a fost preparată prin dizolvarea acestuia în soluție de CH_3COOH de 1%, la temperatura camerei, prin agitare constantă 600 r/min, timp de 30 minute. Soluția apoasă de pectină a fost preparată paralel prin omogenizarea soluției de pectină (PC) de 5%, la agitare constantă, 600 r/min, timp de 30 minute. Soluțiile au fost apoi filtrate prin hârtie de filtru. După ce au fost filtrate, ambele soluții CS și PC au fost amestecate în raport de 1:1 pentru a obține amestecul filmogen, care a fost agitat timp de 60 de minute pe un agitator magnetic la 1000 r/min, iar apoi amestecul a fost lăsat la temperatura camerei timp de 48 de ore. După 48 de ore la compoziția obținută s-a adaugat glicerol până la concetrația de 2%, cât și extractele obținute din produsele vegetale de *S. japonica*. Amestecul a fost agitat suplimentar timp de 30 minute la 1000 r/min și apoi, produsul final a fost transferat în cești Petri din sticlă și uscate într-un cuptor la 50°C, timp de 12 ore. În cele din urmă, filmele uscate (CS/PC-SJ) astfel obținute au fost îndepărtate din cestile Petri și păstrate într-un exicator etanș timp de 48 ore [4-6].

Tabelul 2. Compoziția diferitor amestecuri filmogene.

Probele	**CS:PC, mL**	**Glicerol, mL**	**Extract, mL**
Film Chitosan-Pectin **($CS_{50}PC_{50}$)**	20,0	0,5	0,0
Film Chitosan-Pectin-extract din flori *S. japonica* **($CS_{50}PC_{50}EFSJ_1$)**	20,0	0,5	5,0
Film Chitosan-Pectin-extract din pericarp de *S. japonica* **($CS_{50}PC_{50}EPSJ_1$)**	20,0	0,5	5,0
Film Chitosan-Pectin-extract din flori *S. japonica* **($CS_{50}PC_{50}EFSJ_2$)**	20,0	0,5	5,0
Film Chitosan-Pectin-extract din șrot *S. japonica* **($CS_{50}PC_{50}EȘSJ_1$)**	20,0	0,5	5,0
Film Chitosan-Pectin-extract din pericarp de *S. Japonica* **($CS_{50}PC_{50}EPSJ_2$)**	20,0	0,5	5,0

Determinarea activității antioxidante prin metoda DPPH

Determinarea activității antioxidante prin metoda DPPH se bazează pe donarea electronilor de către antioxidanți pentru neutralizarea radicalului DPPH. Reacția este însoțită de schimbarea culorii DPPH măsurată la 517 nm, iar decolorarea soluției este un indicator al activității antioxidante [7].

Absorbanța amestecului dintre probă și soluția de DPPH este înregistrată pe un spectrofotometru la lungimea de undă de 517 nm față de soluția martor corespunzătoare,

după o perioadă de păstrare la întuneric timp de 30 minute. Procentul de activitate antioxidantă este calculat după cum urmează:

$$\text{Activitatea antioxidantă (AA\%)} = \frac{(A_{martor} - A_{probă})}{A_{martor}} \times 100 \quad (1)$$

unde A_{martor} este absorbanța soluției de DPPH și $A_{probă}$ este absorbanța soluției de analizat cu DPPH [5].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În rezultatul extracției compușilor biologic activi au fost obținute mai multe produse (Tabelul 3), care pot servi ulterior drept ingredienți a unui produs cosmetic sau substanță activă a unui preparat medicamentos.

Tabelul 3. Produsele obținute din materia primă vegetală de *Sophora japonica* L.

Produs	Metoda	Solvent	m_{probei}, g	m_{produs},g	η, %
Extract hidroalcoolic din flori de *S. japonica*	Extracție la reflux în extractor de tip Soxhlet	Alcool etilic	25,00	3,03	12,12
Ulei volatil din florile de *S. japonica*	Hidrodistilare cu extractor de tip Neo-Clevenger	Apă distilată	200,00	0,78	0,39
Extract din pericarp de *S. japonica*	Macerare	Alcool etilic	2000,00	138,73	6,93
Extract din pericarp de *S. japonica*	Extracție la reflux în extractor de tip Soxhlet	Alcool etilic	106,60	31,32	29,38
Componentele polifenolice din șrotul de *S. japonica*	Extracție la reflux în extractor de tip Soxhlet	Alcool etilic	66,28	8,80	13,28

Putem constata, că extractul din pericarp obținut prin extracție la reflux în extractor de tip Soxhlet este mai rentabil de realizat de cât cel prin macerare, reeșind din cosumul de materie primă vegetală, solvent, cât și randamentul obținut.

Au fost obținute șase filme cu compoziție variată, aspectul vizual și culoarea acestor biomateriale, sunt câțiva factori esențiali care influențiază direct calitatea și atractibilitatea lor. Analiza vizuală relevă, că filmele în care au fost încorporate extracte naturale de *S. japonica*, sunt uniforme, subțiri, elastice, au o culoare slab gălbuie, caracteristică componentelor incluse în rețeptură, de asemenea testul olfactiv pentru biomateriale a confirmat că acestea sunt inodore (Figura 2). Din punct de vedere mecanic sau dovedit a fi rezistente și flexibile.

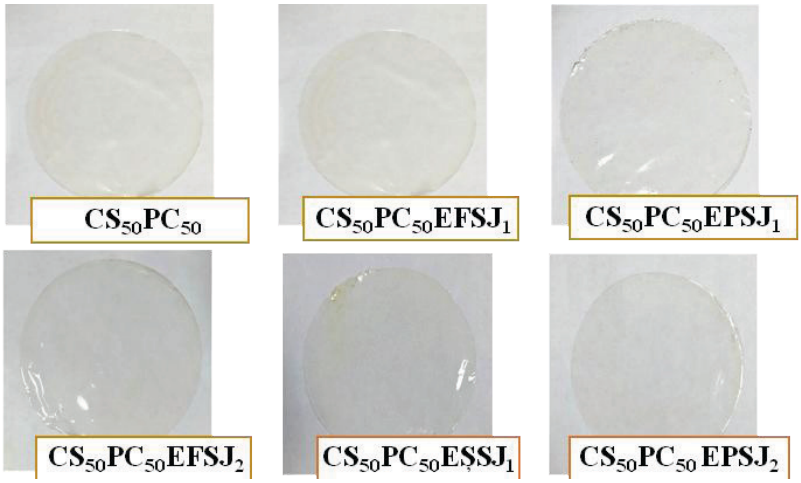


Figura 2. Filme cu diverse extracte de *Sophora japonica* L. [8]

Grosimea filmelor este un parametru esențial, ce este asociat cu proprietățile fizice ale acestora. Grosimea biomaterialelor a fost măsurată folosind un micrometru, astfel x (mm) reprezentă valoarea grosimii filmului, deci $x(CS_{50}PC_{50})$=0,16 mm; $x(CS_{50}PC_{50}EFSJ_1)$=0,17 mm; $x(CS_{50}PC_{50}EPSJ_1)$=0,14 mm; $x(CS_{50}PC_{50}EFSJ_2)$=0,16 mm; $x(CS_{50}PC_{50}EȘSJ_1)$=0,16 mm; $x(CS_{50}PC_{50}EPSJ_2)$=0,15. Valoarea medie a grosimii filmelor în care au fost încorporate extracte naturale de *S. japonica* este de 0,16 mm, deci încorporarea extractelor influențiază puțin grosimea filmelor, diferențele între grosimile filmelor cu extracte fiind minore.

În (Figura 3) sunt comparate activitățile antioxidante ale filmului de control (CS-PC) și filmelor încorporate cu extract natural.

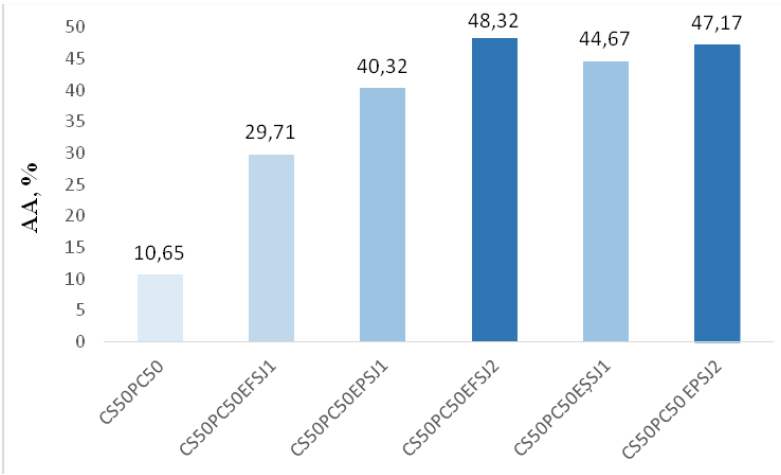


Figura 3. Activitatea antioxidantă a filmelor încorporate cu extracte de *S. japonica*

Filmul de control a prezentat o activitate de captare redusă a radicalilor DPPH, în același timp, din grafic reiese, că proprietățile antioxidante au crescut semnificativ odată cu adăugarea diferitor extracte de *S. japonica* în amestecul filmogen. Acest lucru poate fi atribuit conținutului ridicat de compuși fenolici din compoziția extractului, sporind astfel capacitatea sa de a dona hidrogen, care este principiul de bază al metodei de consum a DPPH. Conținutul total de compuși fenolici ai filmului corelează direct cu activitatea antioxidantă, deoarece compușii fenolici se caracterizează printr-o structură ideală pentru captarea radicalilor liberi acționând ca donatori de hidrogen.

CONCLUZII

1. Au fost obținute extracte din diverse produse vegetale ale speciei *S. japonica,* prin metode cunoscute (macerare, hidrodistilare, distilare), iar cel mai mare randament 29,38% a fost obținut pentru produsul $EPSJ_2$.
2. Au fost elaborate diferite compoziții cu încorporarea extractelor de *S. japonica* și s-au preparat filme, conform metodei prin turnare cu solvent, iar proprietățile antioxidante și fizice ale filmelor obținute variază în funcție de extractul încorporat.
3. Analiza vizuală relevă, că filmele în care au fost încorporate extractele naturale de *S. japonica*, sunt uniforme, subțiri, elastice, au o culoare slab gălbuie, caracteristică componentelor incluse în rețeptură.
4. Încorporarea extractelor de *S. japonica,* sporesc activitatea antioxidantă a filmului și cel mai indicat este extractul hidroalcoolic din florile acestei specii, produsul în care a fost încorporat acest extract $AA(CS_{50}PC_{50}EFSJ_2)$= 48,32%, comparativ cu $AA(CS_{50}PC_{50}EF\ SJ_1)$= 29,71%, ceea ce denotă că metoda de extracție influențează, compoziția extractului și activitatea antioxidantă pe care o manifestă.

REFERINȚE

1. HE, X., BAI, Y., ZHAO, Z., WANG, X., FANG, J., HUANG, L., ZENG, M., ZHANG, Q., ZHANG, Y., ZHENG, X. Local and traditional uses, phytochemistry, and pharmacology of *Sophora japonica* L.: A review. In: *Journal of Ethnopharmacology*. 2016. vol. 187, p. 160-182. În: https://doi.org/10.1016/j.jep.20 16.04.014
2. SHRESTHA, S., ASGAR, A., JAVEDI, A., JASJEET, K.S., SANJULA, B. Rutin: therapeutic potential and recent advances in drug delivery. In: *Expert Opin Investing Drugs*. 2013. vol. 22(8), p. 1063-1079. În: https://doi.org/10.1517/13543784.2013.805744
3. LIANG, Y., LIANG, Y., ZHANG, H., GUO, B. Antibacterial biomaterials for skin wound dressing. In: *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2022. vol. 17, p. 353-384. În: 10.1016/j.ajps.2022.01.001

4. HIREMATH, L., VANTAGODI, S., HEGDE, S.S., ANITHA, G.S., KESHAMMA, E. Development and characterization of pectin and chitosan base biocomposite material for bio-medical application. In: *International Journal of Material Sciences & Engineering*. 2021. Vol. 10:9, p. 1-4. ISSN: 2169-0022
5. ANNU, A.A., SHAKEEL, A. Eco-friendly natural extract loaded antioxidative chitosan/polyvinyl alchohol based active films for food packaging. In: *Heliyon.* 2021. vol. 7(3), p. 1-9. În: https://doi.org/10.1016 /j.heliyon.2021.e06550
6. RAHMAN, L., GOSWAMI, J., CHOUDHURY, D. Assessment of physical and thermal behavior of chitosan-based biocomposites reinforced with leaf and steam extract of *Tectona grandis*. In: *Polymers and Polymer Composites*. 2022. vol. 30, p. 1-12. În: 10.1177/09673911221076305
7. MUNTEANU, I.G., APETREI, C. Analytical Methods Used in Determining Antioxidant Activity: A Review. In: *International Journal of Molecular Science*. 2021, vol. 22(7), p. 1-30. În: 10.3390/ijms2207 3380
8. GRIGORAȘ, C. Compoziția chimică și potențialul de utilizare a produselor vegetale de *Sophora japonica* L. În: Sesiunea naţională cu participare internațională de comunicări ştiinţifice studenţeşti, Ediţia a XXVII-a, 15 februarie-15 martie 2023, Rezumatele comunicărilor, Volumul I: Ştiințe ale naturii și exacte. Ştiințe economice. Chișinău: Editura USM, 2023. p. 64-66. ISBN 978-9975-62- 547-0. ISBN 978-9975-62-548-7.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A EXTRACTULUI DE PROPOLIS

CHEMICAL COMPOSITION OF PROPOLIS EXTRACT

CZU: 547.262:543.42:638.135 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.83**

Carolina GRIGORAȘ,
ORCID: 0009-0006-7123-7453
e-mail: carolina.grigoras@usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Maria GONȚA,
ORCID: 0000-0003-3476-0967
e-mail: maria.gonta@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Alexandru CIOCÂRLAN,
ORCID: 0000-0002-0776-5095
e-mail: alexandru.ciocarlan@usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *Propolis is a natural product with a complex chemical composition, which varies largely by geographical area and plant species visited by bees. Although the propolis collected from the same geographical area has similarities in chemical composition, specific compounds are also attested, due to the local flora. Over the years, numerous studies have been carried out on the chemical composition of propolis, but for the moment there is no common procedure for obtaining and analyzing propolis extracts, which makes it difficult to use the product in the food, cosmetics and pharmaceutical industries. In the present study we aimed to analyze the chemical composition of propolis extracts obtained by maceration with the use of 60%, 70% and 80% ethyl alcohol as solvent, in order to identify the main compounds and analyze the influence of solvent concentration on the extraction of active ingredients. For this purpose, GC-MS and UV-Vis analysis were performed, which confirmed that the predominant constituents are flavanoids with unsubstituted B ring, a characteristic aspect of propolis originating from the temperate zone.*

Keywords: *chemical composition, GC-MS and UV-Vis analysis, propolis extract.*

INTRODUCERE

Propolisul este un produs natural rășinos, de origine apicolă, care se compune din ceară de albine și exudate vegetale. Compoziția chimică a propolisului este complexă și variază în funcție de origine, momentul colectării, sursele de plante vizitate de albine și speciile de albine [1].

Peste 800 de compuși au fost identificați în diferite probe de propolis din diverse zone geografice. În propolisul din zona temperată, tropicală, mediteraneană și Pacificului, au fost identificați în principal alcooli, acizi și esterii acestora, benzofurani, benzopirani, calconi, flavonoide și esterii lor, glicozide, gliceride, lignani, fenilpropanoizi, stero-

izi, terpene și terpenoide. Dintre acestea, flavonoidele (> 140), terpenele și terpenoidele (> 160), fiind componentele esențiale.

Constituenții caracteristici propolisului originar din zona temperată (Asia de Vest, Africa de Nord, Europa și America de Nord, părți din Argentina și Noua Zeelandă) sunt flavonoidele fără substituenți ai inelului B, cum ar fi crizina, galanginul, pinocembrina, pinobanksinul.

Componentele chimice dominante în propolisul din regiunea tropicală, în special propolisul verde brazilian, sunt fenilpropanoizii prenilați (de exemplu, artepillina C) și diterpenele, iar pentru propolisul produs în regiunea Pacificului, compusul caracterisitic este flavanona de geranil care se găsește și în propolisul originar din Africa.

Flavonoidele fiind constituenții majori ai propolisului, contribuie foarte mult la activitățile farmacologice ale acestuia. Acestea au un spectru larg de proprietăți biologice, cum ar fi efecte antibacteriene, antivirale și antiinflamatorii. După structura chimică, flavonoidele din propolis sunt clasificate în flavone, flavonoli, flavanone, flavanonoli, chalcone, dihidrochalcone, izoflavone, izodihidroflavone, flavane, izoflavane și neoflavonoide [1-3].

În ciuda asemănărilor fitochimice caracteristice ale propolisului din cadrul aceleiași zone geografice, au fost observate, de asemenea, unicitatea specifică regiunii și variația compoziției chimice [1].

MATERIALE ȘI METODE

Materia primă: propolisul brut, a fost colectat în noiembrie 2023 din zona de sud-est a Republicii Moldova, satul Mihailovca, raionul Cimișlia (46°32′23″N 28°55′45″E) [5]. Zona de sud-est a Republicii Moldova din districtul botanic Tigheci este caracterizată de păduri ce constituite aproximativ 20–30% din suprafața per ansamblu a masivului, alcătuită din următoarele specii: gorun, stejar pufos, jugastru, carpen, tei, arțar, frasin, ulm, salcâm, glădiță ș.a. [4]. În imediată apropiere de stupi sunt plante și pomi fructiferi precum: floarea-soarelui, meri, peri, etc.

Obținerea extractelor etanolice de propolis

Extractele etanolice de propolis (EEP) au fost obținute prin extracție convențională-macerarea. Procesul de extracție s-a realizat la temperatura camerei timp de 10 zile cu agitare periodică, raportul dintre materie primă:solvent fiind de 1:10, iar în calitate de solvent au fost utilizate soluțiile de alcool etilic (EtOH) de 60%, 70% și respectiv 80% [5].

Analiza GC-SM a extractelor etanolice de propolis

Analiza GC-SM a axtractelor etanolice de propolis a fost efectuată folosind un cromatograf de tip Agilent 7890 A cuplat cu detector de masa Agilent 5975C (MSD), dotat cu un injector (250 ºC, 1:50, 1 mL), o coloană capilară calibrată HP-5 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm), temperatura de termostatare de 250º și un debit constant al gazului purtător (He) de 1.1 mL/min, la o presiune în interiorul camerii de ionizare de 8,8 psi. Programul de temperatură din cuptor a fost: 70ºC timp de 2 minute, cu o creștere de 5 ºC /min. până la 200ºC, menținute timp de 20 minute, apoi până la 300ºC timp de 5 minute.

Scanarea a fost efectuată în intervalele 30-300 u.a.m. timp de 15 minute și 30-450 u.a.m. cu reținerea de solvent timp de 3 minute.

Analiza spectrală UV-Vis

Spectrele de absorbție a extractelor etanolice de propolis au fost înregistrate pe un spectrofotometru UV-Vis (PG Instruments Ltd. T 70 UV-VIS, Lutterworth, Maria Britanie), într-o cuvă de cuarț în intervalul 190-800 nm, folosind în calitate de martor soluțiile de alcool etilic de 60%, 70% și respectiv 80%.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Extractele etanolice de propolis au fost obținute conform procedurii descrise mai sus, iar după extracție, probele au fost centrifugate la 8800 rpm, timp de 10 minute, ulterior au fost plasate pentru 12 ore la temperatura de +4°C, după care s-a repetat procedura de centrifugare, urmată de filtrarea extractelor. Extractele obținute au fost puse la păstrare în vase de culoare închisă la + 4°C pentru a fi utilizate în testele ulterioare.

Probele medii a extractelor etanolice de propolis (EEP- EtOH de 60%, 70% și 80%), au fost analizate prin cromatografia cu gaze cuplată cu spectrometria de masa (GC-MS). În rezultatul analizei au fost identificați 8 constituenți principali, aceștia în mare parte sunt flavonoide, compuși caracteristici propolisului din zona temperată (Tabelul 1).

Tabelul 1. Rezultatele analizei cromatografice GC-SM a extractelor de propolis

No.	Compusul	EEP (60%)		EEP (70%)		EEP (80%)	
		TR*, min	%	TR *, min	%	TR *, min	%
1	Acid (*E*)-*p*-cumaric	30.71	**1.07**	**-**	**-**	30.75	**1.31**
2	Acid ferulic	31.72	**5.26**	31.71	**6.40**	31.71	**5.18**
3	Pinostrobin chalcona	32.59	**2.45**	32.58	**3.89**	32.58	**4.09**
4	Pinocembrin	33.04	**21.70**	33.03	**26.23**	33.03	**23.33**
5	9-(*Z*)-Retinal	33.41	**1.69**	33.40	**2.05**	33.41	**2.11**
6	Tectocrizin	33.59	**12.96**	33.59	**13.35**	33.59	**12.60**
7	Naringenin	33.94	**22.11**	33.94	**22.07**	33.95	**18.90**
8	Crizin	34.16	**6.37**	34.13	**7.89**	34.13	**9.41**

***TR** – timp de retenție.

Analiza comparativă a rezultatelor obținute, denotă că nu se atestă variații mari a concentraților compușilor identificați, cu excepția pinocembrinului, ce a fost identificat în cantități mai mari în EEP- EtOH 70% (Figura 1).

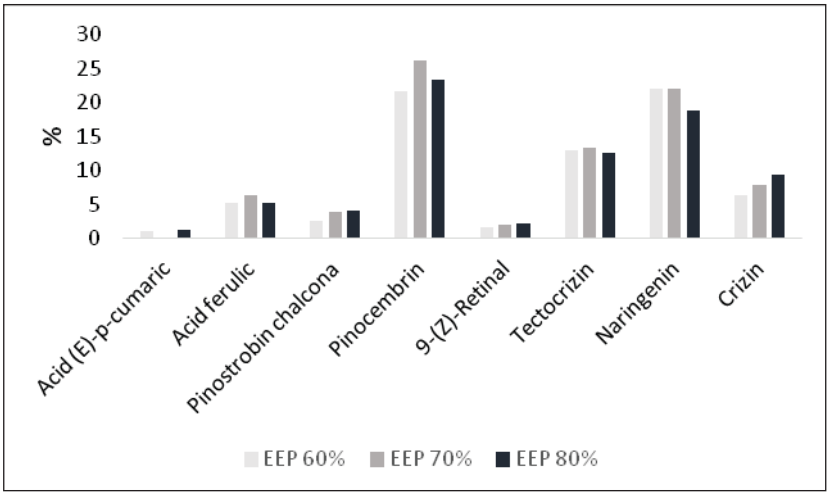


Figura 1. Analiza comparativă a compoziției chimice a extractelor etanolice de propolis

Compușii identificați aparțin la câteva clase de compuși: acizi fenolici (acidul (*E*)-*p*-cumaric (**1**) și acidul ferulic (**2**)), mono-hidroxiflavanone (pinostrobin chalcona (**3**)), dihidroxiflavanone (pinocembrin (**4**)), aldehide (9-(*Z*)-retinal (**5**)), monohidroxiflavone (tectocrizin (**6**)), flavanone (naringenin (**7**)), dihidroxi-flavone (crizin (**8**)) (Figura 2). Aceștia au rol de agenți antiinflamatori, agenți antineoplazici, antioxidanți, antimicrobiene, etc.

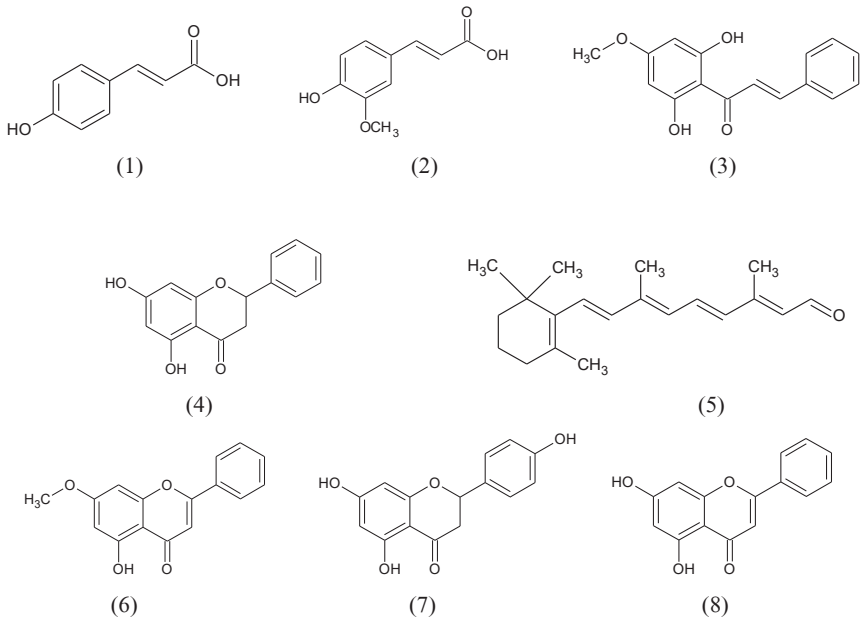


Figura 2. Formulele de structură ai principalilor constituenți identificați în extractele etanolice de propolis

A fost realizată analiza spectrală UV-Vis a extractelor de propolis, în rezultat au fost obținute spectrele înregistrate în intervalul 190-800 nm (Figura 3), iar datele cu privire la maximele lor de abosorbție sunt prezentate în (Tabelul 2). Analiza spectrelor și a datelor obținute confirmă repetat, că extractele de propolis conțin flavanoide, pentru acestea fiind caracteristice maximile de absorbție înregistrate în domeniul 190-400 nm, de asemenea valorile date sunt comparabile și apropiate cu maximile de absorbție identificate în literatura de specialitate pentru compușii determinați.

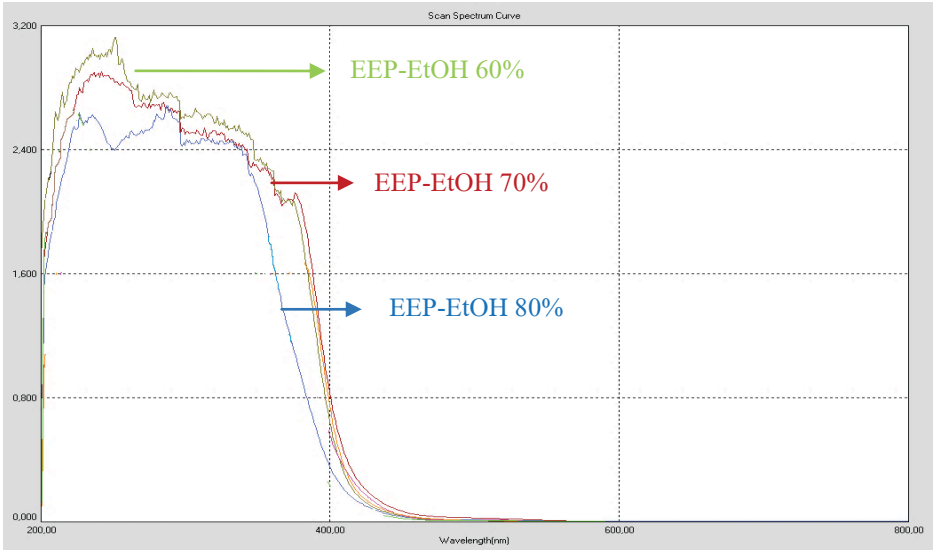


Figura 3. Spectrele de absorbție în UV-Vis a extractelor etanolice de propolis

Tabelul 2. Datele cu privire la analiza spectrală a extractelor etanolice de propolis

Compusul	λ_{max}, nm	EEP-EtOH 60%		EEP-EtOH 70%		EEP-EtOH 80%	
		λ, nm	Abs	λ, nm	Abs	λ, nm	Abs
Acid (*E*)-*p*-cumaric	226 312-361 [6]	375,00 337,00	2,074 2,563	376,00 355,00	2,125 2,291	380,00 307,00	1,692 2,032
Acid ferulic	218,236,295 [6]	327,00 322,00 317,00	2,596 2,619 2,632	347,00 320,00 313,00	2,323 2,526 2,542	273,00 243,00	2,192 2,306
Pinostrobin chalcona	250-380, 340 max [7]	307,00 290,00 278,00	2,668 2,770 2,789	308,00 298,00 285,00	2,531 2,541 2,707		
Pinocembrin	290 [8]	271,00	2,758	275,00	2,701		
9-(*Z*)-Retinal	380 nm	267,00	2,825	271,00	2,705		
Tectocrizin	-	256,00	2,991	242,00	2,904		
Naringenin	283 nm [9]	251,00	3,129	237,00	2,902		
Crizin	305, 265 [10]						

CONCLUZII

1. A fost realizată analiza GC-MS a extractelor etanolice de propolis în urma căreia au fost identificați 8 compuși esențiali, mai exact: acidul (*E*)-*p*-cumaric, acidul ferulic, pinostrobin chalcona, pinocembrin, (*Z*)-retinal, tectocrizin, naringenin, crizin.
2. Analiza GC-MS și spectrofotometrică UV-Vis au confirmat prezența flavonoidelor în compoziția chimică a extractelor, o bună parte dintre care sunt flavanoide fără substituenți în inelului B, ceea ce este caracteristic pentru propolisul din zona temperată.

REFERINȚE

1. KASOTE, D., BANKOVA, V., VILJOEN, A.M. Propolis: chemical diversity and challenges in quality control. In: *Phytochemistry Reviews.* 2022. vol. 21, p. 1887–1911. În: https://doi.org/10.1007/s11101-022-09816-1.
2. WOŹNIAK, M., SIP, A., MRÓWCZYŃSKA, L., BRONIARCZYK, J., WAŚKIEWICZ, A., RATAJCZAK, I. Biological Activity and Chemical Composition of Propolis from Various Regions of Poland. In: *Molecules*. 2022. nr. 28(1), p. 141-142. În: 10.3390/molecules28010141.
3. HUANG, S., ZHANG, C.P., WANG, K., LI, G.Q., HU, F.L. Recent advances in the chemical composition of propolis. In: *Molecules*. 2014. vol. 19, p. 19610-19632. ISSN 1420-3049. În: 10.3390/molecules1912 19610.
4. STAN, M., BACAL, S. Noi contribuții la cunoașterea stafilinidelor (Coleoptera: Staphylinidae) din rezervația peisagistica Codrii Tigheciului (Republica Moldova). In: *Oltenia - studii și comunicări științele naturii*. 2006. nr. 22, p. 155-159. ISSN 1454-6914.
5. GONȚA, M., GRIGORAȘ, C. Determinarea conținutului total de compuși fenolici în extractul de propolis în funcție de concentrația solventului. In: *Patrimoniul cultural de ieri – implicaţii în dezvoltarea societăţii durabile de mâine*, 8-9 feb. 2024. Ed. 8, p. 182-183. ISSN 2558 – 894X.
6. ROBBINS, J.R. Phenolic Acids in Foods: An Overview of Analytical Metholodology. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 2003. nr. 51, p. 2866-2887. DOI: 10.1021/jf026182t.
7. IBRAHIM, A.M., MUHAMMAD, N.A., HUSSAM, D.A., HAZRULRIZAWATI A. Characterization of two chalcone derivatives isolated from finger root with nutraceutical potentials. In: *Interantional Journal of Advanced Research.* 2018. vol. 6(11), p. 1089-1094. ISSN: 2320-5407. În: http://dx.doi.org/10.21474/IJAR01/8097
8. YANG, X., WANG, X., CHEN, X.Y., JI, H.Y., ZHANG, Y., LIU, A.J. Pinocembrin-Lecithin Complex: Characterization, Solubilization, and Antioxidant Activities. In: *Biomolecules*. 2018. vol. 8(2), p. 41 În: 10.3390/biom8020041.

9. SAHU, A.K., SAHU, G.K., DASH, D.K., MISHRA, S.P., MISHRA, K., KASHYAP, P., JAIN,V. Asessment of *in vitro* Naringenin releas from solid lipid nanoparticules and kinetic model profiling: applied ultraviolet-visible spectrophotometer. In: *Indian Drugs.* 2017. vol. 54(11), p. 46-57.
10. TOŠOVIĆ, J., MILOSEVIC, Z., MARKOVIĆ, S. Imulation of the UV/VIS spectra of flavonoids. In: *Journal of IEEE 15th International Conference on Bioinformatics and Bioengineering (BIBE).* 2015. p. 1-5. DOI: 10.1109/BIBE.2015.7367646.

NOTĂ. Acest studiu a fost realizat în cadrul subprogramului de cercetare, cod: 010603, „*Cercetări avansate în chimia computațională și ecologică, identificarea procedeelor tehnologice de tratare, formare a calității și cantității apelor*”. Mulțumiri se aduc domnului Dr. conf. univ., Ion DRAGALIN, Cercetător științific coordonator al laboratorului „*Chimia Compușilor Naturali și Biologic Activi*”, Institutul de Chimie al Universității de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova pentru aportul adus la realizarea analizei cromatografice GC-MS.

STUDIUL CALITĂȚII APEI SUBTERANE DIN TREI LOCALITĂȚI DIN ZONA CENTRU A REPUBLICII MOLDOVA

GROUNDWATER QUALITY STUDY FROM THREE LOCATIONS IN THE CENTRAL ZONE OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

CZU: 556.388:543.3:579.6(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.84**

Diana GRIGORAȘ,
ORCID ID 0000-0002-0334-5675
diana.grigoras@sti.usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Tatiana MITINA,
ORCID ID 0000-0002-0116-7860
tatiana.mitina@sti.usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Nadejda BONDARENCO,
ORCID ID 0009-0008-8529-9000
nadejda.bondarenco@sti.usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Tudor LUPAȘCU,
ORCID ID 0000-0001-5913-7691
tudor.lupascu@sti.usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *Groundwater availability is vital for people, ecosystems, agriculture and industry, but its quality and quantity have been significantly affected by climate change and human activities over the years. In the given study, we aimed to determine quality indices in accordance with the normative act in force, Law on the quality of drinking water No. 182 of 19.12.2019, of groundwater from the following localities: Onițcani and Slobozia-Dușca communes in Criuleni district and Sipoteni village in Calaraș district. The given study confirmed the previously obtained data on the chemical composition of water from artesian wells and wells, and the fact that no sample fully corresponds to the regulations provided for in the drinking water legislation, according to one or more parameters, the most frequent exceeding of the CMA values are established for indicators such as: total hardness, sulfates, nitrates, dry residue, ammonia, etc.*

Keywords: *drinking water, groundwater, quality indices.*

INTRODUCERE

Apa subterană este cea mai mare resursă de apă dulce disponibilă și formează o componentă activă a ciclului global al apei. Aceasta servește ca sursă principală de apă dulce pentru miliarde de oameni și oferă apă potabilă numeroaselor comunități. În plus

apa subterană furnizează peste 40% din cererea globală de irigare și devine din ce în ce mai importantă în atenuarea deficitului de apă indus de schimbările climatice [1].

Studiile recente care evaluează disponibilitatea apei subterane au început să ia în considerare calitatea apei și potențialele constrângeri cauzate de calitatea proastă a acesteia. Important este să remarcăm că între apele de suprafață și apele subterane există legătură, astfel poluarea uneia duce la poluarea celeilalte [2, p.466-467].

Republica Moldova se află pe unul din ultimele locuri în clasamentul European, după cantitatea resurselor acvatice, calculate la cap de locuitor. Aprovizionarea cu apă potabilă a populaţiei urbane este asigurată în proporţie de 82% prin sisteme centralizate şi 18% din fântâni. Circa 90-95% din populaţia rurală se alimentează numai cu apă din fântâni, ea fiind unica sursă de alimentare, deşi conexiune la apeducte au 18% din populaţie, doar 5-10% din populaţie folosesc apă din apeduct, din cauza calității acesteia. Aprovizionarea cu apă se face, de asemenea, din fântâni arteziene şi din cele cu alimentare din stratul freatic. Componenţa apei potabile se reglementează prin norme sanitaro-igienice, având ca obiectiv protecţia sănătăţii împotriva efectelor condiţionate de oricare tip de poluare.

Pe lângă poluare, calitatea apelor freatice este amenințată de supraexploatare, deoarece provoacă coborârea nivelului pânzei freatice şi respectiv secarea fântânilor sau dimpotrivă ridicarea nivelului apei freatice, urmată de sărăturarea şi înmlăştinirea terenurilor. Apele freatice din zonele populate, îndeosebi în cazul unor adâncimi mici ale acestora, sunt adesea poluate şi nu corespund normelor de potabilitate [3].

În interesul de a promova o înțelegere mai cuprinzătoare a stării fântânilor, în calitate de surse de alimentare cu apă la nivel local, prezentăm în Figura 1 o analiză statistică a disponibilității acestor surse pe parcursul anilor 2013-2022.

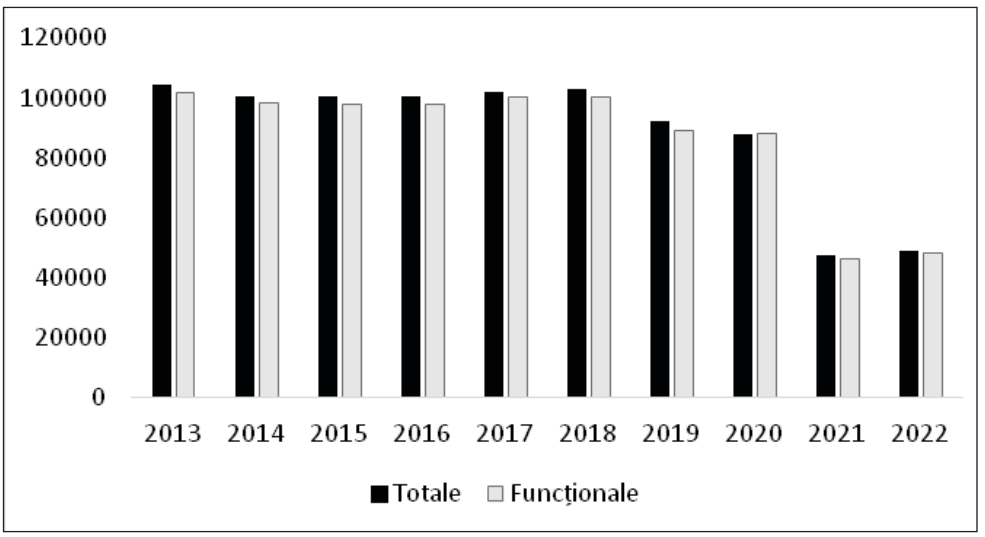


Figura 1. Starea fântânilor ca surse de alimentare cu apă [4-13]

În Republica Moldova în anul 2021-2022 se atestă o scădere considerabilă a numărului de surse de alimentare cu apă (fântâni) cauzată de un ,,regim termic înalt, cu deficit semnificativ de precipitaţii în perioada primăvară-vară”, potrivit Serviciului Hidrometeorologic de Stat [14].

MATERIALE ȘI METODE

Au fost prelevate 15 probe de apă subterană din surse diferite: fântâni de mină, izvoare și fântâni arteziene, din trei localități din zona centrală a Republicii Moldova, după cum urmează:

- 7 probe au fost pelevate din surse de apă subterană din comuna Onițcani, raionul Criuleni (47°08′39″N 29°04′10″E);
- 2 probe au fost prelevate din surse de apă subterană din satul Sipoteni, raionul Călărași (47°16′35″N 28°11′54″E);
- 6 probe au fost prelevate din surse de apă subterană din comuna Slobozia-Dușca, raionul Criuleni (47°10′00″N 29°07′29″E).

Studiul calității apei s-a efectuat conform metodelor standardizate de analiză cu utilizarea materialelor de referință certificate. Au fost determinați următorii indici de calitate pentru probele de apă prelevate: hidrogen sulfurat și sulfuri solubile [15], duritatea totală [16], cloruri [17], oxidabilitatea [18], amoniac și ioni de amoniu [19 p.5], nitriți și nitrați [19 p.6-9], ioni de fier [20], fluoruri [21], sulfați [22], ioni de sodiu [23], indicele de hirogen [24], manganul și reziduu sec [25], valorile obținute au fost comparate cu valorile CMA (concentrațiile maximal admisibile) ce sunt indicate în Anexa Legii nr. 182 din 19.12.2019 privind calitatea apei potabile [26].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Au fost analizate 15 probe de apă prelevată din trei localități din zona centru a Republicii Moldova, dintre care 8 probe din fântâni de mină și izvoare și 7 probe din fântâni arteziene. Valorile obținute în urma determinărilor sunt prezentate în Tabelul 1 și Tabelul 2.

Tabelul 1. Rezultatele analizei probelor de apă prelevate din fântâni de mină și izvoare

Indicele de calitate și unitatea de măsură	**Sursa de prelevare- fântână de mină, izvor***								**CMA**
	Com. Onițcani, r-nul Criuleni			**Sat. Sipoteni, r-nul Călărași**	**Com. Slobozia-Dușca, r-nul Criuleni**				
	1*	**2***	**3***	**1**	**1**	**2**	**3***	**4**	
Hidrogen sulfurat și sulf. sol. (H_2S), mg/L	-	**-**	**1,82**	-	-	-	<0,1	-	0,1

Amoniac și ioni de amoniu (total) (NH_4^+), mg/L	<0,05	<0,05	**7,12**	<0,05	<0,05	0,05	<0,05	**0,06**	0,5
Nitriți (NO^{2-}), mg/L	0,009	0,008	0,007	0,007	0,012	0,004	0,003	0,021	0,5
Nitrați (NO^{3-}), mg/L	**189,6**	**186,9**	<0,5	**619,8**	**346,7**	**169,3**	47,0	28,1	50,0
Duritatea totală, mol/m^3, max.	**7,4**	6,8	**9,4**	**27,8**	**12,2**	**11,4**	6,0	**10,8**	7
Sodiu (Na^+), mg/L	**213,6**	168,2	124,9	150,0	**235,0**	**218,0**	165,0	198,0	200
Fier (Fe) total, mg/L	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2
Fluoruri (F^-), mg/L	0,77	1,0	0,14	0,12	0,50	0,48	0,88	0,69	1,5
Sulfați (SO_4^{2-}), mg/L	114,7	74,6	**319,2**	**279,0**	201,6	**278,4**	84,1	**274**,1	250
Cloruri (Cl^-), mg/L	58,5	44,3	60,3	226,9	124,1	63,80	24,80	60,27	250
Mangan (Mn), mg/L	<0,005	<0,005	**0,080**	-	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,05
Indicele de hidrogen (pH)	7,95	7,59	7,77	7,06	7,28	7,34	7,54	7,43	≥6,5 și ≤9,5
Oxidabilitatea, mgO_2/L	0,80	1,36	3,12	-	0,80	0,36	0,76	0,68	5,0
Reziduu sec, mg/L	1001,6	868,4	929,2	**2378,0**	**1572,8**	1320,0	705,6	1130,8	1500

Analiza rezultatelor obținute pentru probele de apă prelevate din fântâni de mină și izvoare, denotă faptul că doar pentru o probă de apă, prelevată din izvorul din comuna Slobozia-Dușca, r-nul Criuleni, valorile obținute pentru indicii de calitate determinați corespund cerințelor față de apă potabilă conform Anexei din Legea nr. 182 din 19.12.2019. Probele de apă potabilă prelevate din celelalte localități nu corespund cerințelor față de apa potabilă după unul sau mai mulți indici de calitate. Sursele de apă fântâni de mină și izvoare sunt caracterizate de un conținut sporit de săruri ale durității, din 8 probe analizate 6 nu corespund, cea mai mare valoare fiind depistată în proba de apă prelevată din fântâna din sat. Sipoteni, r-nul Călărași și depășește valoarea admisibilă de 3,97 ori. Ionul nitrat este depistat în concentrații mai înalte în 5 din 8 probe. Valoarea cea mai mare se atestă în proba de apă prelevată la fel din fântâna amplasată în sat. Sipoteni, r-nul Călărași și depășește valoarea maximal admisibilă de 12,4 ori. Ionul sulfat cu o valoare mai mare decât CMA se atestă în 4 din cele 8 probe, depășirea de 1,28 ori este stabilită în proba 3* Com. Onițcani, r-nul Criuleni. Mai puține probe dețin un conținut mărit de ioni de sodiu (3 din 8), amoniac și ioni de amoniu, reziduu sec (2 din 8), ioni de mangan (1 din 8). Indicile de hidrogen, oxidabilitatea și ionii de nitrit, fier, fluor, clor nu depășesc limita maximal admisibilă în probele de apă analizate.

Tabelul 2. Rezultatele analizei probelor de apă prelevate din fântâni arteziene

Indicele de calitate și unitatea de măsură	**Sursa de prelevare- fântână arteziană**							**CMA**
	Com. Onițcani, r-nul Criuleni				**Sat. Si-poteni, r-nul Călăraș**	**Com. Slobozia-Dușca, r-nul Criuleni**		
	1	**2**	**3**	**4**	**1**	**1**	**2**	
Hidrogen sulfurat și sulf. sol (H_2S), mg/L	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	**0,11**	**2,99**	<0,1	0,1
Amoniac și ioni de amoniu (total) (NH_4^+), mg/L	0,05	**2,70**	**0,68**	**2,77**	**4,38**	**2,85**	**1,54**	0,5
Nitriți (NO^{2-}), mg/L	0,013	0,018	0,17	0,01	0,014	0,003	0,32	0,5
Nitrați (NO^{3-}), mg/L	<0,5	2,78	6,80	0,63	<0,5	<0,5	0,80	50,0
Duritatea totală, mol/m^3,max.	**14,6**	6,8	5,9	**21,5**	0,25	0,95	7,0	7,0
Sodiu (Na^+), mg/L	169,4	90,9	70,6	**270,5**	**500,0**	**275,0**	**246,5**	200,0
Fier (Fe) total, mg/L	0,17	**0,30**	<0,1	**0,78**	0,14	<0,1	**0,4**	0,2
Fluoruri (F^-), mg/L	0,65	0,57	0,64	0,34	**5,61**	**1,95**	1,07	1,5
Sulfați (SO_4^{2-}), mg/L	**424,5**	147,6	106,7	**908,5**	**266,0**	90,0	**258,5**	250,0
Cloruri (Cl^-), mg/L	44,3	33,7	26,6	106,4	42,5	46,09	56,72	250,0
Mangan (Mn), mg/L	0,016	0,009	0,030	**0,40**	-	<0,005	<0,005	0,05
Indicele de hidrogen (pH)	7,33	7,82	7,89	7,67	8,66	8,41	8,06	≥6,5 și ≤9,5
Oxidabilitatea, mgO_2/L	1,44	1,20	0,72	2,0	-	4,56	1,12	5,0
Reziduu sec, mg/L	1274,8	599,6	502,8	**2189,6**	1460,8	752,4	1029,2	1500,0

Probele de apă prelevate din fântânile arteziene sunt caracterizate de conținutul înalt de amoniac și ioni de amoniu. Conținut mărit de amoniac și ioni de amoniu s-a depistat în 6 din cele 7 probe, valoarea cea mai înaltă întrece valoarea maximal admisibilă de 8,76 ori (Sat. Sipoteni , r-nul Călărași). Ionul de sodiu și ionii sulfat s-au depistat în cantități mai mari în 4 din 7 probe analizate, ionul de sodiu întrece de 2,5 ori în cazul celei mai mari valori, iar ionul sulfat 3,63 ori. Limita maximal admisibilă este depășită și în 3 din 7 cazuri, pentru ionul de fier cea mai mare valoare fiind de 3,9 ori mai mare (com. Onițcani, r-nul Criuleni). Duritatea totală, hidrogenul sulfurat și ionul de sulf, ionul de fluor întrec limita stabilită în 2 cazuri din 7 evaluate, ionul de mangan, reziduu sec – doar în una din probe. Ionul nitrit, ionul nitrat, ionul de clor, indicile de hidrogen și oxidabilitatea nu depășesc limita admisibilă nici în una din probele de apă prelevate.

În Figura 2 este prezentat numărul procentul de probe pentru fiecare indice în parte care nu corespunde cu volorile CMA stabilite de lege.

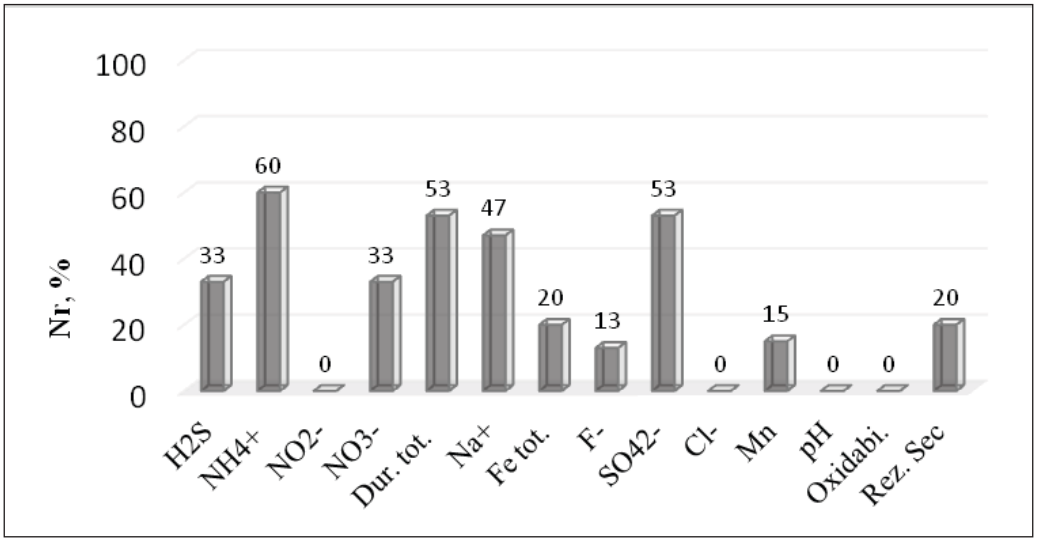


Figura 2. Numărul de probe (%) analizate ale căror rezultate nu corespund cu CMA

CONCLUZII

1. S-a studiat calitatea apei a 15 probe prelevate din surse de apă subterană, dintre care 7 probe prelevate din fântâni arteziene, 4 probe prelevate din izvoare și 4 probe prelevate din fântâni de mină, toate amplasate în zona centru a Republicii Moldova. Analiza rezultatelor obținute denotă că doar o singură probă prelevată din izvorul din comuna Slobozia-Dușca, r-nul Criuleni a îndeplinit cerințele de calitate a apei potabile.
2. S-a demonstrat că în proporție de 93% sursele analizate de apă, din r-nul Criuleni și din r-nul Călărași, nu au îndeplinit cerințele Legei nr. 182 din 19.12.2019 după minim unu sau mai mulți parametri, cantitatea de exces din concentrația maximă admisă variază foarte mult chiar și într-o singură localitate.
3. Studiul dat repetat aduce în atenție problema acută a accesului populației, la apa potabilă de calitate și necesitatea dezvoltării și implementării tehnologiilor moderne de purificare.

REFERINȚE

1. KUANG, X. et al. The changing nature of groundwater in the global water cycle. In: *Science.* 2024. vol. 383, No. 6686, p. 1-5. DOI: 10.1126/science.adf0630
2. DANDARA, A., CIOBANU, M. Calitatea apei din Republica Moldova. În: *Conferința tehnico-științifică a colaboratorilor, doctoranzilor și studenților*,

15-23 noiembrie 2013. Chișinău: Tehnica-UTM, 2014, vol. 2, p. 466-469. ISBN 978-9975-45-312-7.

3. LAPWORTH, D.J., et al. Groundwater quality: Global threats, opportunities and realising the potential of groundwater. In: *Science of The Total Environment*. 2022. vol. 811, p. 152471. ISSN 0048-9697, În: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152471
4. Biroul Naţional de Statistică, Culegere statistică „Resursele naturale şi mediul în Republica Moldova”, ediţia 2014. p. 37-38. În: https://statistica.gov.md/public/files/publicatii_electronice/Mediu/Resurse_naturale _2014.pdf [Accesat: 08.09.2024].
5. Biroul Naţional de Statistică, Culegere statistică „Resursele naturale şi mediul în Republica Moldova”, ediţia 2015. p. 38-39. În: https://statistica.gov.md/public/files/publicatii_electronice/Mediu/Resurse_naturale _2015.pdf [Accesat: 08.09.2024].
6. Biroul Naţional de Statistică, Culegere statistică „Resursele naturale şi mediul în Republica Moldova”, ediţia 2016. p. 38-39. În: https://statistica.gov.md/public/files/publicatii_electronice/Mediu/Resurse_naturale _2016.pdf [Accesat: 08.09.2024].
7. Biroul Naţional de Statistică, Culegere statistică „Resursele naturale şi mediul în Republica Moldova”, ediţia 2017. p. 38-39. În: https://statistica.gov.md/public/files/publicatii_electronice/Mediu/Resurse_naturale _2017.pdf [Accesat: 08.09.2024].
8. Biroul Naţional de Statistică, Culegere statistică „Resursele naturale şi mediul în Republica Moldova”, ediţia 2018. p. 40-41. În: https://statistica.gov.md/files/files/publicatii_electronice/Mediu/Resurse_naturale _2018.pdf [Accesat: 08.09.2024].
9. Biroul Naţional de Statistică, Culegere statistică „Resursele naturale şi mediul în Republica Moldova”, ediţia 2019. p. 41-42. În: https://statistica.gov.md/public/files/publicatii_electronice/Mediu/Resurse_naturale _2019.pdf [Accesat: 08.09.2024].
10. Biroul Naţional de Statistică, Culegere statistică „Resursele naturale şi mediul în Republica Moldova”, ediţia 2020. p. 42-43. În: https://statistica.gov.md/public/files/publicatii_electronice/Mediu/Resursele_natur ale_2020.pdf [Accesat: 08.09.2024].
11. Biroul Naţional de Statistică, Culegere statistică „Resursele naturale şi mediul în Republica Moldova”, ediţia 2021. p. 46-47. În: https://statistica.gov.md/files/files/publicatii_electronice/Mediu/Resursele_naturale _2021.pdf [Accesat: 08.09.2024].
12. Biroul Naţional de Statistică, Culegere statistică „Resursele naturale şi mediul în Republica Moldova”, ediţia 2022. p. 49-50. În: https://statistica.gov.md/files/

files/publicatii_electronice/Mediu/Resursele_naturale _editia_2022.pdf [Accesat: 08.09.2024].
13. Biroul Naţional de Statistică, Culegere statistică „Resursele naturale şi mediul în Republica Moldova”, ediţia 2023. p. 48-49. În: https://statistica.gov.md/files/files/publicatii_electronice/Mediu/Resursele_naturale _editia _2023.pdf [Accesat: 08.09.2024].
14. *Caracterizarea condițiilor meteorologice și agrometeorologice din anul 2022.* Serviciul Hidrometeorologic de Stat, ©2024. În: https://meteo.md/index.php/meteo/caracterizari-ale-vremii/anul-precedent/ [Accesat: 09.09.2024].
15. SM SR 7510:2007 Determinarea conținutului de sulfuri. Metoda iodometrică.
16. ISO 6059:1984 Water quality. Determination of the sum of calcium and magnesium EDTA titrimetric method.
17. SM SR ISO 9297:2012 Water quality Determination of chloride Silver nitrate titration with chromate indicator (Mohr’s method).
18. SM SR EN ISO 8467:2006 Water quality. Determination of permanganate index.
19. ГОСТ 33045-2014 Вода. Методы определения азотсодержащих веществ.
20. SM SR ISO 6332:2001 Water quality. Determination of iron. Spectrometric method using 1,10-phenanthroline.
21. ГОСТ 4386-89 Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фторидов.
22. ГОСТ 31940-2012 Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов.
23. SM ISO 9964-3:2013 Water quality. Determination of sodium and potassium. Part 3: Determination of sodium and potassium by flame emission spectrometry.
24. SM SR EN ISO 10523:2014 Water quality. Determination of pH.
25. SM STAS 9187:2014. Surface, underground and waste waters. Residuum determination.
26. Legea privind calitatea apei potabile nr. 182 din 19.12.2019. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*, 2020, nr. 1-2 art. 2, p. 11 Anexa.

NOTĂ. Acest studiu a fost realizat în cadrul subprogramului de cercetare, cod: 010603, „*Cercetări avansate în chimia computațională și ecologică, identificarea procedeelor tehnologice de tratare, formare a calității și cantității apelor*”. *Mulțumiri: Elena BOTIZAT, Victor CIOLAC, ingineri laboratorul Chimia Apei (ILAS),* Institutul de Chimie al Universității de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova pentru aportul adus la determinarea unor indicatori de calitate a apei analizate.

ROLUL COBALAMINEI ÎN PROCESELE DE AUTOPURIFICARE RADICALICĂ ÎN MEDIUL ACVATIC

THE ROLE OF COBALAMIN IN RADICAL SELF-PURIFICATION PROCESSES IN THE AQUATIC ENVIRONMENT

CZU: 577.164.1:574.5 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.85**

Angela LIS,
ORCID: 0000-0003-1111-7485
e-mail: angela.lis@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Viorica GLADCHI,
ORCID: 0000-0002-5847-4466
e-mail: viorica.gladchi@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Vladislav BLONSCHI,
ORCID: 0000-0001-8628-6756
e-mail: vlad.blonschi@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Maxim CISTEACOV,
ORCID: 0000-0001-6486-616X
e-mail: maxim.cisteacov@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Elena BUNDUCHI,
ORCID: 0000-0003-2275-9918
e-mail: elena.bunduchi@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The main purpose of this research is to study the role of Cyanocobalamin (CNCbl) in aquatic ecosystems. The spectrophotometric method was used to determine the inhibition capacity and the concentration of OH radicals using PNDMA traps. As a result, it was found that, on the one hand, CNCbl is a reducing substance and leads to the consumption of oxidative equivalents, resulting in its oxidation. High inhibition capacity values and low OH radical values confirmed this. On the other hand, under irradiation, CNCbl can also act as a sensitizer. It actively absorbs photons in the UV and visible range, transitions to an excited state, and then transfers the electronic excitation energy to dissolved oxygen in water, forming active species such as singlet oxygen and superoxide radical anion. In the presence of protons, the superoxide radical anion is reduced to hydrogen peroxide, which generates OH radicals upon irradiation. From the obtained results, it can be seen that under the conditions of natural aquatic systems, CNCbl will not disturb the processes of radical self-purification.*

Keywords: *cyanocobalamin, aquatic systems, self-purification capacity, inhibition capacity.*
Cuvinte-cheie: *cianocobalamină, sisteme acvatice, capacitate de autopurificare, capacitate de inhibiție.*

INTRODUCERE

Cobalamina (Cbl), cunoscută și sub numele de vitamina B_{12}, este un nutrient esențial care joacă un rol important în diferite procese biologice, ca cofactor în compoziția a două enzime *metionin-sintaza* și *L-metilmalonil-CoA-mutaza* implicate în sinteza ADN-lui, precum și în metabolismul acizilor grași și al aminoacizilor [1]. Totodată, *Cbl* contribuie la creșterea biodisponibilității acidului folic (vitamina B_9) în măduva osoasă, strict necesar pentru sinteza globulelor roșii. Este cel mai abundent compus al cobaltului *in vivo* și corpul uman are nevoie de aproximativ 1-2 μg de Cbl pe zi [1-2].

Cbl este o moleculă organometalică complexă compusă dintr-un nucleu de corină cu un atom de cobalt central, liganzi axiali, coordinați, inferiori (*α*-) și superiori (*β*-) și o buclă de nucleotide care leagă ligandul axial inferior. În funcție de structura ligandului *β-axial* sunt cunoscute patru tipuri principale ale *Cbl*: *metilcobalamina (MeCbl)* și *deoxiadenozilcobalamina (AdoCbl)* sunt formele biologic active utilizate de către organismele vii în calitate de cofactori în procesele metabolice, iar *cianocobalamina (CNCbl)* și *hidroxocobalamina (OHCbl)* sunt analogi care se folosesc în calitate de suplimente alimentare.

Reieșind din importanța vitală a *Cbl* pentru biota acvatică este foarte important de monitorizat concentrațiile și de determinat mecanismele de transformare a acesteia în ape. Mai mulți factori de mediu influențează concentrația și disponibilitatea *Cbl* în apele naturale, precum: lumina, concentrațiile de oxigen, pH-ul și temperatura, activitatea biotei acvatice, aporturile fluviale, transparența apelor, etc. [3]. Principalele surse de Cbl în apele naturale sunt: producția microbiană, descompunerea materiei organice, apele de șiroire, precum și apele industriale și menajere [1]. Concentrațiile *Cbl* în apele naturale variază semnificativ în funcție de diferiți factori de mediu, sursele de Cbl și ecosistemul specific studiat. În general, în oceane, concentrațiile de *Cbl* sunt scăzute și se încadrează în intervalul 1-20 pg/L, iar în zonele de coastă acestea variază de la 10 la 200 pg/L. În lacuri și râuri concentrațiile de *Cbl* variază în limite mai largi și se încadrează în intervalul 10 - 1000 pg/L. Studiile anterioare au demonstrat că concentrațiile de *Cbl* tind să fie mai mari în apele bogate în nutrienți și mai mici în apele sărace în nutrienți [3].

Prezența, producția și degradarea Cbl sunt influențate de diverși factori de mediu, făcându-l un subiect important de studiu în domeniul ecologic. Deși s-au făcut numeroase studii cu implicarea *Cbl* în organismul uman (concentrații, absorbție, metabolism, etc.), foarte puține studii sunt axate pe transportul și transformările acesteia în ecosistemele acvatice [1-4].

Reieșind din cele expuse anterior, scopul acestei lucrări constă în evaluarea rolului *CNCbl* în procesele de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice.

MATERIALE ȘI METODE

Reactivi și aparate

Substanțele utilizate în studiu au fost chimic pure. *Cianocobalamină* (*CNCbl*) în fiole (0,5 mg/mL) de la *Balkan Pharmaceuticals*; în calitate de catalizator s-a utilizat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, *Chem Lab*; peroxidul de hidrogen (35%, *Sigma-Aldrich, Germania*) ca oxidant; *PNDMA* (colorantul 4-nitrozo-N,N-dimetilanilină), *Sigma-Aldrich, Germania*, captator de radicali liberi; pH-metru WTW Ionlab 720; spectrofotometrul UV-Viz T80+; lampa policromatică – DRT-400 și Simulatorul Solar Oriel Model 9119X (SS) echipat cu filtrele Air Mass 0 (AM0) și Air Mass 1.5 Direct (AM1.5D).

Organizarea experimentului

În scopul izolării și identificării legităților de transformare a *CNCbl* și identificării rolului acesteia în procesele de autopurificare radicalică în sistemele acvatice, cercetările s-au efectuat în condiții de laborator, pe următoarele sisteme model: *CNCbl–PNDMA-H_2O–hv; CNCbl–H_2O–H_2O_2–PNDMA–hv; și CNCbl–H_2O–H_2O_2–Cu(II)–hv.*

Soluțiile au fost pregătite folosind apă bidistilată la pH 6,0-6,9, care a fost monitorizat periodic (înainte și după iradiere). Toate experimentele au fost efectuate în condiții de control al temperaturii, la 25 ºC și la agitare continuă. Soluțiile au fost menținute în condiții aerobe, creând condițiile de modelare cât mai apropiate de cele din sistemele acvatice naturale. Probele, 10 mL – preparate conform modelelor menționate mai sus, au fost trecute în pahare de cuarț cu pereți subțiri de 100 mL și supuse iradierii, consecutiv la lampa DRT-400 și la Simulatorul Solar Oriel Model 9119X (SS). Pentru a exclude posibilele interferențe, concomitent se iradiază proba cu *CNCbl* în lipsă și în prezența peroxidului de hidrogen.

Concentrația peroxidului de hidrogen, a soluției de *PNDMA*, capacitatea de inhibiție și concentrația staționară a radicalilor OH au fost determinate cu ajutorul metodelor spectrofotometrice descrise în [5-7].-

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru estimarea capacității de autopurificare pe sisteme model, în prezența *CNCbl*, s-au folosit parametrii capacitatea de inhibiție și concentrația radicalilor OH. La determinarea acestor parametri a fost folosită metoda capcanelor cu *PNDMA* [7]. Din start, s-a variat concentrația inițială a *CNCbl* ($(0,5\text{-}5)\cdot 10^{-6}$ M), iar concentrațiile celorlalți componenți au fost menținute constante. Sistemele modelate, cu diferite concentrații de *CNCbl*, au fost supuse iradierii, inițial, cu lampa DRT-400**,** care emite radiații mult mai rigide, comparativ cu SS, respectiv, mult mai ușor pot fi determinate legitățile cinetice. Paralel au fost efectuate aceleași operații pentru sistemul model de comparație (fără H_2O_2). Rezultatele practice sunt prezentate în Figura 1.

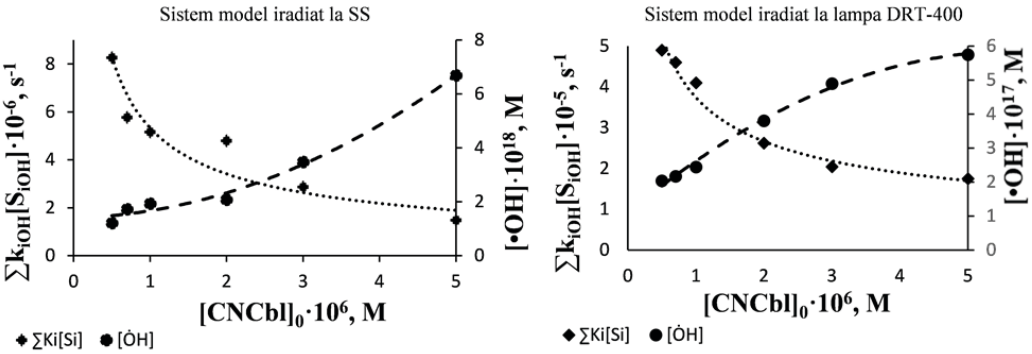


Fig. 1. Variația capacității de inhibiție și concentrației radicalilor OH în funcție de concentrația *CNCbl*, *$[PNDMA]_0$=const=2,0·10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$=const=1·10^{-2} M, pH=6,2, t=25℃ [date proprii]*

Din Figura 1 este evident că creșterea concentrației de *CNCbl* în sistem conduce la micșorarea valorilor capacității de inhibiției în limita aceluiași ordin, la ambele surse de iradiere folosite în studiu. Totodată s-a determinat că în prezența *CNCbl* valorile capacității de inhibiție sunt de ordinul 10^5 s^{-1} pentru sistemul iradiat cu lampa DRT-400 și de ordinul 10^6 s^{-1} pentru sistemul iradiat cu SS, valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate. Astfel, *CNCbl*, având proprietăți reducătoare conduce la consumul unei cantități însemnate de radicali OH, pe de o parte, ceea ce este confirmat prin valori mari ale capacității de inhibiție și valori mici de radicali OH în sistem. Iar pe de altă parte, vitamina contribuie la regenerarea unei cantități suplimentare de radicali, astfel intensifică procesele de autopurificare a apelor. La fel, s-a stabilit că valorile capacității de inhibiție, depind foarte mult și de sursa de iradiere, Figura 1, deoarece radicalii OH sunt generați forțat la degradarea fotolitică a peroxidului de hidrogen și viteza de generare a lor depinde de spectrul de emisie al lămpii folosite. Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție, s-au determinat în sistemul iradiat cu lampa DRT-400 ((4,9-1,7)·10^5 s^{-1}), deoarece aceasta emite o cantitate mare de radiații rigide, cu energie mai mare și într-un domeniu larg de valori (220-600 nm). Iar cele mai mari valori ale capacității de inhibiție au fost determinate în sistemele iradiate cu SS (8,27-2,87)·10^6 s^{-1}. Aceste valori sunt de 8-16 ori mai mari decât cele obținute pentru sistemul iradiat cu lampa DRT-400. Aceasta se explică prin faptul că SS, emite radiații similare radiațiilor emise de Soare, respectiv, filtrele folosite blochează trecerea radiațiilor cu lungimi de undă mai mici de 290 nm.

Un alt parametru foarte important folosit la determinarea capacității de autopurificare radicalică a apelor naturale este concentrația staționară a radicalilor OH. Ca rezultat al cercetărilor s-a constatat că odată cu creșterea concentrațiilor de *CNCbl* în sistem, valorile concentrațiilor radicalilor OH cresc și sunt de ordinul 10^{-17} M, pentru sistemul iradiat cu lampa DRT-400 și de ordinul 10^{-18} M pentru sistemul iradiat cu SS. Rezultatele obținute denotă faptul că la concentrații de *CNCbl* de ordinul 10^{-6} M, după parametrii capacitatea de inhibiție și concentrația staționară a radicalilor OH, sistemele acvatice se vor include în categoria apelor poluate și foarte poluate.

Pentru a confirma sau infirma faptul că *CNCbl* se supune unor transformări în timpul iradierii s-au înregistrat și spectrele de absorbție a sistemelor model până și după iradiere, Figura 2.

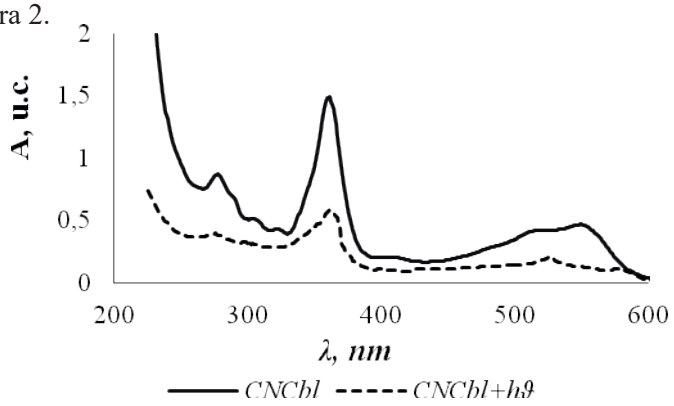


Fig. 2. Spectrele de absorbție ale *CNCbl* până și după iradiere: *[CNCbl]=5·10^{-5} M, l=1 cm [date proprii]*

Spectrele de absorbție înregistrate până și după iradiere au evidențiat trei maxime de absorbție. Până la iradiere acestea au fost la 548 nm, 361 nm și 278 nm, iar după iradiere s-a înregistrat o deplasare hipsocromă a maximului de absorbție de la 548 nm la 527 nm, ceea ce indică asupra faptului că *CNCbl* a trecut în *OHCbl*, fapt afirmat și în literatura de specialitate, Figura 3.

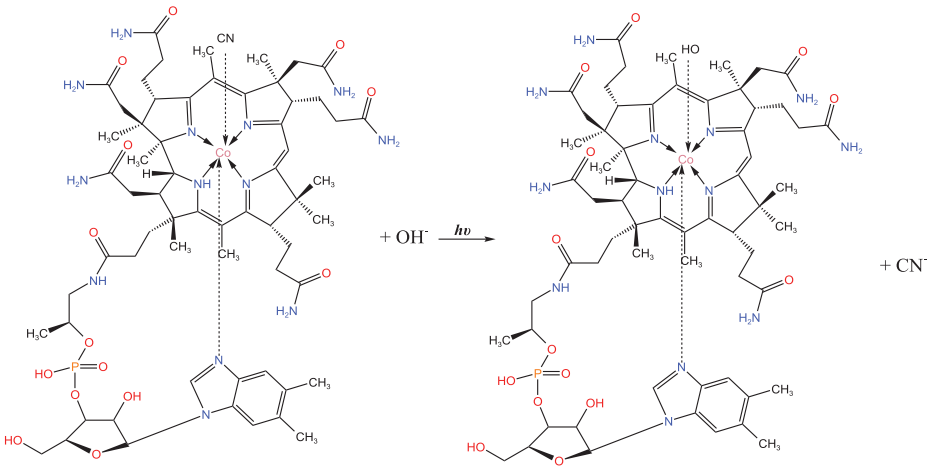


Fig. 3. Mecanismul de fototransformare al *CNCbl* în *OHCbl [8]*

Reieșind din cele expuse mai sus se constată că *CNCbl* este un bun captator de radicali OH, respectiv în prezența ei, capacitatea de inhibiție ar trebui să crească. Pentru a explica faptul că rezultatele sunt opuse, s-a studiat literatura de specialitate și s-a ajuns

la concluzia că *CNCbl*, în soluții apoase, la iradiere mai acționează și ca fotosensibilizator, astfel contribuie la regenerarea unei cantități suplimentare de radicali OH, conform mecanismului descris de ec. 1-6 [2, 4]:

$$^1CNCbl \rightarrow {}^3CNCbl \quad (2)$$

$$^3CNCbl + O_2 \rightarrow CNCbl + {}^1O_2 \quad (3)$$

$$^3CNCbl + O_2 \rightarrow CNCbl^{\bullet+} + O_2^{\bullet-} \quad (4)$$

$$2O_2^{\bullet-} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (5)$$

$$H_2O_2 + h\vartheta \rightarrow 2^{\bullet}OH \quad (6)$$

La iradiere, *CNCbl* absoarbe fotonii de lumină, în domeniul UV și VIZ și se excită (ec. 1). Ulterior, din starea excitată singlet, prin mecanisme intersistemice, trece în starea de excitare triplet (^3CNCbl) (ec. 2). Apoi, în soluții oxigenate, energia de excitare electronică este transmisă oxigenului dizolvat din apă, ca rezultat formându-se particule active precum oxigenul singlet și anion radicalul superoxid (ec. 3-4). Anion radicalul superoxid în prezența protonilor se reduce până la H_2O_2, care la iradiere generează radicali OH (ec. 5-6).

Pornind de la faptul că ionii de Cu(II) joacă un rol important în generarea radicalilor OH și respectiv în procesele de autopurificare ale sistemelor acvatice, s-a studiat influența *CNCbl*, în prezența acestora, asupra proceselor de autopurificarea chimică a apelor. Valorile capacității de inhibiție în prezența ionilor de Cu(II) și concentrațiile radicalilor OH sunt prezentate în Figurile 4-5. Inițial, în sistemul model cu adaos de ioni de Cu(II), s-a variat concentrația inițială a *CNCbl*, restul parametrilor menținându-se constanți (Figura 4). Ulterior, pentru a determina influența ionilor de Cu(II) asupra procesului s-a variat concentrația inițială a acestora (Figura 5).

Din Figura 4, se observă că odată cu creșterea concentrațiilor de *CNCbl* în sistem, capacitatea de inhibiție scade, iar concentrațiile radicalilor OH cresc. Ceea ce confirmă faptul că ionii de Cu(II) la iradiere, în prezența H_2O_2, intensifică procesul de generare a radicalilor OH.

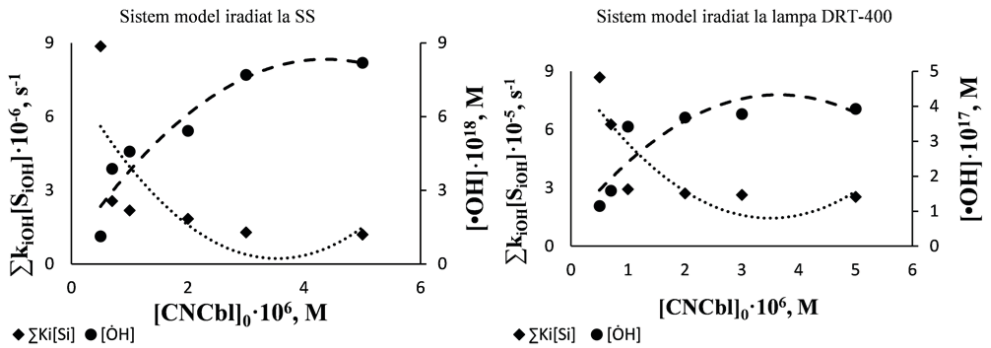


Fig. 4. Variația capacității de inhibiție și concentrației radicalilor OH în funcție de concentrația *CNCbl*, la diferite surse de iradiere, *[PNDMA]$_0$=const=2,0·10^{-5} M, [H$_2$O$_2$]$_0$=const=1·10^{-2} M, [Cu(II)]$_0$=const=1·10^{-5} M, pH=6,2, t=25 ℃ [date proprii]*

Totuși, ca și în cazurile precedente s-a determinat că capacitatea de inhibiție și concentrațiile radicalilor OH din sistem depind și de sursa de iradiere. Astfel, pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400 valorile capacității de inhibiție se încadrează în intervalul $(8,69\text{-}2,54)\cdot10^5$ s^{-1}, iar concentrațiile radicalilor OH sunt în diapazonul $(1,15\text{-}3,93)\cdot10^{17}$ M, valori caracteristice apelor poluate. Iar pentru sistemele iradiate cu SS valorile capacității de inhibiție sunt de 5-10 ori mai mari și se încadrează în intervalul $(8,87\text{-}1,21)\cdot10^6$ s^{-1}, iar concentrațiile radicalilor OH sunt de 5-10 ori mai mici $(1,13\text{-}8,20)\cdot10^{18}$ M. Aceste valori sunt caracteristice apelor poluate și foarte poluate.

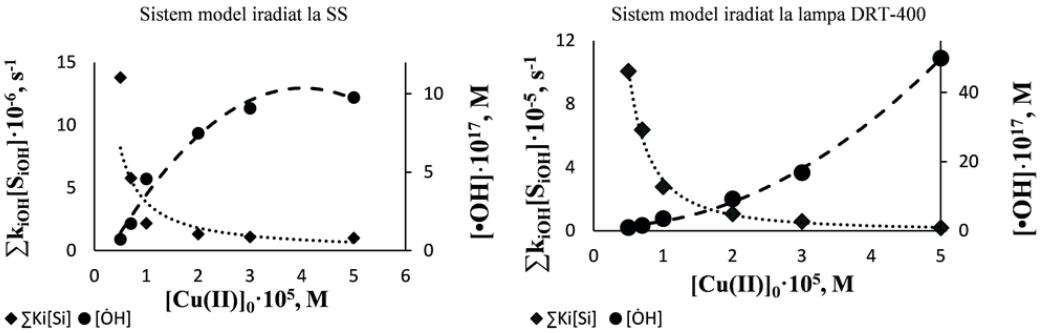


Fig. 5. Variația capacității de inhibiție și concentrației radicalilor OH în funcție de concentrația ionilor de Cu(II), la diferite surse de iradiere, *[PNDMA]$_0$= const=2,0·10^{-5} M, [H$_2$O$_2$]$_0$= const=1·10^{-2} M, [CNCbl]$_0$= const=1·10^{-6} M pH=6,2, t=25 ℃ [date proprii]*

Din Figura 5, s-a stabilit că la variația concentrației ionilor de Cu(II) în sistem, valorile capacității de inhibiție scad și mai evident, ceea ce încă o dată confirmă aportul considerabil al acestora în procesele de autopurificare a sistemelor acvatice. Ca rezultat s-a stabilit că valorile capacității de inhibiție obținute pentru sistemele iradiate la SS, care emite radiații similare radiațiilor solare, sunt de ordinul 10^6 s^{-1}. Iar concentrațiile radicalilor OH de ordinul 10^{-18} M, valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate. Se confirmă încă o dată că ionii de Cu(II), în sistemele acvatice, joacă rolul de catalizatori în procesele de autopurificare chimică.

CONCLUZII

Rezultatele cercetării denotă faptul că în condițiile apelor naturale, *CNCbl*, primordial va trece în *OHCbl*, care este cea mai stabilă formă dintre toate Cbl cunoscute.

S-a constatat că *CNCbl* la concentrații de 10^{-6} M, conduce la poluarea ecosistemelor acvatice, deoarece consumă intens radicalii OH în procesele de fotooxidare și oxidare. Astfel, pe de o parte, *CNCbl* este o substanță reducătoare și conduce la consumul echivalenților oxidativi, ca rezultat oxidându-se. Pe de altă parte, *CNCbl*, la iradiere, poate avea și funcția de sensibilizator. Ea absoarbe activ fotonii de lumină în domeniul *UV* și *VIZ*, trece în stare excitată, iar apoi energia de excitare electronică o transmite

oxigenului dizolvat din apă, ca rezultat formându-se particule active precum oxigenul singlet și anion radicalul superoxid.

Reieșind din mecanismul foarte complex și concentrațiile foarte mici se poate afirma că concentrațiile *CNCbl*, în condițiile sistemelor acvatice naturale, nu se vor micșora evident în procesele fotochimice și chimice de oxidare. Dar totuși cascada de reacții ce decurg în condițiile apelor naturale va influența în cele din urmă degradarea lentă a *CNCbl*.

REFERINȚE

1. RIZZO, G., LAGANÀ, A.S. A review of vitamin B12. In: *Molecular Nutrition*. 2020, pp. 105–129. doi:10.1016/b978-0-12-811907-5.00005-1.
2. SHATALIN, Y., SHUBINA, V., SOLOVIEVA, M., AKATOV, V. Differences in the Formation of Reactive Oxygen Species and Their Cytotoxicity between Thiols Combined with Aqua- and Cyanocobalamins. In: *Int J Mol Sci.* 2022, nr. 23(19). doi: 10.3390/ijms231911032.
3. BONNET, S. et al. Geographical gradients of dissolved Vitamin B_{12} in the Mediterranean Sea. In: *Frontiers in Microbiology*. 2013, 4(126). doi:10.3389/fmicb.2013.00126.
4. DEREVEN'KOV, I.A. et al. Redox chemistry of cobalamin and its derivatives. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2016, nr. 309, pp. 68–83. doi:10.1016/j.ccr.2015.11.001.
5. Duca, Gh., Lis, A., Gladchi, V., Travin, S. Indirect photolysis of cysteine and thiourea in the aquatic environment. In: *Inorganica Chim Acta*, 2023, vol. 557, p. 121682. doi: 10.1016/j.ica.2023.121682.
6. LIS, A., GLADCHI, V., DUCA, Gh., TRAVIN, S. Sensitized photolysis of thioglycolic acid in aquatic environment. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2021, nr. 1(16), pp. 46-59. ISSN 1857-1727.
7. TRAVIN, S., DUCA, Gh., GLADCHI, V. Self-purification of aquatic media from hexachlorocyclohexane in a radical process. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2019, nr. 1(14), pp. 47-53. ISSN 1857-1727.
8. JUZENIENE, A., NIZAUSKAITE, Z. Photodegradation of cobalamins in aqueous solutions and in human blood. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology*. 2013, nr. 122, pp. 7–14. doi:10.1016/j.jphotobiol.2013.03.001.

NOTĂ. Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului 010603 *„Identificarea Procedeelor Tehnologice de Tratare, Formare a Calității și Cantității Apelor și Cercetări Avansate în Chimia Computațională și Ecologică”,* finanțat de ANCD.

ACTIVITATEA ANTIFUNGICĂ A NOILOR DERIVAȚI VINIL-TRIAZOLICI CĂTRE *FUSARIUM CULMORUM* (W.G. SM.) SACC *IN VITRO*

ANTIFUNGAL ACTIVITY OF NEW VINYL-TRIAZOLE DERIVATIVES AGAINST *FUSARIUM CULMORUM* (W.G. SM.) SACC *IN VITRO*

CZU: 547.361.2:547.79:582.288(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.86**

Lucian LUPAȘCU,
ORCID: 0000-0001-5006-5265
e-mail: lucian.lupascu@sti.usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Svetlana GAVZER,
ORCID: 0000-0001-9435-1159
e-mail: svetlana.gavzer@sti.usm.md
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova
Nicolae CRISTEA,
ORCID: 0009-0008-7259-3884
e-mail: nicolae.cristea@sti.usm.md
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova
Galina LUPAȘCU,
ORCID: 0000-0003-3363-3595
e-mail: galina.lupascu@sti.usm.md
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor,
Universitatea de Stat din Moldova
Eugenia STÎNGACI,
ORCID: 0000-0003-0731-3424
e-mail: eugenia.stingaci@sti.usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Marina ZVEAGHINȚEVA,
ORCID: 0000-0003-1553-5246
e-mail: marina.zveaghinteva@sti.usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Natalia SUCMAN,
ORCID: 0000-0001-8733-3040
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
e-mail: natalia.sucman@sti.usm.md
Fliur MACAEV,
ORCID: 0000-0002-3094-1990
e-mail: fliur.macaev@sti.usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *Objectives: identification of new compounds with antifungal activity for the phytopathogenic fungus Fusarium culmorum. Methods: the isolation of F. culmorum strains was carried out in aseptic conditions on PDA (Potatoes Dextrose Agar) medium, with the subsequent identification of the species based on macro- and microscopic characteristics. Vinyl-triazole derivatives (D.V.T): EPS-165, MZ-115, MZ-118, EPS-23 were supplemented to the nutrient medium PDA in concentrations of 0,02; 0,01; 0,005; 0,0025; 0,00125%, sterilized by autoclaving. To assess the inhibitory effect of the studied preparations, the method of recording the diameter of the growing colonies was used.* ***Results****: the inhibitory effect of the studied preparations was specific depending on the concentration and the strain of the fungus investigated. The preparation MZ-118 offers wider opportunities for use in plant protection measures against the fungus F. culmorum. The factorial analysis demonstrated that in the system F. culmorum x D.V.T. x concentration, the main source of variation in fungal growth is D.V.T concentration. (50.2 ... 64.4%), followed by the isolate factor (24.7 ... 38.9%), which denotes the differential resistance of F. culmorum isolates to the action of the compounds under study.*

Keywords: *activity, concentrations, vinyl-triazole derivatives, fungi.*
Cuvinte-cheie: *activitate, concentrații, derivați vinil-triazolici, fungi.*

INTRODUCERE

Fungul *Fusarium culmorum* (W.G. SM.) SACC are o gamă largă de plante gazdă, în principal cereale – grâu, orz, ovăz, secară, porumb, sorg și diverse ierburi. În plus, a fost izolat din sfeclă de zahăr, in, garoafă, fasole, mazăre, sparanghel, trifoi roșu, hamei, praz, molid, căpșuni și tubercul de cartofi [1], fiind frecvent asociat cu putrezirea bazei tulpinii și rădăcinii la culturile cerealiere [2]. De rând cu capacitatea de a distruge prin putrefacție diferite organe ale plantelor, *F. culmorum* este și un producător activ al micotoxinelor care poluează organismul vegetal-gazdă. Fuzarioza spicelor, cunoscută în literatura științifică ca FHD – *Fusarium Head Blight*, este provocată de diverse specii Fusarium. FHB este cauzat de *F. culmorum* în Idaho, North (SUA), fiind totuși mai prevalent în Europa, Africa, Canada și în unele regiuni ale Chinei [3]. Principalele micotoxine produse de *F. culmorum* sunt deoxinivalenolul, nivalenonul și zearalenonul, care reprezintă un pericol potențial pentru sănătatea oamenilor și animalelor. Opțiunile de management al protecției plantelor pe termen scurt includ utilizarea fungicidelor, biocontrolul și practicile culturale, utilizarea genotipurilor rezistente fiind cele mai promițătoare opțiuni pe termen lung. Preocuparea principală este de a preveni introducerea și înființarea speciilor de Fusarium în zonele în care anterior nu s-au constatat, de a reduce inoculul disponibil pentru dispersare, a preveni răspândirea acestuia pentru a nu fi implicat în viitoarele crize de siguranță alimentară [4]. Întrucât speciile Fusarium, ca și multe alte micromicete, ușor se adaptează la preparatele chimice utilizate în măsurile de protecție a plantelor, sunt deosebit de actuale cercetările cu privire la identificarea noilor compuși cu activitate antifungică, ceea ce a și prezentat scopul cercetărilor.

MATERIALE ȘI METODE

Izolarea tulpinilor *F. culmorum* (*F.c*.5, *F.c*.19, *F.c*.20) s-a efectuat din plante de grâu comun de toamnă cu semne de putrezire a bazei tulpinii, în condiții aseptice pe mediu PDA (*Potatoes Dextrosis Agar*) [5] – unul din cele mai optime pentru izolarea, cultivarea și cercetarea caracterelor morfo-culturale ale fungilor *Fusarium* spp. Fragmentele de țesut vegetal au fost aseptizate în soluție de hipoclorură de var de 2% timp de 1-2 min, după care s-au clătit de 2-3 ori în apă distilată și plasat pe mediu în preajma flăcării de gaz. Identificarea patogenului s-a efectuat pe baza caracteristicelor macro- şi microscopice conform determinatoarelor micologice [6].

Caracterele de cultură ale izolatelor *Fusarium* spp. pe mediul PDA tind să fie similare în cadrul aceleiași specii. Cu toate acestea, unele specii prezintă rată de creștere, fenotipuri și pigmentare diferite datorită diversității lor intraspecifice [6]. Coloniile de *F. culmorum* cresc rapid (1,6-2,2 cm/zi) pe mediul PDA la temperatura optimă de 25°C. Miceliul este filamentos-ramificat, albicios, galben deschis sau roșu. Pigmentul plăcii inverse a fungului cultivat pe PDA, variază între roz-cenușiu, roșu carmin sau vișiniu [7].



F.c. 5 *F.c*. 19 *F.c*. 20

Fig. 1. Aspectul morfologic al izolatelor *F. culmorum*

Noii derivați vinil-triazolici sintetizați (D.V.T) – EPS-165, MZ-115, MZ-118 au fost suplimentați la mediul nutritiv PDA în concentrațiile 0,02; 0,01; 0,005; 0,0025; 0,00125%, care s-a aseptizat prin autoclavare la presiunea de 0,5 atm timp de 30 min, turnat ulterior în cutii Petri, câte 10 ml în fiecare. După solidificarea mediului, fungii a fost inoculați în centrul cutiei Petri și menținuți în termostat la temperatura de 24°C. În funcție de viteza de creștere, înregistrarea diametrului coloniilor (câte 2 diametre perpendiculare, media cărora a servit ca indice biometric) s-a efectuat din ziua 3-4 până la ziua 6-7 de la însămânțare. Experiențele s-au efectuat în 4 repetiții. Datele au fost prelucrate statistic în pachetul de soft STATISTICA 7.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Datele prezentate în tab. 1, 2 denotă că cei 3 compuși luați în studiu – EPS-165, MZ-118, MZ-155 au acționat doar inhibitoriu asupra creșterii fungilor *Fusarium cul-*

morum 5 (*F.c*.5), *F. culmorum* 20 (*F.c.*20), efectul fiind mai prounțat odată cu creșterea concentrației de la 0,00125% la 0,02%. De exemplu, în ultima zi de înregistrare a diametrului coloniilor (ziua 7), la *F.c*.5, diminuarea a variat în diapazonul concentrațiilor menționate în limitele: -16,6 ... -66,4%, -16,0 ... -89,6%, -8,4 ... -62,0% față de martor, respectiv, compușilor EPS-165, MZ-118, MZ-155 (tab. 1).

Pentru *F.c*.20, în ultima zi de înregistrare (ziua 6) s-a constatat aceeași tendință de acțiune a D.V.T. ca și în cazul tulpinii *F.c*.5. Astfel, devierea diametrului coloniilor față de martor a constituit: - 32,4 ... -74,6%, -24,4 ...-68,4%, -13,6 ... -80,4%, respectiv, compușilor EPS-165, MZ-118, MZ-155 (tab. 2). În cazul tulpinii *F.c.*19 (tab. 3), de asemenea s-a constatat efectul concentrației asupra creșterii fungului, dar s-au manifestat și unele particularități. De exemplu, efecte inhibitorii semnificative ($p<0,05$) s-au înregistrat în cazul EPS-165 – 0,01%; 0,02%: -18,8%, -35,9%; MZ-118 – 0,0025%; 0,005%; 0,01%; 0,02%: -15,5%, -21,5%, -34,3%, 92,2%; MZ-155 – 0,005%, 0,01%; 0,02%: -10,5%, -49,5%; -76,4%, respectiv, D.V.T.

Tabel 1. Influența derivaților vinil-triazolici asupra creșterii coloniilor fungului *Fusarium culmorum 5*

Variantă	Concentrație, %	$x \pm m_{x,\ mm}$	Inhibiție, %	$x \pm m_{x,\ mm}$	Inhibiție, %
	Ziua 6			Ziua 7	
Martor	-	70,9±0,8	-	80,4±0,9	-
EPS-165	0,02	23,0±1,3*	-67,5	27,0±2,2*	-66,4
	0,01	44,3±0,6*	-37,6	52,3±0,9*	-35,0
	0,005	50,0±0,4*	-29,4	59,0±1,2*	-26,6
	0,0025	56,4±2,0*	-20,5	65,0±1,4*	-19,1
	0,00125	58,5±1,1*	-17,5	67,0±1,7*	-16,6
MZ-118	0,02	7,1±2,1*	-90,0	8,4±2,8*	-89,6
	0,01	22,1±0,9*	-68,8	28,5±2,1*	-64,5
	0,005	39,9±2,6*	-43,7	49,9±3,6*	-37,9
	0,0025	54,5±2,2*	-23,1	63,9±3,1*	-20,5
	0,00125	57,3±1,1*	-19,2	67,5±0,9*	-16,0
MZ-155	0,02	25,5±1,0*	-64,0	30,5±0,5*	-62,0
	0,01	40,9±1,7*	-42,3	47,6±2,0*	-40,7
	0,005	54,1±1,5*	-23,6	62,3±2,0*	-22,5
	0,0025	55,0±1,5*	-22,4	64,8±0,9*	-19,4
	0,00125	62,9±0,2*	-11,3	73,6±0,2*	-8,4

*- diferență de martor ($p<0,05$).

Tabel 2. Influența derivaților vinil-triazolici asupra creșterii coloniilor de fung *Fusarium culmorum 20*

Variantă	Concentrație, %	$x \pm m_{x, mm}$	Inhibiție, %	$x \pm m_{x, mm}$	Inhibiție, %
Ziua 5				Ziua 6	
Martor	-	88,6±0,8	-	90,0±0,0	-
EPS-165	0,02	17,0±1,9*	-80,8	22,8±2,5*	-74,6
	0,01	29,8±2,6*	-66,4	33,5±2,7*	-62,8
	0,005	41,4±3,3*	-53,3	50,6±3,1*	-43,8
	0,0025	45,3±4,0*	-48,9	53,9±4,0*	-40,1
	0,00125	51,8±0,6*	-41,6	60,9±0,6*	-32,4
MZ-118	0,02	24,6±2,0*	-72,2	28,4±3,1*	-68,4
	0,01	30,1±1,6*	-66,0	36,4±1,9*	-59,6
	0,005	44,4±0,9*	-49,9	54,5±1,5*	-39,4
	0,0025	50,8±0,5*	-42,7	61,3±1,2*	-32,0
	0,00125	57,3±1,0*	-35,4	68,0±1,0*	-24,4
MZ-155	0,02	13,0±1,7*	-85,3	17,7±1,7*	-80,4
	0,01	26,9±0,7*	-69,7	32,3±0,3*	-64,2
	0,005	42,1±1,0*	-52,5	48,4±0,9*	-46,3
	0,0025	54,5±0,7*	-38,5	63,0±0,9*	-30,0
	0,00125	66,8±0,9*	-24,7	77,8±0,7*	-13,6

*- diferență de martor ($p<0,05$).

În concentrațiile mai mici – 0,00125%; 0,0025% ale EPS-165 și MZ-155 s-au produs stimulări semnificative ($p<0,05$) ale creșterii coloniei: +22,2% ...+15,4% și +23,8 ...+11,8% față de martor, respectiv. Deci, cele mai puternice efecte inhibitorii în cazul tulpinilor *F.c.*5, *F.c.*20, *F.c.*19 s-au înregistrat în cazul compusului MZ-118, acțiunea depinzând în mare parte de concentrație.

Tabel 3. Influența derivaților vinil-triazolici asupra creșterii coloniilor tulpinii de fung *Fusarium culmorum 19*

Variantă	Concentrație, %	$x \pm m_{x, mm}$	Inhibiție/ stimulare, %	$x \pm m_{x, mm}$	Inhibiție/ stimulare, %
Ziua 6				Ziua 7	
Martor	-	42,3±2,2	-	47,8±2,9	-
EPS-165	0,02	23,6±1,6*	-44,1	30,6±2,0*	-35,9
	0,01	33,6±2,4*	-20,4	38,8±4,3*	-18,8
	0,005	40,9±4,1	-3,3	47,5±5,1	-0,5
	0,0025	47,5±1,4	+12,4	55,1±2,3*	+15,4
	0,00125	50,4±0,8*	+19,2	58,4±0,8*	+22,2

MZ-118	0,02	3,8±0,3*	-91,1	3,8±0,3*	-92,2
	0,01	20,4±3,4*	-51,8	31,4±3,3*	-34,3
	0,005	29,5±1,8*	-30,2	37,5±2,4*	-21,5
	0,0025	34,1±0,6*	-19,2	40,4±2,8*	-15,5
	0,00125	37,6±2,2	-11,0	45,9±2,1	-3,9
MZ-155	0,02	9,4±0,7*	-77,8	11,3±0,8*	-76,4
	0,01	20,4±0,9*	-51,8	24,1±0,9*	-49,5
	0,005	34,5±2,6*	-18,3	42,8±2,8	-10,5
	0,0025	45,4±2,0	+7,4	53,4±2,4*	+11,8
	0,00125	49,5±1,1*	+17,2	59,1±1,3*	+23,8

*- diferență de martor ($p<0,05$).

Pentru cuantificarea mai exactă a ponderii tuturor factorilor în sistemul *fung x compus x concentrație* în sursa de variație a creșterii izolatelor de *F. culmorum*, s-a procedat la analiza trifactorială (tab. 4).

Tabelul 4. Ponderea factorială a compusului, concentrației derivaților vinil triazolici, izolatei în capacitatea de creștere a fungului *F. culmorum*

Sursă de variație	**Grad de libertate**	**Suma medie a pătratelor**	**F**	**p**	**Ponderea în sursa de variație a creșterii ciupercii, %**
Ziua 3					
Izolată	2	1968,08*	377,64	0,000	38,89
Compus (structură)	2	255,0*	48,93	0,000	5,04
Concentrație	4	2541,22*	487,61	0,000	50,21
Izolată x compus	4	142,56*	27,36	0,000	2,82
Izolată x concentrație	8	93,40*	17,92	0,000	1,85
Compus x concentrație	8	27,91*	5,36	0,000	0,55
Izolată x compus x concentrație	16	27,82*	5,34	0,000	0,55
Efecte aleatorii	135	5,21			0,10
Ziua 4					
Izolată	2	2687,5*	363,11	0,000	32,19
Compus (structură)	2	480,1*	64,86	0,000	5,75
Concentrație	4	4754,2*	642,34	0,000	56,94
Izolată x compus	4	232,8*	31,45	0,000	2,79

Izolată x concentrație	8	104,0*	14,05	0,000	1,25
Compus x concentrație	8	44,3*	5,99	0,000	0,53
Izolată x compus x concentrație	16	39,6*	5,35	0,000	0,47
Efecte aleatorii	135	7,4			0,09
Ziua 5					
Izolată	2	3053,4*	289,91	0,000	26,97
Compus (structură)	2	502,1*	47,67	0,000	4,44
Concentrație	4	7111,3*	675,18	0,000	62,81
Izolată x compus	4	409,2*	38,85	0,000	3,61
Izolată x concentrație	8	104,5*	9,92	0,000	0,92
Compus x concentrație	8	67,1*	6,37	0,000	0,59
Izolată x compus x concentrație	16	64,2*	6,10	0,000	0,57
Efecte aleatorii	135	10,5			0,09
Ziua 6					
Izolată	2	3696,6*	264,42	0,000	24,69
Compus (structură)	2	684,2*	48,94	0,000	4,57
Concentrație	4	9647,8*	690,11	0,000	64,44
Izolată x compus	4	635,4*	45,45	0,000	4,24
Izolată x concentrație	8	114,8*	8,21	0,000	0,77
Compus x concentrație	8	97,8*	7,00	0,000	0,65
Izolată x compus x concentrație	16	82,2*	5,88	0,000	0,55
Efecte aleatorii	135	14,0			0,09

*- $p<0,05$.

S-a constatat că rolul decisiv în creșterea fungilor a revenit concentrației compusului care a variat în limitele 50,2 ... 64,4%. A fost destul de semnificativ și rolul factorului de izolată pe durata creșterii de la 3 la 6 zile: 24,7 ... 38,9%. Ponderea compusului (structurii) de 4,4 ...5,8% deși a avut suport statistic ($p<0,05$), totuși este minoră.

CONCLUZII

1. Testarea acțiunii derivatului vinil-triazolic MZ-118 asupra creșterii a 3 izolate *F. culmorum* (*F.c.*5, *F.c.*19, *F.c.*20) în condiții *in vitro*, a demonstrat efectul lui antifungic în diapazon larg de concentrații (0,00125 ...0,02%), iar în cazul acțiunii EPS-165, MZ-155 – în concentrațiile 0,01; 0,02% – pentru izolata *F.c.*19. Astfel preparatul MZ-118 oferă oportunități mai largi de utilizare în măsurile de protecție a plantelor de fungul *F. culmorum.*

2. Analiza factorială a demonstrat că în sistemul *F. culmorum* x *D.V.T. x concentrație*, ponderea principală în sursa de variație a creșterii fungului revine *concentrației D.V.T.* (50,2 ... 64,4%), urmată de factorul de izolată (24,7 ... 38,9%), ceea de notă rezistența diferențiată a izolatelor *F. culmorum* la acțiunea compușilor aflați în studiu.

REFERINȚE

1. SCHERM, B. et al. *Fusarium culmorum*: causal agent of foot and root rot and head blight on wheat. In: *Mol. Plant Pathol*., 2013, 14(4), p. 323-341. doi: 10.1111/mpp.12011.
2. BENTLEY, A. R. et al. A survey of Fusarium species associated with wheat and grass stem bases in northern Turkey. In: *Sydowia*, 2006, 58 (2), p. 163 - 177. ISSN: 0082-0598
3. MUELLER, B.D. et al. First Report of *Fusarium culmorum* Causing Fusarium Head Blight of Wheat in Wisconsin. In: *The American Phytopathological Society (APS) publication*, 2018. https://doi.org/10.1094/PDIS-08-17-1220-PDN
4. WAGACHA, J.M., MUTHOMI, J.W. *Fusarium culmorum*: infection process, mechanisms of mycotoxin production and their role in pathogenesis in wheat. In: *Crop protection*, 2007, Vol. 26, issue 7, p. 877-885. ISSN 0261-2194.
5. Методы экспериментальной микологии. Киев: Наукова думка, 1982. 550 с. ISBN 577-81
6. BARNETT, H.L., HUNTER, B.B. Illustrated Genera of Imperfect Fungi, Fourth Edition. APS Press, 1998, 218 p.
7. HA, M.S. et al. Diversity and pathogenic characteristics of the *Fusarium* species isolated from minor legumes in Korea. In: *Sci Rep.,* 2023, 13, 22516. În:https://doi.org/10.1038/s41598-023-49736-4

NOTĂ. 010601 „*Studiul chimic al metaboliților secundari din sursele naturale locale și valorificarea potențialului lor aplicativ în baza lărgirii diversității moleculare cu funcționalitate multiplă*”;

011102 „*Extinderea și conservarea diversității genetice, ameliorarea genofondurilor de culturi agricole în contextul schimbărilor climatice*”, finanțate de Ministerul Educației și Cercetării.

AZINE DERIVATIVES WITH ANTIMICROBIAL PROPERTIES

DERIVAȚI AZINEI CU PROPRIETĂȚI ANTIMICROBIENE

CZU: 547.1:579.8:577.18 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.87**

Violeta MANGALAGIU,
e-mail: violeta.mangalagiu@uaic.ro
Institute of Interdisciplinary Research CERNESIM Centre, Romania
Dorina AMARIUCAI-MANTU,
e-mail: dorina.mantu@uaic.ro
”Alexandru Ioan Cuza” University, Iasi, Romania
Vasilichia ANTOCI,
”Alexandru Ioan Cuza” University, Iasi, Romania
Dumitrela DIACONU,
”Alexandru Ioan Cuza” University, Iasi, Romania;
Institute of Interdisciplinary Research CERNESIM Centre, Romania
Ionel MANGALAGIU,
e-mail: ionelm@uaic.ro
”Alexandru Ioan Cuza” University, Iasi, Romania

Summary. *Azine derivatives, especially pyridine, quinoline and their fused derivatives, are invaluable scaffolds in medicinal chemistry having a large variety of biological activities, antimicrobials including. In this work we present some recent results that we obtained in the field of azine with antibacterial, antifungal and antituberculosis activity. Some of the obtained results are very promising, the antimicrobial activity of some azine derivatives being spectacular.*
Keywords. *azine; antibacterial; antifungal; fused derivatives*

INTRODUCTION

Azine derivatives are six member ring azaheterocycles with one nitrogen atoms, the most representative compounds being pyridine, quinoline and their fused derivatives. Azine heterocycles are invaluable scaffolds in medicinal chemistry, being reported to have many biological and pharmacological activities such as antibacterial, antifungal, antituberculosis, antiviral, anti-inflammatory, anticancer, antihypertensive, anticonvulsant, analgesic, antihistaminic, antiulcer, etc. [1-5]. On the other hand, infectious diseases caused by microorganisms represent nowadays a major threat to human health and society, especially because of the abuse and misuse of antimicrobial drugs which conduct to emergence of drug resistance, multi-drug resistance and extensively-drug-resistance phenomena. As a result, obtaining of new drugs with antimicrobial properties remains a very challenging and important task in medicinal chemistry.

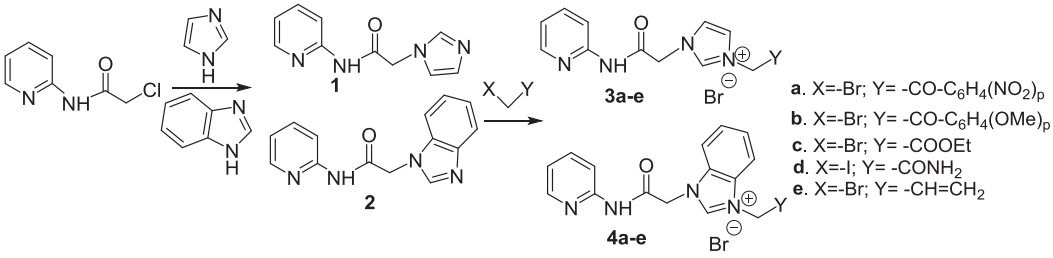
In continuation of our concern in the field of six member ring azaheterocycles with antimicrobial activity, we will present to the conference some selective core results of obtained by our group in the last five years related to antimicrobial activity of some pyridine, quinoline and their fused derivatives.

MATERIAL AND METHOD

Reagents and solvents were purchased from TCI and Sigma Aldrich. The NMR spectra were acquired with a Bruker Avance III 500 MHz spectrometer operating at 500 MHz for 1H and 125 MHz for 13C. Infrared (IR) data were obtained using a FT-IR VERTEX 70 Bruker spectrophotometer (ATR module). The X-ray structures of the compounds were analyzed by X-ray diffraction on single-crystals, by using a Rigaku Supernova dual Cu/Mo micro-focused source diffractometer. Ultrasound assisted reactions were accomplished using Sonics (Sonics VCX-130, USA), with a nominal power of 130W and a frequency of 20 kHz. General procedures to obtain the desired compounds were previously described in the literature by us [6-11].

RESULTS AND DISCUSSIONS

In order to achieve our goal, we synthesized and tested for their antimicrobial several classes of hybrid azine derivatives. Thus, Diaconu, Mantu et al. [6,7] synthesized a library of pyridine mono-salts with imidazole (**3a-e**) and benzimidazole (**4a-e**) moiety following the reaction scheme described bellow: an N-alkylation reaction of the -NH- amino group from imidazole or benzimidazole heterocycle is followed by a quaternization reaction of the second N-imidazole atom (with activated halogenated compounds), Scheme 1.

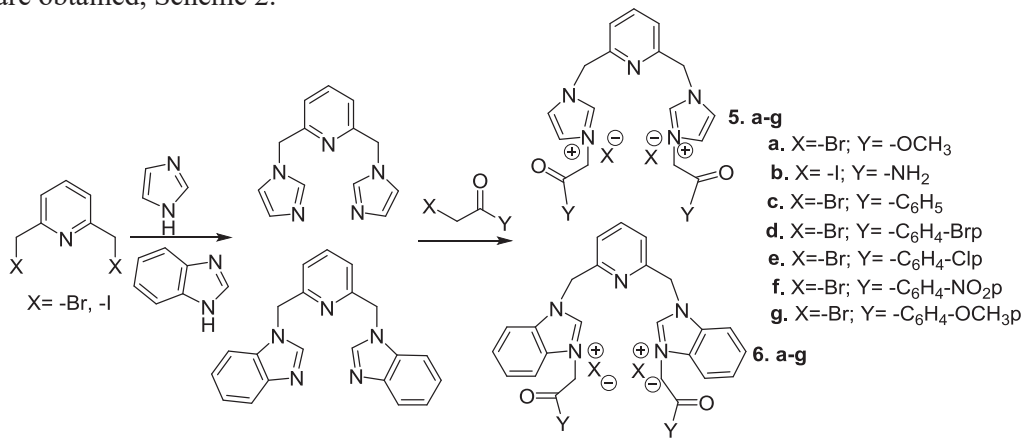


Scheme 1. Reaction pathway to obtain the pyridine mono-salts **3a-e** and **4a-e**.

The obtained compounds were tested for their antimicrobial activity against germs *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, fungus *Candida albicans* and for their antituberculosis activities against *Mycobacterium tuberculosis H37Rv* under aerobic conditions. The pyridine imidazole mono-salts **3a,b** and pyridine benzimidazole mono-salts **4a,b** manifest promising antibacterial properties, one compound (the pyridine benzimidazole salt **4a**) having a powerful antibacterial activity against *S. aureus* and *E. coli* (with

a diameter of inhibition zone (DIZ) of 30 mm), superior to control drug *Gentamicin* (DIZ = 18 mm). The antimycobacterial assay reveals that our hybrids have a modest activity against *Mtb* strains.

Antoci et al. [8] obtained a new class of pyridine bis-salts with imidazole and benzimidazole skeleton and studied their antituberculosis activity. The reaction pathway was direct and efficient, involving an N-alkylation reaction of the -NH- amino group from imidazole / benzimidazole heterocycle, followed by a quaternization reaction of N-imidazole atom (with activated halogenated compounds), when the corresponding pyridine - bis(imidazole) salts **5a-g** respectively pyridine - bis(benzimidazole) **6a-g** salts, are obtained, Scheme 2.

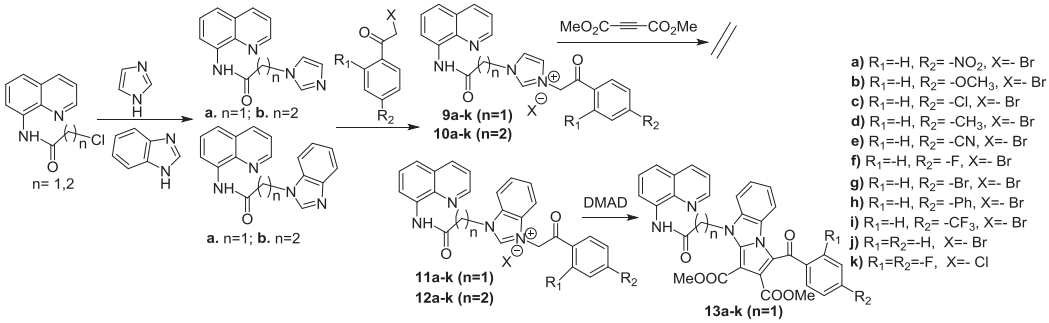


Scheme 2. Reaction pathway to obtain the pyridine - bis(imidazole) and pyridine - bis(benzimidazole)- salts **5a-g** and **6a-g.**

The obtained compounds were tested in a primary screening for their antituberculosis activities against *Mycobacterium tuberculosis H37Rv* under aerobic conditions, some compounds (**5e,f** and **6c,e,f,g**) having an excellent antituberculosis activity, with a Minimum Inhibitory Concentration (MIC) in the range of 17-92 μM. The most active compounds (namely **5f**, **6c** and **6f)** were subjected to the secondary antituberculosis assay. The obtained results of second stage assay show that our pyridine - bis(imidazole) and pyridine - bis(benzimidazole)- salts exhibited an excellent activity against both replicating and non-replicating *Mtb* (superior to control *Metronidazole*), have an excellent intracellular activity, are very active against drug-resistant *Mtb* strains, have no cytotoxicity and, very important, have a bactericidal mechanism of action. These results together with those one of the ADMET pharmacokinetic studies (low clearance rate, a great half-time in vivo, a low potential for drug–drug interactions with a high duration of action and lack of cytotoxicity), reveal that compound **6f** is a suitable candidate for a future drug.

Diaconu et al. [9] synthesized and tested for their antimicrobial properties three new class of quinoline derivatives: quinoline salts with imidazole skeleton (**9a-k**, **10a-k**),

quinoline salts with benzimidazole skeleton (**11a-k**, **12a-k**) and quinoline with pyrrolo-benzimidazole skeleton (**13a-k**). The reaction pathway to obtain the quinoline compounds was straight and efficient, involving an N-alkylation reaction of the -NH- amino group from imidazole / benzimidazole moiety, followed by a quaternization reaction of the second N-imidazole atom and, finally, a Huisgen 3+2 dipolar cycloaddition of imidazolium and benzimidazolium ylides (generated in situ from the corresponding salts) with dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAD), Scheme 3.

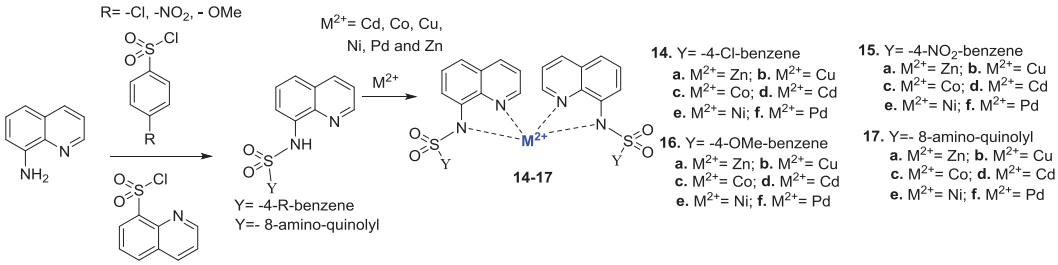


Scheme 3. Reaction pathway to obtain quinoline salts with imidazole skeleton (**9a-k**, **10a-k**), quinoline salts with benzimidazole skeleton (**11a-k**, **12a-k**) and quinoline with pyrrolo-benzimidazole skeleton (**13a-k**).

The obtained quinolione derivatives **9-13** were tested for their antimicrobial activity against germs *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, and fungus *Candida albicans*. Some of the quinolione derivatives **9-13** manifest promising antimicrobial properties as follow:

- the quinoline salts with benzimidazole skeleton (**11a-k**, **12a-k**) are very active compounds active in the range of nano-molar, five compounds (namely 12c, 12d, 12f, 12h, 11h) having an excellent activity against Gram-negative bacteria *E. coli* (DIZ = 20-24 mm), superior to control gentamicin (DIZ = 12 mm); the others compounds are moderate to active;
- one compound (the quinoline salts with imidazole skeleton **10i**) have an excellent activity against Gram-positive bacteria *S. aureus* (DIZ = 20 mm), superior to control gentamicin (DIZ = 14 mm); the others compounds are moderate to active;
- the fused quinoline with pyrrolo-benzimidazole skeleton (**13a-k**) are moderate to active against the tested bacterial strains;
- all compounds have moderate to week antifungal activity.

Diaconu et al. [10,11] obtained a new class of quinoline-sulfonamide complexes **14-17** and studied their antimicrobial activity. The reaction pathway was straight and efficient, involving an N-acylation reaction of 8-aminoquinoline followed by complexation with different M^{2+} metals: Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+} and Zn^{2+}, Scheme 4.



Scheme 4. Reaction pathway to obtain quinoline-sulfonamide complexes **14-17**.

These reactions were performed both by conventional thermal heating (TH) and ultrasound (US) irradiations. Comparative with conventional TH under US irradiations the reactions became environmentally friendly, having some certain advantages: higher yields, lower reaction time (with about 150 folds for complexation), a decrease of the amount of used solvents.

The synthesized quinoline-sulfonamide complexes **14-17** were evaluated for their antimicrobial activity, some of them having a very good antibacterial (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*) and antifungal (*Candida albicans*) activity. The most active compound have proved to be the hybrid N-(quinolin-8-yl)-4-chloro-benzenesulfonamide cadmium **14d**, with a DIZ of 21 mm and a MIC of 19.04×10^{-5} μg/mL against *S. aureus*, respectively a DIZ of 19 mm and a MIC of 609×10^{-5} μg/mL against *E. coli*. The quinoline cadmium complex **14d** have also an excellent antifungal activity against fungus *C. albicans*, with a DIZ of 25 mm and a MIC of 19.04×10^{-5} μg/mL.

CONCLUSIONS

In conclusion we present herein a thoroughly study concerning synthesis and antimicrobial activity of some pyridine, quinoline and fused azine derivatives. The synthesis were straight and efficient, being realized usually under both conventional thermal heating (TH) and ultrasound irradiations. The antibacterial, antifungal and antituberculosis activity was determined, some of the compounds having an excellent activity and, so far, being suitable candidate for a future drug.

REFERENCES

1. BALAES, T.; MARANDIS, C.G.; MANGALAGIU, V.; MIHAI, G.; MANGALAGIU, I.I. New insides into chimeric and hybrid azines derivatives with antifungal activity. *Future Med. Chem*. **2024**, *16(11)*, 1163-1180.
2. AMARIUCAI-MANTU, D.; ANTOCI, V.; SARDARU, M. C.; Al MATARNEH, C. M.; MANGALAGIU, I.I.; DANAC, R. Fused pyrrolo-pyridines and pyrrolo-(iso)quinoline as anticancer agents. *Phys. Sci. Rev*. **2023**, *8(9)*, 2583-2645.

3. AMARIUCAI-MANTU, D.; MANGALAGIU, V.; BEJAN, I.; ARICU, A.; MANGALAGIU, I.I. Hybrid Azine Derivatives: A useful Approach for Antimicrobial Therapy. *Pharmaceutics* **2022**, *14*, 2026.
4. MATADA, B.S.; PATTANASHETTAR, R.; YERNALE, N.G. A comprehensive review on the biological interest of quinoline and its derivatives. *Bioorg. Med. Chem*. **2021**, *32*, 115973.
5. CHOURASIYA, S.S.; KATHURIA, D.; WANI, A.A.; BHARATAM, P.V. Azines: synthesis, structure, electronic structure and their applications. *Org. Biomol. Chem*. **2019**, *17*, 8486–8521.
6. DIACONU, D.; AMARIUCAI-MANTU, D.; ANTOCI, V.; CIORTEANU, R.; MANGALAGIU, V.; MANGALAGIU, I.I. Design and synthesis of new hybrid pyridine imidazole/benzimidazole salts with antibacterial activity. *Rev. Roum. Chim*. **2022**, *67*, 89–92.
7. MANTU, D.; ANTOCI, V.; MOLDOVEANU, C.; ZBANCIOC, Ghe.; MANGALAGIU, I.I. Hybrid imidazole (benzimidazole) / pyridine (quinoline) derivatives and evaluation of their anticancer and antimycobacterial activity, *J. Enzym. Inh. Med. Ch*., **2016** *31*, 96-103 .
8. ANTOCI, V.; CUCU, D.; ZBANCIOC, G.; MOLDOVEANU, C.; MANGALAGIU, V.; AMARIUCAI-MANTU, D.; ARICU, A.; MANGALAGIU, I.I. Bis-(imidazole/benzimidazole)-pyridine derivatives: synthesis, structure and antimycobacterial activity. Part XII. *Future Med. Chem*. **2020**, *12*, 207-222.
9. DIACONU, D.; ANTOCI, V.; MANGALAGIU, V.; AMARIUCAI-MANTU, D.; MANGALAGIU, I.I. Quinoline - imidazole/benzimidazole derivatives as dual- / multi- targeting hybrids inhibitors with anticancer and antimicrobial activity. *Sci. Rep*. **2022**, *12*, 16988.
10. DIACONU, D.; MANGALAGIU, V.; AMARIUCAI-MANTU, D.; ANTOCI, V.; GIUROIU, C.L.; MANGALAGIU, I.I. Hybrid Quinoline-Sulfonamide Complexes (M^{2+}) Derivatives with Antimicrobial Activity. *Molecules* **2020**, *25*, 2946 (pp. 1-12).
11. DIACONU, D.; MANGALAGIU, V.; DUNCA, S.; AMĂRIUCĂI-MANTU, D.; ANTOCI, V.; ROMAN, T.; MANGALAGIU, I.I.*. Ultrasound assisted synthesis of hybrid quinoline anchored with 4-R-benzenesulfonamide moiety with potential antimicrobial activity. *Heliyon* **2023**, *9*, e21518.

STUDIUL LEGITĂȚILOR CINETICE DE TRANSFORMARE A ACIDULUI GALIC PRIN APLICAREA PROCESELOR DE OXIDARE AVANSATĂ ÎN SISTEME MODEL

STUDY OF KINETICS OF TRANSFORMATION OF GALLIRIC ACID USING POSSIBLE OXIDATION PROCESSES IN MODEL SYSTEMS

CZU: 547.587.26:542.943:66.094.3 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.88**

Larisa MOCANU,
ORCID: 0000-0003-3306-5292
e-mail: lmdordea@gmail.com
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova,
Maria GONȚA,
ORCID: 0000-0003-3476-0967
e-mail: mvgonta@yahoo.com
Universitatea de Stat din Moldova
Gheorghe DUCA,
ORCID: 0000-0001-7265-6293
e-mail: gduca@gmail.com
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *Gallic acid is a naturally occurring phenolic compound. Due to its persistence and potential toxicity, presents environmental challenges. Removal of gallic acid from wastewater, allows recycling and reuse of water in various industrial processes, reducing water consumption and contributing to sustainable practices. As a result, the removal of gallic acid from aqueous model solutions was studied by applying (AOPs): AG/Fenton, AG/Fenton/UV, AG/TiO_2/H_2O_2/UV according to different physicochemical parameters. AOPs have emerged as promising techniques due to their ability to generate highly reactive hydroxyl radicals, initiating the oxidation of GA and leading to its degradation. Based on the results obtained the kinetics degradation of GA (25 mg/L) can be described by pseudo-first-order kinetics. By comparison, it was identified that Fenton reactions offer efficient means for the oxidation of GA, leading to its degradation (50%) and mineralization (30%) after 5 min of reaction. Thus, the best initial operating conditions, for practical purposes, are $[H_2O_2] = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $[Fe^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L, and pH value 3.0. It was found that the conversion kinetics of GA is carried out at the rate constant ($k_{avg.}$) is $5.7 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}, the reaction rate ($\Delta c/\Delta t_{avg.}$) is $6.7 \cdot 10^{-7}$ mol/Ls^{-1} during 118 s ($\tau_{1/2}$). During the oxidation of GA by Fenton reactions, various intermediate and byproducts are formed, including: hydroxylation products resulting from the attack of hydroxyl radicals on the aromatic ring; cleavage products such as formic acid, oxalic acid, and acetic acid; carbon dioxide and water: complete mineralization of GA to harmless byproducts, indicating the complete oxidation of the organic substrate.*

Keywords: *gallic acid, degradation kinetics, advanced oxidation, natural polyphenols, model systems.*

Cuvinte-cheie: *acid galic, cinetică de degradare, oxidare avansată, polifenoli naturali, sisteme model.*

INTRODUCERE

Republica Moldova este o țară preponderent agrară, unde se dezvoltă cu succes industria alimentară care, pe lângă avantajele economice, generează ape uzate cu conținut mărit de poluanți greu biodegradabili. Una dintre categoriile de poluanți care interesează comunitatea academică locală sunt polifenolii naturali. Prezența compușilor fenolici, inclusiv a acidului galic, poate afecta negativ calitatea apei naturale, făcând-o improprie pentru utilizarea în agricultură, recreere sau ca sursă de apă potabilă [1].

Acidul galic (acid 3,4,5-trihidroxibenzoic) este un compus fenolic prezent în diverse surse naturale și industriale, inclusiv în apele reziduale. El este prezent în diferite plante și produse derivate din acestea, cum ar fi fructele și legumele, ceaiurile, berea, vinul și diverse extracte vegetale. Cea mai mare concentrație de acid galic (AG) se găsește în legume (0,6-27,0 mg/g), în infuzie de ceaiul alb, verde și negru (0,7-4,98 mg/mL), în vinuri și derivate a acestuia (0,6-4,0 mg/mL), în fructe (0,6-4,67 mg/g) și suc de fructe (0,1-0,45 mg/mL), în bere (0,07-0,11 mg/mL) etc [2]. Deoarece, pe plan local activează fabrici de prelucrare a strugurilor și derivate din acestea, de producere a berii, de procesare a legumelor și fructelor, de fabricare a unor produse farmaceutice și cosmetice, concentrația acidului galic în mediul înconjurător se estimează a fi mai mare decât prevede legislația UE, unde concentrația maximă admisibilă este între 0,001 si 1,0 mg/L [1].

În baza studiilor literare [3], s-a constatat că concentrația acidului galic în apele reziduale poate varia semnificativ în funcție de sursa și tipul de industrie agroindustrială implicată pe de-o parte, iar pe de altă parte, deoarece acidul galic are biodisponibilitate scăzută în organismul uman, cam 70% este evacuat prin urină. Astfel, acidul galic ajunge în apele naturale pe două căi: din apele reziduale industriale și comunale. În acest context, monitorizarea constantă a acestui component în mediul natural este o sursă valoroasă de informații privind poluarea antropică.

Îndepărtarea acidului galic din apele reziduale este importantă deoarece s-a demonstrat că excesul de acid galic în apele naturale schimbă compoziția apei prin intensificarea colorației și mirosului, poate fi toxic pentru organismele acvatice, afectând peștii, algele și alte forme de viață acvatică, reduce nivelul de oxigen ceea ce poate duce la eutrofizare și afectează biodiversitatea [4]. Expunerea constantă la acidul galic prin apa contaminată poate avea efecte negative asupra sănătății umane, inclusiv iritații ale pielii și ale mucoaselor, iar la concentrații mai mari duce la potențiale efecte toxice sistemice. La fel, în timpul procesului de clorinare a apei potabile se formează subproduse cu caracter cancerigen, precum tricloroetanii și acizii cloroacetici [5].

Prin urmare, îndepărtarea contaminanților fenolici din apele reziduale, inclusiv a acidului galic, permite reciclarea și reutilizarea apei în diverse procese industriale, reducând consumul de apă și contribuind la practici sustenabile [4]. Metodele utilizate pentru îndepărtarea acidului galic din apele reziduale includ procese fizico-chimice cum ar fi adsorbția pe cărbune activ, oxidarea avansată, și procese biologice cum ar fi biodegradarea prin microorganisme specializate. Conform structurii chimice, acidul galic conține trei grupări hidroxil (-OH). Prezența a trei astfel de grupări pe nucleul aromatic

este deosebit de importantă pentru activitatea sa antioxidantă ridicată. Grupările hidroxil pot participa la reacții de oxidare-reducere, datorită capacității lor de a dona sau accepta electroni în procese chimice, ceea ce-i conferă activitate antioxidantă ridicată [6]. Ca urmare, s-a studiat reducerea acidului galic din soluții model apoase prin aplicarea proceselor de oxidare avansată (AOPs): AG/Fenton, AG/Fenton/UV, AG/TiO_2/H_2O_2/UV în funcție de diferiți parametri fizico-chimici.

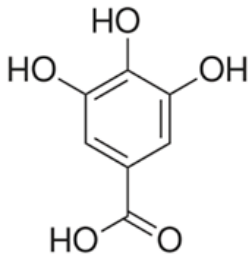
MATERIALE ȘI METODE

Cercetările au fost efectuate în cadrul Laboratorului de Cercetări Științifice „*Chimie fizică și cuantică*”, Institutul de Chimie al Universității de Stat din Moldova.

Toate substanțele utilizate în lucrarea de față au fost chimic pure. Acidul galic sub formă de pulbere, cu specificațiile prezentate în Tabelul 1, a fost furnizat de către Sigma-Aldrich [7]. În calitate de catalizatori s-a folosit sarea Mohr $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 99% (Ecochimie) și dioxidul de titan sub formă de nanoparticule (Sigma-Aldrich, Germania), peroxidul de hidrogen, 30% (Sigma-Aldrich, Germania) s-a utilizat în calitate de oxidant. pH-ul s-a ajustat cu soluție de acid sulfuric concentrat (H_2SO_4, 5M, Acros) și hidroxid de sodiu (NaOH, 1M, (Sigma-Aldrich, Germania).

Soluțiile de lucru cu o concentrație de acid galic 1000 mg/L au fost preparate zilnic. Concentrațiile de lucru au fost mai mari decât valorile tipice găsite în efluenții reziduali, în vederea obținerii cineticii mai lente și pentru a facilita urmărirea degradării compușilor țintă. Pentru a mări solubilitatea acidului galic s-a adăugat metanol (99%). Toate soluțiile au fost preparate pe bază de apă distilată.

Tabelul 1. Structura chimică, specificațiile și valorile pKa a acidului galic

 **Formula moleculară**	**Structura chimică**	$C_7H_6O_5$
	Masa moleculară	170,12 g/mol
	Stare	Solidă
	Solubil în apă	1,19 g/100 mL
	Solubil în alcool	1:10
	(pKa)	-COOH: 4,5, -OH: 10,0

Metode de analiză. Spectrofotometria a fost aplicată pentru determinările calitative și cantitative a acidului galic prezent în soluțiile modelate: concentrația polifenolului (C_t) și CCO_t conform metodicelor [8,9] prin extragerea probelor alicote din reactor la intervale selectate de timp : 1, 2, 5, 10, 30, 60 min.

Concentrația remanentă a poluanților organici (CCO) măsurată prin $A_{600\ nm}$ = f(CCO) a fost determinată din curba de calibrare, conform ecuației dreptei: y = 0,0016 x

+ 0,003, unde coeficientul de regresie este $r^2 = 0,9998$. În conformitate cu legea Lambert-Beer, concentrațiile se înscriu pe o dreaptă în intervalul de concentrație de la 1 până la 200 mg/L. În baza valorilor CCO_t obținute practic, s-a calculat gradul de oxidare și de mineralizare, conform relației 1:

$$Oxid/min\ (\%) = \frac{(CCO_0 - CCO_t)}{CCO_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

unde CCO_0 este valorarea CCO_0 la timpul 0, iar CCO_t este valoarea CCO la timpul t (min).

Concentrația remanentă a substratului (AG) măsurată prin $A_{267\ nm} = f(C)$ a fost determinată din curba de etalonare, conform ecuației dreptei: $y = 0,0016x + 0,003$, unde coeficientul de regresie este $r^2 = 0,9998$. În conformitate cu legea Lambert-Beer, concentrațiile se înscriu pe o dreaptă în intervalul de concentrație de la 1 până la 50 mg/L. Pentru determinarea ordinilor parțiale de reacție și a constantei de viteză s-a folosit metoda izolării, prin variația succesivă a concentrațiilor inițiale a unui reactant și menținerea constantă a concentrațiilor celorlalți reactanți, conform ecuației $Log(W) = log(k) + nLog([C_0])$. Din regresia lineară $Log(W) = f(Log[C_0])$ se calculează k și n. Performanța de degradare a fost calculată conform relației 2:

$$P\ (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

unde C_0 este concentrația la timpul 0, iar C_t este valoarea la timpul t (min).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Rezultatele științifice obținute prezintă studiul legităților cinetice a proceselor de oxidare avansată a acidului galic din soluție apoasă prin oxidare catalitică omogenă: a) fără surse de energie AG/H_2O_2/Fe^{2+} (reagentul Fenton) și b) cu surse de energie (radiații UV ($\lambda = 254$)) în sistemele AG/H_2O_2/Fe^{2+}/UV; oxidare catalitică eterogenă AG/TiO_2/H_2O_2/UV. Procesele de oxidare avansată a polifenolului natural AG au fost studiate în funcție de diferiți parametri fizico-chimici, cum ar fi: timpul de reacție, valoarea pH-ului, concentrația oxidantului (H_2O_2), a catalizatorului (ioni Fe^{2+} și TiO_2). Concentrația de lucru a fost de 25 mg/L.

Este cunoscut că cinetica de reacție poate fi influențată de factori precum pH-ul, temperatura, concentrația agenților oxidanți și prezența catalizatorilor. Astfel, s-a studiat degradarea acidului galic din soluțiile apoase prin aplicarea proceselor de oxidare avansată (AOPs) și a fost estimată cinetica procesului catalitic și fotocatalitic (vitezele de reacție ($\Delta c/\Delta t$, $molL^{-1}s^{-1}$), determinarea constantelor de viteză (k, s^{-1}), timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) și a mecanismelor de oxidare. Rezultatele proceselor catalitice au fost monitorizate după variația concentrației polifenolilor și după valorile CCO în funcție de parametrii fizico-chimici de mai sus.

Mediul de desfășurare a reacțiilor catalitice (pH-ul) are un rol important în determinarea eficienței de degradare/mineralizare a acidului galic prin AOPs. În ca-

zul de față, pKa acidului galic este 4,0; astfel, se poate aștepta ca la pH 2,0 și 3,0 o fracțiune semnificativă a substanței organice să nu fie disociată, iar rata de degradare globală să fie lentă [10]. Pentru sistemele din acest studiu, s-a stabilit că pH-ul optim pentru degradarea acidului galic este de 3,0 pentru oxidarea omogenă și 4,0 pentru oxidarea eterogenă. Soluția de acid galic studiată, la concentrațiile de lucru (25 mg/L) are pH-ul 3,0-3,2, ceea ce este convenabil din punct de vedere economic, deoarece nu este necesară ajustarea pH-ului pe de-o parte, iar pe de altă parte, în acest interval ionii de fier nu hidrolizează.

Concentrația de oxidanți, cum ar fi peroxidul de hidrogen (H_2O_2), influențează semnificativ eficiența de degradare/mineralizare a acidului galic. Concentrațiile mai mari de oxidanți au ca rezultat, de obicei, viteze de reacție mai rapide și o degradare mai extinsă, însă la oxidarea omogenă a 50 mg/L de acid galic, pe măsură ce concentrația oxidantului crește de la $1 \cdot 10^{-4}$ până la $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L, viteza medie de reacție ($\Delta c/\Delta t$) se majorează de la 6,46 până la $6,7 \cdot 10^{-7}$ mol/Ls^{-1}. Constanta medie de viteza și timpul de înjumătățire este de 0,00359 s^{-1} și 193 s pentru concentrația oxidantului de $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L și, odată cu mărirea concentrației oxidantului, constanta de viteza scade până la 0,0021 s^{-1}. Respectiv, și timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) este mai mare, de 319 s. Astfel, concentrațiile excesive de oxidanți, pe de-o parte încetinesc cinetica de degradare/mineralizare, iar pe de altă parte pot duce la formarea de subproduse nocive și cresc costurile de operare.

Adăugarea de catalizatori, cum ar fi metale de tranziție (de exemplu, fier, cupru) sau materiale semiconductoare (de exemplu, TiO_2, ZnO etc.), poate îmbunătăți degradarea acidului galic prin promovarea generării de radicali hidroxil sau facilitarea căilor specifice de degradare. Catalizatorii pot acționa prin diferite mecanisme, inclusiv reacții de tip Fenton, foto-activare sau procese mediate de suprafață, în funcție de proprietățile lor chimice și de caracteristicile suprafeței. Astfel, ca rezultat al cercetărilor a fost identificat natura catalizatorului și a fost optimizată concentrația lui, în vederea creșterii eficienței de degradare/mineralizare. În condiții optimizate, la oxidarea a 50 mg/L de acid galic din soluție apoasa cu reagentul Fenton, valorile CCO și concentrația substratului s-au redus cu 50%, iar cinetică de degradare are o viteza de reacție de $6,46 \cdot 10^{-7}$ mol/Ls^{-1} si un timp de înjumătățire de 193 s. La oxidarea eterogenă cu dioxid de titan, gradul de degradare/mineralizare este, în medie, de 30-40%, iar parametrii cinetici au valori mai mici comparativ cu parametrii cinetici rezultați la oxidarea omogenă. Astfel ca în sistemele cu 50 mg/L de acid galic din soluții model AG/TiO_2/H_2O_2, la iradiere cu raze UV-A, AG s-a oxidat cu o viteza de de $3,3 \cdot 10^{-7}$ mol/Ls^{-1} și are un timp de înjumătățire de 400 s.

Concentrația inițială a substratului poate influența pozitiv sau negativ înlăturarea poluantului din soluții apoase, iar în vederea optimizării concentrației inițiale de AG s-a investigat performanța de degradare/mineralizare în intervalul de concentrații de la 25 până la 50 mg/L pentru sistemul model AG/H_2O_2/Fe^{2+} care are cea mai mare rată de înlăturare în cel mai scurt timp de reacție (10 min). Din rezultatele experimentale obținute, s-a calculat viteza și constanta vitezei de reacție în funcție de concentrația inițială a AG.

S-a stabilit că pe măsură ce concentrația AG se mărește de la 25 până la 50 mg/L, constantele medii de viteză a proceselor se micșorează de 2 ori: $k_1 > k_2$ (0,0057, 0,00218 s^{-1}), viteza medie de reacție ($\Delta c/\Delta t_{avg}$) este de $6{,}7 \cdot 10^{-7}$ mol/Ls^{-1}, iar timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) este de 118 s și, respectiv, 246 s pentru AG concentrația de 25 mg/L si 50 mg/L. Performanța de degradare este de 50% pentru ambele concentrații, însă, după valorile CCO, pe măsură ce concentrația poluantului se mărește, gradul de oxidare/mineralizare crește de la 30 până la 50%.

Sumarizând rezultatele cercetărilor din lucrarea dată (Tab. 2), polifenolul natural - *acidul galic* - are cel mai mare grad de degradare/mineralizare la oxidarea cu reagentul Fenton, comparativ cu reagentul Fenton/UV și TiO_2/H_2O_2/UV.

Tabelul 2. Îndepărtarea acidului galic din soluții model prin aplicarea (AOPs). Cinetica de degradare/mineralizare a acidului galic în condiții optimizate; t = 10 min, t = 25 ^{0}C, UV = 254 nm

Parametrii fizico-chimici studiați	**Oxidarea Fenton**	**Oxidarea Fenton/UV**	**Oxidarea cu dioxid de titan**
	AG/Fe^{2+}/H_2O_2	**AG/Fe^{2+}/H_2O_2/UV**	**AG/TiO_2/H_2O_2/UV**
pH	3,0	3,0	4,0
$[Fe^{2+}]_0$, mo/L $[TiO_2]_0$, mg/L	0,00001	0,00001	25 mg/L
$[H_2O_2]_0$, mol/L	0,0001	0,0001	0,0001
$\Delta c/\Delta t_{med}$, molL^{-1}s^{-1}	$6{,}7 \cdot 10^{-7}$	$6{,}5 \cdot 10^{-7}$	$3{,}3 \cdot 10^{-7}$
k_{med}, s^{-1}	0,0057	0,00538	0,0047
$\tau_{1/2med}$, s	118	128	400
Degradarea, %	50	45	40

La interacțiunea reagentului Fenton cu acidul galic se formează specii reactive (•OH), care implică în mod obișnuit eliminarea atomilor de hidrogen din grupările hidroxil fenolice, ducând la formarea de radicali intermediari. Reacțiile ulterioare, cum ar fi scindarea inelului benzenic, au ca rezultat fragmentarea moleculei de acid galic în compuși mai mici și mai ușor degradabili. Acidul galic conține mai multe grupări hidroxil, care pot suferi reacții de hidroxilare în anumite condiții. Acest lucru poate duce la formarea de acizi dihidroxibenzoici și acizi trihidroxibenzoici. Datorită efectelor electronice ale grupărilor –COOH și –OH, atacul •OH asupra acidului 2,4-dihidroxibenzoic (2,4-DHBA) poate avea loc în principal în pozițiile C (3) și C (5). Carbonul C (3) este în poziția orto, astfel atacul radicalului •OH pe această poziție ar fi cel mai favorizat.

Orto- sau para dihidroxibenzenul pot reduce ionii Fe^{3+} și pot fi oxidați până la chinone prin două etape de transfer de un electron cu producerea de radicali semichinonici ca intermediari [9].

CONCLUZII

Reacția dintre acidul galic și reactivul Fenton într-un mediu acid are ca rezultat oxidarea acidului galic prin generarea de radicali hidroxil. Aceasta duce la formarea diverșilor intermediari și produși finali de oxidare, în funcție de condițiile specifice de reacție. Procesul implică mai multe etape, inclusiv atacul inițial al radicalilor hidroxil, formarea de chinone și degradarea ulterioară la compuși mai simpli. Natura produșilor finali de oxidare depinde de condițiile de reacție, dar pot include compuși aromatici mai simpli, acizi organici sau chiar mineralizare completă până la dioxid de carbon și apă.

REFERINȚE

1. MOCANU, L., GONTA, M. Removal natural polyphenol from wastewater by advanced oxidation process. In: *The 22nd International Scientific and Practical Conference on Resources of Natural Waters of the Carpathian Region/ Problems of Protection and Rational Use»*, Lviv, May 23–24, 2024, pp. 234-537. УДК 556+504.4] (06) (292.451/454:477).
2. În:http://phenol-explorer.eu/contents/polyphenol/413
3. YANG, K., ZHANG, L., LIAO, P. Impact of gallic acid on gut health: focus on the gut microbiome, immune response, and mechanisms of action. In: *Frontiers in Immuno*logy, 2020, 11. În: http://doi:10.3389/fimmu.2020.580208
4. YUNDONG, WU, KANGGEN, ZH, SHUYU, D., et.al. Recovery of gallic acid from gallic acid processing wastewater. In: *Environmental technology*, 2014, 36, pp. 1-12. În: http://doi:10.1080/09593330.2014.957246
5. LUCAS, M., DIAS, A., BEZERRA, R., PERES, J. Gallic acid photochemical oxidation as a model compound of winery wastewaters. In: *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 2008, 43. 1288-95. În: http://doi:10.1080/10934520802177904
6. ABARIKWU, S. O., SIMPLE, G., ONUOHA, S. C., et.al. Evaluation of the protective effects of quercetin and gallic acid against oxidative renal toxicity in rats. In: *Toxicology Reports*, 2020. În: http://doi:10.1016/j.toxrep.2020.07.015
7. În:https://www.sigmaaldrich.com/MD/en/product/sial/27645?icid=sharepdp-clipboard-copy-productdetailpage
8. POLEWSKI, K., KNIAT, S., SLAWINSKA, D. Gallic acid, a natural antioxidant, in aqueous and micellar environment: spectroscopic studies. In: *Curr. Top. Biophys*., 2002, 26, pp. 217-227. În: https://www.researchgate.net/publication/284542596_Gallic_acid_a_natural_antioxidant_in_aqueous_and_micellar_environment_spectroscopic_studies

9. SURPATEANU, M., ZAHARIA, C. Determinarea substanțelor oxidabile din apă. În: *Chimia Mediului: teste de control în laborator și probleme (I), 2013-2014*, pp. 45-46.
10. BADHANI, B., KAKKAR, R. DFT study of structural and electronic properties of gallic acid and its anions in gas phase and in aqueous solution. In: *Structural Chemistry*, 2017, 28. În: http://doi:10.1007/s11224-017-0958-3

NOTĂ. Lucrarea a fost elaborată în cadrul proiectului *„Identificarea Procedeelor Tehnologice de Tratare”, „Formare a Calității și Cantității Apelor și Cercetări Avansate în Chimia Computațională și Ecologică”* cu cifrul 010603.

STUDIUL EXPERIMENTAL ȘI DFT AL ADSORBȚIEI IONILOR METALICI PE SUPRAFAȚA CARBUNELUI ACTIVAT PRIN GRUPĂRI CARBOXILICE

EXPERIMENTAL AND DFT STUDY OF METAL ION ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON SURFACE VIA CARBOXYLIC GROUPS

CZU: 661.183.2:547.46 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.89**

Raisa NASTAS,
ORCID: 0000-0002-5526-4172
e-mail: nastasraisa@yahoo.com
e-mail: raisa.nastas@sti.usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Iolanta BĂLAN,
ORCID: 0000-0002-8704-1344
e-mail: ibalan02@yahoo.com
e-mail: iolanta.balan@usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *In this work, the influence of solution pH, the nature of activated carbons surface chemistry and contribution of carboxylic functional groups on the adsorption of metal ions from solution have been analyzed via experimental and computational methods. The main purpose of this work was to use the computational methods to study the adsorption of hydrated metal ions on the surface of activated carbons containing carboxylic groups. The DFT/B3LYP/3-21G calculations confirm the experimental results that the acidic functional groups from the activated carbons surface play an important role in the adsorption of metals ions from solutions and revealed that the adsorption of hydrated metal ions takes place through the carboxylic groups.*

Keywords: *activated carbon, adsorption, DFT study, mechanism, metal ions.*

INTRODUCERE

Metalele grele și radioactive (plumb, cadmiu, arsen, cesiu, stronțiu, cobalt, mercur, crom etc.) sunt poluanți persistenți cu toxicitate ridicată, sunt nonbiodegradabile și se acumulează ușor în organisme din alimente și/sau apă potabilă [1–3]. Printre efectele toxice acute și cronice ale metalelor grele care afectează diferite organe ale corpului se numără disfuncțiile gastrointestinale și renale, tulburările sistemului nervos, leziunile cutanate, afectarea vasculară, disfuncția sistemului imunitar, malformațiile congenitale și cancerul [1-3].

Adsorbția pe cărbunii activați este una dintre procedurile des utilizate pentru îndepărtarea metalelor toxice din lichide [4-8]. Eficacitatea adsorbției ionilor de metale grele este afectată de mai multe variabile de operare, cum ar fi timpul de contact, cantitatea de

adsorbant, temperatura, concentrația inițială a ionilor de metal și pH-ul mediului [5–8]. De asemenea, chimia suprafeței cărbunelui activat și parametrii structurii poroase sunt esențiali pentru îndepărtarea metalelor toxice prin adsorbție [9].

Sunt publicate multe date experimentale în care este prezentată dependenţa adsorbţiei diferitor substanţe de structura suprafeței carbunelui activat (modificate cu grupe funcţionale). Cu toate acestea, sunt foarte puţine date privitor la structura acestor suprafeţe şi la mecanismul de adsorbţie a diferitor molecule şi ioni pe cărbunele activat.

Astfel scopul principal al acestei lucrări este de a modela suprafaţa cărbunelui activat prin diferite metode cuanto-chimice (semiempirice, DFT şi *ab initio*); de a elabora modelul procesului de adsorbţie a ionilor metalelor grele pe suprafaţa dată prin intermediul grupelor funcţionale carboxilice (determinarea modului de interacţiune cu suprafaţa, influenţa grupelor funcţionale carboxilice şi heteroatomilor asupra acestei interacţiuni) și compararea datelor experimentale cu cele obţinute prin calcule cuanto-chimice.

MATERIALE ȘI METODE

Metode experimentale

În acest studiu, pentru eliminarea ionilor metalici (cupru(II), cobalt(II) și stronțiu(II)) din soluții apoase au fost folosiți cărbunii activați obținuți din coji de nuci (CA-N), lemn de măr (CA-M) și sâmburi de piersici (CAP-23). De asemenea, și mostrele oxidate, obținute utilizând ca agenți de oxidare acid azotic (CA-Mox, CAPO-23) și un amestec de acid azotic/uree (CA-Mox-u, CA-Nox-u) [10,11].

Chimia suprafeței cărbunilor activați a fost evaluată prin complementarea spectroscopiei în infraroșu (FTIR), titrărilor pH-metrice și metodei de titrare Boehm [10, 12, 13].

Procesul de adsorbție a ionilor de metale s-a realizat în funcție de temperatură, pH și concentrația inițială a ionilor metalici [9, 10]. Rezultatele experimentale privind adsorbția ionilor de cupru (II), cobalt(II) și stronțiu(II) au analizate prin aplicarea următoarelor modele teoretice: modelul cinetic de ordinul pseudo-unu, modelul de ordinal pseudo-doi și modelul de difuzie intraparticulă, precum și modelele izotermelor teoretice Langmuir, Freundlich, Temkin–Pyzhev și Dubinin–Radushkevich [14-19].

Ionii de cupru (II), cobalt(II) și stronțiu(II) au fost determinați prin spectrometria de absorbție atomică AAS-1N (Carl Zeiss, Industrielle Messtechnik GmbH, Oberkochen, Germania) și Shimadzu AA7000 (Shimadzu Co., Kyoto, Japonia), respectiv, în funcție de concentrația metalelor în soluție.

Metode computaționale

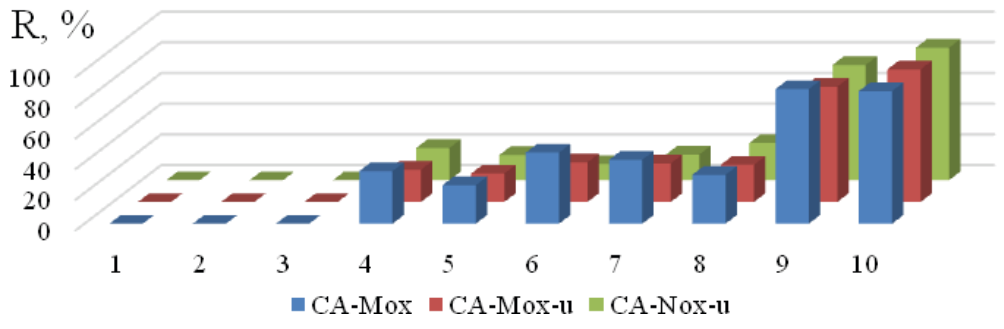
Calculele structurii geometrice și electronice ale tuturor sistemelor moleculare studiate au fost efectuate prin metoda DFT B3LYP folosind setul de bază 6-31G(d) [21] pentru orbitalii atomici. Toate calculele au fost efectuate luând în considerare solventul (apă) pe baza opțiunii IEFPCM a pachetului de program Gaussian09 [22].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Natura chimiei suprafeței cărbunilor activați a fost evaluată prin spectroscopia în infraroșu (FTIR), titrări pH-metrice și metoda de titrare Boehm. Pe suprafața mostrelor modificate prin oxidare au fost identificate următoarele grupări funcționale: grupări puternic acide (CAPO-23, 1,05 meq/g; CA-Mox, 0,95 meq/g; CA-Mox-u, 0,44 meq/g; CA-Nox-u, 0,32 meq/g), grupări slab acide și fenolice [9-11].

Procesul de adsorbție al ionilor de cupru(II), stronțiu(II) și cobalt(II) pe cărbuni activați a fost studiat prin aplicarea modelelor teoretice: modelul cinetic de ordinul pseudo-unu, modelul de ordinal pseudo-doi și modelul de difuzie intraparticulă, precum și modelele izotermelor teoretice Langmuir, Freundlich, Temkin–Pyzhev și Dubinin–Radushkevich [9-11]. Datele experimentale sunt cel mai bine descrise de modelul cinetic pseudo-doi, sugerând că adsorbția ionilor metalici (cupru(II), cobalt(II) și stronțiu(II)) pe cărbunii activați oxidați se bazează pe chemosorbție. Constantele determinate pentru modelele Freundlich și Langmuir și valorile energiei estimate de ecuația Dubinin–Radushkevich demonstrează că procesul de adsorbție al ionilor de cupru(II), stronțiu(II) și cobalt(II) pe cărbunii activați oxidați este favorabil și dominat de chemosorbția pe suprafețe energetic omogene [9-11].

Grupările funcționale acide de pe suprafața cărbunilor activați joacă un rol important în adsorbția ionilor metalici din soluții [5-11, 20]. Atunci când cărbunele activat intră în contact cu o soluție apoasă, grupările funcționale acide de pe suprafață sunt ionizate, ionii H^+ sunt eliberați în soluție, iar suprafața cărbunelui activat devine încărcată negativ, apărând centre de adsorbție încărcate negativ [11, 20]. Valoarea pH-ului este un parametru important pentru adsorbția ionilor metalici din soluțiile apoase deoarece afectează solubilitatea ionilor metalici, concentrația ionilor asociați cu grupările funcționale ale adsorbantului și gradul de ionizare al grupărilor funcționale în timpul reacției. În cazul în care pH-ul soluției este mai mare decât pH_{pzs} al adsorbantului, sarcinile negative de pe suprafață asigură interacțiuni electrostatice favorabile pentru adsorbția speciilor cationice [11]. Influența valorii pH-ului în adsorbția (eliminarea) ionilor metalici din soluție pe cărbuni activați este exemplificată în Figura 1 [9].



a

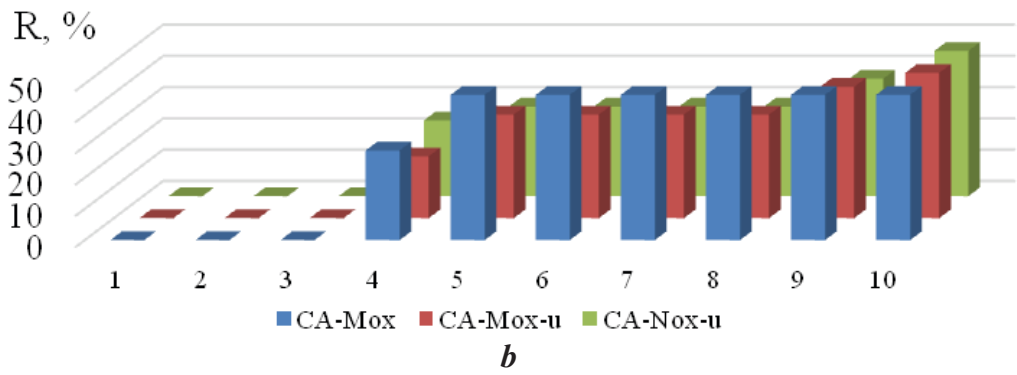


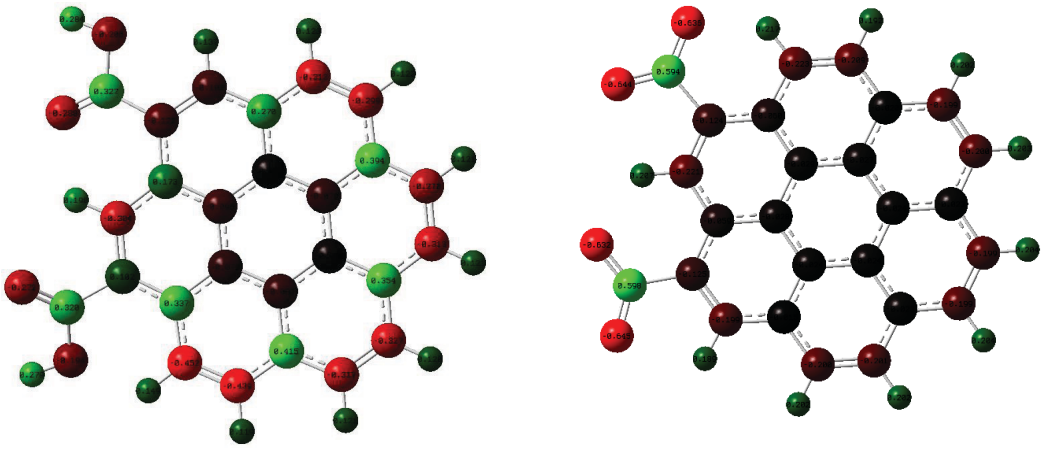
Fig. 1. Influența pH-ului asupra adsorbției (eliminării) ionilor de cobalt(II) și stronțiu(II) din soluție în prezența cărbunilor activi oxidați.
Rata (R, %) de eliminare a ionilor de cobalt(II) *(a)* și a ionilor de stronțiu(II) *(b)* din soluție.

În general, grupele funcționale de pe suprafața cărbunilor activi posedă afinitate și capacitate de adsorbție pentru ionii de metale grele deoarece acestea pot dona o pereche de electroni, astfel legând metalul prin chelare sau complexare. Mecanismul de adsorbție poate fi explicat prin complexarea pe suprafață, difuzia în microporii adsorbantului, chemosorbția, schimbul ionic și interacțiunile electrostatice, care pot decurge în mod singular sau în complex [11].

Rezultatele experimentale obținute indică că, grupele funcționale acide formate pe suprafața cărbunilor activați oxidați (cu acid azotic) au condus la creșterea capacității de schimb ionic între ionii de metal(II) și grupele funcționale hidroxil (-OH), carboxil (-COOH), carbonil (-C=O) [9]. Alți cercetători de asemenea au încercat să explice o dependență între PZS, pH–ul soluțiilor și caracterul grupelor de pe suprafață. Cercetările au arătat că modificarea pH-ului soluției duce la schimbarea sarcinii suprafeței cărbunilor activi, care este diferită la diferite valori a pH–ului soluțiilor. De asemenea, menționează că grupele carboxilice și lactonice ionizează în soluții apoase, ionii de H^+ trec în soluție iar suprafața cărbunilor rămâne încărcată cu grupe negative $–COO^-$.

Metoda DFT a devenit o procedură larg răspândită, cu mai multe avantaje și prezintă o opțiune încurajatoare pentru studiile teoretice de nivel înalt. Cu toate acestea, selecția funcționalului, care poate descrie corect sistemul molecular studiat, este esențial pentru a obține rezultate bune. Astfel, calculele structurii geometrice și electronice ale tuturor sistemelor moleculare studiate, inclusiv suprafața cărbunelui activ, au fost efectuate în programul Gaussian09 [21], prin metoda DFT B3LYP folosind setul de bază 6-31G(d) [22] pentru orbitalii atomici.

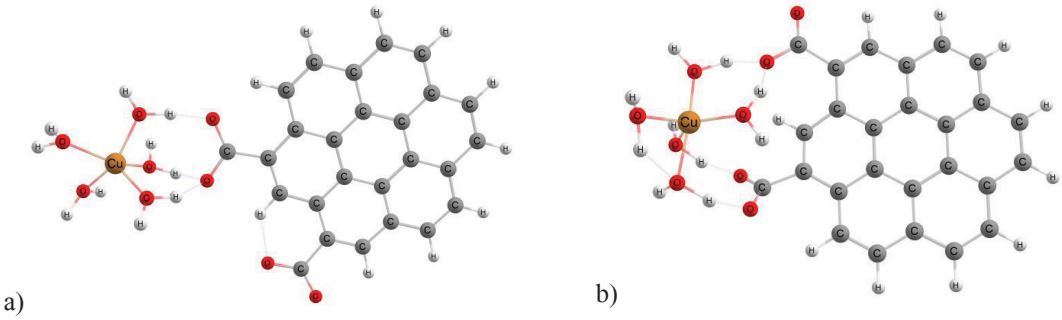
La prima etapă, a fost optimizată suprafața cărbunelui activat ce conține grupe funcționale carboxilice, descrise de datele experimentale [10, 11]. În dependență de pH soluției, aceste grupe pot fi nedeprotonate (Figura 2a) și deprotonate (Figura 2b).



a) *b)*

Fig. 2. Distribuția sarcinilor pe suprafața optimizată a cărbunelui activat ce conține grupe carboxilice nedeprotonate (a) și deprotonate (b).

Calculele DFT confirmă rezultatele experimentale [9] și au relevat că adsorbția ionilor de cupru hidratați pe suprafața cărbunelui activat are loc prin intermediul grupărilor carboxilice (Figura 3). Când grupele carboxilice sunt deprotonate sau disociate în funcție de pH, ionii $[Cu(H_2O)_5]^{2+}$ sunt adsorbiți pe suprafața cărbunelui activat [23] formând legături de hidrogen de tip O···H···O cu una (Figura 3a) sau două grupări carboxilice (Figura 3b).

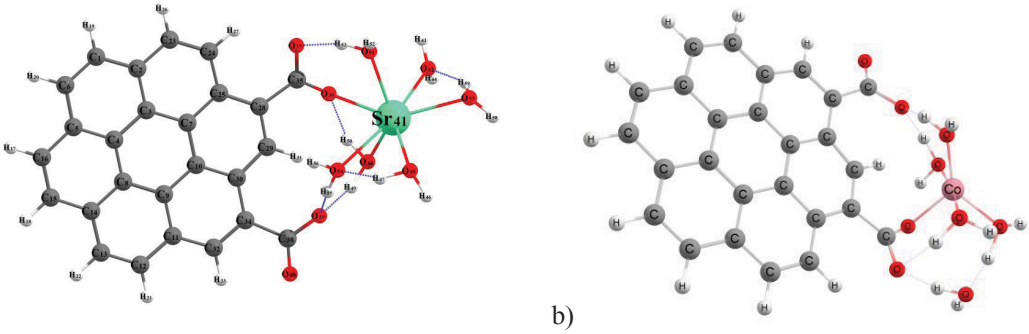


a) b)

Fig. 3. Modelarea adsorbției ionilor de $[Cu(H_2O)_5]^{2+}$ pe suprafața cărbunelui activat prin grupări carboxilice.

În cazul în care grupările carboxilice sunt protonate, atunci ionul $[Sr(H_2O)_6]^{2+}$ este adsorbit pe suprafața cărbunelui activat prin formarea de legături de hidrogen de tip O···H···O, fără a modifica poliedrul de coordonare octaedric al stronțiului [24]. Când grupările carboxilice sunt deprotonate sau disociate în funcție de valoarea pH-ului, atomul de oxigen O36 se coordonează la $[Sr(H_2O)_6]^{2+}$ ($R_{Sr\text{-}O}$=2,587 Å). În acest caz, se for-

mează legătura Sr–O(COO), iar ionul de stronțiu devine heptacoordonat (Figura 4a). În același timp, ionul de stronțiu este legat și stabilizat de legăturile de hidrogen intermoleculare de tip O···H···O, cum ar fi O48-H50-O36, O37-H53-O51 și de legătura H···O··· H bifurcată așa ca H55-O39-H49.



a) b)

Fig. 4. Modelarea adsorbției ionilor de $[Sr(H_2O)_6]^{2+}$ (a) și $[Co(H_2O)_5]^{2+}$ (b) pe suprafața cărbunelui activat.

Ca și în cazul ionilor de stronțiu, complexul $[Co(H_2O)_5]^{2+}$ este adsorbit prin formarea legăturilor de hidrogen și a legăturii Co-O (R_{Co-O} =2,031 Å) (Figura 4b).

CONCLUZII

Calculele DFT/B3LYP/3-21G confirmă rezultatele experimentale că grupările funcționale acide de pe suprafața cărbunilor activați joacă un rol important în adsorbția ionilor metalici din soluții și relevă că adsorbția ionilor metalici hidratați are loc prin intermediul grupărilor carboxilice cu formarea de legături de hidrogen de tip O···H···O sau legături Me(II)-O.

REFERENȚE

1. FERGUSSON, J.E.; The Heavy Elements: Chemistry. In *Environmental Impact and Health Effects.* Oxford: Pergamon Press; 1990; pp. 211-212.
2. JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 2003, *Volume 68,* pp. 167-182. În: https://doi.org/10.1093/bmb/ldg032
3. JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B.B.; BEEREGOWDA, K.N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology* 2014, *Volume 7, no. 2,* pp. 60-72. DOI: 10.2478/intox-2014-0009
4. SANTHOSH, C.; VELMURUGAN, V.; JACOB, G.; JEONG, S.K.; GRACE, A.N.; BHATNAGAR, A. Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. *Chemical Engineering Journal*, 2016, *Volume 306,* pp. 1116–1137.

5. MISHRA, S.P. Adsorption-desorption of heavy metal ions. *Current Science* 2014, Volume 107, pp. 601–612.
6. BISHT, R.; AGARWAL, M.; SINGH, K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. *Journal of Water Reuse and Desalination* 2016, Volume 7, pp. 387–419.
7. DUCA, GH.; CIOBANU, M.; LUPASCU, T.; POVAR, I. Adsorption of strontium ions from aqueous solutions on nut shells activated carbons. *Chemistry Journal of Moldova* 2018, *Volume 13, no. 2,* pp. 69-73. dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.494.
8. GEETHA, K.S.; BELAGALI, S.L. Removal of Heavy Metals and Dyes Using Low Cost Adsorbents from Aqueous Medium-, A Review. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology And Food Technology (IOSR-JESTFT)* 2013, *Volume 4, no. 3,* pp. 56-68. e-ISSN: 2319-2402, p- ISSN: 2319-2399.
9. CEBAN, I.; LUPASCU, T.; MIKHALOVSKY, S.; NASTAS, R. Adsorption of Cobalt and Strontium Ions on Plant-Derived Activated Carbons: The Suggested Mechanisms. C 2023, 9, 71. În: https://doi.org/10.3390/c9030071
10. NASTAS, R. *Proprietăți specifice de suprafață a adsorbanților carbonici*: teza de doctor în științe chimice. Chișinău, 2006. 126 p.
11. GINSARI, I. Evaluation of the influence of carbonaceous adsorbent surface chemistry on the adsorption process of pollutants. Summary of the doctoral thesis in chemical sciences, 2021, 35 p. În: http://www.cnaa.md/files/theses/2021/57367/irina_ginsari_abstract_en.pdf
12. NASTAS, R., RUSU, V., LUPAȘCU, T. Stabilirea proprietăților acido-bazice ale cărbunilor activi. În: *Studia Universitatis Moldaviae*. 2016, vol. 96, nr. 6, pp. 170-177. ISSN 1814-3237.
13. NASTAS, R., RUSU, V., GIURGINCA, M., MEGHEA, A., LUPASCU, T. Modificarea structurii chimice a suprafeței cărbunilor activi vegetali. În: *Revista de Chimie.* 2008, vol. 59, nr. 2, p. 159-164. https://doi.org/10.37358/RC.08.2.1725.
14. TIEN, C.; RAMARAO, B.V. On the significance and utility of the Lagergren model and the pseudo second-order model of batch adsorption. *Separation Science and Technology* 2017, Volume 52, no. 6, pp. 975-986.
15. HO, Y.S. Removal of metal ions from sodium arsenate solution using tree fern. *Process Safety and Environmental Protection* 2003, *Volume 81, no. 5,* p. 352-356.
16. MORENO-CASTILLA, C.; FERRO-GARCIA, M.A.; JOLY, J.P.; BAUTISTA-TOLEDO, I.; CARRASCO-MARIN, F.; RIVERA-UTRILLA, J. Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments. *Langmuir* 1995, *Volume 11, no. 11,* p. 4386-4392.
17. SHEINDORF, CH.; REBHUN, M.; SHEINTUCH, M. A Freundlich-type multicomponent isotherm. *Journal of Colloid and Surface Science* **1981,** *Volume 79, no. 1,* pp. 136–142.

18. HUTSON, N.D.; YANG, R.T. Theoretical Basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) Adsorption Isotherm Equation. *Adsorption 3* 1997, pp. 189-195.
19. JOHNSON, R.D.; ARNOLD, F.H. The Temkin isotherm describes heterogeneous protein adsorption. *Biochimica et Biophysica Acta* 1995, *Volume 1247, no. 2,* pp. 293–297.
20. MIKHALOVSKY, S.; VOYTKO, O.; DEMCHENKO, V.; DEMCHENKO, P. Enterosorption in the treatment of heavy metal poisoning. Chemistry Journal of Moldova 2021, Volume 16, no. 2, pp. 9-27.
21. FRISCH, M.J., TRUCKS, G.W., SCHLEGEL, H.B., SCUSERIA, G.E., ROBB, M.A., et al. *Gaussian09*. Revision B.01. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009. În: https://gaussian.com/glossary/g09/
22. KOHN, W.; BECKE, A.D.; PARR, R.G. Density functional theory of electronic structure. Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(31), pp. 12974−12980.
23. BALAN, I.; NASTAS, R. Computational modeling of the adsorption of copper ions on the activated carbon surface. Ukrainian Conference with International Participation "CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE". 29-30 May 2024, Kyiv Ukraine. Book of Abstracts, 2024, p. 36. ISBN 978-617-95367-1-7
24. BALAN, I.; CIORNEA, V.; NASTAS, R.; GINSARI, I. DFT modeling of adsorption of [Sr(H2O)6] 2+ ions on activated carbons. In: Abstract Book of The 7th International Conference: «Ecological and Environmental Chemistry-2022», March 3-4, 2022, Chisinau, Republic of Moldova, EEC-2022, Vol.1, p. 67. În: http://dx.doi.org/10.19261/eec.2022.v1

NOTĂ. Lucrarea a fost realizată în cadrul subprogramului *„ECOAQUA"* (cod 010603) al Institutului de Chimie al Universității de Stat din Moldova, proiectului CLEANWATER (grant no. 101131382 din programul HE MSCA-RISE-2022-SE-01) și Acțiunea COST NanoSpace, CA21126.

DERIVAȚI CALCONICI CU GRUPA 4-(DIMETILAMINO)FENIL ÎN APLICAȚII FOTOVOLTAICE

CHALCONS DERIVATIVES WITH 4-(DIMETHYLAMINO)PHENYL GROUP IN PHOTOVOLTAICS APPLICATIONS

CZU: 547.6:620.97 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.90**

Ana POPUȘOI,
ORCID: 0000-0002-7718-4771
e-mail: ana.popusoi@usm.md
Universiatea de Stat din Moldova
Tamara POTLOG,
ORCID: 0000-0003-1243-9371
e-mail: tpotlog@gmail.com
Universiatea de Stat din Moldova
Ștefan ROBU,
ORCID: 0000-0002-9804-5543
e-mail: s.v.robu@mail.ru
Universiatea de Stat din Moldova
Elena JORA,
ORCID: 0000-0002-9301-9848
e-mail: elena.jora@usmf.md
Universiatea de Stat din Moldova

Summary. *In this paper, dye-sensitized solar cells (DSSCs) are fabricated and studied using chalconic derivatives as sensitizing dyes. The chalconic derivatives containing the 4-N,N-dimethyl group present two absorption bands with maxima located at the 241 nm and 416 nm, with maximum intensity in the visible region and absorption coefficient of the order 10^4 cm^{-1}. The analysis of the current-voltage characteristics of the DSSCs with the respective chalconic derivative indicattes the best solar energy conversion efficiency (η = 0.4%), due to the fact that it has the highest absorption value in the band located in the visible region. The best short-circuits current density with value of 2.45 mA/cm^2. are obtained for the DSSCs sensitized with chalconic derivative containing 4-N, N-dimethyl SH group.*

Keywords: absorbance, luminescent chalcones, solar cell, current, electrolyte.
Cuvinte-cheie*: absorbanță, calcone luminescente, celulă solară, curent, electrolit.*

INTRODUCERE

Extinderea domeniului de utilizare a pigmenților luminofori în elaborarea laserului color, a tehnicilor de fotografiere și de fotocopiere, în crearea elementelor de memorie și de înregistrare pentru computere, precum și la marcarea proteinelor în

vederea descifrării structurii celulare au condus la intensificarea cercetării în domeniul calconelor luminescente. În literatura de specialitate se descrie că derivații calconici ce conți fragmentul 4-N,N-dimetilamino în poziția 4- a inelului benzenic manifestă proprietăți fotoluminescente [1-5]. Generarea energiei electrice prin absorbția radiațiilor solare necesită fotosensibilizatori care sunt eficienți în absorbția razelor solare în domeniul vizibil și injectarea electronilor excitați la fotoanod. În literatura de specialitate se descriu modalități de utilizare a derivaților calconici la fabricarea celulelor solare organice [6]. Derivații calconici ce conțin grupa 4-N,N-dimetil, donoră de electroni, sunt utilizați pe scară largă ca fotosensibilizatori la fabricarea celulelor solare pe bază de TiO_2 [7].

MATERIALE ȘI METODE

Pentru derivații calconici **1a-e**, care conțin gruparea 4-N,N-dimetil substituită în inelul aromatic al calconelor s-a cercetat absorbanța. Substanțele au fost dizolvate în acetonitril. Spectrele de absorbanță UV-Vis au fost obținute cu ajutorul spectrofotometrului *Hitachi U3310*, care permite de a efectua măsurări într-un interval de lungime de undă începând cu ultraviolet și până la vecinătatea infraroșu apropiat. Tioureidocalcona **1c**, care conține grupa OH în poziția *para-* în inelul benzenic, este mai puțin solubilă și a fost nevoie de a mări cantitatea solventului aproximativ de două ori. Pentru studiul corelației structură–proprietăți fotoluminescente la compușii dați s-a folosit ca substanță de referință 3-(4-(dimetillamino)fenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona **1** care nu conține substituienți în inelul aromatic calconic. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 1 şi în Figura 2.

Derivați **1a-e** pot fi aplicați la elaborarea celulelor solare organice cu coloranți sau celulei de tipul DSSCs (celulă solară sensibilizată la colorant). În cazul derivaților cercetați de noi, se pot utiliza derivații **1b-e** ce conțin grupările OH, OCH_3, SH. Ca electrod în realizarea acestor tipuri de celule solare sensibilizate cu derivații calconici s-a folosit sticla achiziționată de la Sigma-Aldrich, acoperită cu peliculă conductoare de dioxid de titan (TiO_2) dopat cu fluor, cu o grosime de 2 nm, rezistența 7 Ω/cm^2 şi transmitanta 80-82%. Electrolitul lichid, cu rol de mediator, folosit în realizarea celulelor solare sensibilizate cu colorant–calconă, a constat din 0,1 M perclorat de Co(II/III)tris(4,4'-dimetoxi-bipiridină), 0,1 M 4-terţ-butilpiridină, 0,2 M perclorat de terț-butil amoniu și 0,015 M hexafluorofosfat de nitrosoniu ($NOPF_6$) în carbonat de propilenă ca solvent. Metodica de obținere a acestui tip de celule solare este descrisă în literatura de specialitate [8].

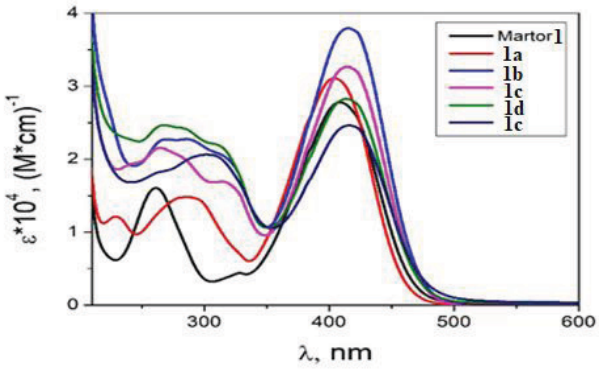
În cazul nostru, în calitate de anod a servit TiO_2, deoarece având lățimea benzii interzise în jur de 3,2 - 3,3 eV, absoarbe puternic lumina cu lungime de undă sub 380 nm, ducând la formarea perechilor *gol-electron* în interiorul masei nanocristaline. La suprafața oxidului TiO_2 este extins un strat de derivați calconici care sunt responsabili de captarea luminii, absorbția și inducerea reacției de transfer de electroni. Catodul este construit de obicei dintr-o plăcuță de sticlă acoperită cu strat subțire de platină. Electroli-

tul este în contact cu suprafaţa sensibilizată cu colorantul anodului și cu stratul de platină care serveste ca catod.

Pentru măsurarea caracteristicii curent-tensiune a celulei solare s-a folosit simulatorul luminii solare cu o lampă cu arc de xenon, iar măsurarea a fost realizată sub o iluminare (condiţii AM 1.5) cu o intensitate a luminii de 100 mW/cm^2. Temperatura de lucru a fost de cca 23-25^{o}C. În prezența luminii moleculele de colorant sunt excitate și astfel sunt injectaţi electroni în stratul de TiO_2. Electronii din colorant sunt injectaţi foarte rapid pe suprafaţa stratului de TiO_2, iar regenerarea colorantului se face foarte repede cu ajutorul electronilor de la percloratul de Co(II/III)tris(4,4’-dimetoxi-bipiridină).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În literatura de specialitate se descrie sinteza derivaților calconici **1** și **1a-e** care conțin gruparea 4-N,N-dimetil substituită în inelul aromatic al calconelor [9]. Pentru derivații calconici respectivi, care conțin gruparea 4-N,N-dimetil substituită în inelul aromatic al calconelor, s-a cercetat absorbanța:



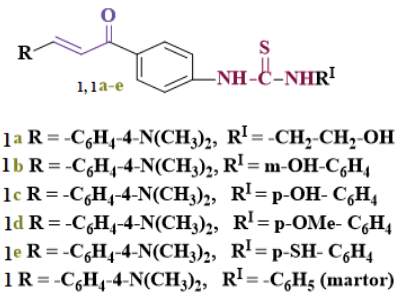


Fig. 1. Spectrul UV-Vis pentru derivații calconici *1, 1a-e*

Proba martor **1** și derivații **1a-e** prezintă două benzi de absorbție cu maxime la λ_{max} = 270 nm și λ_{max} = 400 nm, ceea ce corespunde domeniului ultraviolet și vizibil. Banda din domeniul vizibil este mai intensă decât cea situată în ultraviolet. Acest fenomen poate fi atribuit unui cromofor parțial independent cum ar fi arilcetonele. Banda de absorbție situată la 400 nm, probabil, se datorează inelului benzenic substituit cu grupe donore de electroni.

Pentru fiecare derivat s-a cercetat în particular absorbanța (Fig. 2).

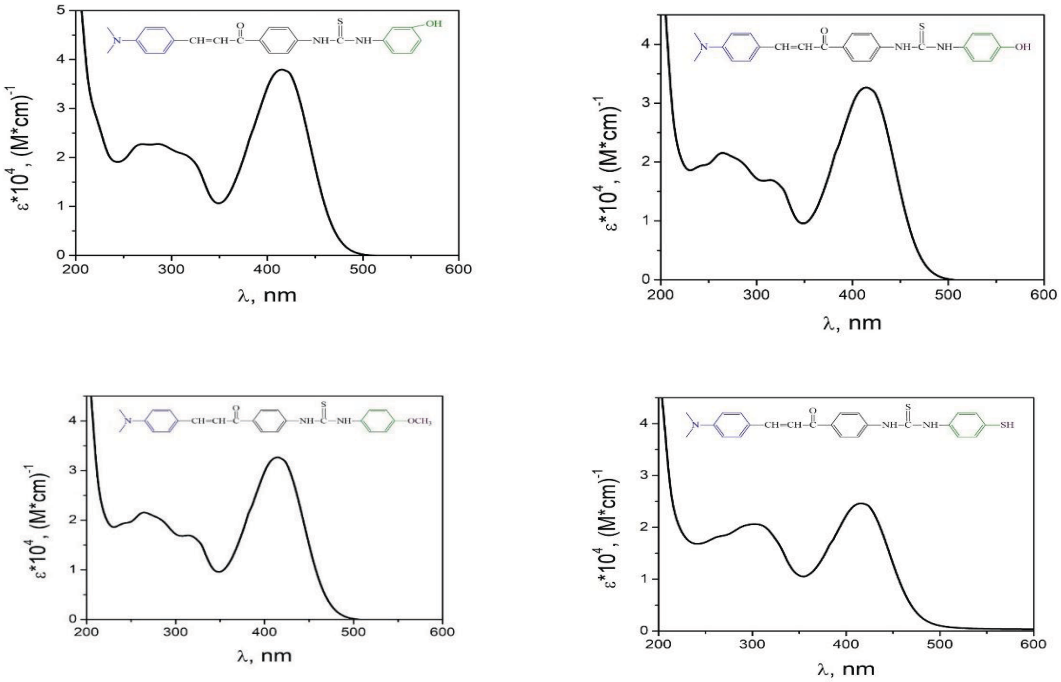
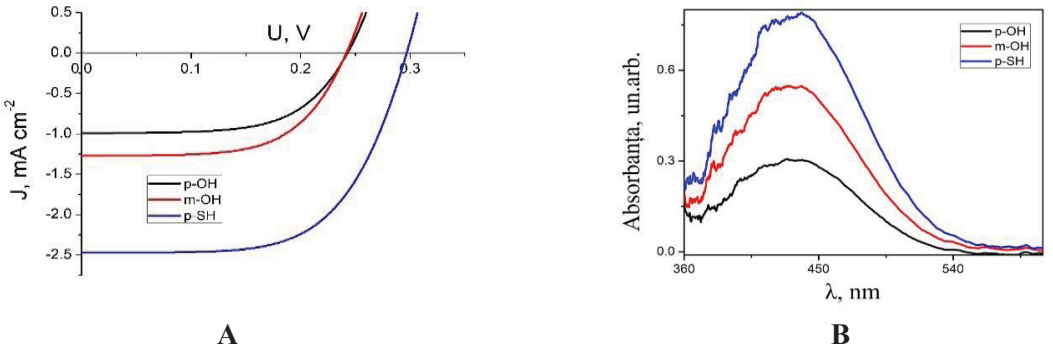


Fig. 2. Spectrele de absorbție UV-Vis separate al compușilor *1b-e*

Valoarea coeficientului de extincție molară (ε) a derivaților calconici **1b-e** este destul de înaltă (15.000-38.000 $L \cdot mol^{-1}\ cm^{-1}$), ceea ce este în concordanță cu faptul că coeficientul de extincție molară a derivaților calconici cercetați este atribuit excitației electronilor π – π. În rezultat produșii **1a-e** posedă o absorbție ridicată în regiunea vizibilă (Fig. 2.). Compusul **1a**, ce conține gruparea CH_2-CH_2-OH**,** prezintă deplasarea benzii *Soret* spre lungimi de undă mai mari, în timp ce *Banda Q* spre lungimi de undă mai mici în comparație cu martorul (**1**). În cazul derivaților **1b**, **1c** și **1d**, care conțin grupele OH și OCH_3. *Banda Soret* scindează în trei subbenzi pronunțate situate la 241 nm, 263 nm și 315 nm cu deplasare spre vizibil. Cel mai înalt coeficient de extincție în domeniul vizibil ε = 35000 $L \cdot mol^{-1}\ cm^{-1}$ la λ_{max} = 416 nm îl prezintă derivatul **1b**, urmat de derivatul **1c** (ε = 32750 $L \cdot mol^{-1}\ cm^{-1}$) și la compusul **1d** cu ε = 24700 $L \cdot mol^{-1}\ cm^{-1}$ la aceeași lungime de undă maximă λ_{max} = 416 nm.

Performanța celulelor solare este estimată din caracteristica **J-V** (curent-tensiune) prezentată în Figura 3.

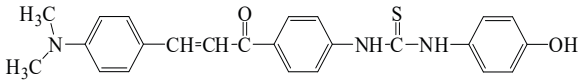
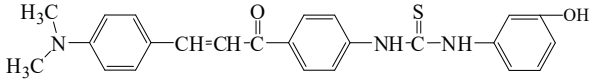
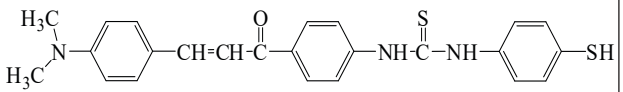


A **B**

Fig. 3. Caracteristicile curent-tensiune (J-V) ale derivaților calconici *1b*, *1c* și *1e* (A) și absorbanța derivaților *1b*, *1c* și *1e* (B)

Analiza curbelor **J-V** a permis estimarea următorilor parametri fotovoltaici: densitatea curentului de scurtcircuit ($\mathbf{J_{SC}}$), tensiunea circuitului deschis ($\mathbf{V_{CD}}$), factorul de umplere (**FF**) și eficiența de conversie fotovoltaică (**η**). Valorile parametrilor fotovoltaici pentru cele trei dispozitive sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1.Parametrii fotovoltaici ai celulelor solare organice de tip DSSCs ce conțin derivați calconici

Nr.	**Formula derivaților calconici**	**V_{CD}, V**	**J_{SC}, mA/cm²**	**FF**	**η, %**
1b		0.24	0.98	0.58	0.14
1c		0.24	1.28	0.63	0.2
1e		0.29	2.45	0.53	0.4

Analiza rezultatelor obținute ne permit să concluzionăm că, schimbarea poziției grupei OH în structura derivaților calconici **1b** și **1c** nu modifică valoarea tensiunii de circuit deschis. Poziționarea grupei respective în *meta*- sau *para*- în inelul benzenic îmbunătățește puțin densitatea curentului de scurtcircuit și, respectiv, crește valoarea eficienței celulei solare de la 0.14% la 0.2%. Cei mai buni parametri fotovoltaici îi pre-

zintă celula solară care în calitate de absorbant are derivatul **1e**, ce conține gruparea tiol (SH), valoarea eficienței celulei solare fiind de 0.4% (Tabelul 1).

Un alt parametru de importanță al dispozitivelor fotovoltaice este eficiența cuantică internă (IPCE). Eficiența de conversie a fotonilor incidenți în curent (IPCE) este ilustrată în Figura 4.

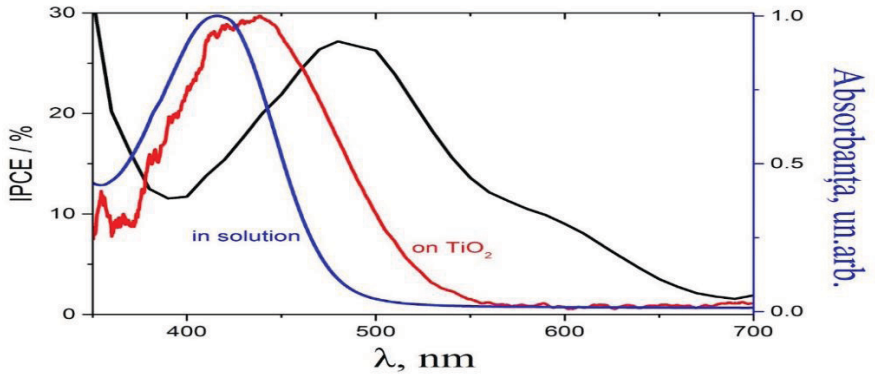


Fig. 4. Spectrul de eficiență cuantică internă (IPCE) a compusului *1e*, ce conține gruparea SH (negru), absorbția în soluție (albastru) și absorbția compusului *1e* pe TiO_2 (roșu)

Măsurările IPCE demonstrează că are loc o creștere semnificativă a absorbției fotonilor pe întreg domeniul vizibil, urmată de mecanismul efectiv de transfer de sarcină electrică. Derivatul calconic **1e** se atașează la TiO_2, dar performanța celulelor solare de tip DSSCs este limitată, probabil, că mecanismele de recombinare prematură a purtătorilor de sarcină se generează înainte de a fi colectați [6]. Prezența grupării –SH în compusul **1e** ne permite și conjugarea compusului dat cu metale nobile. Etapele respective ar îmbunătăți randamentul de conversie a energiei solare în energie electrică.

CONCLUZII

1. Din studiul spectrelor de absorție s-a constatat că derivații calconici *1a-e* prezintă două benzi de absorbție cu maxime situate în diapazonul λ_{max} = 241-416 nm, cu intensitate maximă în banda din domeniul vizibil și coeficienți de absorbție de ordinul 10^4 cm^{-1}.
2. Analiza caracteristicilor curent-tensiune ale celulelor solare cu derivații calconici *1b-e* indică cel mai bun randament de conversie a energiei solare în energie electrică la celula cu derivatul ce conține gruparea tiolică (η = 0.4%), datorită faptului că are cea mai ridicată valoare a absorbanței în banda situată în domeniul vizibil și la contacul cu TiO_2 conduce la formarea unui număr mai mare de perechi electron-gol care își aduc aportul în valoarea curentului de scurtcircuit.

REFERINȚE

1. TOMASCH, M., SCHWED, J., S., WEIZEL, L., STARK, H. Novel chalcone-based fluorescent human histamine h(3) receptor ligands as pharmacological tools. *Front Syst Neurosci.* 2012, 26, 6, pp. 1-14. În: DOI: 10.3389/fnsys.2012.00014.
2. WANGNGAE, S., PEWKLANG, T., CHANSAENPAK, K., GANTA, P., WORAKAENSAI, S., SIWAWANNAPONG, K., KLUAIPHANNAGAM, S., NANTAPONG, N., LAI, R., KAMKAEW, A. A chalcone-based fluorescent responsive probe for selective detection of nitroreductase activity in bacteria. *New Journal of Chemistry*. 2021, 45, pp. 11566-11573. În: https://doi.org/10.1039/D1NJ01794B.
3. MELLADO, M., SARIEGO-KLUGE, R., et. al. Synthesis of fluorescent chalcones, photophysical properties, quantitative structure-activuty relationship and their biological application. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2023, 291, article 122332. În: https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122332.
4. WANGNGAE, S., CHANSAENPAK, K. Photophysical study and biological applications of synthetic chalcone based fluorescent dyes. *Molecules*, 2021, 26 (10), pp. 2979-2992. În: https://doi.org/10.3390/molecules26102979.
5. VERLAN, V., POPUȘOI, A. et. al. New organic luminophore compounds-polymer nanocomposites: technology and absorbance. *Proc. SPIE 7821*, *Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies V*. 2010, 78211. 8p. În: https://doi.org/10.1117/12.882258.
6. NIZAR, A., M., et. al. The photovoltaic performance of sensitizers for organic solar cells containing fluorenated chalcones with diferent halogen substituents. *Cristals* 2021, 11(11), pp. 1357-1375. În: https://doi.org/10.3390/cryst11111357.
7. IBRAHIM, A., R. et al. Electron transfer from a new chalcone dye to TiO_2 nanoparticles: Synthesis, photophysics, and excited-state dynamics. *Journal of Molecular Structure*, 2023, 1271, 134012, 11 p. În: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134012.
8. SIRBU, D., TURTA, C., et al. Synthesis and properties of a meso tris-ferrocene appended zinc (II) porphyrin and a critical evaluation of its dye sensitiesed solar cell (DSSC) performance. *The Royal Society of Chemistry Advances*, 2014, 4, pp. 22733-22742. Disponibil: https://doi.org/10.1039/C4RA03105A.
9. POPUȘOI, A. *Izotiocianatocalcone și derivații lor. Sinteză și proprietăți*/ Autoreferat al tezei de doctor în științe chimice. Chișinău, 2024.

SYNTHESIS AND EVALUATION OF NEW 2-AZOLYLINDOLES – DERIVATIVES OF INDOLE-2-CARBOXYLIC ACID

SINTEZA ȘI EVALUAREA NOILOR 2-AZOLILINDOLI – DERIVAȚI AI ACIDULUI INDOL-2-CARBOXILIC

CZU: 547.46:547.29 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.91**

Pavel ȚIULEANU,
ORCID: 0000-0003-0811-8858
e-mail: capitainvrungel@gmail.com
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
Moscow, Russian Federation
Ivan MARENIN,
ORCID: 0009-0009-7366-8558
e-mail: iv.marenin@gmail.com
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
Moscow, Russian Federation
Andrei SHCHEKOTIKHIN,
ORCID: 0000-0002-6595-0811
e-mail: shchekotikhin@mail.ru
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
Moscow, Russian Federation

Summary. *Indole-2-carboxylic acid is a promising scaffold for the design of new compounds with application in biological studies and medicine practice. Its derivatives have shown a wide range of biological activity: antiviral, antifungal, antibacterial, anti-inflammatory. As part of the presented study, the method for preparation of alkyl derivatives of acetoacetic ester has been optimized. These derivatives are intermediates for the synthesis of indole-2-carboxylic acid esters according to the Japp-Klingemann/Fisher methodology. Several methods for the transformation of indole-2-carboxylic acid ester into previously undescribed 2-azolilindoles - derivatives of triazole, thiadiazole and oxadiazole have been proposed. Acylthiosemicarbazide on indole-2-carboxylic acid scaffold has been used for synthesis of corresponded azoles. Depending on the reaction conditions, indole-2-carboxylic acid acylthiosemicarbazide is capable of undergoing intramolecular cyclization into one of the target azoles.*

Rezumat. *Acidul indol-2-carboxilic este o schelă promițătoare pentru dezvoltarea compușilor care fac față nevoilor a biologiei și a medicinei. Derivații săi au demonstrat o gamă largă de activitate biologică: antivirală, antifungică, antibacteriană, antiinflamatore. Ca parte a studiului prezentat, a fost optimizată metoda de obținere a derivaților alchilici ai esterului acetoacetic. Acești derivați sunt intermediari pentru sinteza esterilor acidului indol-2-carboxilic conform metodologiei Japp-Klingemann/Fisher. Au fost propuse metode pentru transformarea esterului acidului indol-2-carboxilic în 2-azolilindoli anterior nedescriși - derivați ai triazolului,*

tiadiazolului şi oxadiazolului. Pentru obținerea azolilor, a fost folosită aciltiosemicarbazida acidului indol-2-carboxilic. În funcție de condițiile de reacție, aciltiosemicarbazida acidului indol-2-carboxilic este capabilă să fie supusă ciclizării intramoleculare într-unul dintre azolii țintă.

Keywords: *2-azolilindoles, indole-2-carboxylic acid, optimization, thiosemicarbasides, Japp-Klingemann method*

INTRODUCTION

The quality and length of human life significantly depend on the development of medicine. The searches and the evaluation of previously unknown biologically active substances are crucial in the modern chemistry and drug development. Indole-2-carboxylic acid derivatives should be hereby considered as perspective scaffold, due to their derivatives have antiviral and antifungal activities [1] and can inhibit several critical enzymes such as IDO1/TDO [2], HIV-1 integrase [3], and metallo-β-lactamases [4]. 2-Azolilindoles (pyrazole and triazole derivatives) are also of interest, exhibiting antitumor activity [5, 6]. Therefore, the development of new 2-azolylindoles and methods for their synthesis are important directions of the indole chemistry development. The purpose of this work is synthesis of new 2-azolilindoles - derivatives of triazole, thiadiazole and oxadiazole for further evaluation of biological activity and structure-activity relationship studies.

RESULTS AND DISCUSIONS

The cyclization of arylhydrazones in acidic conditions into 2,3-substituted indoles according to the Fischer method has found wide application in the synthesis of drugs [7]. Indole-2-carboxylic acid esters are synthetized from arylhydrazones of keto acids, obtained by the Japp-Klingemann reaction – via coupling of diazonium salts with 2-substituted acetoacetic esters [8].

Acetoacetic ester (**1**) alkylation with alkyl, allyl, benzyl and aryl halides in the presence of bases (NaH, K_2CO_3, NaOEt) usually proceeds in good yields (70-95%). However, during the work, difficulties were observed in the preparation of starting ethyl 2-(4-chlorobenzyl)-3-oxo-butanoate (**2**). The described procedure [9] was ineffective, however, its modification by an addition a phase transfer catalyst (TBAB) and potassium iodide lead to increasing of the yield of compound **2** up to 85%.

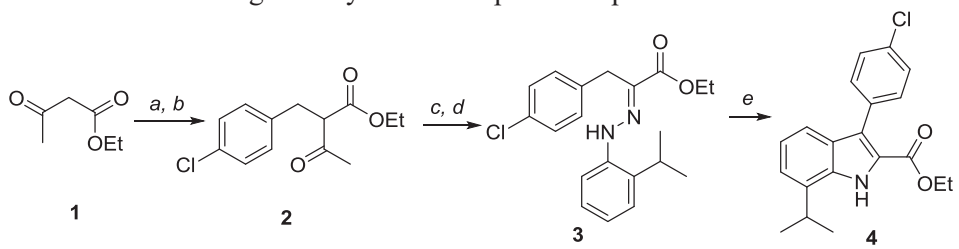


Figure 1. Synthesis of ethyl indole-2-carboxylate: a) 60% NaH, THF_{anh}, -10 °C; b) 4-chlorobenzyl chloride, TBAB, KI, THF_{anh}, rt; c) 2-isopropylaniline, $NaNO_2$, 36% HCl, -5 °C; d) KOH, EtOH, H_2O, rt; e) AcCl, $EtOH_{anh}$, 80 °C.

The preparation of arylhydrazones by the Japp-Klingemann method is performed by coupling of diazonium salts with acetoacetic ester derivatives in an acidic medium. However, the optimal pH value depends on the structure of the substrate: for 2-alkyl-substituted compounds the highest yields are achieved at pH 6.5, while for 2-benzyl-substituted - at pH 1-2 [8]. Thus, by reaction of ester **2** with 2-isopropylphenyldiazonium chloride (obtained by diazotization of 2-isopropylaniline) in an acidic condition, arylhydrazone **3** was synthesized and used in the further stage without any additional purification (**Figure 1**). Generally, the cyclization of arylhydrazones into indoles is carried out under anhydrous conditions in the presence of acids. The target ethyl 3-(4-chlorophenyl)-7-isopropyl-1H-indole-2-carboxylate (**4**) was obtained by refluxing arylhydrazone **3** in an $AcCl/EtOH_{(abs)}$ mixture in 60% yield.

The reaction of ester **4** with hydrazine hydrate in ethanol yielded indole-2-carboxylic acid hydrazide **5**, which under reflux in ethanol with phenyl isothiocyanate led to thiosemicarbazide **6**. Derivatives of triazole, thiadiazole and oxadiazole can be obtained by cyclization of thiosemicarbazide under different conditions (**Figure 2**) [10]. Thus, a treatment of thiosemicarbazide **6** with dilute sodium hydroxide solution under reflux led to triazole **7** in 86% yield. The common approach to the synthesis of thiadiazoles is based on heating thiosemicarbazides in the presence of mineral acids. However, during heating of the compound **6** in concentrated sulfuric acid, degradation of the indole ring occurred. Additionally, cyclization of compound **6** did not proceed after heating in phosphorous acid. Nevertheless, under optimized conditions, the treatment of thiosemicarbazide **6** with phosphorus oxychloride in chlorobenzene, led to the cyclization into target thiadiazole **8** in 81% yield.

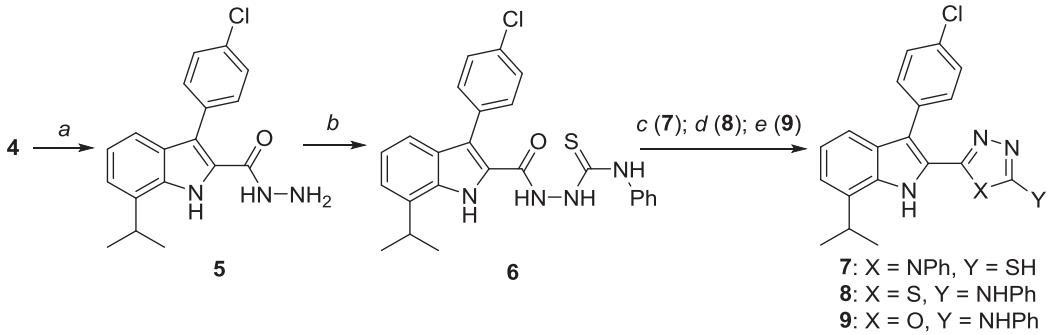


Figure 2. Synthesis of 2-azolylindoles. a) 51% N_2H_4, EtOH, 80 °C; b) PhNCS, EtOH, 80 °C; c) 2M NaOH, EtOH, H_2O, 80 °C; d) $POCl_3$, PhCl, 60 °C; e) DCC, PhH, DMF, 80 °C.

Oxadiazole derivatives can be obtained by reaction of carbodiimides with thiosemicarbazides. However, due to the side urea derivative, which is formed in the reaction, labor-intensive purification is required to isolate the target products. In order to obtain oxadiazole **9** from thiosemicarbazide **6**, the conditions were optimized and a benzene/DMF mixture (1:1) was used as solvent for the reaction. The addition of DMF lead to

homogenization of the reaction mixture (thiosemicarbazide **6** is poorly soluble in benzene) and simplified the further purification - addition of water and washing the precipitate with water made it possible to obtain product **9** in 90% yield and with 99.7% purity.

The structure of the obtained compounds was confirmed by spectral methods (^{1}H and ^{13}C NMR, HRMS-ESI). The purity of the obtained compounds (>95%) was determined by HPLC.

MATERIALS AND METHODS

Materials:

Syntheses were performed using reagents purchased from Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, and Reahim without additional purification. Several reagents (2-isopropylaniline, acetoacetic ester, solvents: DMF, THF, ethyl alcohol) are pre-distilled and absolutized. Spectral (^{1}H and ^{13}C NMR, HRMS-ESI) and chromatographic (HPLC) studies were performed for structural and purity analysis of the obtained compounds.

Synthesis of ethyl 2-(4-chlorobenzyl)- 3-oxo-butanoate (1)

While vigorous stirring, 60% sodium hydride (8.5 g, 0.21 mol) is dissolved in absolute THF (70,0 ml) with cooling (-10^{0}C). Freshly distilled acetoacetic ester (24.3 ml, 0.19 mol) is added dropwise to the resulting mixture so that the temperature of the mixture does not exceed -5^{0}C. After hydrogen forming has ceased, TBAB (2.5 g, 7.70 mmol), potassium iodide (1.3 g, 7.70 mmol) and a solution of 4-chlorobenzyl chloride (27.8 g, 0.17 mol) in absolute THF (15,0 ml) were added. The reaction mixture is heated to 60^{0}C. The reaction is monitored by TLC. The reaction mixture was poured on ice with NH_4Cl and extracted with ethyl acetate. The organic layer was successively washed with a brine solution and water, and dried over sodium sulfate. The solution is concentrated under reduced pressure. The resulting dark yellow oil is distilled in vacuum (6 mm Hg), with the fraction boiling in the range of 158-162^{0}C collected. The yield of the eater **2** was 41.4 g (85%). Colorless liquid.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.18 (dd, J = 48.5, 8.3 Hz, 4H), 4.25 – 4.04 (m, 2H), 3.74 (t,
J = 7.6 Hz, 1H), 3.12 (dd, J = 7.6, 3.3 Hz, 2H), 2.20 (s, 3H), 1.21 (t, J = 7.1 Hz, 3H).

Synthesis of ethyl 3-(4-chlorophenyl)-7-isopropyl-1H-indole-2-carboxylate (4)

2-Isopropylaniline (162 mg, 2,10 mmol) is dissolved in hydrochloric acid (36%, 1,1 ml, 13,20 mmol) and a solution of sodium nitrite (168 mg, 2,31 mmol) in water (2,0 ml) is added dropwise to vigorously stirred mixture, so that the temperature of the mixture does not exceed -5^{0}C. While cooling (-10^{0}C), a mixture of potassium hydroxide (412 mg, 7,35 mmol), ethanol (4,0 ml), water (4,0 ml) and ester **2** (530 mg, 2,10 mmol) was prepared. Anteriorly prepared solution of diazonium salt was then dropwise added, so that the temperature of the mixture does not exceed -5^{0}C. After addition is complete, the mixture is stirred at room temperature 2-4 h. The reaction is monitored by TLC. The reaction

mixture extracted with ethyl acetate, the organic layer is successively washed with brine solution, water, and dried over sodium sulfate. The solution is concentrated under reduced pressure. The resulting dark red, viscous liquid (arylhydrazone **3**) is solved in a mixture of absolute ethanol and acetyl chloride (3:1, 1,8 ml) and refluxed for 30 min. The reaction is monitored by TLC. The mixture is then cooled and concentrated under reduced pressure. The resulting ester **4** is recrystallized from ethanol. The yield of the product **4** was 270 mg (60% in terms of aniline). White fluffy powder. M.p. 148-152 ^{0}C.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.08 (s, 1H), 7.56 – 7.48 (m, 2H), 7.47 – 7.40 (m, 3H), 7.28 (s, 1H), 7.16 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 4.33 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 3.35 (p, J = 6.9 Hz, 1H), 1.44 (d, J = 6.9 Hz, 6H), 1.27 (t, J = 7.1 Hz, 3H).

Synthesis of 3-(4-chlorophenyl)- 7-isopropyl-1H-indole-2-carboxylic acid hydrazide (5)

A mixture of ester **4** (270 g, 0,79 mmol) and hydrazine hydrate (51%, 1,5 ml, 24,57 mmol) in ethanol (10,0 ml) was refluxed for 4 h. The reaction is monitored by TLC. Water is added into the solution, and the formed precipitate is filtered off and dried. The solid residue is recrystallized from an ethanol/water mixture (4:1). The yield of product **5** was 230 mg (89%). White powder. M.p. 248-251 ^{0}C.

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ 11.39 (s, 1H), 9.33 (s, 1H), 7.46 (s, 4H), 7.33 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.12 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.05 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 4.49 (s, 2H), 3.51 (p, J = 6.8 Hz, 1H), 1.30 (d, J = 6.8 Hz, 6H); *m/z* (ES) (calculated for $C_{18}H_{18}ClN_3O^+$: 328.1211; found: 328.1217); HPLC: t_R = 9.3 (94.7% rel. area).

Synthesis of 2-(3-(4-chlorophenyl)-7-isopropyl-1H-indole-2-carbonyl)-N-phenylhydrazine- carbothioamide (6)

Hydrazide **5** (230 mg, 0,70 mmol) was added into a boiling solution of phenylisothiocyanate (0,1 ml, 0,77 mmol) in ethanol (10,0 ml) and refluxed for 30 min. The reaction is monitored by TLC. The formed precipitate is filtered off and recrystallized from ethanol. The yield of the hydrazide derivative **6** was 300 mg (92%). Slightly greenish powder. M.p. 203-207 ^{0}C.

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 11.33 (d, J = 42.8 Hz, 1H), 10.26 (s, 1H), 9.80 (s, 1H), 9.71 (s, 1H), 7.60 – 7.40 (m, 6H), 7.40 – 7.30 (m, 3H), 7.20 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.16 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 7.09 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 3.48 (ddd, J = 20.1, 13.4, 5.4 Hz, 1H), 1.42 – 1.26 (d, 6H); *m/z* (ES) (calculated for $C_{25}H_{24}ClN_4OS^+$: 463.1354; found: 463.1488); HPLC: t_R = 16.6 (94.9% rel. area).

Synthesis of 5-(3-(4-chlorophenyl)-7-isopropyl-1H-indol-2-yl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione (7)

A mixture of thiosemicarbazide **6** (100 mg, 0,22 mmol), aqueous sodium hydroxide (2M, 5,0 ml, 10,0 mmol) and ethanol (5,0 ml) was refluxed for 2-4 h. The reaction is monitored by TLC. The solution was cooled and acidified with diluted hydrochloric acid to pH

7. The formed precipitate was filtered off and recrystallized from an ethanol/water mixture (6:1). The yield of triazole **7** was 86 mg (89%). Orange powder. M.p. 194-198 ^{0}C.

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 11.67 (s, 1H), 7.31 (dd, J = 16.0, 8.0 Hz, 6H), 7.11 (q, J = 6.9, 6.2 Hz, 3H), 7.06 (s, 1H), 7.05 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.00 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 6.90 – 6.78 (m, 1H), 3.39 (h, J = 6.4 Hz, 1H), 1.24 (d, J = 6.8 Hz, 6H); *m/z* (ES) (calculated for $C_{25}H_{22}ClN_4S^+$: 445.1278; found: 445.9885); HPLC: t_R = 18.3 (91.5% rel. area).

Synthesis of 5-(3-(4-chlorophenyl)-7-isopropyl-1H-indol-2-yl)-N-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-amine (8)

Thiosemicarbazide **6** (100 mg, 0,22 mmol) and phosphorus oxychloride (0,2 ml, 2.16 mmol) are dissolved in chlorobenzene (15,0 ml) and the mixture is heated to 60^{0}C. The reaction is monitored by TLC. The reaction mass is then treated with a 15% aqueous solution of sodium hydroxide to pH 10 and stirred for 1 hour. The mixture is extracted with dichloromethane, the organic layer is washed with water, dried and concentrated under reduced pressure. The solid residue is recrystallized from an ethanol/water mixture (5:1). The final product yield is 78 mg (81%). Bright yellow powder. M.p. 301-305 ^{0}C.

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 11.88 (s, 1H), 10.57 (s, 1H), 7.68 – 7.60 (m, 2H), 7.60 – 7.52 (m, 2H), 7.51 – 7.44 (m, 2H), 7.32 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.17 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.13 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.03 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 6.97 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 3.74 (p, J = 6.8 Hz, 1H), 1.29 (d, J = 6.8 Hz, 6H); *m/z* (ES) (calculated for $C_{25}H_{20}ClN_4S^-$: 443.1103; found: 443.0639); HPLC: t_R = 22.5 (99.4% rel. area).

Synthesis of 5-(3-(4-chlorophenyl)-7-isopropyl-1H-indol-2-yl)-N-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-amine (9)

A mixture of thiosemicarbazide **6** (100 mg, 0,22 mmol) and 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (68 mg, 0,32 mmol) was refluxed in benzene/DMF mixture (1:1, 10,00 ml). The reaction is monitored by TLC. The reaction mixture was treated with water and stirred for 30 min. The precipitate is filtered off and washed with water. The yield of oxadiazole **9** was 83 mg (90%). White powder. M.p. 292-296 ^{0}C.

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 12.03 (s, 1H), 10.57 (s, 1H), 7.61 – 7.50 (m, 4H), 7.50 – 7.42 (m, 2H), 7.38 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.31 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.11 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.05 – 6.94 (m, 1H), 3.69 (p, J = 6.8 Hz, 1H), 1.32 (d, J = 6.7 Hz, 6H); *m/z* (ES) (calculated for $C_{25}H_{22}ClN_4O^+$: 429.1477; found: 429.1461); HPLC: t_R = 19.0 (99.7% rel. area).

CONCLUSIONS

Novel 2-azolylindoles based on indole-2-carboxylic acid scaffold have been synthesized. The procedure for the synthesis of the starting 2-benzyl derivative of acetoacetic ester was modified. This made it possible to increase the yield of the product in alkylation of acetoacetic ester. The synthesis of indole-2-carboxylic acid acylthiosemi-

carbazide was also carried out and procedures for its cyclizations into thiadiazole and oxazole derivatives were developed. The optimized reaction conditions made it possible to obtain the target compounds in high yields (> 80%) and acceptable purity (> 99%) as well as to simplify the procedures for their purification. The results of evaluation of biological activity of obtained 2-azolylindoles and studies of structure-activity relationship will be reported soon.

REFERENCES

1. Raju, G. et al. Synthesis, characterization and biological activity of indole-2-carboxylic acid derivatives. În: *International Journal of Pharmaceutical Chemistry*. 2015.nr. 5(6), p. 201–206. ISSN 2249-734X.
2. Cui, G. et al. Design, synthesis and biological evaluation of indole-2-carboxylic acid derivatives as IDO1/TDO dual inhibitors. În: *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2020. nr. 188, 111985. ISSN 0223-5234.
3. Wang, Y. et al. The discovery of indole-2-carboxylic acid derivatives as novel HIV-1 integrase strand transfer inhibitors. În: *Molecules*. 2023. nr. 28(24), 8020. ISSN 1420-3049.
4. Brem, J. et. al. Imitation of β-lactam binding enables broad-spectrum metallo-β-lactamase inhibitors. În: *Nature Chemistry*. 2020. nr. 14(1), p. 15–24. ISSN 1755-4330.
5. Deslandes, S.,Chassaing, S.,Delfourne, E. Synthesis of two series of pyrazolic analogues of the marine alkaloids granulatimide and isogranulatimide as potent Checkpoint 1 kinase inhibitors. În: *Tetrahedron Letters*. 2010. nr 51(43), p. 5640-5642. ISSN 1873-3581.
6. La Regina, G. et al. Toward highly potent cancer agents by modulating the C-2 group of the arylthioindole class of tubulin polymerization inhibitors. În: *Journal of medicinal chemistry*. 2013. nr. 56(1), p. 123-149. ISSN 0022-2623.
7. Heravi, M. et al. Fischer indole synthesis applied to the total synthesis of natural products. În: *RSC advances*. 2017. nr. 7(83), p. 52852-52887. ISSN 2046-2069.
8. Phillips, R. The Japp-Klingemann reaction. În: *Organic Reactions*. 2004. nr. 10, p. 143-178. ISSN 0078-6179.
9. Cope, A., Holmes, H., House, H. The alkylation of esters and nitriles. În: *Organic Reactions*. 2004. nr. 9, p. 107-331. ISSN 0078-6179.
10. Gazieva, G., Kravchenko, A. Thiosemicarbazides in the synthesis of five-and six-membered heterocyclic compounds. În: *Russian Chemical Reviews*. 2012. nr. 81(6), 494. ISSN 0036-021X.

SINTEZE DE NOI DERIVAȚI BENZOCHINOLINICI CU ACTIVITATE ANTICANCEROASĂ

SYNTHESES OF NEW BENZOQUINOLINE DERIVATIVES WITH ANTICANCER ACTIVITY

CZU: 547.7:547.831:577.1 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.92**

Gheorghiță ZBANCIOC,
ORCID: 0000-0001-9871-4156
e-mail: gheorghita.zbancioc@uaic.ro
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza”, Iași, România
Costel MOLDOVEANU,
ORCID: 0000-0002-9972-5372
e-mail: costel.moldoveanu@uaic.ro
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza”, Iași, România
Ionel MANGALAGIU,
ORCID: 0000-0002-4632-5076
e-mail: ionelm@uaic.ro
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza”, Iași, România

Summary. *This work synthesized various novel benzo[c]quinoline compounds, detailed their structural features, and examined their anticancer activity in vitro. First, the nitrogen atom in benzo[c]quinoline is quaternized, and the in situ-formed ylide is then subjected to a [3+2] dipolar cycloaddition reaction. A detailed investigation was conducted to determine how successful traditional thermal heating (TH) synthesis was in comparison to microwave (MW) and ultrasonic (US) irradiation. FTIR, HRMS, and NMR were the three spectral techniques that were used to prove the structure of all the obtained compounds. In an invitro single-dose anticancer experiment, all benzo[c]quinoline derivatives (quaternary salts and cycloadducts) that have previously been obtained were tested. The findings showed that the anticancer activity of the cycloadducts* ***5a-c*** *and* ***6a-c*** *is stronger than quaternary salts* ***3a-c****. Compound* ***5a*** *is the most active, exhibiting anticancer action on the majority of the cell lines examined, but compound* ***6c*** *is the second most active, demonstrating notable mortality for the SR Leukemia cell line (17%). Correlations between the structure-activity relationship (SAR) are also included in the study.*

Keywords: *anticancer, benzo[c]quinoline, cycloaddition, microwave, ultrasound*
Cuvinte cheie*: anticancer, benzo[c]chinolină, cicloadiție, microunde, ultrasunete*.

INTRODUCERE

Benzo[c]chinolina are aplicații potențiale în optoelectronică, agricultură și alte domenii [1]. Studii recente au arătat că încorporarea scheletului benzochinolinei în proiectarea unor compuși poate fi avantajoasă, conducând la noi derivați cu proprietăți biologice, cum ar fi activitatea antimicrobiană [2] și anticancerigenă [3]. Acest lucru este

valabil chiar dacă heterociclul nativ este cunoscut ca fiind un poluant de mediu [4] și a fost detectat în gudronul de cărbune [5], distilatul de petrol [6] și particulele din aerul urban cu efecte genetice [6].

Cancerul este o boală mortală, iar unele tipuri sunt marcate de o dezvoltare rapidă și de o distrugere corporală generalizată. Organizația Mondială a Sănătății (OMS) a estimat peste 19 milioane de noi cazuri de cancer și aproape 10 milioane de decese cauzate de cancer în 2020, ceea ce face din cancer a doua cauză de deces la nivel mondial [7]. Tratamentul pentru diverse tipuri de cancer poate fi o provocare și implică chirurgie, radiații, chimioterapie, terapie hormonală, imunoterapie, transplant de celule stem, precum și o combinație a unora dintre aceste metode [8].

Unul dintre tratamentele împotriva cancerului care poate prelungi speranța de viață este chimioterapia. În 2015, aproximativ 160 de medicamente anticancerigene au fost aprobate pentru utilizare clinică [9], dar cu toate acestea, medicamentele actuale de pe piață au o rată de eficacitate scăzută și numeroase dezavantaje, așadar nevoia de noi medicamente anticanceroase în terapie este critică.

În ultimii ani s-a înregistrat o creștere a utilizării reacțiilor asistate de microunde și ultrasunete în chimia organică sintetică [10-11], oferind o alternativă rapidă și practică într-o gamă largă de sinteze [12-13].

Având în vedere factorii menționați mai sus, cercetările noastre se concentrează pe crearea de noi substanțe anticancerigene folosind diverse schelete azaheterociclice care pot fi utilizate în chimioterapia pentru tratarea cancerului [14]. În acest context, am încercat să evaluăm activitatea biologică a derivaților de benzo[c]chinolină pentru a obține noi molecule hibride conjugate cu potențială activitate anticancerigenă. În plus, am decis să cercetăm sinteza derivaților de benzo[c]chinolină folosind iradierea tradițională termică (TH) sau neconvențională cu microunde (MW) și ultrasunete (US).

MATERIALE ȘI METODE

Cu excepția bromoacetonei, care a fost obținută prin reacția acetonei cu brom în prezența acidului acetic drept catalizator, toate substanțele chimice și solvenții au fost achiziționați din surse comerciale și utilizați fără purificare suplimentară. Punctele de topire au fost determinate cu ajutorul unui instrument electrotermic MEL-TEMP (Barnstead International, Dubuque, Iowa, SUA) în tuburi capilare deschise și sunt necorectate. Plăcile comerciale de silicagel 60 F254 (Merck Darmstadt, Germania) au fost utilizate pentru cromatografia analitică în strat subțire, iar lumina UV a fost utilizată pentru vizualizarea rezultatelor. Spectrele RMN au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrometru Avance III 500 MHz de la Bruker Viena, Austria, care funcționează la 500 MHz pentru 1H și 125 MHz pentru 13C. Multiplicitățile deplasărilor chimice au fost identificate folosind următoarele abrevieri: s = singlet, d = dublet, dd = dublet de dublet, t = triplet, td = triplet de dublet și m = multiplet. Deplasările chimice au fost înregistrate folosind delta (δ), părți pe milion (ppm) și constantele de cuplaj (J) în unități Hz. Un spectrofotometru Agilent Cary 630 FTIR (Agilent Technologies, Mulgrave, Australia) a fost utilizat pen-

tru a înregistra spectrele IR pe pulbere în modul ATR cu cristale de diamant. Folosind un reactor cu ultrasunete Bandelin (Sonopuls GM 3200, Berlin, Germania) cu o putere nominală de 200 W și o frecvență de 20 kHz, s-au efectuat reacții asistate de ultrasunete. Am folosit un reactor monomod, Monowave 300 (Anton Paar), pentru iradierea cu microunde. Un senzor IR încorporat reglează temperatura reactorului, care poate ajunge până la 300 °C. Pe un spectrometru de masă HESI-Orbitrap Exploris 120 (Thermo Fisher, Walthan, MA, SUA), experimentele HR-MS au fost realizate în modul de ionizare pozitivă. Pe un analizor elementar FlashSmart CHNS/O (Thermo Fisher, Walthan, MA, SUA), s-a efectuat analiza elementară.

Procedură generală pentru sinteza sărurilor de benzo[c]chinoliniu

La o soluție de benzo[c]chinolină (0,896 g, 5 mmol) în 20 mL de acetonă, s-a efectuat adăugarea picăturii de derivați halogenați **2a-c** (0,46 mL, 5,5 mmol de **2a** sau 0,56 mL, 5,5 mmol de **2b** sau 0,74 mL, 5,5 mmol de **2c**) cu reactivitate sporită. Amestecul rezultat a fost încălzit la reflux timp de 16 ore, urmat de 20 de ore de agitare la temperatura camerei. După ce au fost filtrate, sărurile cuaternare **3a-c** (Schema 1) care au precipitat au fost spălate de trei ori cu 5 mL de acetonă înainte de a fi uscate în vid. Nu a mai fost necesară o purificare ulterioară.

Procedură generală pentru sinteza derivaților azatetraciclici

40 mL de 1,2-butilenoxid au fost utilizați pentru a suspenda o combinație de sare de benzo[c]chinoliniu **3a-c** (0,791 g, 2,5 mmol de **3a** sau 0,826 g, 2,5 mmol de **3b** sau 0,896 g, 2,5 mmol de **3c**) și propiolat de metil (0,31 mL, 3,5 mmol) sau dimetil acetilendicarboxilat (0,43 mL, 3,5 mmol). Timp de 48 de ore, refluxul și agitarea au fost menținute. După finalizarea reacției (TLC), soluția rezultată a fost răcită la temperatura camerei și evaporată sub presiune redusă pentru a obține produsul brut. Prin purificarea produsului brut prin cromatografie pe coloană pe gel de siliciu (eluat cu 99,5/0,5 CH_2Cl_2/CH_3OH), s-au obținut cicloaducții **5a-c** și **6a-c** necesari (Schema 1).

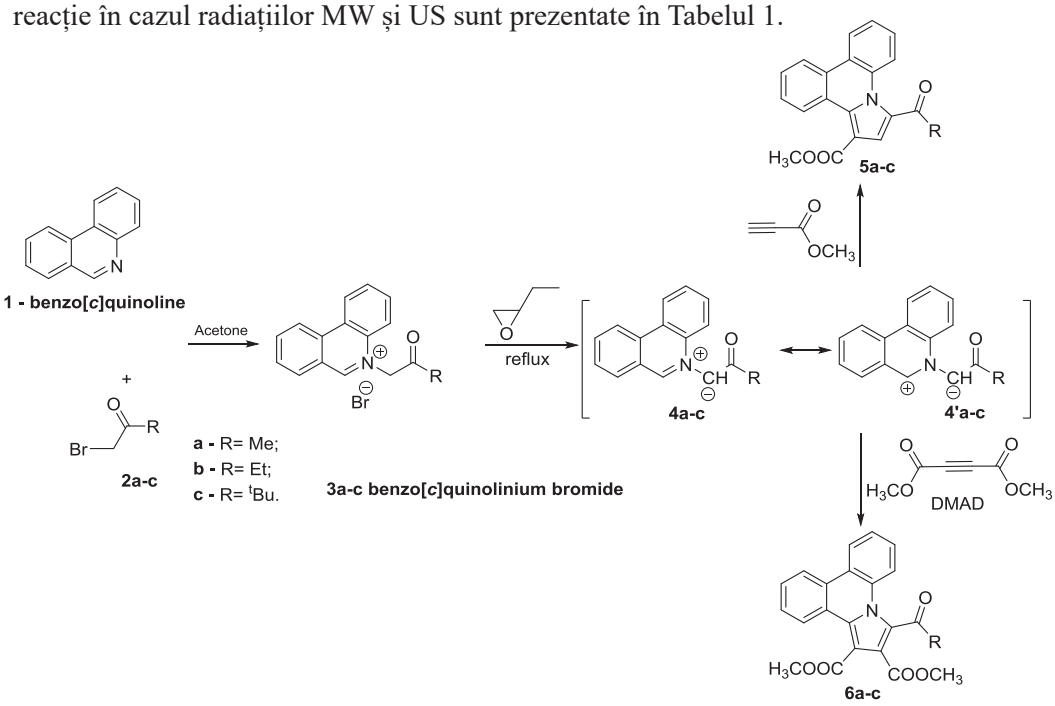
REZULTATE ȘI DISCUȚII

Abordarea generală adoptată pentru sinteza noilor derivați policiclici de benzo[c]chinolină este descrisă în Schema 1 și urmează strategia generală utilizată anterior în sinteza derivaților de benzo[f]chinolină [13]. În prima etapă, benzo[c]chinolina **1** este N-alchilată cu bromocetone **2a-c** pentru a produce bromurile de benzo[c]chinolinium **3a-c**. În a doua etapă, benzo[c]chinoliniu ilidele **4a-c** (sintetizate *in situ* din sărurile corespunzătoare **3a-c** cu 1,2-butilenoxid care acționează ca un catalizator) sunt apoi supuși unei cicloadiții dipolare Huisgen [3+2] cu dipolarofilii alchinici (propiolat de metil sau dimetil acetilendicarboxilat - DMAD), rezultând cicloaducții **5a-c** și **6a-c** ca produși finali.

Sărurile de benzo[c]chinolinium și derivații azatetraciclici au fost produși în randamente cuprinse între 46 și 72%, după cum se arată în Tabelul 1. Principalele dezavantaje ale sintezei realizate în condiții standard sunt timpul îndelungat de reacție (36 de ore în

cazul sărurilor de benzo[c]chinolinium și 48 de ore în cazul cicloaduților) și consumul semnificativ de energie.

Ca o alternativă mai eficientă din punct de vedere energetic, am sintetizat derivați azatetraciclici folosind radiații MW și US. În comparație cu condițiile optime de reacție utilizate în condițiile TH, cele mai bune rezultate obținute cu condițiile optimizate de reacție în cazul radiațiilor MW și US sunt prezentate în Tabelul 1.



Schema 1. Calea de reacție pentru obținerea derivaților de benzo[c]chinolina **3a-c**, **5a-c** și **6a-c**.

Tabelul 1. Sinteza derivaților de benzo[c]chinoliniu sub iradiere MW și US și TH convențională

Compus	Microunde (MW)		Ultrasunete (US)		Conventional (TH)	
	Timp de reacție,	Randament, %	Timp de reacție,	Randament, %	Timp de reacție,	Randament, %
3a	10 min	91	20 min	87	36 ore	67
3b	10 min	93	20 min	88	36 ore	70
3c	10 min	94	20 min	90	36 ore	72
5a	10 min	78	20 min	73	48 ore	57
5b	10 min	80	20 min	75	48 ore	59
5c	10 min	82	20 min	79	48 ore	61
6a	15 min	73	30 min	68	48 ore	51
6b	15 min	75	30 min	68	48 ore	49
6c	15 min	76	30 min	71	48 ore	46

După cum se observă în Tabelul 1, utilizarea iradierii MW și US a indus pentru toate reacțiile o accelerare remarcabilă, timpii de reacție scăzând de la ore la minute (sub iradiere MW și US), Această accelerare a acestor reacții sub încălzire neconvențională poate fi atribuită faptului că atât iradierea MW, cât și cea US permit atingerea unor temperaturi mult mai ridicate decât ar fi fezabil cu încălzirea termică (temperaturi mai mari decât punctul de fierbere al solventului). Este, de asemenea, important de menționat că randamentele au fost mai mari (cu 15-30%), iar cantitățile de solvent utilizate în primul caz au fost de cel puțin trei ori mai mici sub iradiere MW și US decât sub TH convențională. Ca urmare, este posibil să se considere că aceste reacții sunt ecologic prietenoase atunci când sunt realizate sub iradiere MW și US.

Activitatea anticanceroasă

National Cancer Institute (NCI), SUA, a utilizat programul său de screening pentru medicamente împotriva cancerului pentru a evalua eficacitatea anticancerigenă a produșilor obținuți. Deoarece oferă o evaluare completă a activității compușilor împotriva mai multor tipuri de celule canceroase, acest program, cunoscut și sub denumirea de screening NCI 60 cell line, este un instrument util pentru descoperirea și dezvoltarea de medicamente. Testul anticancerigen *in vitro* constă în screeningul a 60 de linii celulare tumorale umane distincte care reprezintă o varietate de malignități, inclusiv leucemie, melanom și tumori de plămân, colon, creier, ovar, sân, prostată și rinichi.

Toți compușii aleși sunt testați împotriva a 60 de linii celulare în etapa inițială a procesului de screening utilizând o doză unică de 10 μM. Cu ajutorul acestei tehnici, pot fi detectate mortalitatea (valori mai mici de 0) și inhibarea creșterii (valori cuprinse între 0 și 100). De exemplu, un număr de 30 ar însemna că 70% din creștere ar fi inhibată, în timp ce o valoare de -30 ar însemna că 30% din organism ar fi ucis.

Nouă compuși sintetizați au fost testați într-un test anticancerigen primar în doză unică (la o concentrație de 10^{-5} M), constând în trei săruri de benzo[c]chinoliniu (**3a-c**) și șase cicloaducți pirrolobenzo[c]chinolinici (**5a-c** și **6a-c**). Rezultatele obținute pentru toți compușii testați se regăsesc în Tabelul 2.

Tabelul 2. Rezultatele testelor cu doză unică (10^{-5} M) ale sărurilor de benzo[c] chinolinium **3a-c** și ale cicloaducților pirrolobenzo[c]chinolinici **5a-c** și **6a-c** împotriva unor linii celulare de cancer uman NCI (selectiv), exprimate ca procent de inhibare a creșterii (PGI%).

Cell Type	Compound/Growth Inhibition Percent (PGI%) [a]								
	3a	**3b**	**3c**	**5a**	**5b**	**5c**	**6a**	**6b**	**6c**
Leukemia									
MOLT–4	0	1	0	27	43	33	27	19	55
RPMI–8226	0	1	4	13	15	30	13	12	53
SR	14	6	4	36	37	31	37	28	**100**(17)[b]

Non–small Cell Lung Cancer									
EKVX	0	3	1	31	0	0	1	0	4
HOP–62	0	0	0	43	0	0	0	0	0
HOP–92	12	23	13	**72**	40	37	27	21	45
NCI–H226	3	0	0	39	10	0	19	5	15
Colon Cancer									
HCT–116	0	0	0	50	17	12	12	7	41
HCT–15	0	0	0	29	28	35	15	11	54
CNS Cancer									
SF–539	6	3	0	**72**	0	4	5	0	17
SNB–19	2	6	5	58	0	0	0	0	4
SNB–75	0	0	0	**100**(12)[b]	0	16	0	0	17
Melanoma									
LOX IMVI	0	3	0	36	15	9	9	7	19
M14	0	0	0	28	8	4	5	2	26
SK–MEL–5	0	0	0	**79**	11	12	12	4	54
UACC–62	7	5	2	33	38	34	37	37	50
Ovarian Cancer									
IGROV1	0	0	0	59	7	14	4	9	4
OVCAR–4	1	0	0	56	13	15	18	5	43
OVCAR–8	0	0	2	50	3	2	0	0	10
NCI/ADR–RES	0	0	0	56	12	11	8	0	17
Renal Cancer									
786–0	0	0	1	**64**	0	8	0	0	14
ACHN	0	0	0	**64**	5	11	5	1	19
RXF 393	10	7	14	**89**	10	9	8	3	18
UO–31	22	20	15	**63**	18	16	11	13	25
Prostate Cancer									
PC–3	7	7	8	44	49	41	31	28	**65**
Breast Cancer									
MDA–MB–231/ATCC	0	0	0	**67**	22	21	16	13	27
HS 578T	0	0	0	**71**	8	1	4	0	31
BT–549	0	0	0	**62**	0	0	0	0	38

[a] Valorile sunt raportate ca test cu o doză, inhibarea procentuală a creșterii (PGI), este creșterea în raport cu martorul fără medicament și în raport cu numărul de celule la momentul zero; b efect citotoxic; procentul de letalitate este reprezentat între paranteze; compușii cei mai activi sunt evidențiați în bold și roșu.

Pe baza rezultatelor prezentate în Tabelul 2 se poate observa că, în seria de derivați ai benzo[c]chinolinei, cel mai activ compus este **5a**, cu activitate anticancerigenă pe majoritatea liniilor celulare studiate, care prezintă letalitate semnificativă pentru cancerul SNC pe linia celulară SNB-75 (12%) și valori PGI mai mari de 60% pentru 10 linii celulare.

Al doilea cel mai activ compus este **6c**, care prezintă letalitate semnificativă pentru linia celulară de leucemie SR (17%) și valori PGI mai mari de 50% pentru 8 linii celulare.

CONCLUZII

În concluzie, am descris sinteza a nouă noi derivați de benzo[c]chinolină și eficacitatea lor anticancerigenă. Cicloaducții pirrolobenzo[c]chinolinici au fost obținuți printr-o sinteză în două etape care a implicat o reacție de cuaternizare și o cicloadiție dipolară [3+2].

Strategia chimică simplă și eficientă face posibilă sintetizarea derivaților de benzo[c] chinolină, care sunt altfel dificil de obținut. A fost efectuată o comparație a eficacității sintezei utilizând încălzirea termică convențională (TH), încălzirea cu microunde (MW) și încălzirea cu ultrasunete (US). Trebuie remarcat faptul că realizarea reacției sub iradiere MW sau US oferă mai multe beneficii suplimentare, inclusiv randamente îmbunătățite, o scădere a cantității de solvent utilizat în comparație cu TH, o reducere a timpului de reacție de la ore la minute și o reducere a cantității de energie consumată.

NCI a utilizat un experiment cu o singură doză (10^{-5} M) pentru a examina nouă compuși benzo[c]chinolinici pentru o potențială activitate anticanceroasă. Cicloaductul **5a** a fost cel mai activ compus, prezentând activitate anticanceroasă împotriva majorității liniilor celulare testate (cu un PGI excelent în zona de 50-100%) și o letalitate foarte bună împotriva cancerului SNC pe linia celulară SNB-75 (12%). De asemenea, o activitate anticancerigenă foarte bună este prezentată de compusul **6c**, care prezintă o letalitate semnificativă pentru linia celulară de leucemie SR (17%) și valori PGI de peste 50% pentru 8 linii celulare.

REFERINȚE

1. SINGH, R.; PANDA, G. An overview of synthetic approaches for heterocyclic steroids. În: *Tetrahedron*. 2013. 69, p.2853-2884.
2. ANTOCI, V. et al. Benzoquinoline Derivatives: A Straightforward and Efficient Route to Antibacterial and Anti-fungal Agents. În: *Pharmaceuticals*. 2021. 14, p.335.
3. PARK, G.Y. et al. Phenanthriplatin, a monofunctional DNA–binding platinum anticancer drug-candidate with unusual potency and cellular activity profile. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2012. 109, p.11987–11992.
4. SUTHERLAND, J.B. et al. Fungal biotransformation of benzo[f]quinoline,

benzo[h]quinoline, and phenanthridine. *Appl. Microbiol. Biotechnol*. 2005. 67, p.405–411.
5. MA, C.Y. et al. Isolation and identification of benzoquinolines in natural and syn-theticcrude oils. *Fuel*. 1987. 66, p.612–617.
6. SIKKA, H.C. et al. Hepatic DNA adduct formation in rats treated with benzo[f] quinoline. *Cancer Lett*. 1988. 43, p.133–138.
7. *WHO. Cancer.* În: https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/cancer [Accessed: 25.09.2023].
8. ABRAHAM, J.; STAFFURTH, J. Hormonal therapy for cancer. *Medicine*. 2016. 44, p.30–33.
9. KINCH, M.S. An analysis of FDA–approved drugs for oncology. *Drug Discov. Today*. 2014. 19, p.1831–1835.
10. PERREUX, L.; LOUPY, A. *Microwaves in organic synthesis, 2nd ed.*; Book Editor LOUPY, A., Wiley-VCH: Weinheim, 2006; p.134–218, ISBN: 9783527314522.
11. MASON, T.J.; PETERS, D.: *Practical Sonochemistry. Power Ultrasound Uses and Applications, second ed.*, Ellis Horwood, Chichester, 2002; ISBN: 9781898563839.
12. XU, J. Microwave Irradiation and Selectivities in Organic Reactions. *Prog. Chem*. 2007. 19(5), P.700–712.
13. MOLDOVEANU, C. et al. Fluorescent Azasteroids through Ultrasound Assisted Cycloaddition Reactions. *Molecules*. 2021, 26, p.5098.
14. DIACONU, D. et al. Quinoline–imidazole/benzimidazole derivatives as dual–/multi–targeting hybrids inhibitors with anticancer and antimicrobial activity. *Sci. Rep*. 2022. 12, p.16988.

NOTĂ. Mulțumiri Centrului CERNESIM, din cadrul Institutului de Cercetări Interdisciplinare de la Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, pentru infrastructura folosită în înregistrarea experimentelor RMN. Mulțumiri Proiectului RECENT-AIR, de la Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, pentru accesul în Laboratorul de sinteză organică aplicată în științele vieții și pământului RA04 și la infrastructura folosită în sinteza compușilor.

ПОЛУСЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ КЛАССА ПИРАЗОЛА ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ 1,2,4-ТРИАЗОЛИЛЭТАНОНОВ

PREPARATION OF PYRAZOLE CLASS DERIVATIVES BY HETEROCYCLIZATION OF 1,2,4-TRIAZOLYLETHANONES

CZU: 547.77:547.79 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.93**

Марина ЗВЯГИНЦЕВА,
ORCID: 0000-0003-1553-5246
e-mail: marina.zveaghinteva@sti.usm.md
Институт Химии, Государственный Университет Молдовы
Наталья СУКМАН,
ORCID: 0000-0001-8733-3040
e-mail: natalia.sucman@sti.usm.md
Институт Химии, Государственный Университет Молдовы
Флюр МАКАЕВ,
ORCID: 0000-0002-3094-1990
e-mail: fliur.macaev@sti.usm.md
Институт Химии, Государственный Университет Молдовы

Abstract: *In this work the peculiarities of the heterocyclization reaction of vinyltriazoles with the participation of hydrazine hydrate in ethanol and acetic acid are considered. Within the framework of this work it was found that the nature of the formed reaction products of the interaction of vinyltriazoles with hydrazine hydrate depends on the nature of the solvent. In boiling ethanol, 4,5-dihydro-1H-pyrazolinfunctionalized 1H-1,2,4-triazole is formed. Under acetic acid conditions, along with the formation of a pair of diastereomeric substances 4,5-dihydro-1H-pyrazoline series diastereomeric substances undergoing acylation, the formation of triazolium salt of acetic acid undergoes decomposition with cleavage of 1H-1,2,4-triazole fragment and formation of 3,5-disubstituted pyrazole. The structure of the obtained compounds was confirmed by spectral data and elemental analysis*

Ключевые слова: *винилтриазол, гидразин-гидрат, гетероциклизации,* 4,5-дигидро-1*H*-пиразол, ацилирование.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования произволных класса 1,2,4-триазолов обусловлены широким применением их в как в медицинской практике (противогрибковые, противовирусные, противоопухолевые препараты и т.д.), так и в сельском хозяйстве в качестве системных фунгицидов и росторегулирующих препаратов [1-12]. С другой стороны, производные пиразола также проявляют широкий спектр биологической активности [13,14]. Гетероциклических соединений, в молекуле которых наряду с триазольным фрагментом содержится и фрагмент пиразола потенциально обла-

дают биологическую активностью, что стимулировало поиск новых производных этого ряда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Винилтриазолы, содержащие в качестве второй функции галоген, карбонильную, нитро или алкильную группу являются доступными веществами [15]. Наш интерес к химии этой группы веществ связан с исследованием возможности введения в их молекулы фрагмента пиразолина или пиразолона, представляющих важные классы биологически активных пятичленных гетероциклических соединений.

В рамках данной работы установлено, что природа образующихся продуктов реакции взаимодействия кетона **1а,б** с гидразин-гидратом зависит от природы растворителя (схема 1).

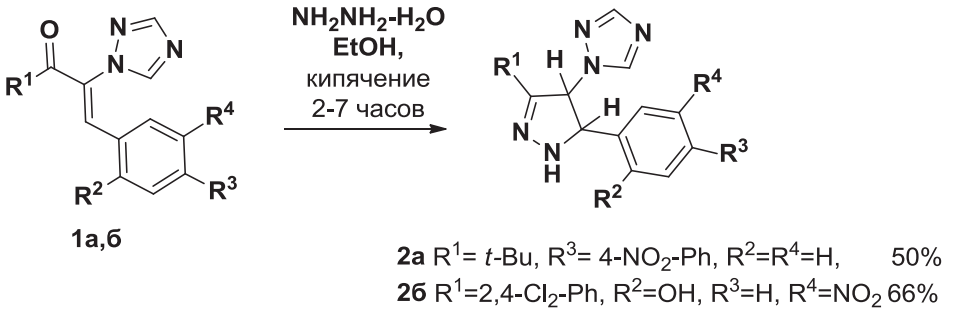
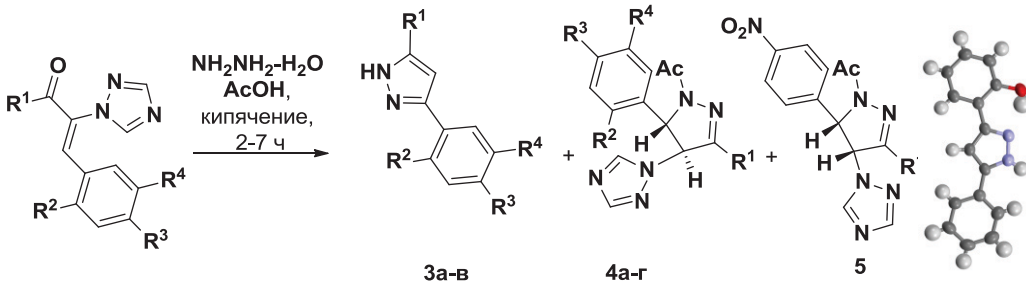


Схема 1. Схема реакции гетероциклизации с участием гидразин-гидрата в этаноле

Структура полученных продуктов **2а,б** установлена на основании данных физико-химического анализа вещества. В его ИК-спектре наблюдаются характерные полосы ν(NH) при 3334-3331 $см^{-1}$. ПМР-спектр характеризуется наличием характерных синглетных сигналов протонов СН групп пиразолинового цикла появляются в виде пары дублетов в области $\delta_Н$ 5.02 м.д., $\delta_Н$ 6.03 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия *J*= 8.8 Гц для соединения **2а**, что характерно для *цис*-расположенных протонов и для соединения **2б** - метинных протонов при δН 5.32 м.д., δН 6.41 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия равной *J*= 7.4 Гц. В спектре $^{13}С$ ЯМР атомы углерода метиновых групп исследованных веществ резонируют при $\delta_С$ 64.77 м.д., 66.90 м.д и $\delta_С$ 64.93 м.д., $\delta_С$ 70.67 м.д..

Замена этанола на уксусную кислоту при нагревании кетонов **1а-г** с гидразин-гидратом приводит к получению смеси веществ, из которой было выделенно три типа соединений (схема 2). Рассмотрим на примере взоимодействия (*Z*)-4,4-Диметил-1-(4-нитрофенил)-2-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)пент-1-ен-3-она **1а** с гидразин-гидратом в уксусной кислоте. Соединения были выделены методом колоночной хроматографии.



3а	R^1= *t*-Bu, R^2= 4-NO_2-Ph, R^2=R^4=H	19%
3б	R^1=2,4-Cl_2-Ph, R^2=OH, R^3=R^4=H	27%
3в	R^1= Ph, R^2=OH, R^3=R^4=H	29%
4а	R^1= *t*-Bu, R^3= 4-NO_2-Ph, R^2=R^4=H	18%
4б	R^1=2,4-Cl_2-Ph, R^2=OH, R^3=R^4=H	13%
4в	R^1= *t*-Bu, R^2=R^3=Cl, R^4=H	45%
4г	R^1= Ph, R^2=OH, R^3=R^4=H	11%
5		1.4%

Схема 2. Схема реакции гетероциклизации с участием гидразин-гидрата в уксусной кислоте

Характерной особенностью ИК-спетров 3,5-замещенного пиразола, образующегося по прафилу Гофмана (наименее замещенный алкен) является усиление интенсивности полосы NH группы (3247 $см^{-1}$) в сравнении с 3,4,5-замещенный циклом (наиболее замещенный алкен по правилу Зайцева). В спектре ^{1}H ЯМР –в слабом поле при δ_H 6.68 м.д. резонирует синглетный однопротонный сигнал винильной группы. То, что продуктом реакции является производное пиразола без фрагмента триазола, также подтверждается данными спектра ^{13}C ЯМР, в котором наблюдается единственный сигнал атома углерода группы C=N при δ_C 147.65 м.д. Эти данные приводят к структуре **3а** для исследуемого вещества и указывает на то, что в условиях реакции имело место отщепление фрагмента 1,2,4-триазола с образованием C=C-углеродной связи.

Вторым по полярности, вымытым с колонки, оказался (±)-1-((4*R*,5*R*)-3-*трет*-бутил-5-(4-нитрофенил)-4-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-1-ил) этанон **4а** (выход 18%). В спектре ПМР проявляются характерные сигналы ацильной группы (δ_H 2.40 м.д.), метинных протонов (δ_H 5.47 м.д., δ_H 5.51 м.д.), и триазольных протонов (δ_H 8.02 м.д., δ_H 8.16 м.д.). Константа спин-спинового взаимодействия метинных протонов составила J = 3.4 Гц, что указывает на их *транс*-ориентацию.

Наиболее полярным оказался продукт (±)-1-((4*R*,5*S*)-3-*трет*-бутил-5-(4-нитрофенил)-4-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-1-ил)этанон **5** (выход 1,4%) (схема 2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуры плавления определяли на нагревательном столике Boetius. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum100 FT-IR. Спектры ЯМР ^{1}H, ^{13}C записывали на спектрометре Avance III Bruker 400 (400, 100 МГц). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C проводили при помощи экспериментов ^{1}H/^{13}C DEPT, ^{1}H/^{1}H COSY - 45, ^{1}H/^{13}C HMQC,^{1}H/^{13}C HMBCи^{1}H/^{1}H NOESY. Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol, проявление – парами I_2. Для выделения продуктов реакций применяли колоночную хроматографию на силикагеле Fluka-60. Данные элементного анализа всех соединений отвечали вычисленным.

Общая методика гетероциклизации винилтриазолов при участии гидразин-гидрата в этаноле/ уксусной кислоте.

В колбу помещали (0,01 моль) триазолил кетона и (0,02моль) гидразин-гидрата в 10 мл этанола/ уксусной кислоты. Смесь кипятили в течение 2-7ч (контроль ТСХ) охлаждали до комнатной температуры, отгоняли растворитель, добавляли этилацетат, промывали органический слой водой, отделяли органический слой и сушили над Na_2SO_4. Растворитель отгоняли, остаток кристаллизовали.

1-(3-*трет*-Бутил-5-(4-нитрофенил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-4-ил)-1*H*-1,2,4-триазол 2а. Выход 50%. Желые кристаллы, т. пл. 205°С (бензол). ИК-спектр (ν/см$^{-1}$):3334, 3103, 2975, 1599, 1516, 1500, 1429, 1352, 1292, 1272, 1191, 1134, 1112, 1005, 953, 908, 885, 859, 775, 675 Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, ДМСО-d_6, δ, м.д., *J*/ Гц) 8.09 с(1H), 8.02 д (2H, *J*= 8.5), 7.69 с(1H), 7.54 д(2H, *J*= 8.5), 6.03 д(1H, *J* = 8.8), 5.02 д(1H, *J*= 8.8), 1.01 с(9H). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц , ДМСО-d_6, δ, м.д.) 158.18, 151.46, 147.10, 144.17, 143.94, 129.27, 123.16, 66.90, 64.77, 34.08, 28.76. Вычислено, %: .C, 57.31; H, 5.77; N, 26.74; O, 10.18. $C_{15}H_{18}N_6O_2$. Получено, %: C, 56.92; H, 5.34; N, 26.27.

2-(3-(2,4-Дихлорфенил)-4-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-5-ил)-4-нитрофенол 2б. Выход 66%. Белые кристаллы (ацетон), т. пл. выше 250°С. ИК-спектр (ν/см$^{-1}$):3331, 3131, 2976, 1617, 1588, 1527, 1514, 1498, 1438, 1384, 1336, 1296, 1286, 1131, 1081, 1051, 1007, 977, 875, 825, 750, 658. Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, ДМСО- d_6, δ, м.д., *J*/ Гц): 8.61 с(1H), 8.45 с(1H), 8.26 д(1H, *J*= 2.9), 8.13дд (1H, *J*= 9.0, 2.9), 7.98 с(1H), 7.55 д(1H, *J*= 2.1), 7.50 д(1H, *J*= 8.5), 7.36 дд(1H, *J*= 8.7, 2.0), 7.01 д(1H, *J*= 9.0), 6.41 д(1H, *J*= 7.4), 5.32 д(1H, *J*= 7.4). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц , ДМСО- d_6, δ, м.д.): 162.4, 152.52, 145.09,142.5, 139.95, 134.0, 129.47, 70.67, 64.93. Вычислено, %: C, 48.71; H, 2.89; Cl, 16.91; N, 20.05; O, 11.45. $C_{17}H_{12}Cl_2N_6O_3$. Получено, %: C, 48.43; H, 2.51; N, 19.65.

5-*трет*-Бутил-3-(4-нитрофенил)-1H-пиразол 3а.Выход 19%. Белые кристаллы (ацетон), т. пл. 195-197°С. ИК-спектр (ν/см$^{-1}$): 3247, 3098, 2966, 1603,1510, 1445, 1332, 1314, 1272, 1246, 1188, 1107, 1060, 1002, 963, 854, 798, 755, 702, 691,

670. Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, ДМСО- d_6, δ, м.д., *J*/ Гц) 12.98 с(1H), 8.24 д(2H, *J*= 8.4), 8.05 д(2H, *J*= 8.4), 6.68 с(1H), 1.32 с(9H). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц , ДМСО- d_6, δ, м.д.) 155.01, 148.23, 146.59, 141.12, 126.10, 124.51, 99.94, 31.13, 30.43. Вычислено, %: C, 63.66; H, 6.16; N, 17.13; O, 13.05. $C_{13}H_{15}N_3O_2$. Получено, %: C, 63.47; H, 5.86; N, 16.73.

1-(3-*трет*-Бутил-5-(4-нитрофенил)-4-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-1-ил)этанон 4а. Выход 18%. Белые кристаллы (этанол), т. пл. 161-165°C. ИК-спектр (ν/см$^{-1}$): 3115, 2973, 1671, 1602, 1516, 1412, 1348, 1273, 1241, 1197, 1135, 1108, 1003, 956, 872, 854, 801, 749, 675. Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д., *J*/ Гц):8.16 с(1H), 8.14д (2H, *J*= 8.6), 8.02 с(1H), 7.25 д(2H, *J*= 8.6), 5.51 д(1H, *J*= 3.4), 5.47 д(1H, *J*= 3.4), 2.40 с(3H), 1.06 с(9H). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц , $CDCl_3$, δ, м.д.) 168.92, 159.29, 153.31, 147.74, 142.72, 126.43, 124.63, 69.62, 66.80, 34.37, 28.26, 21.49. Вычислено, %: C, 57.29; H, 5.66; N, 23.58; O, 13.47. $C_{17}H_{20}N_6O_3$. Получено, %: C, 56.89; H, 5.27; N, 23.18.

1-(3-*трет*-Бутил-5-(4-нитрофенил)-4-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-1-ил)этанон 5. Выход 1.4%, белые кристаллы, т. пл. 224-226°C (этанол). ИК-спектр (ν/см$^{-1}$): 3126, 2977, 1654, 1614, 1518, 1437, 1408, 1349, 1275, 1134, 1019, 988, 870, 748, 714, 676, 664. Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д., J/ Гц) 7.98 д(2H, *J*= 8.4), 7.7 с(1H), 7.66 с(1H), 7.20 д(2H, *J*= 8.4), 5.99 д(1H, *J*= 10.1), 5.46 д(1H, *J*= 10.1), 2.46 с(3H), 1.13 с(9H). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц , $CDCl_3$, δ, м.д.) 171.14, 159.05, 152.18, 147.35, 143.21, 139.97, 127.55, 123.24, 66.20, 65.19, 34.61, 28.59, 22.30. Вычислено, %: C, 57.29; H, 5.66; N, 23.58; O, 13.47. $C_{17}H_{20}N_6O_3$. Получено, %: C, 56.88; H, 5.24; N, 23.19.

2-(5-(2,4-Дихлорфенил)-1*H*-пиразол-3-ил)фенол 3б. Выход 27%. Белые кристаллы (ацетон), т. пл. 197-199°C. ИК-спектр (ν/см$^{-1}$): 3363, 3051, 2826, 1626,1591,1553, 1517, 1480, 1453, 1392, 1271, 1249, 1199, 1110, 973, 827, 805, 735, 723, 679. Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, ДМФА-d_7, δ, м.д., *J*/ Гц): 8.09 д(1H, *J*= 8.4), 8.05дд (1H, *J*= 7.8, 1.7), 7.94 д(1H, *J*= 2.1), 7.77 дд(1H, *J*= 8.4, 2.2), 7.54 с(1H), 7.47–7.38 м(1H), 7.27–7.20 м(1H), 7.17–7.09 м(1H). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц , ДМФА-d_7, δ, м.д.) 162.15, 155.74, 147.3, 134.12, 132.80, 132.15, 130.15, 129.87, 129.35, 127.95, 127.44, 119.61, 117.08, 116.82, 104.31. Вычислено, %: C, 59.04; H, 3.30; Cl, 23.24; N, 9.18; O, 5.24. $C_{15}H_{10}Cl_2N_2O$. Получено, %: C, 58.73; H, 2.91; N, 8.86.

1-(3-(2,4-Дихлорфенил)-5-(2-гидроксифенил)-4-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-1-ил)этанон 4b. Выход 13%. Белые кристаллы (ацетон), т. пл. 204-206°C. ИК-спектр (ν/см$^{-1}$): 3051, 2710, 2342, 1677, 1607,1585, 1508, 1461, 1437, 1409, 1367, 1291, 1248, 1157, 1134, 1100 997, 870, 825, 803, 751. Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, ДМСО- d_6, δ, м.д., *J*/ Гц) 10.12 с(1H), 8.71 с(1H), 8.04 с(1H), 7.69 д(1H, *J*= 2.1), 7.64 д(1H, *J*= 8.4), 7.44 дд(1H, *J*= 8.5, 2.1), 7.18 тд(1H, *J*= 7.7, 1.7), 6.98 дд(1H,

J= 7.7, 1.7), 6.91 д(1H, *J*= 8.0), 6.80 т(1H, *J*= 7.4), 6.51 д(1H, *J*= 3.7), 5.55 д(1H, *J*= 3.7), 2.40 с(3H). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц , ДМСО- d_6, δ, м.д.): 168.83, 155.05, 153.27, 148.05, 145.15, 135.81, 133.58, 132.53, 130.86, 129.68, 128.15, 127.26, 127.19, 124.10, 119.54, 116.06, 70.01, 63.66, 21.89. Вычислено, %: C, 54.82; H, 3.63; Cl, 17.03; N, 16.82; O, 7.69. $C_{19}H_{15}Cl_2N_5O_2$. Получено, %: C, 54.43; H, 3.25; N, 16.55.

2-(5-Фенил-1*H*-пиразол-3-ил)фенол 3в Выход 29%. Белые кристаллы (ацетон), т. пл. 145°C. ИК-спектр (ν/см$^{-1}$): 3258, 3028, 2611, 1625,1593,1584, 1514, 1472, 1457, 1433, 1391, 1255, 1239, 1197, 1116, 1050, 975, 820, 799, 748, 692. Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, ДМФА-d_7, δ, м.д., J/ Гц): δ 11.77 с(1H, OH), 8.15 дд(2H, *J*= 8.2, 1.3), 8.06 дд(1H, *J*= 7.8, 1.5), 7.71 тд(1H, *J*= 7.5), 7.61 тд(1H, *J*= 7.5), 7.43 тд(1H, *J*= 7.7, 1.7), 7.20 дд(1H, *J* = 8.2, 1.0), 7.14 тд (1H, *J*= 7.5, 1.). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц ,ДМФА-d_7, δ, м.д.) 155.5, 150.5, 145.5, 129.30, 129.3, 129.25, 128.69, 127.22, 125.83, 119.58, 117.33, 116.81, 100.07. Вычислено, %: C, 76.25; H, 5.12; N, 11.86; O, 6.77. $C_{15}H_{12}N_2O$. Получено, %: C, 75.83; H, 4.73; N, 11.49. Вычислено m/z $[C_{15}H_{12}N_2O]^+$ 236.27, получено 236.1.

1-(5-(2-Гидроксифенил)-3-фенил-4-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-1-ил)этанон 4в Белые кристаллы (ацетон). Выход 11%, т. пл. 250°C. ИК-спектр (ν/см$^{-1}$):3671, 3127, 2972, 1669, 1598, 1510, 1452, 1435, 1410, 1379, 1360, 1375, 1239, 1225, 1129, 1102, 1036, 995, 879, 8/24, 793, 754, 694. Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, ДМСО- d_6, δ, м.д., *J*/ Гц) 10.14 с(1H, OH), 8.86 с(1H), 8.02 с(1H), 7.82–7.73 м(2H), 7.45–7.34 м(3H), 7.17 тд(1H, *J* = 7.6, 1.7), 6.92 д(1H, *J*= 7.5), 6.91 д(1H, *J*= 7.3), 6.78 т(1H, *J*= 7.5), 6.50 д(1H, *J*= 3.2), 5.54 д(1H, *J*= 3.2), 2.45 с(3H). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц , ДМСО- d_6, δ, м.д.) 168.38, 155.07, 153.12, 150.42, 145.10, 130.98, 129.60, 129.57, 129.43, 126.99, 126.62, 123.99, 119.45, 115.95, 68.04, 63.81, 21.89. Вычислено, %: C, 65.69; H, 4.93; N, 20.16; O, 9.21. $C_{19}H_{17}N_5O_2$. Получено, %: C, 65.25; H, 4.54; N, 19.77.

ВЫВОДЫ

Предложен подход к синтезу 3,5-дизамещенных-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-4-ил)-1*H*-1,2,4-триазолов и 3,5-дизамещенныхпиразолов с потенциальной биологической активностью. На основании полученных данных можно сделать заключение, что разработан селективный метод гетероциклизации нитрозамещенных триазолилвинилкетонов в кипящем этаноле с образованием устойчивых 4,5-дигидро-(1*H*-пиразол-4-ил)-1*H*-1,2,4-триазолов с потенциальной биологической активностью.

Показано, что в уксусной кислоте наряду с процессом гетероциклизации проходит образование ацетамидов или отщепление триазольного заместителя с изомеризацией положения NH-группы, что открывает путь к специфично построенным веществам ряда пиразола.

Работа выполнена в рамках проекта “Chemical study of secondary metabolites from local natural sources and valorization of their application potential basing on broadening molecular diversity with multiple functionality (MetNatVal)”), № 010601,

ЛИТЕРАТУРА

1. STRZELECKA, M., SWIATEK, P. 1,2,4-Triazoles as important antibacterial agents. In: *Pharmaceuticals*. 2021, nr. 14(3), pp. 224. ISSN: 1424-8247.
2. SHARMA, V et al. Recent advancement in the discovery and development of cox-2 inhibitors: insight into biological activities and sar studies (2008–2019). In: *Bioorganic Chemistry.* 2019, nr. 89, pp.103007. ISSN: 0045-2068.
3. JHA, M. et al.. Recent advancement in the discovery and development of anti-epileptic biomolecules: an insight into structure activity relationship and docking. In: *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2020, nr. 153, pp. 105494. ISSN: 0928-0987.
4. SAVELIEFF, M.G., NAM, G., KANG, J., LEE, H.J., LEE, M., LIM, M.H. Development of multifunctional molecules as potential therapeutic candidates for alzheimer’s disease, parkinson’s disease, and amyotrophic lateral sclerosis in the last decade. In: *Chemical Reviews.* 2019, nr. 119(2), pp. 1221-1322. ISSN: 0009-2665.
5. OTHMAN, A.A., KIHEL, M., AMARA, S. 1,3,4-Oxadiazole, 1,3,4-thiadiazole and 1,2,4-triazole derivatives as potential antibacterial agents. In: *Arabian Journal of Chemistry*. 2019, nr. 12, pp. 1660–1675. ISSN: 1878-5352.
6. MAKAR, S., SAHA, T., SINGH, S.K. Naphthalene, a versatile platform in medicinal chemistry: sky-high perspective. In: *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2019, nr.161, pp.252-276. ISSN: 0223-5234.
7. PA, J.J., MANJUA, S.L., ETHIRAJA, K.R., ELIASB, G. Safer anti-inflammatory therapy through dual cox-2/5-lox inhibitors: A structure-based approach. In: *European Journal of Pharmaceutical Sciences.* 2018, nr. 121, pp. 356-381. ISSN: 0928-0987.
8. AKHTAR, J., KHAN, A.A., ALI, Z., HAIDER, R., YAR, M.S. Structure-activity relationship (sar) study and design strategies ofnitrogen-containing heterocyclic moieties for their anticancer activities. In: *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2017, nr. 125, pp.143-189. ISSN: 0223-5234.
9. SAHOO, J., SAHOO, R.C., NANDINI SARANGI, P.K., PRUSTY, S.K., PADHY, R.N., PAIDESETTY, S.K. Molecules with versatile biological activities bearing antipyrinyl nucleus as pharmacophore. In: *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2020, nr. 186, pp. 111911. ISSN: 0223-5234.
10. СИМУРОВА, Н.В., МАЙБОРОДА, Е.И. Противовирусная активность производных 1,2,4-триазола. В: *Химия гетероциклических соединений*. 2021, nr. 57(4), с.420-422. ISSN: 0132-6244

11. BANERJEE, S., GANGULY, S., SEN, K. K.A. Review on 1,2,4-triazoles. In: *Journal of Advanced Pharmacy Education and Research.* 2013, nr. 3(3), p.102-115. ISSN: 0019-5464
12. ABDUL, R., FARSHORI, N.N. *Microwave-induced synthesis of aromatic heterocycles*. SpringerBriefs in Molecular Science book series (BRIEFSMOLECULAR, vol. 3). 2012, pp.57-64. ISBN: 978-94-007-1484-7.
13. FROTA de FARIASA, I. et al. Synthesis, characterization and molecular docking study of pyrazolines synthesized from chalcones: Antioxidant and acetylcholinesterase activities. In: *Journal of Molecular Structure.* 2023, nr. 1291(5), pp.135961. ISSN 0022-2860.
14. ELGOHARYA, M.K. et al. Fragment merging approach for the design of thiazole/thiazolidine clubbed pyrazoline derivatives as anti-inflammatory agents: Synthesis, biopharmacological evaluation and molecular modeling studies. In: *Bioorganic Chemistry.* 2023, nr. 139, pp. 106724. ISSN: 0045-2068.
15. STINGACI, E., et al. New vinyl-1,2,4-triazole derivatives as antimicrobial agents: Synthesis, biological evaluation and molecular docking studies. In: *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2020, nr. 30 (17), pp. 127368. ISSN: 0960-894X.

СИНТЕЗ ПОЛИ – (1,4-ДИАМИННАФТАЛИНА)МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

SYNTHESIS OF POLY – (1,4-DIAMINONAPHTHALENE) BY OXIDATIVE POLYMERIZATION AND STUDY OF ITS PROPERTIES

CZU: 66.095.26:547.466.4:547.652 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.94**

Рамиль РЗАЕВ,
e-mail: ramilrzayev81@gmail.com
Институт Химии, Государственный Университета Молдовы, Кишинёв, Республика Молдова; Институт Полимерных Материалов, НАНА, Сумгаит, Азербайджан; Бакинский Инженерный Университет, Баку, Азербайджан.
Ион ЖЕРУ,
e-mail: iongeru11@gmail.com
Институт Химии, Государственный Университета Молдовы
Наталья СУКМАН,
e-mail: natalia_sucman@yahoo.com
Институт Химии, Государственный Университета Молдовы
Флюр МАКАЕВ,
e-mail: fliur.macaev@sti.usm.md
Институт Химии, Государственный Университета Молдовы

Summary. *The aim of this study was to synthesize free of metals polymeric organic materials that possess electrical conductivity. The nanoscale poly-(1,4-diaminonaphthalene) was synthesized using the oxidative polymerization method. The reaction was carried out in a hydrochloric acid solution at 0°C, with potassium persulfate used as the oxidizing agent. The polymers were characterized using various techniques, including FT-IR, UV-Vis, TGA, NMR, EPR and SEM. It was found that the polymerization of 1,4-diaminonaphthalene occurs through the formation of N–C and N=C. UV studies revealed differences in the polymer chain conformations and polaron states. The UV-Vis spectra showed strong absorption bands at 250 and 340 nm, associated with* $\pi \rightarrow \pi^*$ *and* $n \rightarrow \pi^*$ *transitions, respectively. Electron Paramagnetic Resonance detected the presence of radicals in the polymer chain and established their position on the nitrogen atom. The micro-morphology study of the polymer revealed an irregular porous structure with pore sizes less than 5 μm. Additionally, it was demonstrated that the nanopolymers are thermally stable up to 140°C.*

***Ключевые слова*:** окислительная полимеризация, поли-1,4-диаминнафталин, полупроводник, проводящие полимеры.

ВВЕДЕНИЕ

Органические полимеры из-за их высоких сопротивлений имели ограниченные применения в качестве изоляторов в электротехнических устройствах до

открытия проводящих полимеров (ПП) [1]. Проводящие органические полимеры (ПОП) представляют собой класс синтетических полимеров, которые имеют полисопряженные цепи с чередующимися одинарными и двойными связями, что позволяет делокализовать электроны вдоль полимерной цепи. Мобильность заряда внутри полимеров приводит к их электрической проводимости [2]. С момента открытия проводящих полимеров, полимеры ароматических аминов, особенно полианилин (ПАНИ) и его производные, привлекли значительное внимание благодаря их выдающимся химическим и физическим свойствам [3]. Несмотря на многие превосходные свойства, основной проблемой ПАНИ является его низкая термическая стабильность, плохие технологические характеристики и крайне низкая растворимость в обычных органических растворителях [4]. Хотя поли-нафтиламин (ПНА) и полианилин (ПАНИ) принадлежат к одному семейству полиароматических аминов, их химические и физические свойства различаются из-за структуры их полимерной цепи. В отличие от анилина и некоторых его производных, аминнафталины как проводящие полимеры привлекли внимание исследователей гораздо позже. Тем не менее, они имеют широкий потенциал для решения некоторых из упомянутых задач.

Диаминнафталины (ДАН) можно рассматривать как производные АН, которые в своей структуре содержат вторую амино группу. В последние 30 лет было опубликовано несколько статей по синтезу и характеристике поли-ДАН, его сополимеров и нанокомпозитов [5]. Было замечено, что в литературе недостаточно освещены продукты полимеризации 1,4-ДАН, физические, механические и химические свойства этих полимеров. С этой точки зрения полимеризация 1,4-ДАН, исследование его свойств и возможных применений представляются очень важными. В связи с этим целью данной работы было получение наноразмерного поли-(1,4-диаминнафтилена) методом химической окислительной поликонденсации и изучение его свойств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

1,4-Диаминнафталин (1,4-ДАН), додециламин (ДДА), персульфат калия (ПСК, $K_2S_2O_8$), метанол, соляная кислота (HCl, 37 %) были приобретены у компании Sigma Aldrich (Германия) и использовались без дополнительной очистки. Удаление всех растворителей проводилось под пониженным давлением. Во всех экспериментальных процессах использовалась деионизированная вода.

Структура нанокомпозитов была охарактеризована с помощью *FT-IR* спектров, зарегистрированных на спектрометре (Bruker Alpha-P в диапазоне 400–4000 $см^{-1}$, Германия). Для записи *спектров поглощения в УФ-видимой* области (Shimadzu UV-2600, Япония) растворяли полимеры в ДМСО. Термостабильность полимера исследовалась в диапазоне от 25 до 800°C методом *термогравиметрического анализа* на приборе STA 6000 (Perkin Elmer Instruments, США) в потоке азота (20 $см^3$/мин) при скорости нагрева 10°C/мин. Образцы фиксировались на проводящей

углеродной ленте и покрывались DC-напылением толщиной 20 нм. *Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)* были получены с помощью полевого эмиссионного SEM JEOL 7001F (Токио, Япония) в режиме вторичных электронов (SEI) для исследования морфологии нанокомпозитов. Для синтеза полимеров использовались *ультразвуковые гомогенизаторы* и *ультразвуковые эмульгаторы* (FS3N140303, 100 Вт, 40 Гц, США), которые повышали скорость реакции за счет кавитации, вызванной ультразвуковой энергией. Эта кавитация приводит к образованию и разрушению мелких пузырьков, что увеличивает растворимость, диффузию, проникновение и транспортировку мономеров в среде. Спектры *ЯМР* записывались в 2% растворе на приборе “Bruker-Ultrashield” (400 МГц, Bruker, США). Химические сдвиги (δ) указаны в миллионных долях (м.д.), калибровка спектров ^{1}H-ЯМР проводилась на базе значения химического сдвига, принадлежащему растворителю ДМФ-d_7 при 2,93 м.д. *Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)* записывались при комнатной температуре на спектрометра ЭПР SE/X-2544. Измерения проводились на частоте порядка 9.4 Ггц с регистрацией зависимости интенсивности спектральной линии ЭПР, выраженной в произвольных единицах, от магнитного поля при разрешенных магнето-дипольных переходах между спиновыми уровнями неспаренного электрона.

Условия проведения полимеризации: 1,4-ДАН (0,025 моль, 3,95 г) и ДДА (0,0021 моль, 0,4 г) добавляли в трехгорлую круглодонную колбу объемом 500 мл, оснащенную ультразвуковым гомогенизатором и обратным холодильником. Затем в колбу добавляли HCl (150 мл, 1 М) для приготовления соли 1,4-ДАН. Смесь предварительно охлаждали и постоянно перемешивали в ледяной бане до получения однородного раствора. Окислительный раствор готовили путем растворения ПСК (0,0125 моль, 3,375 г) в деионизированной воде (50 мл). После этого окислительный раствор добавляли к реакционной смеси в соотношении мономер:окислитель (2:1 по весу) капля за каплей в течение 30 минут для инициирования полимеризации. Затем колбу подвергали ультразвуковой обработке в течение 3 часов при 0 °C и помещали в морозильную камеру на 24 часа. Продукт собирали путем фильтрации и тщательно промывали деионизированной водой для удаления примесей и HCl. Затем его промывали метиловым спиртом, фильтровали и сушили под вакуумом при 60 °C в течение 24 часов.

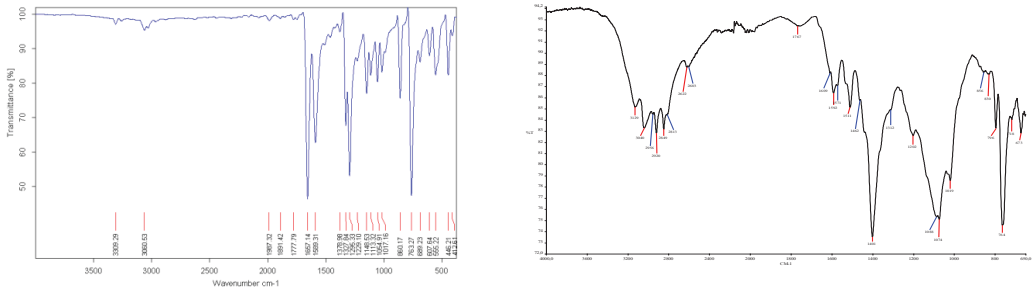
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

С целью более точного определения структуры полученного полимера в процессе анализа спектров, реакция полимеризации 1,4-ДАН проводилась не только в описанных в методах условиях, но также и без присутствия поверхностно-активного вещества (ДДА) в реакционной массе. ИК-спектр для такого полимерного 1,4-ДАН показан на Рис. 1(а). Сигнал при 3060 см$^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям связей C-H в ароматическом кольце. Две полосы при 1657 см$^{-1}$ и 1589 см$^{-1}$ относятся к валентным колебаниям связей C=C нафталиновых колец в

скелете полимера. Следует отметить, что отсутствуют сигналы, которые могли бы соответствовать сигналам, характерным для валентных колебаний связи N-H аминогруппы, что может указывать на то, что полимеризация в этих условиях протекает таким образом, что вторичный амин не образуется; наиболее вероятно, что в результате полимеризации образуется соответствующий имин. Характерные пики при 1378 и 1295 $см^{-1}$ указывают на наличие валентных колебаний связей C=N-C и могут отражать хиноидные и бензеноидные структуры в основной цепи полимера. Интенсивный сигнал при 763 $см^{-1}$ характерен для ароматических внеплоскостных C-H деформационных колебаний.

На Рис. 1(b) представлен ИК-спектр полимера, полученного в присутствии ДДА. Помимо пиков, характерных для полимерного 1,4-ДАН, спектр также содержит пики, характерные для алифатических аминов. Таким образом, мы можем наблюдать наличие пиков при 3129 $см^{-1}$, относящихся к воглощению валентных колебаний N-H связей, в области 2956-2813 $см^{-1}$, характерной для асимметричных и симметричных sp^3 C-H валентных колебаний, в области 1401-1312 $см^{-1}$, относящейся к диформационным колебаниям связей C-H и маятниковым диформационным колебаниям метильных групп, а также широкие пики большой интенсивности в области 1088-1019 $см^{-1}$, характерные для алифатических валентных колебаний связи C-N аминогруппы.

Сравнивая оба спектра, можно сделать вывод, что конечный продукт содержит значительное количество сурфактанта в образце, что объясняется наноразмером полученных частиц, которые имеют большую поверхность, и, как следствие, значительное количество ДДА было необходимо для их покрытия.



a **b**

Рис. 1. ИК-спектр 1,4-ПДАН, полученного методом окислительной полимеризации без ДДА (a); с ДДА (b).

УФ-видимые спектры синтезированного полимера продемонстрировали две сильные полосы поглощения при 250 и 345 нм (Рис. 2). Полоса поглощения при 340 нм объясняется $n \rightarrow \pi^*$ переходами в нафталиновом кольце, сопряженном с неподеленными парами электронов атомов азота. Полоса поглощения при 250 нм обусловлена $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в бензоидной и хиноидной структурах.

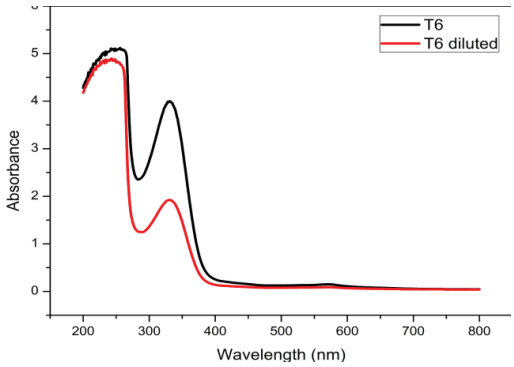


Рис. 2. UV-Vis спектр поли-(1,4-ДАНа).

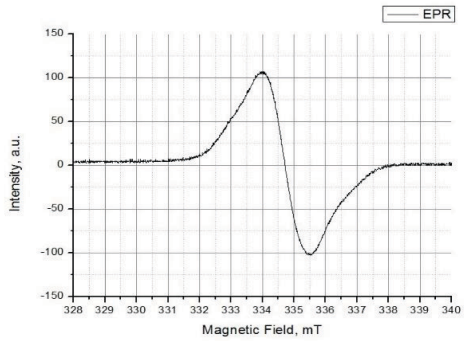


Рис. 3. ЭПР спектр поли-(1,4-ДАНа).

Полученные образцы, были изучены методом ЭПР. На Рис. 3 приведен спектр ЭПР, который представляет собой одиночную почти симметричную линию резонансного поглощения электромагнитных волн с шириной (the peak-to-peak width) *W* (1,45 0,08) mT и *g*- фактором *g* 2,0036 0,0005, что свидетельствует о наличии радикала в структуре исследуемого образца. Сравним эти значения с *W* и *g* для эталонного образца 1,1- дифенил-2-пикрил- гидразила (ДФПГ). Согласно [6], кристаллы ДФПГ1, выращенные из растворенного в диэтиловом эфире ДФПГ, при комнатной темературе характеризуются изотропной линией ЭПР. для которой *W* (0,16 0,02) mT и *g* 2,0036 0,0001. Видно, что спектральные положения линий ЭПР в обоих случаях совпадают, в то время как ширина *W* линии ЭПР свободного радикала поли-(1,4-ДАНа) в 9, 06 раз превышает *W* для ДПФГ1. Большее значение *W* для поли-(1,4-ДАНа) по сравнению с *W* для ДФПГ1 свидетельствует о большей делокализации электрона с неспаренным спином в поли-(1,4-ДАНа) по сравнению с ДФПГ1.

Термодеградация поли-(1,4-DAN) была изучена с использованием термогравиметрических методов. Данные ТГ анализа показывают, что потеря массы начинается при 140 °C (см. Рис. 4) и до 200 °C происходит до 85% потери массы. При температурах выше 550 °C сополимер практически полностью разлагается с образованием низкомолекулярных частиц.

В спектре ^{1}H-ЯМР (Рис. 5) наблюдаются сигналы в слабом поле при 9,5-7,0 м.д., соответствующие химическому сдвигу ароматических протонов нафталинового кольца, перекрывающиеся с сигналами протонов NH_2-группы ДДА. Форма и количество пиков подтверждают полимерную структуру образца. Сигналы в сильном поле при 1,04 и 1,42 м.д., характерные для алифатических фрагментов ДДА, также присутствуют в спектре ^{1}H-ЯМР. Анализ спектров ^{13}C-ЯМР образцов также подтверждает наличие сигналов в сильном поле, которые обусловлены присутствием достаточного количества сурфактанта в образцах, необходимого для образования наночастиц.

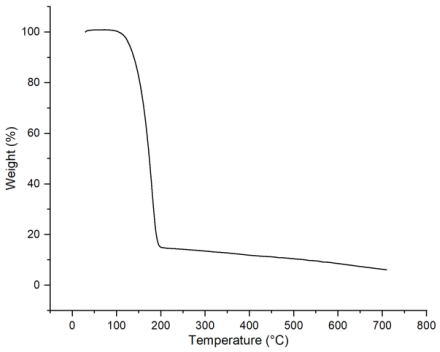


Рис. 4. ТГ поли-(1,4-ДАНа).

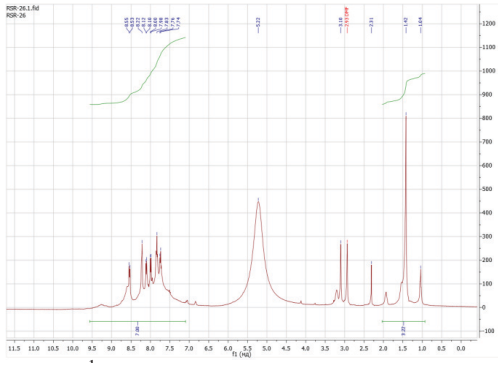


Рис. 5. ^{1}H-ЯМР спектр поли-(1,4-ДАНа).

Изображения СЭМ предоставляют комплексные детали морфологии синтезированного поли-1,4-ДАН На поверхности синтезированного образца наблюдаются выраженные агломерации частиц, формирующие блоки размером от 10 до 50 мкм (Рис.6).

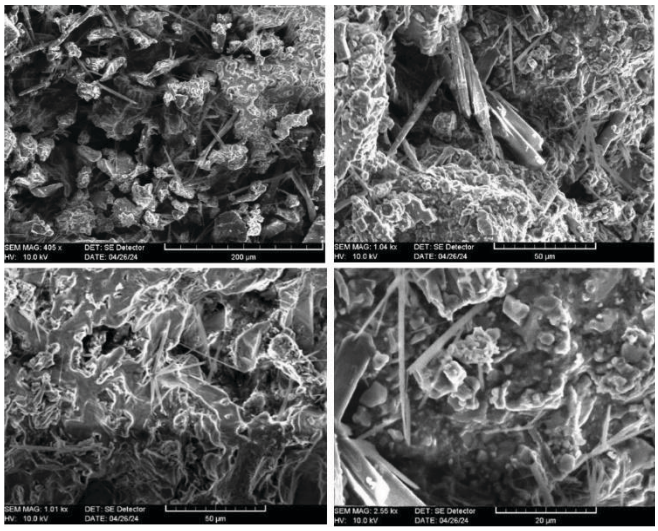


Рис. 6. Изображения СЭМ наночастиц поли-(1,4-ДАН)

При большем увеличении изображения наблюдается, что эти блоки часто состоят из конгломератов более мелких частиц размером менее 1 мкм. Это явление можно объяснить процессами адгезии и коалесценции частиц во время синтеза под воздействием локальных условий и используемого поверхностно-активного вещества. Рядом с крупными скоплениями также наблюдаются удлиненные нитевидные структуры длиной около 25 мкм и диаметром от 1 до 2 мкм.

Предполагалось, что ультразвуковая энергия будет способствовать равномерному распределению реагентов в растворе и влиять на формирование частиц контролируемого размера в зависимости от параметров работы и продолжительности воздействия. Однако наблюдаемые размеры частиц значительно варьируются, указывая на неравномерный рост и большое разнообразие размеров и форм, что свидетельствует о сложном процессе синтеза.

ВЫВОДЫ

В результате данной работы был проведен синтез полимерных органических материалов, способных проводить электричество. Наноразмерный поли-(1,4-ДАН) был синтезирован методом окислительной полимеризации. Реакция проводилась в растворе соляной кислоты при температуре 0°C с использованием персульфата калия в качестве окислителя. Полимеры были охарактеризованы с помощью различных методов, включая ИК, УФ-видимую спектроскопию, ТГА, ЯМР и ЭПР. Было установлено, что полимеризация 1,4-диаминнафталина происходит с образованием связей N–C и N=C. С помощью электронного парамагнитного резонанса было обнаружено наличие радикалов в цепи полимера и установлено их расположение на атоме азота. Исследование микроморфологии полимера выявило нерегулярную пористую структуру с размером пор менее 5 мкм. Также было продемонстрировано, что нанополимеры термически стабильны до 140°C. В целом, характеристики 1,4-ПДАН делают его перспективным материалом для дальнейших изучений с целью их прикладного применения.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. AHMAD, Z. *Polymer Dielectric Materials*, 2012. InTech. doi: 10.5772/50638
2. TARVER, J. D., et.al. Organic electronic devices with water-dispersible conducting polymers. In *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology,* 2019, 1-5, pp. 1-34. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11235-4
3. ELHALAWANY, N., ELMELEGY, H, NAYFEH, M.Synthesis, characterization and electrical properties of highly conductive polyaniline/gold and/or platinum nanocomposites. *Synth Met* 2015, *205*, 145–152.
4. SALAVAGIONE, H. Preparation and characterization of “clickable” polyaniline derivatives on graphene modified electrodes**.** *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2016, *765*, 118–125.
5. JADOUN, S., VERMA, A, ASHRAF, S, RIAZ, U. A short review on the synthesis, characterization, and application studies of poly(1-naphthylamine): a seldom explored polyaniline derivative *Colloid Polym Sci* 2017, *295*, 1443–1453.
6. ZILIC, D., et al. Single crystals of DPPH grown from diethyl ether and carbon disulfide solutions – Crystal structure, IR, EPR and magnetization studies, J. Magn. Reson. 210, 207(1), 34-41. https://doi.org/10.1016/j.jmr.2010.08.005

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ В СИНТЕЗЕ ДИГИДРОПИРИМИДИНОВ

CATALYTIC CHARACTER OF EUTECTIC MIXTURES IN THE SYNTHESIS OF DIHYDROPYRIMIDINES

CZU: 547.822.1:669.017.115 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.95**

Наталья ЧОБАНУ,
ORCID: 0000-0002-1321-9277
e-mail: karakuianat@mail.ru
Институт Химии, Государственный Университет Молдовы
Флюр МАКАЕВ,
ORCID: 0000-0002-3094-1990
Институт Химии, Государственный Университет Молдовы

Summary. *One of the current trends in modern science is "green chemistry" - this is a scientific direction in chemistry, which includes any improvement in chemical processes that has a positive effect on the environment. From the point of view of "green chemistry", which is as waste-free and environmentally friendly as possible, it is of interest to obtain ionic liquids containing various active groups, such as cyanoethyl, carboxyl, etc., and on their basis to obtain eutectic mixtures with thiourea, urea and study their catalytic properties in the synthesis of various substituted dihydropyrimidines. It is interesting that both ES and their components separately consist of pharmacophore structures and are of pharmaceutical and biological interest. Moreover, each element of the ES, as well as the ES as a whole, fully meets the modern requirements of biodegradability, bioavailability and the interests of the world ecology.*

Ключевые слова. *Реакция Биджинелли, дигидропиримидины, монастрол, ионные жидкости.*

ВВЕДЕНИЕ

Эвтектические смеси (eutectic solution) — это смеси нескольких твердых веществ, температура плавления, которых, в основном, ниже комнатной, хотя температура плавления каждого вещества в отдельности выше комнатной, при этом наблюдается частичное или полное разжижение смеси. Одним из основных компонентов при получении эвтектических смесей (ЭС) являются различные ионные жидкости. Нами был синтезирован ряд ЭС на основе различных ионных жидкостей. В качестве донора водородной связи, использовали тиомочевину или мочевину. Эвтектические смеси могут быть химически индивидуально спроектированы комбинированием ИЖ, основанных на четвертичных аммониевых солях, и мочевины или тиомочевины, как доноров водородных связей. Таким образом, можно спроектировать и синтезировать ЭС с определёнными физико-химическими параметрами: pH, вязкость, температура плавления и др. Эвтектические смеси были исследованы нами в качестве катализаторов получения дигидропиримидинов в условиях реакции Биджинелли [1,2].

Применение дигидропиримидинов в области исследований по созданию лекарственных препаратов стимулировало разработку широкого спектра синтетических методов получения и их химических превращений. Область применения дигидропиримидинов была расширена благодаря синтезу биоактивного производного 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тиона, известного как монастрол, который проявил совершенно новый механизм противоракового действия, это проницаемый для клеток ингибитор малых молекул, ингибирующий раковую активность. В синтезе производных дигидропиримидинов целевой задачей является подбор реагентов и испытание различных катализаторов, экологически безопасных, наименее токсичных и финансово привлекательных, с целью получения максимального выхода продукта, сокращения времени реакции, селективности и сведения к минимуму излишков реагентов, образования побочных продуктов, высоких температур, загрязнения окружающей среды, отходов и затрат [3,4].

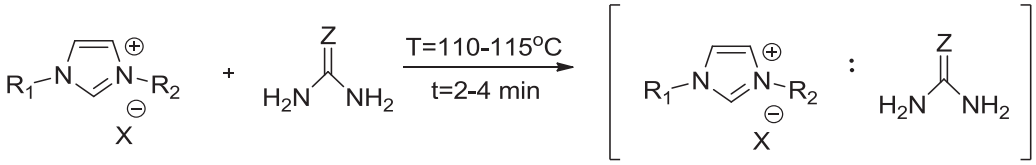
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

С целью испытания каталитических свойств ЭС были проведены ряд синтезов получения дигидропиримидинов в условиях реакции Биджинелли с некоторыми ЭС в качестве катализаторов реакции. Замена классического катализатора (HCl, к-та Льюиса) на ЭС (X) специфически повлияло на протекание реакции (выход целевого продукта и время протекания реакции) с использованием различных альдегидов (A) для получения замещённых дигидропиримидинов (32-43). Реакции проводили в этиловом спирте при температуре кипения и в присутствии катализаторов 2,3,9,18,19,30,31. В качестве исходных соединений использовали следующие субстраты: тиомочевина, ряд ароматических альдегидов (A), этиловый эфир ацетоуксусной кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для повышения выхода, времени реакции, экологической безопасности, ранее, был синтезирован ряд эвтектических смесей, один из компонентов которых состоит из ионных жидкостей на основе имидазола с различными неорганическими анионами.

Схема 1



1-31

R_1, R_2, X, Z – согласно данным из таблицы 1

С точки зрения «зелёной химии», представляют интерес ионные жидкости содержащие различные активные группировки с целью получения эвтектических смесей на основе тиомочевины и мочевины и изучить их каталитические свойства в синтезе ряда дигидропиримидинов. Согласно общей схеме синтеза ЭС представленному в схеме 1, были получены различные ЭС и в различных пропорциях молярных соотношений входящих реагентов. ЭС получены в результате сплавления ионной жидкости и мочевины или тиомочевины при температуре 110-115оС в соответствующих пропорциях. В течении 2-4 минут смесь приобретает гомогенную массу, с соответствующими физико-химическими характеристиками, представленными в таблице 1 и выходом 99-100%.

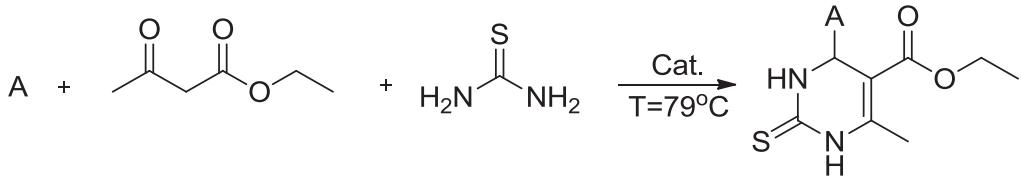
Таблица 1. Получение ЭС

ЭС	R_1	R_2	X	Z	[СОЛЬ:ДВС] рапорт	$T_{пл}$,^{0}C	t, min
1	$CH_{2=}CH$-	Ac-	Cl	S	2:1	80-135	2
2	$CH_{2=}CH$-	Ac-	Cl	S	1:1	80-120	3
3	$CH_{2=}CH$-	Ac-	Cl	S	1:2	65-85	4
4	$CH_{2=}CH$-	Ac-	Cl	S	1:3	79-102	5
5	$CH_{2=}CH$-	Ac-	Cl	O	2:1	102-135	2
6	$CH_{2=}CH$-	Ac-	Cl	O	1:1	64-99	2
7	$CH_{2=}CH$-	Ac-	Cl	O	1:2	28-49	3
8	$CH_{2=}CH$-	Ac-	Cl	O	1:3	-	3
9	CN-$(CH_2)_2$-	CN-$(CH_2)_2$-	PF_6	S	1:1	93-139	2
10	CN-$(CH_2)_2$-	CN-$(CH_2)_2$-	PF_6	S	1:2	38-66	4
11	CN-$(CH_2)_2$-	CN-$(CH_2)_2$-	PF_6	O	1:1	65-93	3
12	CN-$(CH_2)_2$-	CN-$(CH_2)_2$-	PF_6	O	1:2	79-110	4
13	CH_3-	Ac-	Br	S	1:1	80-95	3
14	CH_3-	Ac-	Br	S	1:2	99-125	4
15	CN-$(CH_2)_2$-	Ac-	Br	S	1:1	84-105	3
16	CN-$(CH_2)_2$-	Ac-	Br	S	1:2	54-93	4
17	CH_3-	Ac-	Cl	S	2:1	79-122	2
18	CH_3-	Ac-	Cl	S	1:1	78-119	3
19	CH_3-	Ac-	Cl	S	1:2	53-91	4
20	CH_3-	Ac-	Cl	S	1:3	66-111	5
21	CH_3-	Ac-	Cl	O	2:1	-	2
22	CH_3-	Ac-	Cl	O	1:1	-	3
23	CH_3-	Ac-	Cl	O	1:2	-	4
24	CH_3-	Ac-	Cl	O	1:3	-	5

25	CH_3-	CN-CH_2-	PF_6	O	1:1	86-110	3
26	CH_3-	CN-CH_2-	PF_6	O	1:2	82-111	4
27	CN-$(CH_2)_2$-	Ac-	Br	O	1:1	<38	3
28	CN-$(CH_2)_2$-	Ac-	Br	O	1:2	-	4
29	CH_3-	CN-CH_2-	PF_6	S	1:1	136-161	3
30	CH_3-	CN-CH_2-	PF_6	S	1:2	98-139	4
31	CH_3-	CH_3-	I	S	1:1	105-115	3

Таким образом, можно выделить следующие закономерности: изменения температуры плавления ЭС в зависимости от их состава: температура плавления уменьшается с увеличением ДВС (Донор Водородной Связи «HBD - Hydrogen Bond Donor»), несимметричности катиона и аниона, основных составляющих ионную жидкость (ИЖ); чем больше степень взаимодействия между ионами ИЖ, тем ниже температура плавления; увеличение гидрофильности аниона в ряду ионных жидкостей приводит к резкому снижению устойчивости эвтектических смесей; эвтектические смеси обладают более высокой вязкостью по сравнению с водой, а при увеличении длины алкильного радикала в составе катиона ИЖ наблюдается рост вязкости ЭС, это же отмечается и при понижении температуры. Повышение вязкости различных ЭС объесняется преобладанием Ван-дер-Ваальсовых сил по сравнению с водородными связями. На вязкость влияют также строение и молекулярная масса аниона ИЖ: чем более симметричен ион и больше его молекулярная масса, тем выше вязкость. Расплавляется ЭС при определенной температуре смешивания, и в зависимости от количественного соотношения твердых ингредиентов, смесь расплавляется в густую вязкую массу или превращается в гомогенную жидкость. Реакции протекали согласно схеме 2.

Схема 2



32-43

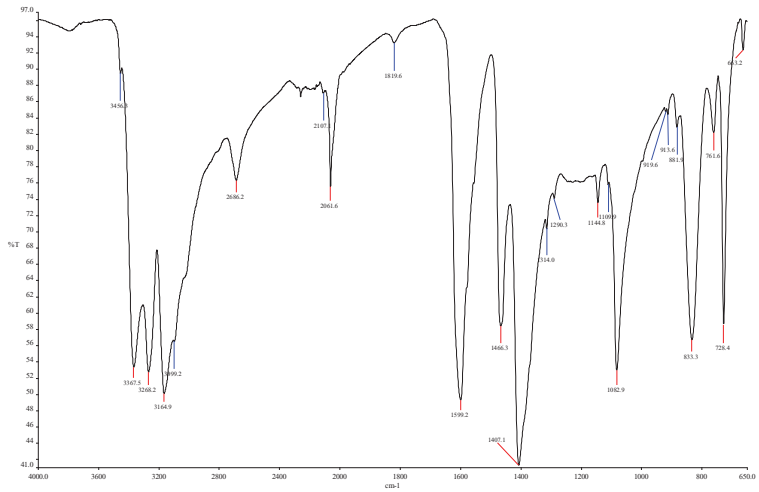
A – ароматический альдегид
Cat. – катализатор (ЭС)

Сравнительные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Получение дигидропиримидинтионов с различными бензальдегидами

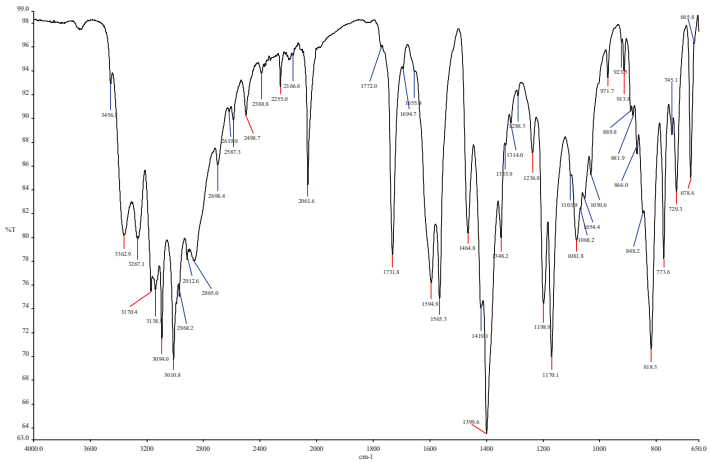
№	A альдегид	продукт	HCl (R,%)	Cat.		$M_{прод.}$, г/моль	$T_{пл.прод.}$, ^0C
				ЭС	(R,%)		
32	3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzaldehyde	$C_{22}H_{32}N_2O_3S$	16.0	9	26.0	404.57	243-245
33	3-hydroxybenzaldehyde	$C_{14}H_{16}N_2O_3S$	53.0	9	34.0	292.36	183-186
34	2-chloro-6-fluoro-benzaldehyde	$C_{14}H_{14}FN_2O_2SCl$	48.0	29	52.0	328.79	220-225
35	4-fluoro-benzaldehyde	$C_{14}H_{15}FN_2O_2S$	64.0	29	32.0	294.34	190-191
36	4- chloro -benzaldehyde	$C_{14}H_{15}N_2O_2SCl$	42.0	29	31.3	310.8	193-194
37	4-methoxy-benzaldehyde	$C_{15}H_{18}N_2O_3S$	30.0	29	21.0	306.38	155-157
38	benzaldehyde	$C_{14}H_{16}N_2O_2S$	71.5	9	57.0	276.35	212-213
39	4-nitro-benzaldehyde	$C_{14}H_{15}N_3O_4S$	44.0	9	34.0	321.35	198-199
40	4-dimethylamino-benzaldehyde	$C_{16}H_{21}N_3O_2S$	45.0	29	24.0	319.42	210-212
41	5-chloro-2-nitrobenzaldehyde	$C_{14}H_{14}N_3O_4SCl$	5.6	29	9.0	355.80	158-161
42	2-fluoro-benzaldehyde	$C_{14}H_{15}FN_2O_2S$	40.0	31	31	294.34	141-146
43	3-nitro-benzaldehyde	$C_{14}H_{15}N_3O_4S$	11.0	31	7.7	321.35	208-210

Схема 3

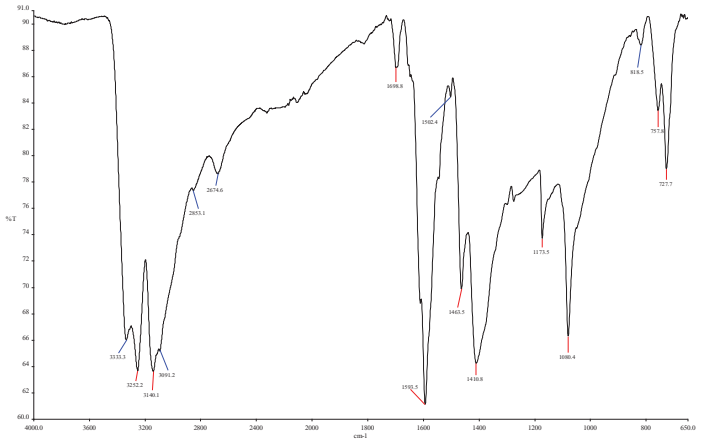


Спектры ИК эвтектических смесей, использованных в качестве катализаторов синтеза дигидропиримидинов (32-43) в условиях реакции Биджинелли представлены в схеме 3.

ИК-спектр ЭС-9



ИК-спектр ЭС-29



ИК-спектр ЭС-31

Преимущества предложенного метода заключаются в возможности многократного использования эвтектических смесей, как катализаторов, без значительной потери их активности, простой процедуре синтеза. Были проведены серии повторных синтезов получения монастрола (33) с использованием одного и того же катализатора эвтектической природы для определения сохранения активности: 9,31.

Серии проводились из повторных синтезов, состоящих из пяти опытов, с последующим выделением катализатора из предыдущей реакции и использованием

его в последующем опыте в качестве катализатора. Серии состоят из пяти последовательных опытов [5]. Время протекания синтезов оставалось одним и тем же для всех опытов одной серии. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Получение монастрола с повторным использованием ЭС

Cat.= (ЭС)	9	9	9	9	9	31	31	31	31	31
$N_{синтезов}$	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
R,%	65	63	62	57	45	64	63	59	46	49

Были проведены серии синтезов с использованием эвтектических смесей в качестве одного из реагентов реакции без катализатора, как в отсутствии растворителя так и с использованием в качестве растворителя этиловый спирт и этилацетат (ЭА). Процесс очистки реакционной смеси можно сократить в случае использования ЭА в качестве растворителя или проведения синтеза без растворителя, т.к. стадия выпаривания спирта исключается [6].

ВЫВОДЫ

Таким образом, благодаря особым свойствам эвтектических смесей, такие как низкое давление пара, широкий диапазон видов смесей, лёгкость извлечения, многократное повторное использование, экологическая чистота, биодоступность, их можно рассматривать, как важную альтернативу традиционным катализаторам. Доступность эвтектических растворителей в качестве катализаторов в реакции Биджинелли, высокая эффективность, легкие условия проведения реакции, простота отделения катализатора после завершения синтеза, более целенаправленная реакция позволяют сделать вывод в пользу эвтектических или зеленых растворителей. В результате исследований представлен линейный характер зависимостей реакций от соответствующих катализаторов. Синтезированные эвтектические смеси доступны и перспективны в синтезе органических соединений, имеющих практическое значение. Их использование в других областях человеческой деятельности представляет большой интерес.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. GROVER, G., DZWONCZYK, S., MCMULLTN, D., NORMADINAM, C., MORELAND, S., CARDIOVASC, J. *Synthesis of New Thiazolopyrimidines Proceeding from 4-Aryl-Substituted 3,4-Dihydropyrimidine-2(1H)-thiones*. In: Pharmacol., 2005, p. 289.
2. GUPTA, R., GUPTA, A., PAUL, S., KACHROO, P., INDIAN, J. *Synthetic Applications for Microwave Synthesis*. In: Heterocyclic Chemistry, 2005, p.151.

3. DESHMUKH, M., ANBHULE, P., JADHAV, S., MALI ,A., JAGTAP, S., DESHMUKH, S., INDIAN, J. *A green, expeditious, One-Pot Synthesis of 3, 4-Dihydropyrimidin-2(1H)-ones using a mixture of phosphorus pentoxide-methanesulfonic acid at ambient temperature.* In: Chem., 2007, p.1545.
4. BOSE, D., KUMAR, R., FATIMA, L. Efficient and Clean One-Pot Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidine-2-(1H)-ones Catalyzed by SrCl2.6H2O-HCl in Solvent or Solvent-Free Conditions. In: KoreaScience Synlett., 2004, p.279.
5. БАЙЕР, Г., УРБАС, Л. *Химия нитро- и нитрозогрупп*. Ред. Г. Фойер. М.: Мир, 2002, 2, стр. 63–69.
6. ВЕЛИКОРОДОВ, А., МОЧАЛИН, В. *Экспериментальная химия*. В: *ЖОрХ*. 2002, *38*, стр. 72–74.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

STUDY OF THE COMPOSITION AND DISTRIBUTION OF SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS IN WASTEWATER TREATMENT AND METHODS FOR THEIR DETERMINATION

CZU: 546.22:628.16:549.3 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.96**

Диана ШЕПЕЛЬ,
ORCID: 0000-0002-0192-1085
e-mail: dianashepel@gmail.com
Институт Химии, Государственный Университет Молдовы
Петру СПЭТАРУ,
ORCID: 0000-0003-0589-1386
e-mail: spatarupetru@yahoo.com
Институт Химии, Государственный Университет Молдовы
Александру ВИШНЕВСКИ,
ORCID: 0000-0003-2049-8312
e-mail: alexandru.visnevschi@sti.usm.md
Институт Химии, Государственный Университет Молдовы

Summary. *Sulfur distribution in wastewater, in primary sludge, in activated sludge after digestion, and in other intermediate fractions at various stages of water treatment was studied. The main contribution to the formation of volatile sulfur compounds in sewage sludge and in the wastewater itself comes from sulfates, protein compounds, glutathione, sulfolipids, and chondroitin sulfate. The analytical methods used for the determination of sulfur-containing compounds were described. Valuable information was obtained to predict further actions to detect sulfur-containing compounds in the studied objects obtained from wastewater treatment plants of the Republic of Moldova, which must be removed, as they represent an environmental hazard.*

Резюме. *Была изучена картина распределения серы в сточных водах, в первичном иле, в активном иле после сбраживания, и в других промежуточных фракциях на различных этапах очистки вод. Основной вклад в образовании летучих соединений серы в илах отходов сточных вод и в самих сточных водах вносят сульфаты, белковые соединения, глутатион, сульфолипиды, хондроитинсульфат. Были описаны методы анализа, используемые для определения серосодержащих соединений. Была получена ценная информация для прогнозирования дальнейших действий по обнаружению серосодержащих компонентов в исследуемых объектах, полученных с очистных сооружений Республики Молдова, которые необходимо удалять, так как они представляют собой экологическую опасность.*

Keywords: *Sulfur-containing compounds, Wastewater, Sulfates, Sulfur, Water treatment.*

ВВЕДЕНИЕ

Серосодержащие соединения в сточных водах и осадках происходят из пищевых отходов, фекалий, фармацевтических препаратов и средств личной гигиены. Они попадают в систему сточных вод со сбросами из жилых и промышленных источников (пищевые, бумажные и животноводческие), а также с инфильтрацией морской и подземной воды [1, 2].

Целью данного исследования было изучение состава и распределение серосодержащих соединений при очистке сточных вод, а также изучение методов анализа, используемых для их определения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалами и методами явились систематический и аналитический обзор публикаций научных журналов и книг из национальных и международных электронных баз данных Scopus, GoogleScholar и других.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

К серосодержащим соединениям относятся сульфат, сульфид, тиосульфат, белковые соединения, содержащие цистеин и метионин, небелковые аминокислоты, такие как глутатион, некоторые липиды (сульфолипиды) и полисахариды, такие как хондроитинсульфат [3-4]. Анаэробное биоразложение серосодержащих соединений приводит к образованию летучих соединений серы (ЛСС), включая сульфид водорода, метилмеркаптан, диметилсульфид и т. д. При анаэробном сбраживании ЛСС представляют собой примеси биогаза, которые могут повредить оборудование для использования биогаза [5,6]. ЛСС также были обнаружены при очистке сточных вод, центрифугировании и обезвоживании ила [7]. Это соединения с чрезвычайно низким порогом запаха и очень отрицательной гедонистической величинами [8]. Выброс ЛСС часто приводит к жалобам на запах от людей, живущих вблизи очистных сооружений [9] и участков землепользования [10]. В исследованиях об анаэробной обработке ила часто указывается о количественном определении и трансформации неорганических соединений серы в осадке, главным образом сульфатов. Сульфат можно определить количественно стандартными методами [11], включая ионную хроматографию, осаждение и колориметрические методы. Конечным продуктом биологического восстановления сульфатов при анаэробном сбраживании является сероводород, который может осаждаться тяжелыми металлами, присутствующими в городских сточных водах/шламе. Пирит и элементарная сера также может образовываться в качестве промежуточных продуктов. Се и Янг [12] разработали диффузионный метод для измерения содержания неорганических форм серы в отложениях, включая моносульфид (S^{2-}), пирит (S_2^{2-}) и элементарную серу (S_0). Преобладающие органические ЛСС в биогазе, выбрасываемые из анаэробного сбраживания, такие как метилмеркаптан, диметилсульфид и диметилдисульфид,

образуются в результате разложения органических серосодержащих компонентов в иле. Однако, количественная информация о конверсии органических соединений серы при сбраживании ила редко сообщается. Одной из причин отсутствия количественной информации является необходимость более тщательного изучения биохимических путей и стехиометрических соотношений, вовлеченных в реакциях превращения серы. Другая причина – отсутствие аналитического метода, который был бы осуществим и практичен для определения характеристик серы в илах.

Согласно литературным данным общее содержание серы в таких жидкостях, как вино, измерялось методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) [13]. Для таких образцов, как отложения, почвы и илы, Агентство по охране окружающей среды США рекомендовало использовать кислотное разложение до полного расщепления твердой матрицы, обеспечивая солюбилизацию всех минеральных катионов. Адаптировав этот принцип к анализу серы, Кароли и др. [14], Дьюил и др. [15] разработали процедуры разложения для анализа общей серы в угле, почве и активном иле соответственно. В процедурах разложения, использованных в этих исследованиях, использовались либо контролируемые микроволновые системы, либо интенсивное использование химических реагентов, либо длительное время разложения, что затрудняло их использование в типичных лабораториях по очистке сточных вод. Выявлять, очищать и измерять отдельные соединения серы в осадке сложно. Следовательно, для целей определения характеристик осадков очистки городских сточных вод желательно иметь практический метод определения содержания серы. На рисунке 1 представлена классификация серосодержащих соединений, в которой сера различается в зависимости от ее потенциального поведения в процессе анаэробного сбраживания, например, растворимые или осажденные, биоразлагаемые или небиоразлагаемые. Эта классификация аналогична общепринятой классификации азотсодержащих соединений в иле [16] с одной дополнительной фракцией осажденной серы.

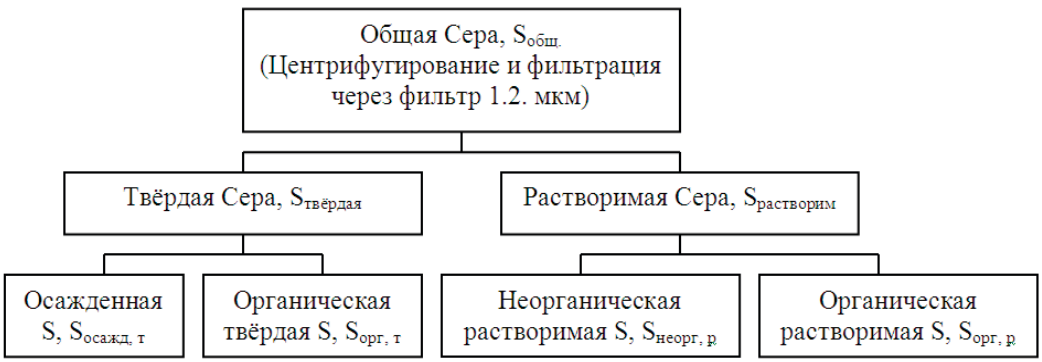


Рис.1. Классификация серосодержащих соединений [1].

Для понимания превращения и судьбы серы при сбраживании ила представляло интерес не только общее содержание серы в иле, но и ее различные фракции. Для облегчения количественного определения соединений серы был разработан метод анализа серы MEAD-ICP-AES (метод кислотного разложения с микроволновым усилением, интегрированный с атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой). Этот аналитический метод был апробирован для анализа серы в модельных растворах и пробах ила. Точность и погрешность этого метода составляли от 2,7% до 4% и от 0,5% до 4,6% соответственно. Для образца гомогенизированного ила повторяемость измерений $S_{общ.}$ составила 1,4%. Процент извлечения серы из дозированных проб ила составлял от 97,1% до 100,5%. Предел количественного определения этого метода при уровне достоверности 95% составил 4,5 мг/л [1]. Аналитический метод MEAD-ICP-AES был использован для количественного определения содержания серы в сырых и сброженных городских илах, и были сделаны следующие наблюдения:

1. Общее содержание серы в сухих твердых веществах отходов активного ила (ОАИ) составляло от 9,5 до 10,6 мг/г TSS (общее количество взвешенных веществ). Содержание серы в золе сырого ила составляло от 7,4 до 11,6 мг/г золы.

2. Сумма $S_{орг.т.}$ использовалась для представления общей серы, имеющей органический источник, и указывает на потенциал микробиологической активности. Было обнаружено, что ОАИ имели более стабильное значение суммы $S_{орг.т.}$ и $S_{растворим}$ (от 69% до 74%) по сравнению с первичным илом (от 57% до 76%).

3. Не было очевидной корреляции между концентрациями нерастворимого железа и $S_{осажд.}$. Следовательно, осаждение серы в осадке невозможно просто оценить по дозам железа.

4. При значении pH, близком к нейтральному, общая масса серы при анаэробном сбраживании изменялась незначительно (менее 10%). Лишь небольшая часть серы будет высвобождаться в виде ЛСС с газовыми выбросами во время анаэробного сбраживания, тогда как большая часть серы остается в осадке.

5. После сбраживания в течение 13 дней сброженные ОАИ имели более высокое значение суммы $S_{орг.т.}$ и растворимых веществ по сравнению с первичным илом, что позволяет предположить, что белки в ОАИ меньше разлагаются при анаэробном сбраживании. Повышенная температура сбраживания, по-видимому, увеличивала солюбилизацию белков, но не конечную конверсию.

Изменения фракций серы в процессе сбраживания показали аналогичную картину солюбилизации и минерализации органического азота. Результаты показывают, что анализ состава серы может оценить способность к разложению белков в ОАИ и первичном иле. Анализ серы, проводимый методом MEAD-ICP-AES, можно использовать в качестве альтернативного анализа для характеристики разлагаемости городского ила и эффективности процессов анаэробного сбраживания [1].

Образование сероводорода H_2S происходит из двух источников: восстановления сульфата и десульфурации органических соединений, содержащих серу в

восстановленном состоянии. Образование H_2S из сульфата показано следующими уравнениями [9, 17] :

$$SO_4^{2-} + \text{органическое вещество} \xrightarrow{\text{анаэробные бактерии}} S^{2-} + H_2O + CO_2 \quad (1)$$

$$S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S \quad (2)$$

Оптимальный окислительно-восстановительный потенциал (Eh) для этой реакции составляет от -200 до -300 мВ [2]. Сера встречается в восстановленной форме в некоторых аминокислотах (например, цистеине, цистине, метионине, таурине), здесь считается, что она обеспечивает структурную связь внутри белковых молекул. Упрощенное представление гидролиза цистеина показано ниже [9]:

$$\underset{\text{цистеин}}{SHCH_2CH_2NH_2COOH} + H_2O \rightarrow \underset{\substack{\text{пировиноградная}\\ \text{кислота}}}{CH_3COCOOH} + NH_3 + H_2S \quad (3)$$

H_2S является слабой двухосновной кислотой и диссоциирует согласно

$$H_2S \underset{}{\overset{pK_{a1} = 7.04}{\rightleftharpoons}} H^+ + HS^- \overset{pK_{a2} = 12.89}{\rightleftharpoons} H^+ + S^{2-} \quad (4)$$

Это приводит к системе, показанной на рис. 2.

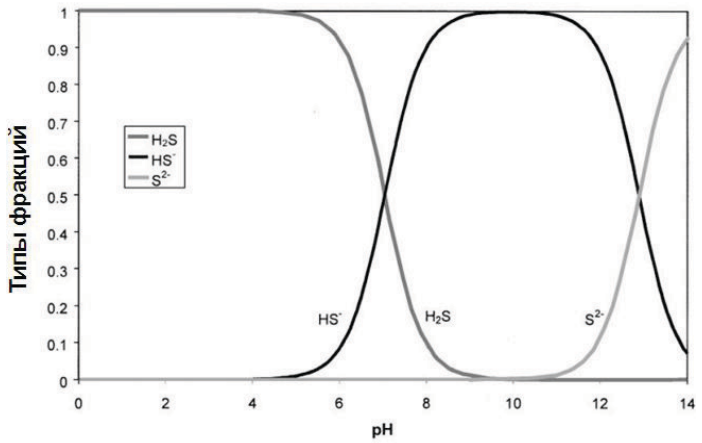


Рис.2. Диссоциация сероводорода [9].

Только молекулярный H_2S приводит к проблемам с запахом. При pH 7 примерно 50% H_2S находится в этой форме. Кислые условия усиливают проблемы запаха H_2S, а основные условия подавляют их. Другие серосодержащие одоранты

могут аналогичным образом быть получены из серосодержащих аминокислот, а также могут образовываться в результате реакций между H_2S и ненасыщенными кетонами [9].

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенный литературный обзор научных публикаций дал возможность увидеть картину распределения серы в сточных водах, в первичном иле, в активном иле после сбраживания, и в других промежуточных фракциях на различных этапах очистки вод. Полученные результаты представляют собой ценную информацию для прогнозирования дальнейших действий по обнаружению серосодержащих компонентов в исследуемых объектах, полученных с очистных сооружений Республики Молдова, которые необходимо удалять, так как они представляют собой экологическую опасность. Было установлено, что основной вклад в образовании летучих соединений серы в илах отходов сточных вод и в самих сточных водах вносят сульфаты, белковые соединения, глутатион, сульфолипилы, хондроитинсульфат. Были описаны методы анализа, используемые для определения серосодержащих соединений.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. DU, W., PARKER, W. Characterization of sulfur in raw and anaerobically digested municipal wastewater treatment sludges. In: *Water Environment Research*. 2013. nr.2, vol.85, p.124-132. https://doi.org/10.2175/106143012X13407275694671
2. BOON, A. G. Septicity in Sewers: Causes, Consequences, and Contaminant. In: *Water Environment Research*. 1992. nr.3, vol.6, p.79-90. https://doi.org/10.2175/10.1111/j.1747-6593.1992.tb00741.x
3. BURA, R., et al. (1998) Composition of Extracellular Polymeric Substances in the Activated Sludge Floe Matrix. In: *Water Environment Research*. 1998. nr.4, vol.37, p.325-333. https://doi.org/10.2166/wst.1998.0657
4. LANDERS, D. H., DAVID, M. B., MITCHELL, M. J. Analysis of Organic and Inorganic Sulfur Constituents in Sediments, Soils, and Water. In: *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 1983. nr.4, vol.14, p.245-256. https://doi.org/10.1080/03067318308071623
5. HOLM-NIELSEN, J. B., AL SEADI, T., OLESKOWICZ-POPIEL, P. The Future of Anaerobic Digestion and Biogas Utilization. In: *Bioresource Technology.* 2009. nr.22, vol.100, p.5478-5484. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.046
6. TSAGARAKIS, K., PAPADOGIANNIS, C. Technical and Economic Evaluation of Biogas Utilization for Energy Production at Iraklio Municipality, Greece. In: *Energy Conversion and Management.* 2006. nr.7-8, vol.47, p. 844-857. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.06.017

7. SEKYIAMAH, K., et al. Identification of Seasonal Variations in Volatile Sulfur Compound Formation and Release from the Secondary Treatment System at a Large Wastewater Treatment Plant. In: *Water Environment Research*. 2008. nr.12, vol.80, p. 2261-2267. https://doi.org/10.2175/106143008x304677
8. SMET, E., VAN LANGENHOVE, H. Abatement of Volatile Organic Sulfur Compounds in Odorous Emissions from the Bio-Industry. In: *Biodegradation*. 1998. nr.3/4, vol.9, p.273-284. https://doi.org/10.1023/a:1008281609966
9. GOSTELOW, P., PARSONS, S. A., STUETZ, R. M. Odour Measurements for Sewage Treatment Works. In: *Water Research*. 2001. nr.3, vol.35, p. 579–597. https://doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00313-4
10. HIGGINS, M. J., et al. Cycling of Volatile Organic Sulfur Compounds in Anaerobically Digested Biosolids and its Implications for Odors. In: *Water Environment Research*. 2006. nr.3, vol.78, p.243–252. https://doi.org/10.2175/106143005x90065
11. American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation (1999) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed.; American Public Health Association: Washington, D.C. Available: https://beta-static.fishersci.com/content/dam/fishersci/en_US/documents/programs/scientific/technical-documents/white-papers/apha-water-testing-standard-methods-introduction-white-paper.pdf / [Accessed: 21.06.2024]
12. HSIEH, Y. P., YANG, C. H. Diffusion Methods for the Determination of Reduced inorganic Sulfur Species in Sediments. In: *Limnology and Oceanography.* 1989. nr.6, vol.34, p.1126-1130. https://doi.org/10.2307/2837204
13. SARUDI, I., KELEMER, J. Determination of Sulphur and Total Sulphur Dioxide in Wines by an ICP-AES Method. In: *Talanta.* 1998. nr.6, vol.45, p.1281-1284. https://doi.org/10.1016/s0039-9140(97)00228-2
14. CAROLI, S. et.al. Determination of Sulfur in Coal Products by inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1998. nr. 1, vol.3, p.245-248. https://doi.org/10.1039/ja9880300245
15. MELCER, H. *Methods for Wastewater Characterization in Activated Sludge Modelling: Werf Report Project 99-wwf-3 – Softcover.* London: Iwa Pub, 2005. 596p. ISBN-10: 1843396629.
16. DEWIL, R. et al. The Analysis of the Total Sulfur Content of Wastewater Treatment Sludge by ICP-OES. In: *Environmental Engineering Science.* 2006. nr.6, vol.23, p.904-907. https://doi.org/10.1089/ees.2006.23.904
17. CHEREMISINOFF, P. N. *Industrial Odour Control.* Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd, 1988. 222p. ISBN-10: 0750606029.

Acknowledgement. This work is a part of the Moldovan State Program (2024-2027) "Advanced research in computational and ecological chemistry, identification of technological procedures for treatment, formation of water quality and quantity", Project number: 010603.

ABORDAREA SECURITĂȚII INFORMAȚIEI ÎN BAZA STANDARDELOR

STANDARDS-BASED INFORMATION SECURITY APPROACH

CZU: 004.056.5:006.35(100)ISO **https://doi.org/10.59295/spd2024n.97**

Tudor BRAGARU,
ORCID: 0000-0001-6356-2906
e-mail: theosnume@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *Many people mistakenly believe that information security (SI) and cyber security (SC) are completely different and that SC only boils down to technical-technological issues, settings, firewall rules, etc. In reality SI and SC are very close, and statistics show that the human problem predominates with a weight of about 70 to 95%. The purpose of this paper is to disprove some illusions/myths regarding SI/SC and elucidate their correct approach, with the reorientation from the paradigm based on software-technical-technological problems – towards organizational and management problems, based on generally accepted standards of good practices, without diminishing the importance of IT security and not limited to it. The work is carried out on the basis of an in-depth study of the modern trends in the organization and management of SI/SC with the analysis and synthesis of some recommendations based on bibliographic sources and the standards of best practices for the organization and management of SI/SC. The benefits of the SI/SC approach through the prism of good practice standards are multiple, generally recognized and confirmed by numerous results obtained in research, publications and the increase of the number of certifications of SI/SC management systems.*

Keywords: *Information security threats, ISO/IEC 27k family of standards, Security risks, Information security, Information security management system (SMSI).*

INTRODUCERE

Argument. În *societatea* informațională modernă bazată pe cunoaștere și pe e-transformarea bulversantă a afacerilor digitale, a e-industriei, a e-guvernării, a e-educației, a e-comunicațiilor etc., *securitatea informației/securitatea cibernetică a devenit vitală* pentru oameni, afaceri și orice alte entități, indiferent de țară, industrie, dimensiuni. Amenințările devin din ce în ce mai sofisticate, iar urmările realizării lor devin din ce în ce mai grave. Ca urmare, pentru a proceda corect în diferite situații, este important ca toată lumea să înțeleagă *importanța, tendințele, provocările și problemele majore ale securității informației/securității cibernetice, miturile/concepțiile greșite comune în domeniul SI/SC și realitățile*.

În prezenta lucrare termenii „*securitatea cibernetică”* și *„securitatea informației”* sunt utilizați cu sens interschimbabil potrivit contextului. Aceasta deoarece conceptul de „*securitate a informației”* se referă la orice informații, inclusiv digitale și pe suport de hârtie, este ceva mai larg decât SC, *ce constituie cca 95% din SI* și care se referă doar la informațiile digitale din spațiul cibernetic. Totodată, ambele concepte până în 2023 erau definite ca *„conservarea celor trei proprietăți primare/fundamentale ale informației: Confidențialitate, Integritate și Accesibilitate” (clauza 3.8. ISO/IEC 27000:2020 și clauza 4.20 ISO/IEC 27032:2012)* și câtorva proprietăți secundare bazate pe cele fundamentale, precum *autenticitatea, responsabilitatea, non-repudierea* și *fiabilitatea* . Diferența majoră dintre securitatea informației și securitatea cibernetică este elucidată în ultima ediție a standardului *ISO/IEC 27032:2023,* care definește SC ca *„protejarea oamenilor, a societății și a națiunilor de riscurile cibernetice”* în spațiul cibernetic *(concept conform clauzei 3.6 ISO/IEC 27100:2020).* Acest lucru este foarte important în contextul creșterii dependenței tot mai mari de tehnologie și de Internet, când SC devine de-a dreptul crucială. SC stabilește explicit relațiile între *securitatea Internet, securitatea web și securitatea rețelelor*, practic înglobându-le pe toate cele implicate cu atribuții de protecție a infrastructurilor informaționale *(dispozitive, aplicații, sisteme și date)* împotriva amenințărilor cibernetice asupra informației.

Actualitatea și importanța temei abordate este confirmată și de numeroase cercetări, de prezența acestei tematici pe agenda majorității absolute a conferințelor și forurilor științifice de nivel național și internațional, de numeroase statistici, unele dintre care sunt prezentate mai jos.

MATERIALE ȘI METODE

Există zeci de mituri comune răspândite [1, 2, 3], care împiedică buna înțelegere a SI/SC și care pot constitui o adevărată problemă în multe cazuri:

1. Securitatea cibernetică este o problemă doar tehnică-tehnologică.

2. Securitatea cibernetică este doar grija departamentului de IT (DIT); este doar pentru experți; nu este responsabilitatea mea.

3. Parolele puternice, firewall-uri și antivirus sunt suficiente pentru o bună SC.

4. Infractorii cibernetici nu vizează întreprinderile mici și mijlocii.

5. Conformitatea cu standardele și regulamentele în vigoare oferă suficientă SC.

6. Cumpărarea mai multor instrumente consolidează protecția securității cibernetice.

7. Testele regulate de penetrare asigură o SC suficientă.

8. Criptarea este bagheta magică pentru SI/SC.

9. Datele cu care operăm sau la care avem acces nu sunt valoroase.

10. Securitatea cibernetică necesită o investiție financiară mare și multe altele variații similare.

În continuare și doar pentru exemplificare sunt elucidate doar câteva dintre aceste mituri comune, iar pentru mai multe mituri și mai multe detalii a se vedea sursele citate.

Securitatea informației/SC rezidă preponderent în securitatea IC&T, este doar grija DIT *[1, mit 4], [3, mit 9],* **SC este doar o povară financiară** *[1, mit 19]. Absolut fals*. Într-adevăr, securitatea IC&T este veriga principală, de care depind foarte multe, dar nu toate. DIT este responsabil de implementarea și revizuirea politicilor de securitate, de monitorizarea rețelei, de aplicarea măsurilor concrete pentru a diminua multe dintre amenințările cibernetice, dar nu se poate ocupa de toate și nu poate fi responsabil pentru toți. În societatea modernă bazată pe IC&T, unde practic toată lumea utilizează diverse dispozitive electronice și gadgeturi conectate la Internet, SC nu mai rezumă doar în probleme tehnice, tehnologice, setări etc., ci a devenit o problemă preponderent umană, ce ține de comportamentul uman, de motivația și de cultura care influențează deciziile și acțiunile lor, de educația și împuternicirile lor și a tuturor părților interesate. Iar IT și preocupările DIT constituie doar o parte a SC, cea mai mare parte se referă la alți oameni și alte procese și la modul în care toate acestea interacționează cu IT și DIT. Trebuie luate în considerare *politicile organizaționale, procedurile și guvernanța*, care promovează sau împiedică eforturile de securitate și modul de aliniere a acestora cu scopurile și obiectivele de securitate. Astfel, pe măsură ce IC&T devin tot mai diversificate și utilizate, atacurile devin mai puțin concentrate pe mijloacele programo-tehnice, fiind țintite spre *factorul uman, considerat a fi cel mai vulnerabil*.

La investițiile în IC&T se adaogă investițiile legate de educația și instruirea continuă a personalului de toate nivelurile. La responsabilitatea DIT se adaogă responsabilitatea tuturor utilizatorilor IC&T de a fi vigilenți, de a cunoaște și înțelege provocările, vulnerabilitățile, riscurile de SI/SC și a celor mai bune practici în activitățile operaționale de *colectare, stocare, procesare, nimicire a informației* în condiții de siguranță. În final, *responsabilitatea aparține top managementului*, *care adoptă politici, regulamente, alocă resursele necesare* pentru asigurarea nivelului necesar al SI/SC. Ca urmare, SI/SC nu este/nu poate fi doar grija DIT, nu rezidă doar în securitatea IT, investițiile nu se referă doar la IT. Entitățile sunt nevoite să investească în educația, informarea-conștientizarea personalului privind cele mai recente provocări, tendințe, amenințări și vulnerabilități pentru ca să-și poată adapta și realiza strategiile de SI/SC de-a lungul timpului.

Securitatea informației/SC este un proiect care se termină; faci o singură dată setările pentru securizarea sistemelor și rețelelor și uiți de asta. *Și acesta este un sentiment absolut fals de SC,* deoarece mediul IC&T și ciberspațiul global sunt în continuă și bulversantă dezvoltare și transformare continuă, zilnic apar noi atacuri, riscuri, viruși. SC este un proces dinamic și continuu, care trebuie actualizat, îmbunătățit, monitorizat în mod constant, pentru ca controalele și măsurile de securitate să fie eficiente. Astfel, SI/SC nu este un proiect de o singură dată, ci un *ciclu continuu de planificare, dezvoltare/implementare, evaluare/verificare și îmbunătățire (cunoscut ca ciclu de îmbunătățire continuă Plan-Do-Check-Act, adoptat de toate standardele de management).*

Nu trebuie să ne facem griji prea mari cu privire la SC pentru că nu avem nimic de ascuns și/sau datele noastre (sau datele la care avem acces) nu sunt valoroase și/sau pentru că nu vizităm site-uri inoportune etc. *Această concepție greșită este foarte*

răspândită. De exemplu, se consideră că dacă nu vizionăm situri inoportune, malițioase – nu avem probleme de SC. Adevărul este că siturile web legitime pot fi compromise și infectate cu cod rău intenționat. Adesea, atacatorii profită de defectele browser-elor și plugin-urilor siturilor web [4]: *Peste 4,1 milioane de site-uri web au programe malware; Peste 18 milioane de site-uri web sunt infectate cu malware în fiecare săptămână; 97% dintre breșele de securitate exploatează plugin-uri Word Press.*

La fel există diverse **mituri și legende privind familia de standarde ISO27k** [5]. De exemplu, mulți consideră eronat că *seria se referă doar la două-trei standarde de bază*. Aceasta este absolut fals. Într-adevăr seria a debutat în 2000 cu un singur standard ISO/IEC 27002, ulterior a fost lansat standardul sistemic ISO/IEC 27001 (în 2005) privind sistemului de management al securității informației. Astăzi familia ISO27k cuprinde cca 80 de standarde implementate din cele circa 90 planificate pentru a înlesni implementarea SMSI. Multe dintre standarde au ajuns la ediția 4-5, fiind esențial revizuite și îmbunătățite. Actualizări importante ale standardelor pereche ISO/IEC 27001- ISO/IEC 27002, ISO/IEC 27005, ISO/IEC 27032 și altele au avut loc în anii 2022-2023, care au apropiat și mai mult aceste standarde, înlesnind maparea controalelor de SI/SC, Securitatea rețelelor, Internet, Web etc., inclusiv cu NIST, Top 18 CIS Critical Security Controls *(Center for Internet Security)*, care au înlocuit Top 20 SANS Critical Security Controls *(SysAdmin Network Systems)* și altele.

O altă iluzie se referă la egalarea conformității cu securitatea [1, 3, 5]**.** Certificarea de conformitate cu ISO/IEC 27001 este vitală pentru entitate, imaginea sa, operațiunile pe care le desfășoară etc., dar aceasta acoperă doar elementele de bază ale securității. Conformitatea nu oferă careva garanții asupra nivelului de securitate al organizației certificate și nici nu este odată pentru totdeauna. Certificatul confirmă doar că entitatea are implementat un SMSI care este conform într-un moment dat cu cerințele ISO/IEC 27001 în aria unui perimetru și a unei declarații SoA *(Statement of Applicability)* definite și doar pe o perioadă relativ scurtă, de cca un an. Dar informațiile și sistemele, inclusiv SMSI, inclusiv amenințările și riscurile evoluează continuu. Ca urmare, echipa de SC va trebui să răspundă nevoilor schimbătoare de securitate cibernetică.

Pentru a fi mai convingători, iată alte câteva statistici de securitate cibernetică [4]:

- 51% dintre companiile cu o politică BYOD au suferit o încălcare a datelor mobile;
- 92% din programele malware sunt livrate prin e-mail;
- 81% dintre încălcările de date se datorează parolelor slabe, furate sau implicite;
- La fiecare 39 de secunde un atacator vizează infrastructura de securitate cibernetică a unei afaceri; zilnic sunt create cca 300.000 de programe malware (estimativ);
- 68% dintre directorii executivi consideră că riscurile de securitate cibernetică cresc.

O mulțime de info-grafice, care înlocuiesc mii de cuvinte, pot fi găsite la Statista [6]. De exemplu „*Criminalitatea cibernetică se așteaptă să crească vertiginos în ur-*

mătorii ani”, de la 0,86 în 2018 la 13,62 trilioane de dolari SUA în 2028, adică de cca 16 ori in 10 ani! Statistici alarmante privind securitatea cibernetică a se vedea [7]. De exemplu, întreprinderile mici sunt deosebit de vulnerabile – de la 43 la 58 % dintre toate atacurile cibernetice sunt direcționate către acestea; 95% dintre toate încălcările de date includ elementul uman, implicat fie prin eroare, utilizare greșită a privilegiilor, utilizarea acreditărilor furate sau inginerie socială. Conform [8], trei moduri principale de atac cibernetic sunt *acreditările furate, phishing și exploatarea vulnerabilităților.*

Însă **a dezminți miturile și a speria cu statistici este puțin.** Pentru asigurarea SI/SC este necesară adoptarea unui cadru rezonabil de dezvoltare-implementare-monitorizare, care să fie:

- **Scalabil** – să poată fi dezvoltat simultan cu dezvoltarea afacerii, IC&T, sistemelor informaționale etc. și continuu adaptat la apariția noilor amenințări și riscuri;
- **Repetabil** – susținut de metodologii și procese iterative pe domeniile definite ale procesării informațiilor, cu oferirea de rezultate consistente și comparabile în timp sau între entități;
- **Defensiv** – să permită îmbunătățirea continuă bazată pe analiza riscurilor specifică contextului, utilizarea principiilor și controalelor auditabile, proceselor și cadrelor documentate și acceptate pentru gestionarea și controlul riscului;
- **Măsurabil** – să permită măsurarea capacității SI, ce oferă o imagine clară a stării programului de securitate și a capacităților de performanță, a îmbunătățiri continue definite în mod obiectiv de schimbările din mediile de risc sau de afaceri;
- **Durabil** – să fie centrat pe afacere, cu proceduri definite care să sprijine creșterea eficienței proceselor de afaceri și reducerea costurilor de conformitate pe ciclul de viață al informațiilor și adaptării la schimbările în mediile IT/IS și de afaceri.

Un asemenea cadru general acceptat este **abordarea securității informației în baza standardelor** de bune practici, cu sublinierea creșterii semnificației părții de management față de partea tehnică-tehnologică. Deoarece, în primul rând factorul uman a devenit semnificativ, iar în al doilea rând, standardele internaționale din domeniul securității informației, IT, IS, Internet, Web etc., dezvoltate și îmbunătățite de-a lungul anilor au reușit să **absoarbă cele mai bune experiențe cu un grad mare de generalitate și practici** ale specialiștilor din toată lumea. Standardele oferă o bună structurare a informațiilor existente despre securitate și constituie ghiduri explicite de bune practici privind construirea și utilizarea SMSI.

O altă justificare ar fi **simplitatea și transparența** oferire de standarde, două cerințe imperative ale SI/SC, care corespund *principiului universal KISS: Keep It Simple, Stupid*. Mai simplu – este mai bine. Bunele practici și recomandările stabilite în standardele

de bune practici permit combaterea complexității. Utilizarea lor sugerează că nu trebuie să „născocești" nimic. Trebuie doar să urmezi îndeaproape bunele practici. Totodată, dacă SMSI este sau pare a fi prea vast, prea complex – se poate urmări dezvoltarea sa eșalonată, în acord cu **regula universală Pareto 20/80**: *este suficient să rezolvăm 20% dintre cele mai prioritare probleme pentru a atinge 80% din efectele preconizate*. Acest lucru este confirmat de abordarea SI/SC bazată pe riscuri, cu prioritizarea celor mai valorase resurse informaționale, ce au impact semnificativ asupra afacerii, cu identificarea, analiza, evaluarea și tratarea riscurilor majore ce amenință SC.

Foarte succint, implementarea SMSI în baza standardelor de bune practici **oferă numeroase beneficii pentru organizațiile și persoanele interesate** (entități):

- Ține organizația la curent cu toate informațiile actuale în domeniu;
- Introduce în organizație o metodă sistematică de control a confidențialității, integrității și accesibilități informației, un mediu unic ce conține toate mecanismele necesare pentru autocorectare și îmbunătățire continuă;
- Contribuie la păstrarea unui nivel bun de competitivitate pe piață, îmbunătățește credibilitatea și consolidează încrederea clienților;
- Contribuie la respectarea cerințelor legale privind securitatea informației;
- Oferă posibilitatea de îmbunătățire continuă prin audituri regulate;
- Asigură continuitatea afacerii, reduce costurile de asigurare și altele.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Cu toate că statisticele demonstrează că oamenii constituie cea mai slabă verigă în securitatea cibernetică, tot oamenii constituie și cel mai puternic remediu. Într-adevăr, oamenii pot provoca sau permite incidentele cibernetice din cauza lipsei de conștientizare sau a neglijenței lor, pregătirii slabe etc. Dar un personal sistematic instruit și împuternicit să acționeze poate spori cu mult siguranță împotriva amenințărilor cibernetice. Ei pot detecta și raporta activități suspecte, pot urma politicile și procedurile de securitate și pot folosi bunul simț și gândirea critică atunci când se confruntă cu situații critice. Ceea ce demonstrează elocvent schimbul accentului de pe componenta tehnică-tehnologică a SC pe cea umană, pe management, conștientizare, formare continuă, etc.

CONCLUZII

Adoptarea unor politici, standarde și practici robuste de SI/SC devine vitală pentru protejarea integrității, confidențialității și disponibilității informației într-o lume în care datele și informațiile sensibile sunt expuse din ce în ce mai mult riscului de furt, modificare sau distrugere ilicită.

Importanța SI/SC și a standardului ISO/IEC 27032 sunt justificate de impactul pe care atacurile cibernetice îl pot avea asupra indivizilor, entităților și societății în ansamblu, dacă acestea reușesc. Securitatea cibernetică conform familiei de standarde ISO27k, în special a standardului ISO/IEC 27032:2023, reprezintă o armă puter-

nică pentru gestionarea riscurilor cibernetice și protejarea infrastructurii digitale de amenințările curente și viitoare. Investiția în SI/SC și în conformitatea cu standardele internaționale în acest domeniu sunt cruciale pentru asigurarea unui mediu online sigur și pentru promovarea încrederii în utilizarea tehnologiei digitale în continuare. Însă *conformitatea cu reglementările, politicile, standardele respective nu garantează securitatea.* Inclusiv și pentru că acestea nu sunt/nu pot fi perfecte într-un mediu în continuă și bulversantă schimbare.

Respectarea principiilor sistemice ISO/IEC 27001:2022, aplicarea controalelor ISO/IEC 27002:2022 și ghidarea conform ISO/IEC 27032:2023 oferă *o abordare sistematică pentru construirea unui mediu digital mai sigur și mai rezistent în ciberspațiul global*. Sarcina familiei ISO27k și ISO/IEC 270032:2023, în special, rezumă în furnizarea unui set de ghiduri și recomandări pentru a asigura interacțiunea diferitelor tipuri de securități într-un mediu virtual unic din spațiul cibernetic. Ca atare, ISO/IEC 27032:2023 oferă linii directoare pentru îmbunătățirea SC în cadrul diferitelor entități prin dezvoltarea unui cadru de securitate bazat pe *managementul riscului în cadrul unor sisteme manageriale,* acoperind în special *securitatea informațiilor, securitatea rețelelor, securitatea pe Internet și Web, protecția infrastructurilor informaționale*.

Cu toate că controalele furnizate conform ISO 27032:2023 sunt controale preponderent tehnice *(e.g. securitatea rețelei, protecția serverului, protecția utilizatorului etc.),* alinierea sa cu principiile standardelor sistemice de management (ISO/IEC 27001:2022) încurajează personalul și utilizatorii să fie conștienți și proactivi pentru a crește eficiența și a maximiza eficacitatea măsurilor de SC.

De asemenea, este de menționat că aplicabilitatea universală a suitei standardelor ISO27k, indiferent de tipul afacerii, mărimea entității, regiune, țară favorizează implementarea acestor standarde comparativ cu cele naționale precum NIST sau standarde proprietare/specifice precum Top CIS Controls (de la SANS, CIS), COBIT de la ISACA etc.

REFERINȚE

1. *19 Tech Experts Bust Common Cybersecurity Myths And Misconceptions.* Decembrie, 1, 2023. În: https://www.forbes.com/sites/forbestechcouncil/2023/12/01/19-tech-experts-bust-common-cybersecurity-myths-and-misconceptions/?sh=6ee7695263ff. Accesat [25.06.2024].
2. *Top 10 Common Cybersecurity Myths.* În: https://agio.com/myths-about-cybersecurity/#gref. Accesat [25.06.2024].
3. *Cybersecurity Myths v/s Facts:* Unraveling *The Truth.* În: https://www.wattlecorp.com/cybersecurity-myths-facts/. Accesat [21.06.2024].
4. 239 Cybersecurity Statistics (2023). În: https://www.packetlabs.net/posts/239-cybersecurity-statistics-2023/, Accesat [18.06.2024].
5. *Mituri și legende ISO/IEC 27000.* (cu referire la întreaga familie ISO/IEC 27k).

În: https://www.consultanta-certificare.ro/articole/mituri-legende-iso-iec-27000.html . Accesat [21.06.2024].

6. FLECK, A. *Cybercrime expected to skyrocket in coming years*. Dec 2, 2022. În: https://www.statista.com/chart/28878/expected-cost-of-cybercrime-until-2027/. Accesat [18.06.2024].
7. MILKOVICH, Devon. *15 Alarming Cyber Security Facts and Stats.* În: https://www.cybintsolutions.com/cyber-security-facts-stats/. Accesat [18.06.2024].
8. Verizon Reports. *DBIR 2023 data breach investigations report.* În: https://www.verizon.com/business/ resources/Tbf7/reports/2023-data-breach-investigations-report-dbir.pdf. Accesat [18.06.2024].

APLICAȚII ALE INTELIGENȚEI ARTIFICIALE ÎN EDUCAȚIA MATEMATICĂ

APPLICATIONS OF ARTIFICIAL INTELLIGENCE IN MATHEMATICS EDUCATION

CZU: 004.8:51(072.3):37.03 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.98**

Gabriela Cristina BRĂNOAEA,
ORCID: 0000-0003-1319-664X
e-mail: branoaea.cristina@yahoo.com
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *This paper presents the relevance of artificial intelligence in mathematics education through the use of an Intelligent Support System developed in Wolfram Mathematica. The system enables the creation of an unlimited number of customized items necessary for training students passionate about mathematics. By combining neuroscience research with artificial intelligence, personalized, deeper, and faster learning of mathematics can be achieved, enhancing each student's potential. The system supports mathematics training through three practical components: diagnosing learning characteristics and current levels, structuring educational materials and creating adaptive study methods, and designing adaptive algorithms for optimal learning environment personalization. Research was conducted on 200 middle school students, divided into control and experimental groups. Results showed significant improvement in the experimental group, demonstrating the system's effectiveness. Feedback from students and teachers highlighted the system's ability to make mathematics learning more engaging and efficient.*

***Keywords*:** *artificial intelligence, customized tasks, intelligent support system, task composer.*
Cuvinte-cheie: *inteligență artificială, sarcini personalizate, sistem suport inteligent, compozitor de sarcini personalizate.*

INTRODUCERE

În era digitalizării, educația se confruntă cu noi provocări și oportunități, iar integrarea tehnologiei în procesul de învățare devine esențială. Achizițiile matematice reprezintă o componentă fundamentală a educației gimnaziale, iar eficientizarea acestui proces poate contribui semnificativ la dezvoltarea competențelor elevilor. Prezenta lucrare își propune să prezinte un sistem suport inteligent, conceput pentru a accelera achizițiile matematice la elevii de gimnaziu prin utilizarea tehnologiilor moderne de inteligență artificială (IA).

Aceasta lucrare prezintă relevanța inteligenței artificiale în predarea matematicii prin utilizarea unui Sistem Suport Inteligent realizat în Wolfram Mathematica. Acest sistem permite conceperea unui număr nelimitat de itemi personalizați necesari antrenamentului elevilor pasionați de matematică. Cercetarea în domeniul neuroștiinței, în colaborare cu inteligența artificială, poate duce la o învățare a matematicii personalizată, mai profundă și mai rapidă, crescând potențialul fiecărui elev.

MATERIALE ȘI METODE

Pentru realizarea acestui studiu, am dezvoltat un sistem suport inteligent bazat pe tehnologii de machine learning și rețele neuronale, capabil să adapteze materialele educaționale și metodele de predare în funcție de nevoile și progresul individual al fiecărui elev. Sistemul include:

1. Platforma educațională interactivă: o platformă online care oferă lecții interactive, exerciții și evaluări personalizate.
2. Algoritmi de învățare automată: algoritmi care analizează performanța elevilor și ajustează dificultatea sarcinilor pentru a menține un nivel optim de provocare.
3. Module de feedback: instrumente care oferă feedback instantaneu și sugestii pentru îmbunătățirea performanței.
4. Interfață prietenoasă: un design intuitiv, ușor de utilizat atât de elevi, cât și de profesori.

Sistemul suport inteligent poate fi împărțit în trei părți din punct de vedere practic:

1. Diagnosticarea caracteristicilor de învățare ale elevului, evaluarea nivelului actual (modul student-elev)
2. Structurarea suporturilor educaționale, crearea metodelor de realizare a materialului de studiu adaptiv (modul de autor-profesor)
3. Proiectarea algoritmilor adaptivi pentru formarea optimă a personalizării mediului de învățare (modul profesor virtual) și înregistrarea progresului.

Programa de matematică din gimnaziu din România poate fi împărțită în diferite familii de probleme, în funcție de conținutul vizat și obiectivele urmărite de fiecare familie. Fiecare familie de probleme poate conține mai multe subiecte specifice și poate fi abordată în diferite moduri, în funcție de nivelul de dificultate și de gradul de dezvoltare al elevilor. Este important ca profesorii de matematică să abordeze aceste familii de probleme într-un mod coerent și să ofere o varietate de exerciții și probleme care să acopere fiecare familie de probleme. Aceasta va permite elevilor să își dezvolte abilitățile în fiecare domeniu și să aplice cunoștințele matematice în contexte diferite.

În continuare este prezentat un exemplu de model generic inspirat de o problemă de algebră:

„Mihai a cheltuit o sumă de bani în 4 zile. În prima zi a cheltuit 20% din întreaga sumă, a doua zi a cheltuit 30% din suma rămasă, în a treia zi a cheltuit cu 20 de lei mai mult decât în a doua zi, iar în a patra zi a cheltuit ultimii 44 de lei. Determină suma de bani cheltuită de Mihai în cele 4 zile."

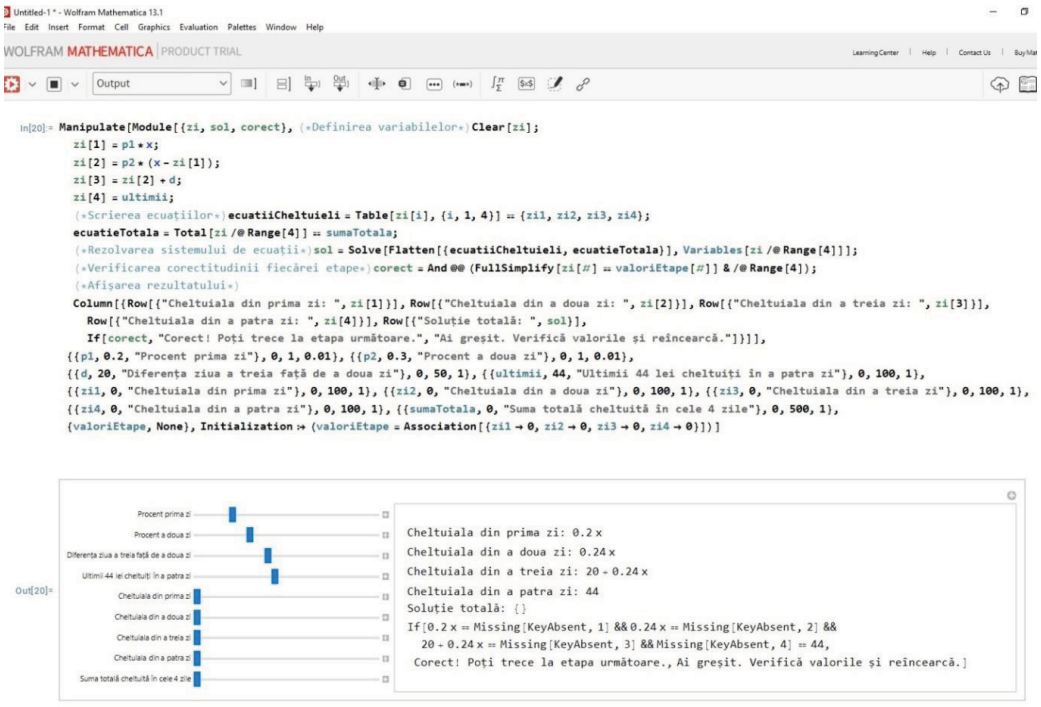
Competențele specifice asociate unității de învățare „Ecuații și sisteme de ecuații liniare", studiat la clasa a VIII-a:

- Identificarea unei situații date rezolvabile prin ecuații sau sisteme de ecuații liniare

- Transpunerea matematică a unor situații date, utilizând ecuații și/sau sisteme de ecuații liniare
- Utilizarea transformărilor echivalente în rezolvarea unor ecuaţii şi sisteme de ecuaţii liniare
- Stabilirea unor metode de rezolvare a ecuațiilor sau a sistemelor de ecuații liniare

Pentru a rezolva această problemă, putem defini variabilele pentru suma totală de bani și pentru fiecare zi în parte. Apoi, vom exprima cheltuielile zilnice în funcție de variabilele respective și vom scrie ecuații pentru fiecare zi. Rezultatul va furniza valoarea pentru x, care reprezintă suma totală de bani cheltuită de Mihai în cele 4 zile.

Desigur, putem generaliza problema astfel încât cheltuielile din fiecare zi să fie variabile. Prin crearea unui cod care să ghideze pas cu pas rezolvarea problemei, se poate verifica automat corectitudinea fiecărei etape parcurse de elev. Iată un cod în Wolfram Mathematica pentru această generalizare:



Acest cod folosește variabilele zi[1], zi[2], zi[3], și zi[4] pentru a reprezenta cheltuielile din fiecare zi în funcție de procente (p1, p2), diferența (d) și cheltuiala din a patra zi (ultimii).

Valorile p1, p2, d, și ultimii pot fi adaptate în funcție de variabilele specifice fiecarei probleme referitoarea la parcurgerea unei distanțe în mai multe etape.

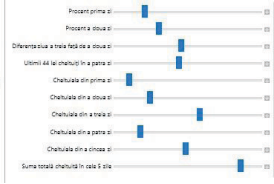
S-a utilizat funcția Manipulate pentru a crea o interfață interactivă în care elevul poate ajusta valorile și va primi feedback pentru fiecare etapă.

Astfel, acest program permite fiecarui elev să ajusteze valorile pentru fiecare etapă parcursă în rezolvarea problemei și îi oferă feedback în timp real. Dacă valorile introduse sunt corecte, va fi afișat mesajul „Corect! Poți trece la etapa următoare.”, altfel va primi indicații pentru a verifica și ajusta valorile. Elvul poate să avanseze la etapa următoare numai când valorile introduse corespund rezolvării corecte a problemei.

În cazul în care problema a fost rezoltată corect, pentru a avansa în profunzimea domeniului, softul poate crea o problemă mai complexă extinzând problema inițială. Astfel, se pot adăuga mai multe variabile și condiții pentru a face problema mai dificilă pentru elevii capabili de performanță.

```
In[21]:= Manipulate[Module[{zi, sol, corect}, (*Definirea variabilelor*)Clear[zi];
          zi[1] = p1 * x;
          zi[2] = p2 * (x - zi[1]);
          zi[3] = zi[2] + d;
          zi[4] = ultimii;
          zi[5] = x / 10; (*Cheltuiala din a cincea zi-10% din suma totală*) (*Adăugarea unei condiții noi*)conditieNoua = zi[4] > zi[3];
          (*Scrierea ecuațiilor*)ecuatiiCheltuieli = Table[zi[i], {i, 1, 5}] == {zi1, zi2, zi3, zi4, zi5};
          ecuatieTotala = Total[zi /@ Range[5]] == sumaTotala;
          (*Rezolvarea sistemului de ecuații*)sol = Solve[Flatten[{ecuatiiCheltuieli, ecuatieTotala, conditieNoua}], Variables[zi /@ Range[5]]];
          (*Verificarea corectitudinii fiecărei etape*)corect = And @@ (FullSimplify[zi[#] == valoriEtape[#]] & /@ Range[5]);
          (*Afișarea rezultatului*)
          Column[{Row[{"Cheltuiala din prima zi: ", zi[1]}], Row[{"Cheltuiala din a doua zi: ", zi[2]}], Row[{"Cheltuiala din a treia zi: ", zi[3]}], Row[{"Cheltuiala din a patra zi: ", zi[4]}],
            Row[{"Cheltuiala din a cincea zi: ", zi[5]}], Row[{"Soluție totală: ", sol}], If[corect, "Corect! Poți trece la etapa următoare.", "Ai greșit. Verifică valorile și reîncearcă."]}]],
         {{p1, 0.2, "Procent prima zi"}, 0, 1, 0.01}, {{p2, 0.3, "Procent a doua zi"}, 0, 1, 0.01}, {{d, 20, "Diferența ziua a treia față de a doua zi"}, 0, 50, 1},
         {{ultimii, 44, "Ultimii 44 lei cheltuiți în a patra zi"}, 0, 100, 1}, {{zi1, 0, "Cheltuiala din prima zi"}, 0, 100, 1}, {{zi2, 0, "Cheltuiala din a doua zi"}, 0, 100, 1},
         {{zi3, 0, "Cheltuiala din a treia zi"}, 0, 100, 1}, {{zi4, 0, "Cheltuiala din a patra zi"}, 0, 100, 1}, {{zi5, 0, "Cheltuiala din a cincea zi"}, 0, 100, 1},
         {{sumaTotala, 0, "Suma totală cheltuită în cele 5 zile"}, 0, 500, 1}, {valoriEtape, None}, Initialization :> {valoriEtape = Association[{zi1 → 0, zi2 → 0, zi3 → 0, zi4 → 0, zi5 → 0}]}]
```

Out[21]=



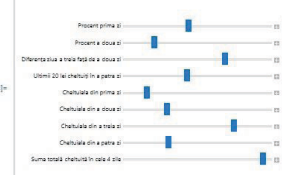
Cheltuiala din prima zi: $0.2\,x$
Cheltuiala din a doua zi: $0.24\,x$
Cheltuiala din a treia zi: $23 + 0.24\,x$
Cheltuiala din a patra zi: 44
Cheltuiala din a cincea zi: $\frac{x}{10}$
Soluție totală: {}
If[0.2 x == Missing[KeyAbsent, 1] && 0.24 x == Missing[KeyAbsent, 2] && 23 + 0.24 x == Missing[KeyAbsent, 3] && Missing[KeyAbsent, 4] == 44 && x == 10 Missing[KeyAbsent, 5], Corect! Poți trece la etapa următoare., Ai greșit. Verifică valorile și reîncearcă.]

Această versiune a problemei include o a cincea zi, iar cheltuiala din această zi depinde de o nouă variabilă. De asemenea, am adăugat o condiție suplimentară (condiție Nouă) pentru a face problema mai complexă.

În cazul În care problema a fost rezoltată greșit, se poate compune o problemă nouă, pornind de la cea inițială, cu un grad de dificultate mai redus, cu scopul de a recupera cunoștințele.În acest caz se pot ajusta procentele și condițiile pentru a face problema mai accesibilă.

```
In[23]:= Manipulate[Module[{zi, sol, corect}, (*Definirea variabilelor*)Clear[zi];
          zi[1] = p1 * x;
          zi[2] = p2 * (x - zi[1]);
          zi[3] = zi[2] + d;
          zi[4] = ultimii;
          (*Scrierea ecuațiilor*)ecuatiiCheltuieli = Table[zi[i], {i, 1, 4}] == {zi1, zi2, zi3, zi4};
          ecuatieTotala = Total[zi /@ Range[4]] == sumaTotala;
          (*Rezolvarea sistemului de ecuații*)sol = Solve[Flatten[{ecuatiiCheltuieli, ecuatieTotala}], Variables[zi /@ Range[4]]];
          (*Verificarea corectitudinii fiecărei etape*)corect = And @@ (FullSimplify[zi[#] == valoriEtape[#]] & /@ Range[4]);
          (*Afișarea rezultatului*)
          Column[{Row[{"Cheltuiala din prima zi: ", zi[1]}], Row[{"Cheltuiala din a doua zi: ", zi[2]}], Row[{"Cheltuiala din a treia zi: ", zi[3]}], Row[{"Cheltuiala din a patra zi: ", zi[4]}],
            Row[{"Soluție totală: ", sol}], If[corect, "Corect! Poți trece la etapa următoare.", "Nu ați rezolvat corect. Verificați valorile și reîncercați."]}]],
         {{p1, 0.1, "Procent prima zi"}, 0, 1, 0.01}, {{p2, 0.2, "Procent a doua zi"}, 0, 1, 0.01}, {{d, 10, "Diferența ziua a treia față de a doua zi"}, 0, 50, 1},
         {{ultimii, 20, "Ultimii 20 lei cheltuiți în a patra zi"}, 0, 100, 1}, {{zi1, 0, "Cheltuiala din prima zi"}, 0, 100, 1}, {{zi2, 0, "Cheltuiala din a doua zi"}, 0, 100, 1},
         {{zi3, 0, "Cheltuiala din a treia zi"}, 0, 100, 1}, {{zi4, 0, "Cheltuiala din a patra zi"}, 0, 100, 1}, {{sumaTotala, 0, "Suma totală cheltuită în cele 4 zile"}, 0, 500, 1},
         {valoriEtape, None}, Initialization :> {valoriEtape = Association[{zi1 → 0, zi2 → 0, zi3 → 0, zi4 → 0}]}]
```

Out[23]=

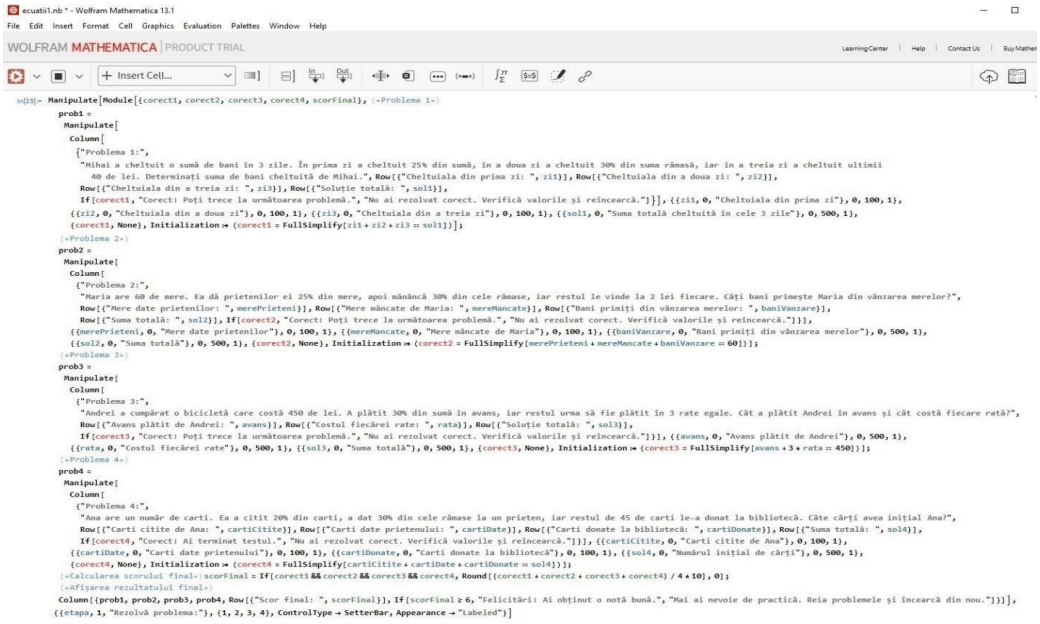


Cheltuiala din prima zi: $0.44\,x$
Cheltuiala din a doua zi: $0.112\,x$
Cheltuiala din a treia zi: $35 + 0.112\,x$
Cheltuiala din a patra zi: 43
Soluție totală: {}
If[0.44 x == Missing[KeyAbsent, 1] && 0.112 x == Missing[KeyAbsent, 2] && 35 + 0.112 x == Missing[KeyAbsent, 3] && Missing[KeyAbsent, 4] == 43, Corect: Poți trece la etapa următoare., Nu ați rezolvat corect. Verificați valorile și reîncercați.]

S-au redus procentele și s-au simplificat valorile pentru a face problema mai ușoară.

Dacă totuși nici în acest caz, elevul nu obține răspunsurile corecte, softul poate nu numai să ofere o problemă mai ușoară, ci și să furnizeze mesaje cu teoria necesară fiecarei etape a rezolvării. Pentru a reduce nivelul de dificultate la minim, problema se poate concentra numai pe adunare și scădere pentru a simplifica operațiile matematice. Acest cod utilizează un set de variabile și mesaje teoretice pentru a încuraja învățarea pe măsură ce utilizatorul parcurge fiecare etapă. Mesajele teoretice furnizează informații despre ce trebuie făcut în fiecare etapă a rezolvarii problemei.

Pentru etapa de evaluare a competentelor elevului softul propus poate genera un test cu patru probleme similare celei inițiale. Formatul interactiv permite unui utilizator să răspundă la fiecare problemă, iar programul ofera feedback și calculeaza scorul final.



Testul digital propus vizează mai multe competențe, incluzând:

Calculul procentelor: Elevii trebuie să calculeze procente dintr-o sumă totală și să înțeleagă conceptele de adunare și scădere percentuală.

Rezolvarea ecuațiilor: Fiecare problemă implică stabilirea valorilor necunoscute prin rezolvarea unor ecuații simple.

Rată și proporționalitate: Problema cu bicicleta necesită înțelegerea conceptelor de rată și proporționalitate în contextul unui avans și al plăților în rate.

Problem-solving: Elevii sunt implicați în rezolvarea problemelor practice și în adaptarea cunoștințelor matematice la situații reale.

Gândire critică: Problemele solicită elevilor să gândească critic și să ia decizii bazate pe calcule și raționamente logice.

Feedback-ul și mesajele teoretice sunt integrate în fiecare problemă. La final, elevul primește un scor și un feedback general.

Metode de colectare a datelor: Datele au fost colectate prin intermediul testelor și evaluărilor aplicate unui eșantion de 60 de elevi de gimnaziu, împărțiți în două grupuri: grupul de control, care a utilizat metode tradiționale de învățare, și grupul experimental, care a utilizat sistemul suport inteligent.

Analiza datelor: Performanțele elevilor au fost monitorizate pe o perioadă de șase luni. Datele colectate au fost analizate statistic pentru a evalua eficiența sistemului suport inteligent în comparație cu metodele tradiționale.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Rezultatele obținute au arătat o îmbunătățire semnificativă a performanțelor elevilor din grupul experimental comparativ cu cei din grupul de control. Elevii care au utilizat sistemul suport inteligent au demonstrat o mai bună înțelegere a conceptelor matematice și o creștere a vitezei de rezolvare a problemelor.

Performanțele elevilor

- Grupul experimental: 75% dintre elevi au obținut scoruri mai mari la testele finale comparativ cu cele inițiale.
- Grupul de control: doar 40% dintre elevi au înregistrat o îmbunătățire similară.

Feedback-ul elevilor și profesorilor: Elevii au raportat că sistemul a făcut învățarea matematicii mai atractivă și interactivă. Profesorii au observat o implicare mai mare a elevilor și o reducere a timpului necesar pentru a explica concepte noi.

Limitări și considerații: Deși rezultatele sunt promițătoare, implementarea pe scară largă a unui astfel de sistem necesită resurse considerabile și o adaptare continuă la cerințele curriculare și tehnologice.

CONCLUZII

Sistemul suport inteligent dezvoltat a demonstrat un potențial semnificativ în accelerarea achizițiilor matematice la elevii de gimnaziu. Utilizarea tehnologiilor de inteligență artificială poate transforma modul în care elevii învață și interacționează cu materialele educaționale, oferind o experiență de învățare mai personalizată și eficientă. Continuarea cercetărilor în acest domeniu este esențială pentru a optimiza și extinde utilizarea acestor tehnologii în educație.

REFERINȚE

1. SMITH, J. Artificial Intelligence in Education: Enhancing Learning and Teaching. Journal of Educational Technology. 2022, vol. 15, nr. 2, p. 123-145. ISSN 1234-5678.

2. BROWN, A. Machine Learning Algorithms for Personalized Learning. Computers & Education. 2021, vol. 10, nr. 3, p. 201-215. ISSN 2345-6789.
3. JOHNSON, K., LEE, S. Interactive Learning Platforms and Their Impact on Student Performance. Educational Research Review. 2020, vol. 8, nr. 1, p. 90-105. ISSN 3456-7890.
4. WILLIAMS, R. The Role of Feedback in Intelligent Tutoring Systems. Learning Technologies Journal. 2019, vol. 12, nr. 4, p. 345-360. ISSN 4567-8901.
5. Consiliul Europei. Cadrul financiar multianual pentru perioada 2021-2027, adoptat la 17.12.2020. În: https://www.consilium.europa.eu/ro/press/press-releases/2020/12/17/multiannual-financial-framework-for-2021-2027-adopted/pdf [Accesat: 05.03.2023].

NOTĂ. Acest articol a fost realizat în cadrul proiectului doctoral „*Sistem suport inteligent pentru accelerarea achizițiilor matematice la elevii de gimnaziu”* al Școlii Doctorale Științe ale Naturii de la Universitatea de Stat din Moldova, sub îndrumarea conducătorului științific Prof. Univ. Dr. Ing. Căpățână Gheorghe.

UNELE ASPECTE METODOLOGICE ALE CERCETĂRII REMISIUNILOR TULBURĂRILOR PSIHICE ȘI DE COMPORTAMENT ÎN EPILEPSIE

SOME METHODOLOGICAL ASPECTS OF RESEARCH ON REMISSIONS OF PSYCHIATRIC AND BEHAVIORAL DISORDERS IN EPILEPSY

CZU: 004.8:616.85/.89 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.99**

Mariana BUTNARU,
ORCID: 0009-0007-1761-6222
e-mail: mariana.butnaru@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Alexandru POPOV,
ORCID: 0009-0007-2207-5301
san.popov90@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova
Gheorghe CĂPĂȚÂNĂ,
ORCID: 0000-0002-3897-6637
e-mail: gheorghe.capatana@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The article presents the research methodology using intelligent software tools for obtaining remissions of mental and behavioral disorders. The research presented in this article began in 2003 under the guidance of psychiatrist-epileptologist Dr. Alexandru Popov. Having success in achieving remissions for patients with mental and behavioral disorders in epilepsy (MBDE). The main goal is to utilize expertise in medicine, genetics, mathematics, computer science, and artificial intelligence to discover the mechanisms of MBDE remissions and to develop intelligent support systems for diagnosis and treatment.*

Keywords*: mental and behavioral disorders in epilepsy, family-oriented intelligent support systems of problems.*

Cuvinte-cheie*: tulburări psihice și de comportament în epilepsie, sistemele suport inteligente orientate pe familii de probleme.*

INTRODUCERE

Cercetările descrise în lucrare au demarat în anul 2003. La acel moment, unul din autori, medicul psihiatru-epileptolog Alexandru Popov, obținuse un număr semnificativ de remisiuni la pacienții cu tulburări psihice și de comportament în epilepsie (TPCE). Grație acestor performanțe s-a format o echipă din patru specialiști pentru a demara cercetările, care continuă și în prezent. Scopul cercetărilor este de a folosi cunoștințele și experiențele membrilor echipei specializați în domeniul medicinii, geneticii, matema-

ticii, informaticii, inteligenței artificiale pentru a descoperi mecanismele remisiunilor TPCE și de a contribui obținerea unor noi remisiuni la pacienții cu TPCE, de a elabora sisteme suport inteligente pentru asistența proceselor de diagnosticare și tratare a pacienților cu TPCE. Experiențele membrilor echipei în domeniul pedagogiei au contribuit și la elaborarea unor sisteme automatizate de instruire în domeniul TPCE.

Pe parcursul celor peste 20 de ani au fost obținute rezultate semnificative în domeniul de activitate (DA) TPCE. Rezultatele obținute de către echipă pot fi folosite de medici, cercetători științifici, cadre didactice și de persoanele care asistă pacienții cu TPCE. Unele din aceste performanțe au fost înalt apreciate la Saloane Internaționale de Inovații și Saloane Internaționale de Carte.

DOMENIUL DE CERCETARE TPCE

Popov A. și colab. relatează, că „epilepsia este cea mai răspândită maladie cu care se întâlnesc în practica medicală neurologii, psihiatrii și medicii de familie. ... Epilepsia deseori face mari dificultăți de diagnosticare. Această boală provoacă multiple tulburări psihice și stigmatizează psihic pacientul epileptic făcând de fapt din persoană pacient mental. Este cunoscut faptul că 5% din populația generală de pe glob pe parcursul vieții a avut măcar un acces epileptiform, iar 10% din lumea de pe Terra s-a confruntat cu probleme din spectrul epileptologiei” (adaptat după [1, p. 13]).

David J. Thurman estimează, că la nivel mondial „aproximativ 65 de milioane de oameni suferă de epilepsie” [2, p. 1].

Maia Șevciuc observă că „un anumit domeniu sau ramură a activității de cunoaștere obține statut de știință, dacă îndeplinește următoarele condiții: are un domeniu de studiu propriu și finalități precise, posedă un limbaj științific, o metodologie și un instrumentar adecvat; identifică și argumentează legități, principii, fundamentează modele, strategii de acționare în contextul cercetării și formulează predicții” [3, p. 298].

Domeniul de cercetare TPCE poate fi definit de: o mulțime de obiecte, o mulțime de relații dintre aceste obiecte, o mulțime de reguli de transformare a unuia sau mai multe obiecte ale DA în alte obiecte ale acestui domeniu. Altfel spus domeniul de cercetare TPCE integrează 27 diagnostice F02 – F07 și G40 (epilepsie fără TPCE, diagnostic de control) din Clasificatorul ICD-10 al Organizației Mondiale a Sănătății [4].

Semnificațiile diagnosticelor F02 – F07 și G40 a fost expusă în lucrarea [1, p. 42-48].

Autorii acestei cărți au reușit în numai 118 de pagini să descrie prompt semnificația a 10 dimensiuni TPCE și a unui Ghid pentru pacient și persoanele care-i asistă. Dimensiunile sunt următoarele: *clasificarea*, *diagnosticul*, *algoritmii de conduită*, *anamneza*, *manifestările clinice*, *investigațiile paraclinice*, *tratamentul*, *reabilitarea*, *resursele necesare* și *profilaxia*.

Cartea a fost plasată în internet pentru a fi accesibilă gratuit pacienților, medicilor și persoanelor care asistă pacienții cu TPCE.

Cartea a fost înalt apreciată de către Universități de Medicină și Farmacie din spațiul românesc și la Saloane de Internaționale de Inovație și Saloane Internaționale de Carte.

Fiecare *diagnostic* poate fi determinat în baza valorilor a 163 *simptome*, asociate în 17 *sindroame*.

Sindromul este „un complex de simptome asociate, caracteristic pentru o anumită stare patologică a organismului" (a se vedea [5]).

Simptomul este „orice manifestare a unei afecțiuni sau a unei boli care contribuie la stabilirea diagnosticului, iar in mod particular orice fenomen perceput ca atare de către bolnav" (a se vedea [6]).

Limbajul științific al cercetării interdisciplinare TPCE include termeni din psihiatrie, informatică, inteligența artificială, matematică, sistemele suport pentru decizie, logica nuanțată, pedagogie ș.a.

Termenul *metodologie* semnifică „totalitatea metodelor de cercetare folosite într-o știință" [7], unde termenul *metodă* are semnificația „procedeu sau ansamblu de procedee folosite în realizarea unui scop" [8].

Metodologia cercetării include „instrumentarul adecvat; identifică și argumentează legități, principii, fundamentează modele, strategii de acționare" [3, p. 298] în domeniul TPCE.

Strategiile de cercetare în DA TPCE sunt:

- studierea cu tehnici de Inteligență Artificială a mecanismelor remisiunilor TPCE;
- dezvoltarea unor sisteme suport inteligente pentru diagnosticul pacienților cu TPCE;
- implementarea rezultatelor obținute în practica medicală;
- realizarea unei calități mai bune a vieții pacienților cu TPCE.

În cadrul oricărui DA non-stop apar probleme stringente care necesită soluționare operativă iar, în domeniul sănătății, deseori urgentă.

Dicționarul explicativ al limbii române definește *problema* ca o „chestiune în care, fiind date anumite ipoteze, se cere rezolvarea, prin calcule sau prin raționamente, a unor date". În această definiție merită atenția expresia „prin calcule sau prin raționamente" [9]. Adică în împărăția contabilității problemele sunt soluționate prin calcule. În împărăția matematicii – problemele pot fi rezolvate prin transformări simbolice, fără a efectua calcule asupra cifrelor. În acest context merită de menționat că calculele și raționamentele nu sunt unicele instrumente de soluționare a mulțimii universale de probleme. De exemplu, determinarea distanțelor dintre punctele unui sector agricol în geodezie se poate face cu aparate speciale și măsurări manuale fără aplicarea calculelor și a raționamentelor.

Mulțimea universală de probleme poate fi divizată în două submulțimi: *submulțimea problemelor structurate* și *submulțimea problemelor nestructurate.*

Pentru fiecare *problemă structurată* poate fi elaborat un *algoritm*, care fiind îndeplinit asupra datelor formulării problemei finalizează cu generarea soluției acesteia.

Algoritmul reprezintă un „ansamblu de simboluri folosite în matematică și în logică, permițând găsirea în mod mecanic (prin calcul sau raționamente) a unor rezultate” (adaptat după [10]).

Soluțiile problemelor nestructurate pot fi obținute cu asistența unui *sistem suport pentru decizie* (SSD) [11, p.11-16].

Impactul fenomenului „*raționalitate limitată*”, observat de către Laureatul Premiului Nobel Herbert A. Simon, poate fi diminuat asistând personalul medical cu sisteme suport inteligente (SSI) personalizate orientate pe familii de probleme (OFP) [12].

Metodologiile de realizare a SSI OFP de asemenea pot integra generatoare software care să folosească baza de cunoștințe a SSI pentru generarea *modelelor specifice personalizate* OFP. SSI generice și specifice sunt realizate în limbajele utilizatorilor finali. Acestea integrează: interfețe personalizate în limbajul UF, baze de cunoștințe, sisteme de gestiune a bazelor de cunoștințe, rezolvitoare de probleme, procesoare lingvistice ale limbajelor utilizatorilor finali, module explicative, generatoare de corespunzătoare ș.a.

SSD specifice personalizate dezvoltate permit implementarea, menținerea și dezvoltarea acestora de către utilizatorul final fără asistența obligatorie a informaticianului.

Metodologiile de realizare a SSI OFP integrează mai multe tehnici de proiectare și arhitecturi de inteligență artificială. În linii generale SSI OFP permit unui singur informatician să dezvolte aplicații, care pentru utilizatorul final care manifestă calități de *produse software aplicative* și concomitent de *produse software instrumentale*.

Aplicarea tehnicilor OFP, modelelor generice și specifice la elaborarea SSI asigură adaptivitatea SSI la condițiile evolutive ale DA TPCE.

Un instrument perfect pentru argumentarea legităților, principiilor, pentru fundamentarea modelelor și strategiilor de acționare în contextul cercetării îl constituie teoriile formale axiomatizate. Pe parcursul a două milenii gama științelor s-a diversificat. S-a format o opinie unanimă că fiecare activitate umană este științifică în acea măsură câtă matematică conține. Baza teoretică a tuturor disciplinelor matematice o constituie logică matematică, care în prezent integrează mai multe ramuri orientate pe domenii de aplicație: *logici nemonotone*, *logici modale ale cunoașterii și credinței*, *logică implicită*, *logici monotone*, *logici auto-epistemice*, *logicile nuanțate* ș. a.

Utilizând logicile matematice savanții elaborează diverse teorii formale (axiomatizate) orientate pentru descrierea formală și soluționarea aplicând raționamentele umane a problemelor cu care se confruntă specialiștii din diverse domenii de activitate.

O *teorie formală (axiomatizată)* matematică este considerată definită dacă:

1. *Este definită o mulțime finită sau numărabilă de simboluri arbitrare. Secvențele finite de caractere sunt numite **expresii** ale teoriei.*
2. *Există o submulțime de expresii numite **formule**.*
3. *Este distinsă o submulțime de formule, numite **axiome**.*
4. *Există o submulțime finită de relații între formule, numite **reguli de inferență*** [13, p. 34].

Rezultatele obținute au permis dezvoltarea unor sisteme expert în medicină [14-16] și a unor sisteme de instruire asistată de calculator [17].

REZULTATE ȘI DISCUȚII, CONCLUZII

Folosind experiența Dr. Al. Popov (unul dintre autori) în obținerea a peste 180 de remisiuni la pacienții cu TPCE a fost elaborată cartea [1] și plasată pe Internet pentru acces gratuit.

În premieră a fost elaborată Baza de Cunoștință a DA TPCE. Aceasta integrează 5040 de valori numerice fuzzy și 5040 de valori simbolice fuzzy.

În premieră au fost elaborate 18 spații metrice pentru DA TPCE.

De asemenea, în premieră au fost elaborate 18 spații de evaluare a similitudinii TPCE.

Baza de Cunoștință a DA TPCE, spațiile metrice și spațiile de evaluare a similitudinii TPCE au fost folosite la elaborarea a 72 de tabelele de evaluare a distanțelor și similitudinii diagnosticelor TPCE. Toate acestea sunt utilizate pentru dezvoltarea unor sisteme suport inteligente pentru diagnosticare și o mai bună înțelegere a mecanismelor de manifestare a TPCE.

Toate acestea contribuie la fortificarea și implementarea în practica de toate zilele a cunoștințelor în DA TPCE, dau speranța de o calitate bună a vieții și spulberă dogmele trecutului despre incurabilitatea pentru acești oameni.

Obținerea remisiunilor pentru pacienții cu TPCE are un impact enorm economic pentru omenire.

REFERINȚE

1. POPOV Al., BUTNARU M., CĂPĂȚÂNĂ Gh., CĂPĂȚÂNĂ A. (2018). Tulburări psihice și de comportament în epilepsie: clasificarea, diagnosticul, algoritmii de conduită, anamneza, manifestările clinice, investigațiile paraclinice, tratamentul, reabilitarea, resursele necesare, profilaxia, Chișinău: CEP USM, - 118 p. În:http://dspace.usm.md:8080/xmlui/handle/123456789/2013
2. David J. THURMAN (September; 2011). „Standards for epidemiologic studies and surveillance of epilepsy". Epilepsia. 52 Suppl 7: 2–26. doi:10.1111/j.1528-1167.2011.03121.x
3. ȘEVCIUC, Maia. Unele aspecte teoretico-metodologice ale cercetării științifice în domeniul psihopedagogic. In: Familia – factor existențial de promovare a valorilor etern-umane, Ed. 2, 15-16 mai 2017, Chișinău. Chișinău: 2017, Ediția 2, pp. 297-305. ISBN 978-9975-46-325-6.
4. The ICD-10 Classification of Mental and Behavioural Disorders Clinical descriptions and diagnostic guidelines. - World Health Organization, 2015, În:http://www.who.int/classifications/icd/en/bluebook.pdf

5. În:http://www.sfatulmedicului.ro/dictionar-medical/sindrom_2388
6. În:https://www.sfatulmedicului.ro/dictionar-medical/simptom_2370
7. În:https://dexonline.ro/intrare/metodologie/33870
8. În:https://dexonline.ro/definitie/metod%C4%83
9. În:https://dexonline.ro/definitie/problema%20
10. În:https://dexonline.ro/definitie/algoritm
11. FILIP Gh. Sisteme suport pentru decizii. București, Editura Tehnică, 2005. - 363 p
12. CĂPĂȚÂNĂ Gh. A Programming Paradigm Oriented to Families of Problems. In.: The Scientific Bulletin Addendum No. 4/2019, The Official Catalog of the «Cadet INOVA» Exhibition Research and Innovation in the Vision of Young Researchers The International Student Innovation and Scientific Research Exhibition - «Cadet INOVA'19», «Nicolae Bălcescu» Land Forces Academy Sibiu, April 11-13, 2019, p. 72-83, În: http://cadetinova.ro/documente/Supliment_Inova_19.pdf
13. MENDELSON Elliot. Introduction to Mathematical Logic, Fifth Edition (Discrete Mathematics and Its Applications) 5th Edition. CRC Press Taylor & Francis Group and informal business, 2015, - 132 p.
14. BUTNARU M. Sistem Expert pentru Diagnostic Medical. Conferința științifică a masteranzilor și doctoranzilor „Cercetare și inovare – perspective de evoluție și integrare europeană”, 23 septembrie 2009. Rezumatele comunicărilor. Științe reale. – Chișinău: CEP USM, 2009, p. 136-137.
15. BUTNARU M. Proiectarea unui sistem expert în medicină // Conferința Corpului Didactico-Științific „Bilanțul activității științifice a USM în anii 2000 – 2002”. 30 septembrie – 6 octombrie 2003. Rezumatele comunicărilor Științe fizico-matematice. Chișinău, 2003, p. 206-207.
16. BUTNARU M., CĂPĂȚÂNĂ Gh., POPOV Al. Sistem expert în psihiatrie. Conferința Științifică Internațională în memoria prof. univ. V.A. Zolotarevschi „Ecuații Integrale și Modelarea Problemelor Aplicative – Integral Equations and Modeling of Applied Problems (IEMAP-2005)”.Volume II, 2005, p. 249-251.
17. POPOV Al., BUTNARU M., CĂPĂȚÂNĂ A., CĂPĂȚÂNĂ Gh. e-Learning System „Mental and Behavioral disorders in epilepsy”. In: Proceedings of the International Workshop on Intelligent Information Systems IIS2011, September 13-14, 2011, Chișinău, Republic of Moldova.

NOTĂ. Autorii le mulțumesc organizatorilor Expozițiilor Internaționale de Cercetare și Inovare, unor Saloane Internaționale de Carte și unor Universități pentru înalta apreciere a rezultatelor cercetării echipei noastre, inclusiv, Diplome de excelență cu mențiuni speciale, Medalii de Aur, Argint și Bronz: ANACEC, AGEPY, „Cadet Inova”, „Deva”, „EuroInvent”, „ISIF'18 [Turk Patent], Srnart Diaspora 2023, State OFICE of Industrial Property of the Republic of Macedonia,

„InfoInvent”, „Inventica 2018”, „Inventica 2021”, ITSN 2010 - 2017, ITCEC, „Traian Vuia”, Academia Forțelor Terestre „Nicolae Bălcescu” din Sibiu, Universitatea „Ștefan cel Mare” din Suceava, Universitatea de Medicină și Farmacie „Victor Babeș” din Timișoara, Universitatea de Stat de Medicină și Farmacie „Nicolae Testemițanu” din Chișinău, Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București, Universitatea Adora din Oradea, Universitatea „Aurel Vlaicu” din Arad, Universitatea de Științe ale Vieții „Regele Mihai I” din Timișoara, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, Universitatea Tehnică din Cluj Napoca, Universitatea de Vest din Timișoara, Tekwill Ambassadors și altele.

A NUMERICAL METHOD FOR SOLVING SINGULAR INTEGRAL EQUATIONS WITH PIECEWISE CONTINUOUS COEFFICIENTS

O METODĂ NUMERICĂ PENTRU REZOLVAREA ECUATIILOR INTEGRALE SINGULARE CU COEFICIENȚI CONTINUI PE PORȚIUNI

CZU: 517.968:519.856 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.100**

Maria CAPCELEA,
ORCID: 0009-0009-3321-3946
Moldova State University
Titu CAPCELEA,
ORCID: 0009-0002-7178-9291
e-mail: titu.capcelea@usm.md
Moldova State University

Summary. *The present study is dedicated to developing an efficient computational scheme for solving the Cauchy singular integral equation, defined on a closed and smooth contour in the complex plane. The coefficients and the right-hand side of the equation are piecewise continuous functions, numerically defined on a finite set of points along the contour. The approximate solution is constructed as a linear combination of B-spline functions and Heaviside functions, with coefficients determined using the collocation method. This method generates a sequence of approximations that converge almost uniformly to the exact solution of the equation.*

Keywords: *singular integral equation, piecewise continuous coefficients, B-spline functions, computational scheme.*

INTRODUCTION

Let Γ be a closed and smooth contour that forms the boundary of the simply connected domain $\Omega^+ \subset \mathbb{C}$, with the point $z = 0 \in \Omega^+$. We consider the points on the contour Γ to be defined by the Riemann function $z = \psi(w)$, which maps the circle $\Gamma_0 = \{w \in \mathbb{C} : |w| = 1\}$ onto the contour Γ.

Let's consider the Cauchy singular integral equation defined on the contour Γ

$$c(t)\varphi(t) + d(t)(S\varphi)(t) + (K\varphi)(t) = f(t),\ t \in \Gamma, \tag{1}$$

where $(S\varphi)(t) = \frac{1}{\pi i}\int_\Gamma \frac{\varphi(\tau)}{\tau - t}d\tau$ is the singular integral in the sense of the Cauchy principal value, and $(K\varphi)(t) := \frac{1}{2\pi i}\int_\Gamma h(t,\tau)\varphi(\tau)d\tau$ is the regular part, with the kernel $h \in C(\Gamma \times \Gamma)$. We assume that the coefficients c and d of the equation, the right-hand side f, and the solution φ are piecewise continuous functions.

Let $\{t_j\}_{j=1}^{n_B}$, $t_j = \psi(w_j)$, $w_j = e^{i\theta_j}$, $\theta_j = 2\pi(j-1)/n_B$, $j = 1,...,n_B$, be the set of distinct points of the contour Γ where the values of the right-hand side f and the coefficients c and d are defined. Additionally, we assume that the values of the functions f, c, and d are known at the discontinuity points t_r^d, $r = 1,...,n_{pd}$, on the contour Γ. For piecewise continuous functions defined numerically, several numerical algorithms have been proposed in [1] to establish the locations of the discontinuity points on Γ.

We aim to develop a numerical method that determines a sequence of approximations φ_n, which converge uniformly to the solution φ of equation (1) everywhere on Γ, except at a finite number of discontinuity points of φ, where we have pointwise convergence.

Currently, several efficient numerical approximation methods exist for computing the solution of the Cauchy singular integral equation when the integration contour is the unit circle Γ_0 or the interval $(-1,1)$, and the coefficients and the right-hand side of equation (1) are continuous and sufficiently smooth functions (see, for example, [2], [3]). The convergence of these methods has been demonstrated, and estimates for the rate of convergence in Hölder spaces and Lebesgue spaces L_p $(1 < p < \infty)$ have been established.

Additionally, in [4] the theoretical foundation of collocation and finite section methods in Hölder and Lebesgue function spaces was obtained for equation (1) when defined on a smooth and closed contour in the complex plane, with coefficients that are continuous functions satisfying the Hölder condition.

Subsequently, the convergence of collocation and finite section methods for equation (1), defined on the circle Γ_0 or interval $(-1,1)$, with coefficients and the right-hand side being piecewise continuous functions, in the Lebesgue space L_2 of square-integrable functions, has been demonstrated [5], [6].

In this paper, to approximate the solution of equation (1), we apply a modification of the collocation method, where the solution is sought as a linear combination of B-spline functions and Heaviside step functions, resulting in a piecewise continuous approximation function that converges almost uniformly to the exact solution.

A METHOD FOR APPROXIMATING THE SOLUTION OF THE EQUATION

For two points $t_1, t_2 \in \Gamma$ we use the notation $t_1 \prec t_2$ if when traversing the contour Γ in counterclockwise direction we meet first the point t_1, and then t_2. Let $t_1 \prec t_2 \prec \ldots \prec t_n$ $(\prec t_1)$ be a set of distinct points of the contour Γ. We denote by $\Gamma_j := arc[t_j, t_{j+1}]$ the set of points on the contour Γ, located between the points t_j and t_{j+1}, including these points.

The algorithm we propose for approximating the solution φ of equation (1) uses the concept of B-spline functions of order m $(2 \le m \le n_B)$, which are defined at the points t_j on the contour Γ by the recursive formula

$$B_{m,j}(t) := \frac{m}{m-1}\left(\frac{t-t_j^B}{t_{j+m}^B-t_j^B}B_{m-1,j}(t)+\frac{t_{j+m}^B-t}{t_{j+m}^B-t_j^B}B_{m-1,j+1}(t)\right),\ j=1,...,n_B,$$ where $B_{1,j}(t)=\begin{cases}\dfrac{1}{t_{j+1}^B-t_j^B} & if\ \ t\in arc\left[t_j^B,t_{j+1}^B\right)\\ 0 & otherwise\end{cases}$. The set of nodes $\left\{t_j^B\right\}_{j=1}^{n_B+m}$ satisfies the condition $t_j^B=t_j,\ j=1,...,n_B,\ t_{n_B+1}^B=t_1^B, t_{n_B+2}^B=t_2^B,...,t_{n_B+m}^B=t_m^B$ (see [7]). For a fixed $m\geq 2$, the B-spline functions $B_{m,k}(t),\ k=1,...,n_B$, have an explicit representation [7], from which it follows that they have support on the curve arc $\left[t_k^B,t_{k+m}^B\right)$. Thus, the B-spline function $B_{m,k}(t)$ is described by m branches $p_r^{m,k}(t),\ r=1,...,m$, each defined on the arc $arc\left[t_{k+r-1}^B,t_{k+r}^B\right)$.

In [8], it was shown that any continuous function on Γ can be uniformly approximated by a linear combination of B-spline functions. When linear combinations of B-splines are used to approximate piecewise continuous functions, the approximation error decreases as the number of spline knots increases, even in the vicinity of discontinuity points.

With respect to the points of discontinuity $t_r^d,\ r=1,...,n_{pd}$, we define the Heaviside step function H on the contour Γ:

$$H\left(t-t_s^d\right) := \begin{cases}0 & if\ \ t\in\left(\Gamma_1\setminus\left\{t_1^B\right\}\right)\cup...\cup\Gamma_{q-1}\cup arc\left[t_q^B,t_s^d\right)\\ 1 & if\ \ t\in arc\left[t_s^d,t_{q+1}^B\right)\cup\Gamma_{q+1}\cup...\cup\Gamma_{n_B}\end{cases},$$

where $\Gamma_q=arc\left[t_q^B,t_{q+1}^B\right],\ t_s^d\in\Gamma_q$.

Taking into account that the solution φ of equation (1) exhibits jump discontinuities on the contour Γ, we seek to approximate φ in the form

$$\varphi_{n_B}^H(t) := \sum_{k=1}^{n_B}\alpha_k B_{m,k}(t)+\sum_{s=1}^{n_{pd}}\beta_s H\left(t-t_s^d\right),$$

where the coefficients $\alpha_k\in\mathbb{R}$, $k=1,...,n_B$, and $\beta_s\in\mathbb{R}$, $s=1,...,n_{pd}$, are determined by imposing $n := n_B+n_{pd}$ interpolation conditions

$$c\left(t_j^C\right)\varphi_{n_B}^H\left(t_j^C\right)+d\left(t_j^C\right)\left(S\varphi_{n_B}^H\right)\left(t_j^C\right)+\left(K\varphi_{n_B}^H\right)\left(t_j^C\right)=f\left(t_j^C\right),\ \ j=1,...,n. \qquad (2)$$

In relation (2) the first n_B interpolation points t_j^C, $j=1,...,n_B$, are the nodes $t_j^B=t_j$, $j=1,...,n_B$, and the remaining n_{pd} points t_j^C, $j=n_B+1,...,n$, are the discontinuity points t_s^d, $s=1,...,n_{pd}$, of the function f (and also of c and d). If among the interpolation points t_j^C, $j=1,...,n_B$, there are discontinuity points $t_s^d=\psi\left(e^{i\theta_s^d}\right)$ of the function f on Γ, then instead of them, for sufficiently small $\varepsilon_2>0$, we consider points $\tilde{t}_s^d=\psi\left(e^{i\left(\theta_s^d-\varepsilon_2\right)}\right)$ such that $f\left(\tilde{t}_s^d\right)=f\left(t_s^d\right)$ (also for values of c and d).

To calculate the value of $\left(S\varphi_{n_B}^H\right)\left(t_j^C\right)$, we perform the following transformations:

$$\left(S\varphi_{n_B}^H\right)\left(t_j^C\right)=\frac{1}{\pi i}\int_\Gamma\frac{\varphi_{n_B}^H(\tau)}{\tau-t_j^C}d\tau=\sum_{k=1}^{n_B}\alpha_k I_k^{1,m}\left(t_j^C\right)+\sum_{s=1}^{n_{pd}}\beta_s I_s^2\left(t_j^C\right),$$

where

$$I_k^{1,m}\left(t_j^C\right)=\frac{1}{\pi i}\int_\Gamma\frac{B_{m,k}(\tau)}{\tau-t_j^C}d\tau=\sum_{r=1}^{m}I_r^{3,j,k},\ I_r^{3,j,k}=\frac{1}{\pi i}\int_{\theta_{k+r-1}^B}^{\theta_{k+r}^B}g_{j,k}^r(\theta)d\theta,\ g_{j,k}^r(\theta)=\frac{p_r^{m,k}\left(\psi\left(e^{i\theta}\right)\right)}{\psi\left(e^{i\theta}\right)-t_j^C}\psi'\left(e^{i\theta}\right)ie^{i\theta}$$

,

$$I_s^2\left(t_j^C\right)=\frac{1}{\pi i}\int_\Gamma\frac{H\left(\tau-t_s^d\right)}{\tau-t_j^C}d\tau=\frac{1}{\pi i}\int_{\theta_s^d}^{2\pi}q_j(\theta)d\theta,\ q_j(\theta)=\frac{1}{\psi\left(e^{i\theta}\right)-t_j^c}\psi'\left(e^{i\theta}\right)ie^{i\theta}.$$

Similarly, an expression for $\left(K\varphi_{n_B}^H\right)\left(t_j^C\right)$ can be established:

$$\left(K\varphi_{n_B}^H\right)\left(t_j^C\right)=\frac{1}{2\pi i}\int_\Gamma h\left(t_j^C,\tau\right)\varphi_{n_B}^H(\tau)d\tau=\sum_{k=1}^{n_B}\alpha_k I_k^{4,m}\left(t_j^C\right)+\sum_{s=1}^{n_{pd}}\beta_s I_s^5\left(t_j^C\right),$$

where

$$I_k^{4,m}\left(t_j^C\right)=\frac{1}{2\pi i}\sum_{r=1}^{m}\int_{\theta_{k+r-1}^B}^{\theta_{k+r}^B}\tilde{g}_{j,k}^r(\theta)d\theta,$$

$$\tilde{g}_{j,k}^r(\theta)=h\left(t_j^C,\psi\left(e^{i\theta}\right)\right)p_r^{m,k}\left(\psi\left(e^{i\theta}\right)\right)\psi'\left(e^{i\theta}\right)ie^{i\theta},$$

$$I_s^5\left(t_j^C\right)=\frac{1}{2\pi i}\int_\Gamma h\left(t_j^C,\tau\right)H\left(\tau-t_s^d\right)d\tau=\frac{1}{2\pi i}\int_{\theta_s^d}^{2\pi}\tilde{q}_j(\theta)d\theta,\ \tilde{q}_j(\theta)=h\left(t_j^C,\psi\left(e^{i\theta}\right)\right)\psi'\left(e^{i\theta}\right)ie^{i\theta}.$$

The Riemann integrals $\int_{\theta_{k+r-1}^B}^{\theta_{k+r}^B} \tilde{g}_{j,k}^r(\theta)d\theta$ and $\int_{\theta_s^d}^{2\pi} \tilde{q}_j(\theta)d\theta$ are aproximated using the generalized trapezoidal rule, which is also applicable to functions with complex values:

$$I=\int_{\theta_{in}}^{\theta_f} f(\theta)d\theta \approx I_N=\Delta_\theta\left(0.5\left(f(\theta_{in})+f(\theta_f)\right)+\sum_{j=1}^{N-1} f(\theta_{in}+jh)\right),\ \Delta_\theta=(\theta_f-\theta_{in})/N.$$

As $N\to\infty$, it is known that $I_N\to I$ at the rate of a geometric progression.

APPROXIMATION OF CAUCHY SINGULAR INTEGRALS

We denote by Γ_{el}^B the arc $arc\left[t_{k+r-1}^B, t_{k+r}^B\right]$. As the interpolation points t_j^C, $j=1,...,n$ form a subdivision covering the contour Γ, if $t_j^C\in\Gamma_{el}^B$, the integral $I_r^{3,j,k}$ will exhibit a singularity of type $1/(\tau-t_j^C)$. In such cases, we interpret $I_r^{3,j,k}$ as the Cauchy principal value. Similarly, we handle the integral $I_s^2(t_j^C)$ when $t_j^C\in arc\left[t_s^d,\psi(1)\right]$.

Let θ_j^C be the polar angle corresponding to the point $t_j^C=\psi\left(e^{i\theta_j^C}\right)\in\Gamma$. Since $\frac{1}{\pi i}\int_\Gamma \frac{1}{\tau-t}d\tau=1$ on the closed contour Γ, we can mitigate the strong singularity when computing the singular integral $(S\varphi)(t)=\frac{1}{\pi i}\int_\Gamma \frac{\varphi(\tau)-\varphi(t)}{\tau-t}d\tau+\varphi(t)$. If the function $\varphi(\tau)$ is continuous and sufficiently smooth, then $\frac{\varphi(\tau)-\varphi(t)}{\tau-t}$ also possesses these properties. Specifically, we can write

$$\left(S\varphi_{n_B}^H\right)(t_j^C)=\sum_{k=1}^{n_B}\alpha_k\left\{\tilde{I}_k^{1,m}(t_j^C)+B_{m,k}(t_j^C)\right\}+\sum_{s=1}^{n_{pd}}\beta_s\left\{\tilde{I}_s^2(t_j^C)+H(t_j^C-t_s^d)\right\},$$

where

$$\tilde{I}_k^{1,m}(t_j^C)=\frac{1}{\pi i}\int_\Gamma\frac{B_{m,k}(\tau)-B_{m,k}(t_j^C)}{\tau-t_j^C}d\tau,\ \tilde{I}_s^2(t_j^C)=\frac{1}{\pi i}\int_\Gamma\frac{H(\tau-t_s^d)-H(t_j^C-t_s^d)}{\tau-t_j^C}d\tau.$$

We represent the integral $\tilde{I}_k^{1,m}(t_j^C)$ in the form $\tilde{I}_k^{1,m}(t_j^C)=\sum_{r=1}^m \tilde{I}_r^{3,j,k}$, where $\tilde{I}_r^{3,j,k}=$

$=\frac{1}{\pi i}\int_{\Gamma_{el}^B}\frac{p_r^{m,k}(\tau)-B_{m,k}(t_j^C)}{\tau-t_j^C}d\tau$. When $\tau\to t_j^C$, we have $\frac{B_{m,k}(\tau)-B_{m,k}(t_j^C)}{\tau-t_j^C}\to B'_{m,k}(t_j^C)$, where $B'_{m,k}$ is calculated as $B'_{m,k}(t)=\frac{m}{t_{k+m}^B-t_k^B}\left(B_{m-1,k}(t)-B_{m-1,k+1}(t)\right)$ [8]. For $\varepsilon>0$ suffi-

ciently small, let $\Gamma_\varepsilon := arc\left[\psi\left(e^{i\left(\theta_j^C-\varepsilon\right)}\right),\psi\left(e^{i\left(\theta_j^C+\varepsilon\right)}\right)\right]$ be the arc containing the point t_j^C. We approximate the expression $\dfrac{B_{m,k}(\tau)-B_{m,k}\left(t_j^C\right)}{\tau-t_j^C}$ on the arc Γ_ε by $B'_{m,k}\left(t_j^C\right)$.

If $t_j^C \in \Gamma_{el}^B$, then the singular integral $\tilde{I}_r^{3,j,k}$ will be computed according to the relation

$$\tilde{I}_r^{3,j,k} \approx \frac{1}{\pi i}\int\limits_{\Gamma_{el}^B/\left(\Gamma_\varepsilon\cap\Gamma_{el}^B\right)} \frac{p_r^{m,k}(\tau)-B_{m,k}\left(t_j^C\right)}{\tau-t_j^C}d\tau + \frac{1}{\pi i}\left(p_r^{m,k}\right)'\left(t_j^C\right)\int\limits_{\Gamma_\varepsilon\cap\Gamma_{el}^B} d\tau,$$

where $\int\limits_{\Gamma_\varepsilon\cap\Gamma_{el}^B} d\tau$ is calculated analytically, and the regular integral $\dfrac{1}{\pi i}\int\limits_{\Gamma_{el}^B/\left(\Gamma_\varepsilon\cap\Gamma_{el}^B\right)} \dfrac{p_r^{m,k}(\tau)-B_{m,k}\left(t_j^C\right)}{\tau-t_j^C}d\tau$ using the trapezoidal rule. However, if $t_j^C \notin \Gamma_{el}^B$, then the integral $\tilde{I}_r^{3,j,k}$ is regular and will be computed using the trapezoidal rule. Similarly, the integral $\tilde{I}_s^2\left(t_j^C\right)$ is computed.

THE COMPUTATIONAL SCHEME AND A NUMERICAL EXAMPLE

Considering the relationships established for $\left(S\varphi_{n_B}^H\right)\left(t_j^C\right)$ and $\left(K\varphi_{n_B}^H\right)\left(t_j^C\right)$, we express relation (2) in the form of the linear algebraic system

$$\sum_{k=1}^{n_B} a_{jk}\alpha_k + \sum_{s=1}^{n_{pd}} b_{js}\beta_s = f\left(t_j^C\right),\ \ j=1,\ldots,n,$$

where $a_{j,k} := c\left(t_j^C\right)B_{m,k}\left(t_j^C\right) + d\left(t_j^C\right)I_{jk} + I_k^{4,m}\left(t_j^C\right)$,

$$b_{j,s} := c\left(t_j^C\right)H\left(t_j^C - t_s^d\right) + d\left(t_j^C\right)I_{sj} + I_s^5\left(t_j^C\right), \text{ and}$$

$$I_{jk} = \tilde{I}_k^{1,m}\left(t_j^C\right) + B_{m,k}\left(t_j^C\right),\ I_{sj} = \tilde{I}_s^2\left(t_j^C\right) + H\left(t_j^C - t_s^d\right).$$

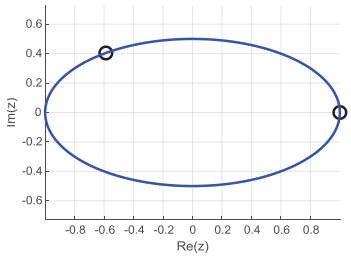


Figure 1. Contour and discontinuity points

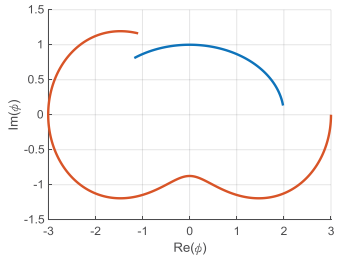


Figure 2. Graph of the function $\varphi(t)$

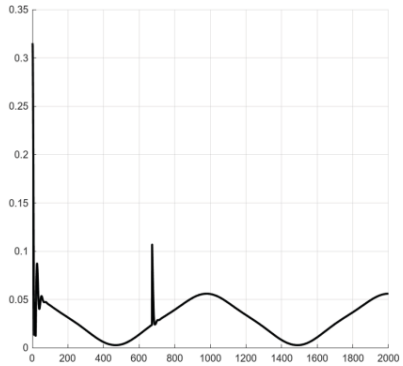


Figure 3. The approximation error for $n_B = 175$

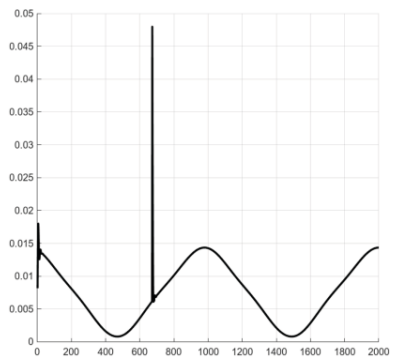


Figure 4. The approximation error for $n_B = 350$

Let the Riemann function $\psi(w) = 0.25\left(3w + w^{-1}\right)$ map the circle Γ_0 onto the ellipse Γ (see Figure 1) and $m = 4$. To test the algorithm, we consider the following parameters:

$$c(t) = \begin{cases} t & if \quad t \in arc\left(\psi\left(e^{0i}\right), t_1^d\right] \\ 2 - t & if \quad t \in arc\left(t_1^d, \psi\left(e^{2\pi i}\right)\right] \end{cases}, \quad d(t) = \begin{cases} 1 - t & if \quad t \in arc\left(\psi\left(e^{0i}\right), t_1^d\right] \\ 1 + t & if \quad t \in arc\left(t_1^d, \psi\left(e^{2\pi i}\right)\right] \end{cases},$$

where $t_1^d = \psi\left(e^{i\theta_1^d}\right)$, $\theta_1^d = 0.7\pi$ and $t_2^d = \psi\left(e^{i\theta_2^d}\right)$, $\theta_2^d = 2\pi$ represent jump discontinuity points on Γ. The kernel function is $h(t,\tau) = t^2 + \tau^2$, and the exact solution (see Figure 2) is

$$\varphi(t) = \begin{cases} \varphi_1(t) = 2t & if \quad t \in arc\left(\psi\left(e^{0i}\right), t_1^d\right] \\ \varphi_2(t) = t^3 + 2t & if \quad t \in arc\left(t_1^d, \psi\left(e^{i\theta_2^d}\right)\right] \end{cases}.$$

The right-hand side $f(t)$ is numerically defined on Γ by the values

$$f\left(t_j^C\right) = c\left(t_j^C\right)\varphi\left(t_j^C\right) + d\left(t_j^C\right)(S\varphi)\left(t_j^C\right) + (K\varphi)\left(t_j^C\right), \; j = 1, \ldots, n.$$

For values $n_B = 175$ and $n_B = 350$ in Figure 3 and Figure 4 the error obtained in approximating the solution φ by $\varphi_{n_B}^H$ is presented. It can be seen that the maximum error decreases significantly for $n_B = 350$.

CONCLUSION

This paper presents a new method for solving Cauchy singular integral equations. The coefficients and the right-hand side of the equation are piecewise continuous functions defined on a smooth and closed contour in the complex plane. The method constructs a sequence of approximations that converge almost uniformly to the exact solution of the integral equation.

REFERENCES

1. M. CAPCELEA, T. CAPCELEA, Localization of singular points of meromorphic functions based on interpolation by rational functions. *Buletinul Academiei de Ştiinţe a Republicii Moldova. Matematica,* Vols. 1-2, no. (95-96), pp. 110-120, 2021.
2. V. ZOLOTAREVSCHI, On the convergence of the collocation method and the mechanical quadrature method for systems of singular integral equations (in Russian). *Issledovania po functsional'nomu analizu i differentsial'nym uravneniam,* pp. 3-12, 1978.
3. S. PROSSDORF, B. SILBERMANN, *Projektionsverfahren und die naherungsweise Losung singularer Gleichungen*., Leipzig: Teubner-Texte, 1977.
4. V. ZOLOTAREVSCHI, *Finite-dimensional methods for solving singular integral equations on closed integration contours* (in Russian), Chișinău: Știința, 1991.
5. B. SILBERMANN, P. JUNGHANNS, Numerical analysis for one-dimensional Cauchy singular integral equations. *Journal of Computational and Applied Mathematics,* vol. 125, pp. 395-421, 2000.
6. T. CAPCELEA, Collocation and quadrature methods for solving singular integral equations with piecewise continuous coefficients. *Buletinul Academiei de Ştiinţe a Republicii Moldova. Matematica,* no. 3(52), pp. 27-44, 2006.
7. M. CAPCELEA, T. CAPCELEA, B-spline approximation of discontinuous functions defined on a closed contour in the complex plane. *Buletinul Academiei de Ştiinţe a Republicii Moldova. Matematica,* vol. 2, no. 99, pp. 59-67, 2022.
8. G. WALZ, B-splines im komplexen. *Complex Variables, Theory and Application: An International Journal,* vol. 15, nr. 2, pp. 95-105, 1990.

Acknowledgments. This work is an outcome of research activity performed as a part of the project „011302 Analytical and numerical methods for solving stochastic dynamical decision problems".

ADAPTAREA LA TEHNOLOGIE: FIGMA VS. SKETCH ÎN DESIGNUL UX/UI PENTRU MEDIUL ONLINE

ADAPTATION TO TECHNOLOGY: FIGMA VS. SKETCH IN UX/UI DESIGN FOR THE ONLINE ENVIRONMENT

CZU: 004.738.52:004.4 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.101**

Maria CRISTEI,
ORCID: 0000-0002-8537-8728
e-mail: cristeimusm@yahoo.com
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The paper describes the concepts, methodology and tools used in UI/UX design, with an emphasis on the online environment, and emphasizes their importance in creating quality design. The article also covers a detailed analysis of Figma with other tools, such as Sketch, highlighting its ability to facilitate team collaboration, flexible project sharing, and efficient integration of the development process.*

Keywords: *UX/UI design, trends, design process, prototyping, functionality.*
Cuvinte-cheie: *design UX/UI, tendințe, proces de design, prototipare, funcționalități.*

INTRODUCERE

Pentru o afacere online, menținerea ritmului cu evoluțiile tehnologice și schimbările în comportamentul consumatorilor este o prioritate constantă. Un produs online de succes reușește să echilibreze oferirea de experiențe memorabile cu relevanța pentru utilizatorii care navighează pe internet. Capacitatea brandurilor de a construi experiențe remarcabile depinde de înțelegerea nevoilor utilizatorilor și de empatia demonstrată în toate aspectele interacțiunii cu consumatorii.

Întreprinderile trebuie să trateze cu seriozitate prezența lor digitală, pe măsură ce lumea se mută tot mai mult în online. Acest lucru implică necesitatea de a avea un site web bine conceput, ușor de utilizat și de navigat. O *experiență* excelentă a *utilizatorului* (UX) și o *interfață* cu *utilizatorul* de calitate (UI) sunt esențiale pentru a menține clienții implicați pe un site. Design-ul UX/UI este crucial pentru a asigura satisfacția clienților și poate avea un impact pozitiv asupra optimizării pentru motoarele de căutare (SEO). Motoarele de căutare evoluează și pun din ce în ce mai mult accent pe experiența utilizatorului. Astfel, site-urile cu UX/UI de calitate au șanse mai mari să se claseze mai sus în rezultatele căutărilor.

Conceptele de bază în design constituie piatra de temelie a întregii practici de design UX/UI. Principii esențiale precum *empatia față de utilizator, o strategie bine definită, ușurința în utilizare, inclusivitatea și validarea prin testare* sunt elementele fundamentale pe care se sprijină toate proiectele de design.

Evoluția și tendințele în design reflectă adaptarea continuă a design-ului UX/UI la schimbările tehnologice și la comportamentul utilizatorilor. De la primele interfețe bazate pe text la design-ul 3D și neomorfic, progresul în design-ul UX/UI este evident. Tendințele actuale, precum minimalismul și modul întunecat, indică o direcție constantă către experiențe mai captivante și personalizate.

IMPORTANȚA ADAPTĂRII LA TEHNOLOGIE ȘI LA COMPORTAMENTUL CONSUMATORILOR PENTRU AFACERILE ONLINE

În mediul online, design-ul UX/UI este esențial pentru succesul și eficiența unei aplicații sau a unui site web. Acesta reprezintă prima impresie pe care o are un utilizator atunci când interacționează cu o platformă digitală. Un design bine conceput și estetic plăcut poate încuraja utilizatorul să rămână pe site și să exploreze mai departe. Un design UX/UI de calitate facilitează navigarea și interacțiunea utilizatorului cu aplicația sau site-ul web. Utilizatorii apreciază o experiență fluentă, intuitivă și plăcută, iar un design bine realizat poate îmbunătăți semnificativ satisfacția acestora.

Design-ul de înaltă calitate transmite profesionalism și încredere. Utilizatorii sunt mai predispuși să aibă încredere într-o aplicație sau un site web cu un design curat și bine structurat și îi poate determina să revină și să folosească aplicația sau site-ul web în mod repetat. O experiență pozitivă a utilizatorului contribuie la creșterea loialității față de brand.

Analiza situației actuale în design-ul UX/UI evidențiază importanța și evoluția constantă a acestui domeniu vital în mediul online. Studiile de specialitate au arătat că, atunci când utilizatorii aleg o aplicație software, 94% din decizie se bazează pe aspectul și experiența oferite de interfața soluției. Acest fapt subliniază de ce UX/UI este un element definitoriu atât pentru website-uri, cât și pentru produsele software. În concluzie, pentru a rămâne competitive și relevante, afacerile online trebuie să investească în design-ul UX/UI și să se adapteze continuu la nevoile și așteptările utilizatorilor.

Importanța design-ului UX/UI în mediul online nu poate fi subestimată, deoarece un design bine gândit și implementat nu doar că îmbunătățește experiența utilizatorului, dar are și un impact semnificativ asupra succesului și eficienței unei aplicații web. De la creșterea fidelității utilizatorilor la construirea încrederii și a credibilității, design-ul UX/UI este un factor determinant în performanța și succesul unui produs sau serviciu în mediul online.

UTILIZAREA SOFTWARE-ULUI FIGMA ÎN PROCESUL DE DESIGN UX/UI

Figma este un instrument de design bazat pe cloud care permite crearea și colaborarea la proiecte în timp real. Această platformă all-in-one facilitează proiectarea, prototiparea și partajarea muncii cu alți membri ai echipei.

Printre caracteristicile sale esențiale se includ:

- *Instrumente de proiectare vectorială*, care permit crearea cu ușurință a formelor, liniilor;

- *Biblioteci de design*, care oferă posibilitatea de a salva și reutiliza elementele de design în cadrul proiectelor;
- *Design receptiv*, care permite previzualizarea modelelor pe diferite dispozitive și dimensiuni de ecran;
- *Colaborare în timp real*, ce facilitează lucrul simultan cu membrii echipei în timp real și urmărirea modificărilor pe măsură ce acestea sunt realizate.

Figma își propune să facă design-ul accesibil pentru toată lumea. Cu cele două produse principale, *Figma Design* și *FigJam*, aplicația facilitează exprimarea vizuală a ideilor și colaborarea între persoane din diverse domenii și roluri.

Figma Design este destinat celor care doresc să creeze, să partajeze și să testeze design-uri pentru site-uri web, aplicații mobile și alte produse, și experiențe digitale. Este un instrument popular printre designeri, manageri de produs, scriitori și dezvoltatori, permițând tuturor celor implicați în procesul de design să contribuie, să ofere feedback și să ia decizii rapide și informate.

FigJam permite crearea de whiteboard-uri online, asemănătoare cu o tablă virtuală, la care oricine poate participa. Utilizatorii folosesc frecvent FigJam pentru întâlniri, sesiuni de brainstorming, elaborarea diagramelor, planificare și cercetare. În FigJam, se pot utiliza instrumente precum text, forme, desene, imagini, notițe lipicioase și alte elemente pentru a reprezenta vizual ideile și pentru a colabora.

Instrumentele și opțiunile principale utilizate pentru crearea și editarea unui design sunt reprezentate în figura 1 și includ:

- *Instrumentele pentru regiuni (Region tools)* - permit crearea de cadre sau rame pentru structurarea și organizarea elementelor în proiect;
- *Instrumentele pentru forme (Shape tools)* - includ opțiuni pentru crearea formelor de bază, precum dreptunghi, cercuri, triunghiuri, elipse, etc.;
- *Instrumentele pentru creare (Creation tools)* - oferă posibilitatea de a desena linii libere în proiect, creând elemente personalizate;
- *Instrumentul de text (Text)* - permite adăugarea și editarea textului în proiect;
- *Resurse (Resources)* - oferă acces la o serie de resurse și de instrumente opționale care ajută la îmbunătățirea proiectului;
- *Instrumentul Mână (Hand tool)* - permite navigarea prin canvas;
- *Adăugarea comentariilor (Add comment)* - permite utilizatorilor să adauge comentarii și feedback la elementele din proiect.



Figura 1. Reprezentarea instrumentelor utilizate în Figma

Figma este considerat unul dintre cele mai bune software-uri pentru design datorită numeroaselor sale avantaje distincte. Aplicația este disponibilă pentru orice sistem de

operare pe care rulează un browser web, fiind singurul instrument de design ce oferă această flexibilitate. În plus, există și o versiune desktop a aplicației.

Colaborarea în Figma este simplificată, afișând persoanele care editează și vizualizează un fișier sub formă de avatare circulare în partea de sus a aplicației. Fiecare persoană are un cursor cu numele său, facilitând urmărirea activităților și contribuțiilor fiecăruia după cum este prezentat în figura 2.

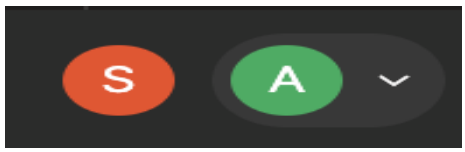


Figura 2. Persoanele implicate în fișier

Partajarea în Figma este simplă și flexibilă. Aplicația permite partajarea fișierelor, paginilor sau artboard-urilor pe baza permisiunilor de vizualizare sau editare. Această formă de partajare selectivă permite designerilor, proprietarilor de produse și dezvoltatorilor să distribuie exact ceea ce este necesar după cum este prezentat în figura 3.

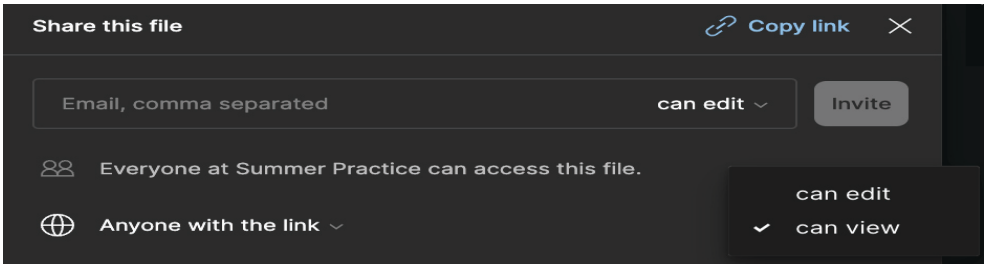


Figura 3. Modul de partajarea a fișierului

Transmiterea către dezvoltatori este simplificată prin utilizarea Figma. Aplicația afișează fragmente de cod în formatele CSS, iOS sau Android pentru orice cadru sau obiect selectat, facilitând revizuirea fișierelor de design de către dezvoltatori. Aceștia pot inspecta componentele de design în orice fișier la care au acces, fără a fi nevoie să folosească un instrument terț pentru a obține informațiile necesare.

Prototiparea în Figma este intuitivă și eficientă. Funcționalitatea simplă a aplicației elimină necesitatea folosirii altor instrumente pentru a crea prototipuri în stil de prezentare tip slideshow. Prototipurile create în Figma pot fi distribuite la fel ca și fișierele de design, iar oricine are permisiunea de a accesa link-ul poate vizualiza și adăuga comentarii la prototip. Feedback-ul este capturat direct în panoul de comentarii al aplicației, facilitând colaborarea și iterarea rapidă în procesul de design după cum putem vedea în figura 4.

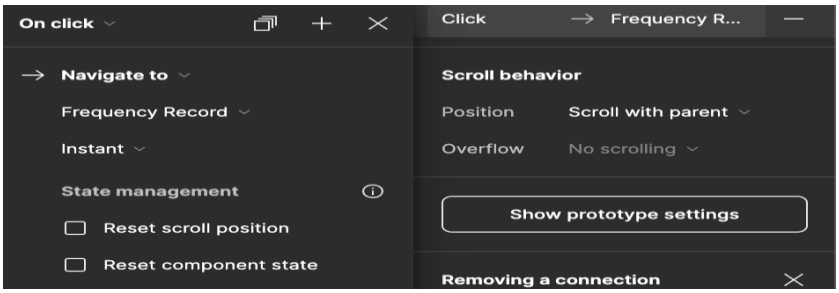


Figura 4. Instrumente pentru a prototipa fișierelor

ANALIZA COMPARATIVĂ A SOFTWARE-LOR FIGMA ȘI SKETCH

Alegerea instrumentului potrivit pentru designul digital este crucială pentru succesul proiectului. *Figma* și *Sketch* se numără printre cele mai populare și puternice instrumente de design UX/UI disponibile în prezent. Ambele oferă funcționalități impresionante, dar prezintă și diferențe semnificative, fiind utilizate de designeri din întreaga lume pentru a crea interfețe de utilizator de înaltă calitate. Fiecare dintre aceste softwareuri poate fi analizat în diverse domenii, iar fiecare designer decide care se potrivește cel mai bine nevoilor sale. Figma are un avantaj major întrucât funcționează în browser și poate fi accesat de pe orice dispozitiv cu conexiune la internet. Pe de altă parte, Sketch este disponibil exclusiv pentru MacOS. Acest lucru pare restrictiv, dar ca aplicație nativă pentru MacOS, Sketch beneficiază pe deplin de performanța oferită de platforma Mac. Aplicațiile bazate pe web pot avea unele limitări în ceea ce privește performanța în comparație cu aplicațiile native.

Figma oferă o soluție completă pentru întregul proces de design, inclusiv crearea și colaborarea asupra fișierelor de design, prototiparea interactivă, partajarea link-urilor către prototipuri și fișiere, colectarea feedback-ului prin comentarii și accesul la fragmente de cod și specificații. Deși colaborarea în timp real este posibilă și în Sketch, aceasta însă este mai complexă și necesită un abonament pentru a fi activată. Planurile de abonament pentru Figma includ o opțiune gratuită și alte planuri cu taxă lunară sau anuală începând de la 12$. Însă, Sketch nu oferă un plan gratuit, ci doar o perioadă de probă gratuită de 30 de zile.

În ceea ce privește *caracteristicile de design*, Figma utilizează componente, în timp ce Sketch utilizează simboluri, funcționalitatea acestora fiind echivalentă. Ambele instrumente permit designerilor să creeze elemente reutilizabile, contribuind astfel la îmbunătățirea fluxului de lucru și menținerea coerenței designului.

În *manipularea rețelelor vectoriale*, Figma oferă un sistem mai avansat. Rețelele sale vectoriale simplifică manipularea formelor și traseelor complexe, facilitând crearea de modele complicate. Sketch oferă suport de bază pentru editarea vectorială, dar necesită plugin-uri suplimentare pentru a atinge același nivel de complexitate ca Figma.

În ceea ce privește *editarea vectorială flexibilă*, Figma se remarcă prin numeroasele sale caracteristici avansate. Instrumentul de desenat permite ajustări precise ale puncte-

lor de ancorare și ale curbei, precum și operații booleene pentru combinarea și tăierea formelor. Deși, Sketch oferă deasemenea aceste funcționalități, mulți utilizatori apreciază implementarea mai simplă și mai precisă a acestora în Figma.

Ambele instrumente oferă *suport pentru grile*, esențial în crearea de designuri responsive pentru diferite dimensiuni de ecran. Figma include caracteristica de aspect automat, permițând designerilor să creeze machete dinamice care redimensionează și reorganizează automat elementele în funcție de constrângeri. Sketch are o caracteristică similară numită „grilă inteligentă", care se adaptează la modificările de conținut, dar necesită mai multe ajustări manuale.

Figma oferă mai multe declanșatoare de interfață pentru crearea prototipurilor, precum „On click", „While hovering", „On drag", etc. De asemenea, Figma oferă o previzualizare stabilă a prototipurilor, superioară celor oferite de Sketch. Figma utilizează chiar și funcția „Smart Animate" pentru crearea animațiilor avansate cu doar câteva clicuri. Pe de altă parte, puterea aplicației Sketch rezidă în biblioteca sa extinsă de plugin-uri disponibile în ecosistemul său. Aceste plugin-uri îmbunătățesc capacitățile de prototipare ale instrumentului și alte aspecte ale designului. Dezvoltatorii pot crea, de asemenea, plugin-uri personalizate, permițând echipelor să adapteze instrumentul la nevoile lor unice.

Rezultatul studiului comparativ realizat scoate în evidență următoarele caracteristici prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Avantaje distincte între Figma și Sketch în funcție de nevoile și preferințele utilizatorilor

	Figma	**Sketch**
Accesibilitate și platforme suportate	accesibil prin intermediul unui browser web, fiind compatibil cu toate sistemele de operare. Permite colaborare în timp real și partajare simplă a proiectelor	o aplicație nativă disponibilă exclusiv pentru MacOS, ceea ce limitează accesul utilizatorilor care folosesc alte sisteme de operare
Colaborare și partajare	recunoscut pentru colaborarea eficientă și partajarea simplă a fișierelor, permițând utilizatorilor să lucreze împreună în timp real și să adauge comentarii direct pe proiecte.	necesită adesea integrarea cu alte instrumente sau servicii pentru colaborare în timp real și partajare de fișiere, fiind mai orientat către lucrul individual.
Funcții și capabilități de design	oferă o gamă largă de funcționalități de design, inclusiv prototipare interactivă și generare automată de cod pentru diverse platforme (CSS, iOS, Android).	bine cunoscut pentru interfața sa simplă și eficientă, concentrându-se pe designul UI/UX fără a include funcții extinse de prototipare sau generare de cod

Costuri și model de licențiere	are un model de licențiere bazat pe abonament lunar sau anual, cu planuri diferite pentru utilizatori individuali, echipe mici și mari	disponibil pentru achiziție ca o licență per utilizator, fără un model de abonament recurent. Costurile inițiale pot fi mai mari, dar nu implică cheltuieli continue de actualizare.

În final, alegerea între Figma și Sketch depinde în mare măsură de preferințele personale ale utilizatorului, de cerințele specifice ale proiectului și de preferințele în ceea ce privește colaborarea și accesibilitatea platformei de design.

CONCLUZII

În concluzie, Figma se distinge ca un instrument puternic și versatil pentru design UX/UI, alegerea preferată a multor designeri datorită caracteristicilor sale extinse și funcționalităților variate. Figma este apreciat în principal pentru natura sa bazată pe browser, care permite colaborarea în timp real între membrii echipei, indiferent de locație sau sistem de operare. De asemenea, Figma oferă o gamă largă de instrumente de design, inclusiv componente, editare vectorială avansată, prototipare și o metodă simplă de partajare, ceea ce îl face adecvat pentru proiecte de diverse dimensiuni și complexități.

Comparativ cu Sketch, Figma are avantajul că poate fi accesat pe orice sistem de operare și oferă un flux de lucru integrat și eficient, ideal pentru echipele distribuite. Figma se evidențiază și prin caracteristici precum grilele de aspect automate, prototiparea integrată și capacitatea de a genera automat cod CSS pentru dezvoltatori. În schimb, Sketch este preferat de unii pentru simplitatea sa și integrarea strânsă cu ecosistemul Apple.

În funcție de nevoile și preferințele individuale ale echipei, atât Figma, cât și Sketch pot servi ca instrumente excelente pentru design UX/UI, oferind funcționalități puternice și unelte intuitive pentru dezvoltarea de produse digitale de înaltă calitate.

NOTĂ. Articol elaborat în cadrul proiectului *„Teoria și metodologia monitorizării și dezvoltării continue și ciclice a curriculumului școlar”, cifrul 01.14.0 coordonat de* Centrul de Cercetări Științifice „Politici educaționale și sociale”.

AUTOMATED TESTING METHODOLOGIES FOR DISTRIBUTED WEB SYSTEMS: A MACHINE LEARNING-BASED APPROACH TO ANOMALY DETECTION

METODOLOGII DE TESTARE AUTOMATIZATĂ PENTRU SISTEME WEB DISTRIBUITE: O ABORDARE BAZATĂ PE ÎNVĂȚAREA MAȘINĂ A DETECȚIEI ANOMALIILOR

CZU: 004.738.52:004.8 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.102**

Marian ILEANA,
ORCID: 0009-0008-9624-2202
National University of Science and Technology Politehnica, Bucharest, Romania;
Pitesti University Center, Pitesti, Romania

Summary. *In the era of modern technologies, distributed web systems play an important role in global IT infrastructures, providing scalability and resilience. However, verification, validation, and testing of these increasingly complex systems remain a major challenge for both specialists working in the field and researchers who want to explore this field. Due to their heterogeneous nature and dynamic interdependencies between existing system components, this important stage of system testing and validation has high complexity. In this context, the paper explores automated testing based on machine learning techniques for anomaly detection in distributed web systems. The methodology used uses advanced machine learning algorithms such as Convolutional Neural Networks, Recurrent Neural Networks and Long-Short Term Memory, K-means Clustering, and Random Forest to analyze data flows and interactions between microservices in real time. It aims to develop a robust framework that includes modules for data collection and preprocessing, model training and validation, as well as an automatic alert system for detected anomalies. Experimental results demonstrate that the proposed approach outperforms traditional testing methods by increasing accuracy and reducing fault identification time.*

Keywords*: Anomaly Detection, Automated Testing, Distributed Web Systems, Machine Learning, Test Automation.*

INTRODUCTION

Distributed web systems are essential to modern digital infrastructures [1], supporting critical services such as healthcare [2] and financial applications [3]. These systems have experienced significant growth in recent years, being a fundamental paradigm that supports complex and scalable applications. These systems can also meet the highest standards for low electricity consumption [4], so they can be said to be environmentally friendly. These systems are characterized by interconnected components distributed across various platforms and geographic locations that provide scalability and resilience, but they also present significant challenges in terms of verification, validation, and testing.

However, automated testing of distributed web systems remains a significant challenge due to their distributed nature, heterogeneity, and intrinsic dynamics. Traditional rule-based automated testing approaches struggle to keep up with the complexity and dynamism of modern distributed web systems, often resulting in insufficient test coverage and a high false positive rate [5].

This article proposes a machine learning (ML)-based approach for anomaly detection within these systems, providing an efficient solution for automated testing of these complex systems [6]. Using supervised and unsupervised machine learning techniques, the proposed model aims to be able to learn from previously provided test data and identify patterns of normal behavior. Deviations from these methods are then classified as potential anomalies, providing valuable insight into potential problems and failure encountered within distributed web systems [7]. The paper includes a description of the proposed architecture. The architecture explains the operation of the distributed web system. The collection of data from the logs and how they will be processed by the chosen machine learning algorithm. And finally, a comparison between normal data and anomalies will be made. It also presents a detailed methodology for implementing the machine-learning-based approach. In addition, we discuss future challenges and opportunities in automated testing of distributed web systems based on machine learning [8].

The proposed ML-based approach contributes significantly to the field of automatic testing of distributed web systems, providing an efficient and adaptable method for testing these systems that have a high degree of complexity [9]. This method can significantly support their testing, improving the quality and reliability of these vital systems. Through this work, we want to open new perspectives for the integration of ML technologies in software quality assurance [10].

Review of previous work in the field

An article published by Wang, Poovendran, and Manokaran [11] highlights the use of machine learning technologies for fault detection in the power system. The system includes electricity, gas, heat, and other various energy sources. It plays a crucial role in power supply and fault detection during dynamic processing. This paper addresses several key challenges, including collaborative planning, tracking optimization, threat assessment, condition assessment, situational awareness, and overall demand management. In addition, the research highlights the significant practical and strategic importance of the integrated energy system using machine learning technology for studies and practices related to China’s energy system development. The experimental results indicate that the integrated energy system - machine-learning achieves a high accuracy of 98.67% in the detection and control of faults within the integrated energy system.

Research by Zhang et al. [12], indicates that by predicting failures in critical IT services is essential to prevent downtime and ensure reliability. Traditional methods using console logs for post-incident analysis, while recent term frequency - inverse document frequency (TF-IDF) text mining techniques create high-dimensional features that are

not easily generalizable. Their proposed system automatically processes streamed documents, groups similar patterns, and treats them as words in documents to reduce the dimensionality of features. Using Long Short-Term Memory (LSTM) networks, real data from several enterprise logs demonstrate the superior performance of our system in predicting IT failures, pioneering the use of LSTM in this context.

A dynamic analysis was carried out on the subjects of distributed web systems and machine learning, with the specialized literature offering a multitude of specialized works and having a large number of authors. In this research, an empirical investigation was conducted using the database provided by Dimensions.ai, and the platform's search engine was used to search for relevant keywords. The results, returned as a CSV file, were uploaded and processed using the Vos Application Viewer desktop application to facilitate analysis by authors researching these topics. Figure 1 illustrates that the groups obtained from the data include a total of 10478 authors, which are groups of authors from an author network.

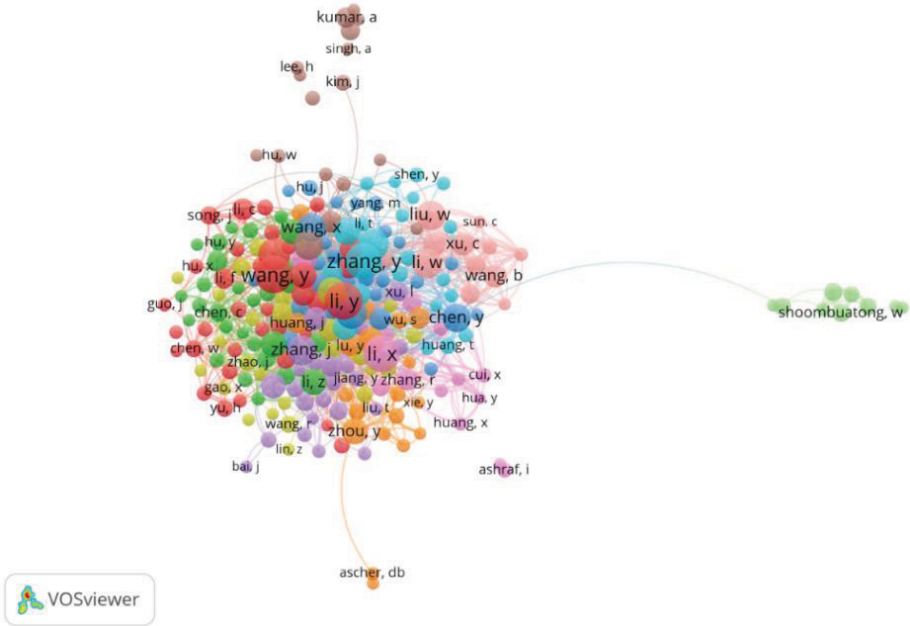


Fig. 1. A graphic map of authors for the search term "distributed web system and machine learning"

The processed data includes a total of 10478 authors. To be considered relevant, an author had to have written at least five papers and had at least five citations. A total of 244 authors met these criteria (Fig. 1).

Using the same data set, an analysis was made of the countries where the authors who publish most frequently on the topic of distributed web systems and machine lear-

ning come from. Thus, a total of 108 authors was obtained (Fig. 2). For a country to be considered relevant, it must have at least five published papers and at least five citations. Thus, 69 countries met the criteria.

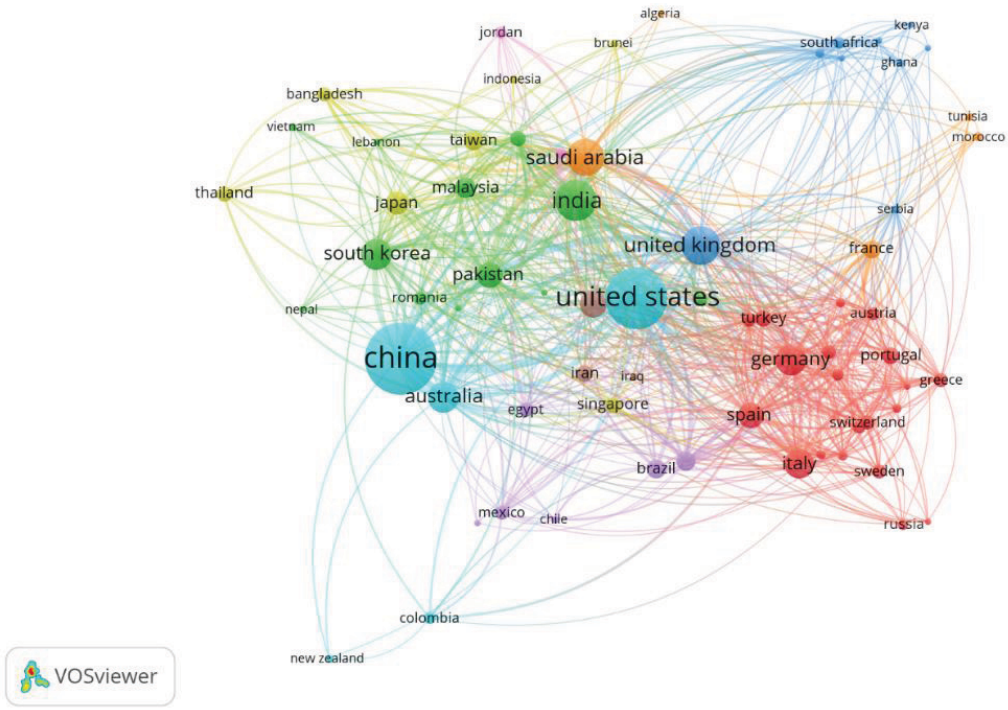


Fig. 2. A country map of authors for the search term “distributed web system and machine learning”

Material and method

Automated testing of distributed web systems is a complex and challenging task due to their dynamic, scalable, and heterogeneous nature [13]. Traditional automated testing approaches such as unit testing, integration testing, and functional testing can be expensive in terms of time and resources. Also, traditional types of testing can pose scalability issues within large and complex distributed web systems [14].

Fig. III illustrates a distributed web system that integrates machine learning for anomaly detection. A client sends an HTTPS request to www.example.com, which is initially resolved by a local DNS server, yielding the IP address 181.12.34.2 [15].

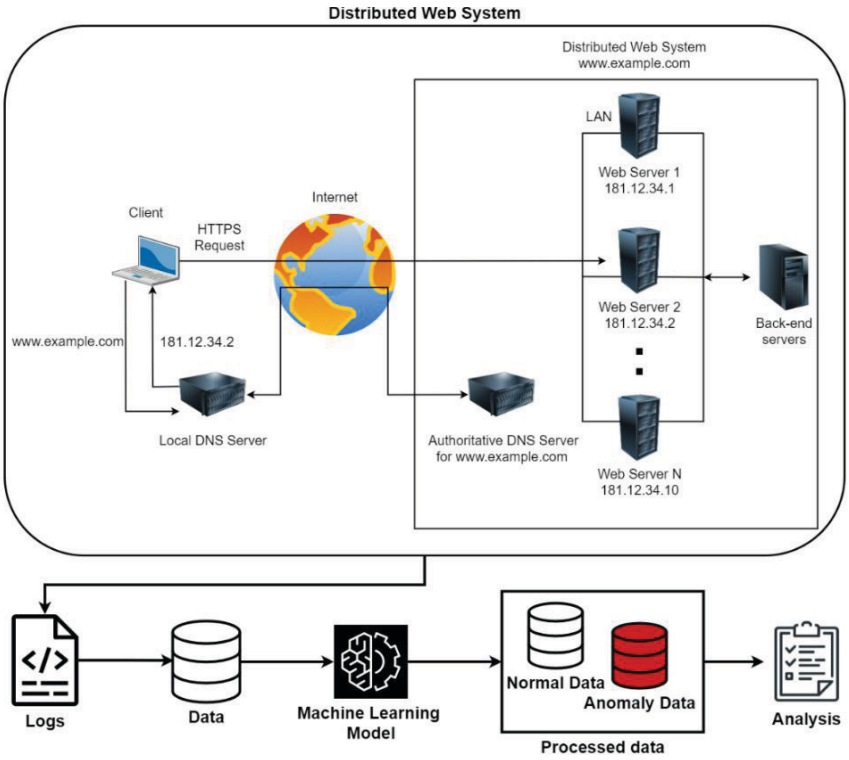


Fig. 3. Distributed Web System with Machine Learning Analysis for Anomaly Detection

The request is then sent over the Internet to the distributed web system, where the authoritative DNS server for www.example.com directs the request to one of the internal web servers (Web Server 1, Web Server 2, ..., Web Server N, with IP addresses of 181.12.34.1 to 181.12.34.10) connected to a local area network (LAN) [16]. These web servers process the request and communicate with the back-end servers to provide the requested data. The logs generated by these interactions are collected and stored, then analyzed using a machine learning model. This machine learning model classifies data into abnormal and normal, and then analysis is used to evaluate system performance and security, facilitating the detection and prevention of potential problems [17].

Choosing a machine learning algorithm according to the system requirements we have. You can choose between Convolutional Neural Networks, Recurrent Neural Networks and Long-Short Term Memory, K-means Clustering, and Random Forest [18]. Each of these has advantages and disadvantages. Convolutional Neural Networks can be successfully applied to log data, they will treat logs as data sequences and learn relevant features through 1D convolutions [19]. Using Recurrent Neural Networks and LSTMs, they are trained to detect normal access patterns and anomalies based on temporal sequences in logs, helping to identify unusual behaviors in data streams [18]. K-means

clustering: K-means clustering will vectorize logs according to their characteristics, then K-means will divide the data into clusters, and logs that do not fit into any cluster will be considered anomalies. Using the Random Forest algorithm, the algorithm uses multiple decision trees trained on different subsets of the log data to achieve robust classification, and abnormal logs are identified by the majority of decision trees [20].

Results and discussion

The machine learning-based approach significantly improved the accuracy and efficiency of anomaly detection in distributed web systems, demonstrating a robust ability to identify both known anomalies and unknown anomalies from logs.

CONCLUSIONS

Automated testing methodologies based on machine learning provide a powerful tool to improve the reliability and security of distributed web systems through effective anomaly detection. This approach not only optimizes testing and maintenance processes but also helps reduce incident response time and minimize operational risks, demonstrating the significant value of integrating emerging technologies into distributed systems management.

REFERENCE

1. TALAVER, V.; VAKALIUK, Tetiana A. Reliable distributed systems: review of modern approaches. *Journal of Edge Computing*, 2023, 2.1: 84-101.
2. ILEANA, Marian. Elevating Medical Efficiency and Personalized Care Through the Integration of Artificial Intelligence and Distributed Web Systems. In: *International Conference on Intelligent Tutoring Systems*. Cham: Springer Nature Switzerland, 2024. p. 3-11.
3. HUANG, Huawei, et al. When blockchain meets distributed file systems: An overview, challenges, and open issues. *IEEE Access*, 2020, 8: 50574-50586.
4. ILEANA, Marian. Optimizing Energy Efficiency in Distributed Web Systems. In: *2023 7th International Symposium on Innovative Approaches in Smart Technologies (ISAS)*. IEEE, 2023. p. 1-5.
5. SÆTHER, Didrik. *Security in Docker swarm: Orchestration service for distributed software systems*. 2018. Master's Thesis. The University of Bergen.
6. PANDEY, Sushant Kumar; MISHRA, Ravi Bhushan; TRIPATHI, Anil Kumar. Machine learning based methods for software fault prediction: A survey. *Expert Systems with Applications*, 2021, 172: 114595.
7. KONDA, Sreedhar Reddy; SHAH, Varun. Machine Learning-Enhanced Software Development: State of the Art and Future Directions. *INTERNATIONAL JOURNAL OF COMPUTER SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 2022, 6.4: 136-149.

8. VERBRAEKEN, Joost, et al. A survey on distributed machine learning. *Acm computing surveys (csur)*, 2020, 53.2: 1-33.
9. BRAIEK, Houssem Ben; KHOMH, Foutse. On testing machine learning programs. *Journal of Systems and Software*, 2020, 164: 110542.
10. MAYER, Ruben; JACOBSEN, Hans-Arno. Scalable deep learning on distributed infrastructures: Challenges, techniques, and tools. *ACM Computing Surveys (CSUR)*, 2020, 53.1: 1-37.
11. WANG, Peng; POOVENDRAN, Parthasarathy; MANOKARAN, Karthik Bala. Fault detection and control in integrated energy system using machine learning. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2021, 47: 101366.
12. ZHANG, Ke, et al. Automated IT system failure prediction: A deep learning approach. In: *2016 IEEE International Conference on Big Data (Big Data)*. IEEE, 2016. p. 1291-1300.
13. KILINCER, Ilhan Firat; ERTAM, Fatih; SENGUR, Abdulkadir. Machine learning methods for cyber security intrusion detection: Datasets and comparative study. *Computer Networks*, 2021, 188: 107840.
14. LIU, Kaijun, et al. A review of android malware detection approaches based on machine learning. *IEEE access*, 2020, 8: 124579-124607.
15. ILEANA, Marian; OPROIU, Maria Ioana; MARIAN, Constantin Viorel. Using Docker Swarm to Improve Performance in Distributed Web Systems. In: *2024 International Conference on Development and Application Systems (DAS)*. IEEE, 2024. p. 1-6.
16. KULESZA, Raoni, et al. Evolution of web systems architectures: a roadmap. *Special Topics in Multimedia, IoT and Web Technologies*, 2020, 3-21.
17. DOBRICA, Liliana. ADDRESSING CHALLENGES IN MODELING REAL-TIME APPLICATIONS FOR COMPLEX DISTRIBUTED SYSTEMS.
18. [MAHESH, Batta. Machine learning algorithms-a review. *International Journal of Science and Research (IJSR).[Internet]*, 2020, 9.1: 381-386.
19. SARKER, Iqbal H. Machine learning: Algorithms, real-world applications and research directions. *SN computer science*, 2021, 2.3: 160.
20. PANESAR, Arjun; PANESAR, Arjun. Machine learning algorithms. *Machine learning and AI for healthcare: Big data for improved health outcomes*, 2021, 85-144.

UTILIZAREA INTELIGENȚEI ARTIFICIALE PE PLATFORMA DE VÂNZARE PENTRU A OPTIMIZA PROCESELE DE AFACERI ALE COMPANIEI

USE OF ARTIFICIAL INTELLIGENCE ON THE SALES TO OPTIMIZE THE BUSINESS PROCESSES OF THE COMPANY

CZU: 004.8:005:339.138 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.103**

Ludmila NOVAC,
ORCID: 0009-0009-1473-8771
e-mail: ludmila.novac@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova

Summary.*This article explores the capabilities of artificial intelligence on the Salesforce platform for optimizing key business processes. It examines the current trends in artificial intelligence development, its integration into CRM systems, and examples of its application on the Salesforce platform. Special attention is given to analyzing the impact of artificial intelligence on customer relationship management and the optimization of marketing and sales processes. Companies should approach implementation artificial intelligence strategically, starting with small projects and gradually expanding their scope. This will allow them to minimize risks and assess potential return on investment in artificial intelligence.*

Keywords: *Artificial Intelligence, CRM Systems, Salesforce Platform, Salesforce AppExchange, Salesforce CRM Analytics, Einstein AI Toolkit, Einstein Discovery.*

Cuvinte-cheie: *inteligență artificială, sisteme CRM, platformă Salesforce, Salesforce AppExchange, Salesforce CRM Analytics, set de instrumente Einstein AI, Einstein Discovery.*

INTRODUCERE

Această lucrare este dedicată analizei capacităților inteligenței artificiale pe platforma *Salesforce* pentru a optimiza procesele cheie de afaceri. În lucrare se discută tendințele actuale în dezvoltarea inteligenței artificiale, integrarea acesteia în sistemele CRM, precum și exemple de aplicare pe platforma *Salesforce*. O atenție deosebită este acordată analizării impactului inteligenței artificiale asupra managementului relațiilor cu clienții și optimizării proceselor de marketing.

Lumea afacerilor modernă, plina de schimbări și tehnologii noi, pune multe provocări companiilor, a căror cheie este îmbunătățirea constantă a eficienței proceselor de afaceri. În acest sens, integrarea tehnologiilor avansate, precum inteligența artificială, în sistemele de management al relațiilor cu clienții (CRM) devine deosebit de relevantă [1]. Potrivit Encyclopediei Britannice, inteligența artificială este un domeniu din informatică care studiază crearea de sisteme informaționale capabile să îndeplinească sarcini care ar necesita în mod normal inteligența umană. Astfel de sarcini pot fi recunoașterea vorbirii, analiza datelor, luarea deciziilor, învățarea automată și altele [2].

MATERIALE ȘI METODE

Putem evidenția principalele concepte de inteligență artificială:

- machine learning – antrenarea sistemelor informatice bazate pe experiență (date), care permite să-și îmbunătățească performanța pe măsură ce dobândesc experiență;
- învățare profundă – o subsecțiune a învățării automate care utilizează rețele neuronale cu mai multe niveluri de abstractizare pentru a analiza datele;
- procesarea limbajului natural – utilizarea inteligenței artificiale pentru a analiza, înțelege și genera limbajul natural;
- viziunea computerizată – utilizarea inteligenței artificiale pentru a analiza și interpreta imagini și videoclipuri;
- programare simbolică – manipulare simbolică și inferență logică, utilizată în sistemele expert și sistemele de raționament;
- programare evolutivă – utilizarea algoritmilor evolutivi și a principiilor evoluției biologice.

Companiile implementează din ce în ce mai mult *inteligența artificială* pentru a automatiza procesele, pentru a îmbunătăți prognoza și luarea deciziilor și pentru a îmbunătăți experiența clienților. Potrivit unui studiu al Universității Stanford (Artificial Intelligence Index Report 2023) [3], inteligența artificială a intrat în era aplicării sale, iar 2022–2023 s-a caracterizat prin faptul că noi modele de inteligență artificială au fost lansate pe piață în fiecare lună. Aceste modele, precum ChatGPT, Stable Diffusion, Whisper și DALL-E 2, sunt capabile să realizeze o gamă din ce în ce mai largă de sarcini, de la manipularea și analiza textului până la generarea de imagini și, în mod surprinzător, o bună recunoaștere a vorbirii. Ei demonstrează capacitățile de a răspunde la întrebări, de a genera text, imagini, cod și sunet, etc.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Platforma *Salesforce*, fiind unul dintre liderii în domeniul CRM, oferă oportunități extinse de utilizare a inteligenței artificiale, ceea ce o face un obiect atractiv pentru analiză. Inteligența artificială are potențialul de a transforma radical abordările standard ale vânzărilor, marketingului, serviciului clienți și analizei datelor. Aceste schimbări sunt posibile datorită capacității inteligenței artificiale de a analiza volume mari de date, de a identifica tipare, de a prezice tendințe și de a automatiza operațiunile de rutină. Implementarea inteligenței artificiale în CRM nu numai că ajută la creșterea vânzărilor și la optimizarea campaniilor de marketing, dar îmbunătățește și satisfacția generală a clienților prin servicii mai personalizate și de calitate.

Scopul acestui studiu este de a analiza capacitățile și de a evalua eficiența utilizării inteligenței artificiale pe platforma *Salesforce* pentru a optimiza procesele cheie de afaceri în companii de diferite dimensiuni. Pentru atingerea acestui obiectiv au fost identificate următoarele sarcini:

1. Studiați abordările moderne de integrare a inteligenței artificiale în sistemele CRM folosind platforma *Salesforce* ca exemplu.
2. Analiza impactului inteligenței artificiale asupra managementului relațiilor cu clienții, eficacității strategiilor de marketing și vânzări.
3. Evaluarea cazurilor reale de utilizare a inteligenței artificiale în *Salesforce*, identificarea avantajele acestora și posibilele limitări.

Potrivit firmei de cercetare IDC, Salesforce deținea o cotă de 23% din piața globală CRM în 2022. Salesforce deservește o gamă largă de clienți, inclusiv întreprinderi mici, companii mijlocii și întreprinderi mari și are peste 150.000 de clienți în întreaga lume [4]. Salesforce a oferit constant rezultate financiare puternice. Pentru anul fiscal 2022, Salesforce a raportat venituri totale de 26,5 miliarde USD, reprezentând o creștere de 24% față de aceeași perioadă din 2021 [4]. Salesforce are un set bogat de capabilități care permit gestionarea eficientă a relațiilor cu clienții și automatizarea proceselor de afaceri.

Salesforce este o platformă bazată pe cloud, care este un prim exemplu de abordare inovatoare a managementului afacerii. Tehnologiile cloud oferă disponibilitate ridicată a datelor, scalabilitate și securitate a informațiilor, făcând din Salesforce un instrument de încredere pentru companiile de orice dimensiune. Unul dintre avantajele cheie ale platformei *cloud Salesforce* este disponibilitatea datelor de oriunde în lume și de pe orice dispozitiv. Acest lucru oferă utilizatorilor flexibilitate în gestionarea afacerii lor: pot lucra oricând, oriunde, fără a fi legați de un birou sau de un anumit dispozitiv. Această abordare ajută la creșterea productivității și eficienței companiei. În plus, arhitectura *cloud Salesforce* asigură scalabilitatea sistemului. Aceasta înseamnă că platforma se extinde cu ușurință odată cu creșterea afacerii: companiile pot adăuga cu ușurință noi utilizatori, pot extinde funcționalitățile și pot integra aplicații suplimentare după cum este necesar, fără a fi limitate de capacitatea serverului sau capacitatea de stocare a datelor.

Securitatea informațiilor este un alt beneficiu important al platformei cloud Salesforce. Compania investește mult în securitatea datelor utilizatorilor săi, inclusiv criptarea informațiilor, autentificarea pe mai multe niveluri și monitorizarea sistemului pentru potențiale amenințări.

Platforma Salesforce are aplicații personalizate. *Salesforce AppExchange* este o piață virtuală care oferă o gamă largă de aplicații și extensii prefabricate dezvoltate de terți special pentru platforma Salesforce. Aceasta reprezintă o resursă valoroasă pentru companiile care doresc să-și extindă funcționalitatea sistemului CRM și să-l adapteze nevoilor și proceselor lor unice de afaceri.

Unul dintre principalele beneficii ale *Salesforce AppExchange* este varietatea de aplicații disponibile. Platforma oferă soluții pentru o gamă largă de industrii și nevoi de afaceri: de la instrumente pentru marketing și managementul vânzărilor la aplicații analitice și soluții pentru managementul resurselor întreprinderii. Acest lucru permite companiilor să găsească exact aplicațiile care se potrivesc cel mai bine nevoilor și obiectivelor lor de afaceri.

În plus, aplicațiile de pe *Salesforce AppExchange* trec de obicei printr-un proces de certificare pentru a se asigura că sunt compatibile și sigure. Companiile pot avea încredere în calitatea și fiabilitatea soluțiilor pe care le achiziționează, ceea ce ajută la reducerea riscurilor și la îmbunătățirea performanței afacerii. Un alt aspect important al *Salesforce AppExchange* este capacitatea de a personaliza și integra diverse aplicații cu platforma de bază *Salesforce*. Acest lucru permite companiilor să creeze soluții personalizate și flexibile care se potrivesc nevoilor lor unice și proceselor de afaceri. Acest lucru permite companiilor să profite la maximum de platforma *Salesforce* și să își atingă obiectivele de afaceri.

Salesforce CRM Analytics este o platformă inovatoare care aduce puterea inteligenței artificiale în lumea inteligenței de afaceri. Acest instrument oferă companiilor nu numai automatizarea sarcinilor și analiza datelor, ci și capacitatea de a prezice tendințele, permițându-le să ia decizii mai informate pe baza datelor obiective și să optimizeze procesele de afaceri.

Inițial, analiza în *Salesforce* a fost reprezentată de diverse produse, precum *Einstein Analytics*, *Einstein Discovery, Einstein Presictions*. Dar în 2022, a fost efectuat un rebranding și aceste instrumente au fost combinate în *Salesforce CRM Analytics* [7].

Unul dintre beneficiile cheie ale *Salesforce CRM Analytics* este capacitatea sa de a automatiza sarcinile de rutină, eliberând timp angajaților pentru a îndeplini sarcini mai strategice. Cu capabilități de învățare automată și de analiză a datelor, *Salesforce CRM Analytics* poate procesa volume mari de informații, poate identifica tipare ascunse și poate oferi soluții optime.

Salesforce CRM Analytics oferă instrumente puternice de vizualizare și raportare a datelor. Acest lucru permite companiilor nu numai să își înțeleagă mai bine clienții și piața, ci și să identifice tendințele și să prezică schimbările viitoare.

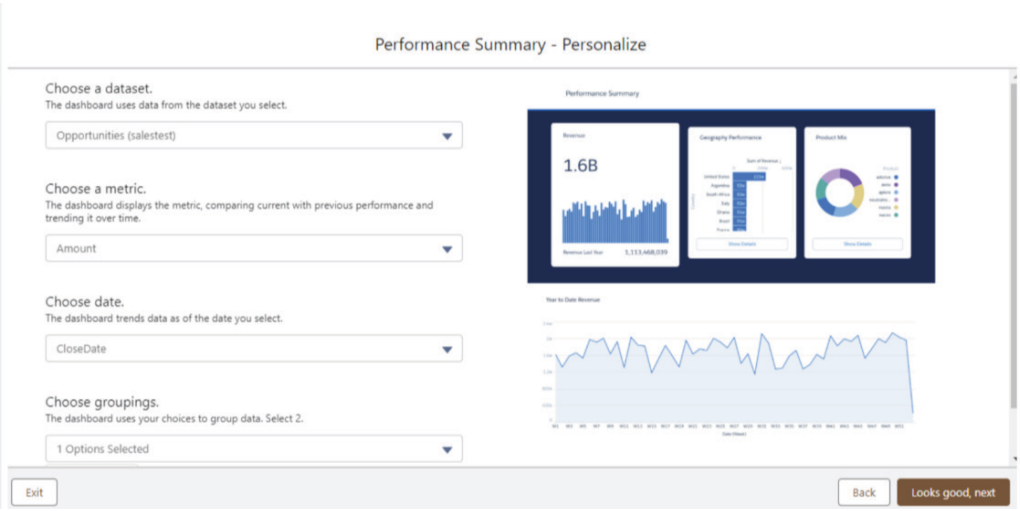


Fig. 1 Crearea unei vizualizări de date (*Tabloul de bord*)

Graficele, diagramele și alte elemente vizuale ajută la prezentarea vizuală a informațiilor și le fac mai ușor de înțeles și mai accesibile pentru luarea deciziilor strategice (Fig. 1,2).

Unul dintre aspectele importante ale *Salesforce CRM Analytics* este capacitatea sa de a se adapta la condițiile în schimbare ale pieței și la nevoile companiei. Platforma este actualizată și îmbunătățită în mod constant, adăugând noi caracteristici și capabilități, permițând companiilor să rămână cu un pas înaintea concurenților și să se dezvolte cu succes într-un mediu de afaceri dinamic. Astfel, *Salesforce CRM Analytics* sunt instrumente puternice pentru analiza de afaceri și luarea deciziilor strategice.



Fig. 2. Vizualizarea datelor (Tabloul de bord)

Interfața utilizatorului din *Salesforce* este unul dintre elementele cheie care asigură confortul și eficiența lucrului cu sistemul. O interfață intuitivă și personalizabilă permite utilizatorilor să adapteze platforma la nevoile și preferințele specifice ale companiei lor, ceea ce asigură o utilizare mai confortabilă și eficientă a sistemului. Noii angajați pot ajunge rapid la curent cu platforma, iar utilizatorii experimentați pot profita la maximum de capacitățile acesteia pentru a-și atinge obiectivele.

În plus, personalizarea interfeței cu utilizatorul permite companiilor să creeze spații de lucru unice, adaptate proceselor specifice de afaceri și nevoilor departamentelor sau angajaților individuale. Utilizatorii pot personaliza interfața în funcție de preferințele lor selectând widget-urile, barele de instrumente și opțiunile de afișare a informațiilor dorite.

Folosind setul său puternic de instrumente *Einstein AI*, *Salesforce* ajută companiile să treacă de la o abordare reactivă la una predictivă a managementului clienților. Acest lucru deschide noi oportunități de afaceri în ceea ce privește prognoza cererii, personalizarea experiențelor clienților și optimizarea proceselor de afaceri [5].

Folosind inteligența artificială pe platforma *Salesforce*, companiile pot analiza milioane de puncte de date despre clienți și pot folosi aceste informații pentru a crea interacțiuni mai profunde și mai semnificative. De exemplu, *Einstein AI* poate prezi-

ce comportamentul clienților, poate identifica nevoile clienților și poate oferi soluții și oferte personalizate, ceea ce crește semnificativ satisfacția clienților și probabilitatea tranzacțiilor de succes. Inteligența artificială de pe platforma *Salesforce* ajută, de asemenea, la automatizarea activităților de rutină de vânzări și marketing. De exemplu, prin analiza automată a datelor și prognoza cererii, companiile își pot optimiza campaniile de marketing, pot selecta cei mai promițători clienți potențiali pentru urmărire și pot gestiona întregul ciclu de vânzări cu eficiență maximă.

La *Salesforce*, optimizarea proceselor de afaceri folosind inteligența artificială (IA) implică o analiză profundă a datelor și luarea unor decizii informate pe baza acelei analize. Există mai multe etape în acest proces: 1. Colectarea și prelucrarea datelor. 2. Exploatarea datelor este un proces în care datele sunt segmentate și analizate folosind algoritmi de învățare automată și metode statistice pentru a identifica modele, tendințe și modele ascunse în date. 3. Vizualizarea rezultatelor - rezultatele obținute sunt prezentate într-o formă ușor de citit folosind grafice, diagrame, rapoarte și panouri vizuale (Dashboard). 4. Luarea deciziilor – angajații care aplică rezultatele analizei și iau decizii informate pentru a optimiza procesele de afaceri. De exemplu, pe baza previziunilor cererii, putem optimiza inventarul, planifica producția, stabili campanii de marketing și lua alte decizii strategice.

Astfel, analiza datelor și luarea deciziilor folosind IA în Salesforce permite companiilor să-și sporească eficiența proceselor de afaceri, să reducă costurile și să îmbunătățească rezultatele. Salesforce are multe instrumente pentru analiza eficientă a datelor și luarea deciziilor. Anterior, aceste instrumente erau disponibile separat în cadrul platformei Salesforce, dar în aprilie 2022 au fost combinate într-un singur produs CRM Analytics [6].

De exemplu, *Salesforce CRM Analytics* este un instrument care oferă posibilitatea de a colecta informații din diverse surse și de a le procesa pentru a obține date vizualizate și utilizarea ulterioară a acestora. Aceasta ne permite crearae de rapoarte, tablouri de bord vizuale (Dashboard) și efectuarea analizei pentru a prognoza tendințele și a modela date folosind învățarea automată.

Pentru a analiza datele, *Einstein Discovery* utilizează metode de învățare automată și identifică modele. Analizează diferiți parametri și factori de date pentru a dezvălui relațiile și dependențele ascunse dintre ei. Apoi, pe baza analizei datelor, *Einstein Discovery* construiește automat modele de predicție și clasificare. Acest lucru ne permite să anticipăm valorile viitoare, să clasificăm datele în categorii și să luăm decizii ulterioare. La pasul următor, *Einstein Discovery* creează rapoarte cu recomandări bazate pe rezultatele analizei datelor. Acestea ar putea fi recomandări pentru optimizarea proceselor de afaceri, predicții despre tendințele viitoare sau identificarea factorilor cheie care influențează succesul companiei. Informațiile importante obținute pot fi integrate înapoi în Salesforce CRM pentru utilizare ulterioară. Acest lucru asigură un ciclu continuu de analiză a datelor și de luare a deciziilor în cadrul ecosistemului Salesforce.

Einstein Discovery ne permite, de asemenea, să antrenăm modele pe baza unor date noi și să le actualizăm în timp real, ceea ce ne poate ajuta să îmbunătățim continuu rezultatele analizei și previziunilor.

Astfel, Einstein Discovery oferă un proces automat de analiză a datelor care ajută companiile să identifice noi oportunități, să ia decizii informate și să optimizeze procesele de afaceri. În continuare, ne referim la Salesforce Einstein, care se integrează cu datele Salesforce CRM și oferă o gamă largă de funcții de învățare automată, cum ar fi clasificarea, regresia și gruparea.

Pe baza diverselor criterii se pot crea segmente de public, de exemplu, locația geografică, caracteristicile demografice, interesele etc. Acest lucru ne permite să determinăm cu exactitate publicul țintă pentru analizele ulterioare și campaniile de marketing. Datele obținute din diverse surse trec printr-un proces de curățare care include eliminarea duplicatelor, corectarea erorilor și standardizarea formatelor. Acest lucru asigură calitatea datelor pentru analiză și utilizare ulterioară.

Salesforce Data Studio combină aceste date în seturi coerente de date privind clienții și publicul, inclusiv segmente de public, profiluri de utilizatori, istoricul interacțiunilor și alte informații necesare pentru a înțelege comportamentul publicului.

CONCLUZII

Folosind *Einstein Discovery* în cadrul *Salesforce CRM Analytics*, putem identifica modele și factori cheie care influențează succesul inițiativelor de marketing și vânzări atunci când analizăm datele. Utilizarea inteligenței artificiale pe platforma Salesforce deschide noi oportunități de afaceri, făcând procesele mai eficiente și centrate pe client.

REFERINȚE

1. Zoho CRM empowers a global network. [Accessed: 25.06.2024]. În:https://www.zoho.com/crm/lp/everlasting-customer-relationships.html
2. Britannica. Artificial Intelligence. În: https://www.britannica.com/technology/artificialintelligence [Accessed: 18.02.2024].
3. AI Index Report 2023. Stanford University. [Accessed: 17.01.2024]. În:https://aiindex.stanford.edu/wpcontent/uploads/2023/04/HAI_AI-Index-Report_2023.pdf
4. „13 Impressive Salesforce Statistics in 2024.” [Accessed: 14.05.2024]. În:https://artsmart.ai/blog/how-manycompanies-use-salesforce-in2023/#:~:text= Salesforce%20is%20the%20number%20one,with%20a%20 61.8%25%20total%2 0share
5. Trailhead by Salesforce. În:: https://trailhead.salesforce.com/ [Accessed: 14.02.2024].
6. Salesforce Summer ’22 Release Notes. În:https://help.salesforce.com/s/articleView?id=releasenotes.rn_bi_tcrm_rebrand.htm&release=238&type=5 [Accessed: 12.11.2023].
7. YouTube. AI in Action: Examples and Insights. În:https://www.youtube.com/watch?v=foRmO89E_iw [Accessed: 29.06.2024]

INTERACȚIUNEA OM-CALCULATOR ȘI DEZVOLTAREA INTERFEȚELOR-UTILIZATOR

HUMAN-COMPUTER INTERACTION AND USER INTERFACE DEVELOPMENT

CZU: 004.5:519.83 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.104**

Natalia PLEȘCA,
e-mail: nataliadplesca@gmail.com,
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *Human-Computer Interaction (HCI) focuses on the design and use of computer technology, emphasizing the interfaces between people (users) and computers. Researchers in the field of HCI study how humans interact with computers and design technologies that let humans interact with computers in novel ways.*

The purpose of this article is to explore and analyze essential human-computer interaction (HCI) principles and methods for developing effective user interfaces.

The methodology for developing this paper combines theoretical and practical approaches to provide a deep understanding of human-computer interaction. The main research methods used include: analysis of bibliographic sources to identify and synthesize fundamental principles and recent developments in the field of HCI; analysis of case studies to illustrate the practical application of theoretical concepts; empirical methods: testing a prototype with real users to assess usability, accessibility and user satisfaction.

The development of user interfaces (UI) is a crucial aspect of HCI, as it determines how effectively users can control software and hardware. Effective UI development requires understanding user needs, ergonomic principles, and accessibility considerations to create intuitive and user-friendly interfaces. The goal is to improve the user experience by making interactions as seamless and natural as possible, regardless of the platform.

Keywords: *HCI, GUI, UI, UX, RD.*
Cuvinte-cheie*: HCI, GUI, UI, UX, RD.*

INTRODUCERE

Interacțiunea om-calculator (*Human Computer Interaction, HCI*) reprezintă un domeniu multidisciplinar esențial în era digitală actuală, având un impact semnificativ asupra modului în care utilizatorii interacționează cu tehnologia. Dezvoltarea rapidă a tehnologiei informației și a comunicațiilor a transformat computerele din simple unelte de procesare a datelor, în parteneri activi ai omului, în diverse activități umane. De la utilizarea zilnică a *smartphone*-urilor și a calculatoarelor personale, până la aplicațiile complexe din domeniul medical și industrial, *HCI* reprezintă un factor critic, ce determină succesul sau eșecul utilizării tehnologiilor digitale.

Interacțiunea om-calculator se concentrează pe proiectarea și utilizarea tehnologiei informatice, punând accent pe interfețele dintre oameni (utilizatori) și computere. Cerce-

tătorii din domeniul HCI studiază modul în care oamenii interacționează cu computerele și tehnologiile de proiectare, care le permit oamenilor să interacționeze cu computerele prin noi metode [1].

Mai nou, azi trebuie să se țină cont că interfețele-utilizator pot fi proiectate atât pentru sisteme *desktop*, *laptop*, *smartphone*, cât și pentru medii virtuale. Interfețele *desktop* includ de obicei elemente grafice precum ferestre, pictograme, meniuri și indicatori (WIMP), care permit utilizatorilor să efectueze diverse sarcini în mod eficient [2, p.202]. În schimb, interfețele virtuale implică adesea tehnologii imersive, cum ar fi realitatea virtuală (VR) și realitate augmentată (AR), oferind utilizatorilor o experiență mai interactivă și mai captivantă. Aceste interfețe, de regulă, utilizează gesturi, comenzi vocale și urmărirea ochilor pentru a îmbunătăți interacțiunea utilizatorului [2, p.203].

Dezvoltarea eficientă a interfeței de utilizare necesită înțelegerea nevoilor utilizatorilor, a principiilor ergonomice și a considerațiilor de accesibilitate pentru a crea interfețe intuitive și ușor de utilizat. Scopul de bază fiind de a îmbunătăți experiența utilizatorului, făcând interacțiunea cât mai fluidă și cât mai naturală posibil, indiferent de platformă.

MATERIALE ȘI METODE

HCI acoperă o gamă largă de subiecte și s-a dezvoltat datorită contribuțiilor din mai multe discipline. Printre acestea se numără: informatica, psihologia cognitivă, ergonomia, lingvistica, inteligența artificială și designul. De exemplu, informatica contribuie cu tehnologiile de bază și instrumentele de prototipare, în timp ce psihologia cognitivă – se concentrează pe înțelegerea proceselor mentale ale utilizatorilor. Ergonomia și factorii umani analizează modul în care designul hardware-ului poate influența interacțiunea, iar lingvistica explorează utilizarea limbajului natural în interfețe.

O componentă esențială a *HCI* este *satisfacția utilizatorului*, cunoscută și sub denumirea de *End-User Computing Satisfaction*. Aceasta implică studierea și evaluarea modului în care utilizatorii percep și interacționează cu sistemele informatice.

Modalități de interacțiune om-calculator

Modalitățile de interacțiune între om și computer sunt variate și depind de tehnologia disponibilă și de aplicațiile specifice. Interacțiunea poate fi vizuală, audio, bazată pe gesturi, prin intermediul atingerii sau a limbajului natural. Fiecare metodă are propriile sale avantaje și provocări. De exemplu, interfețele grafice (*GUI*) sunt cele mai răspândite și permit utilizatorilor să interacționeze cu computerele prin intermediul elementelor vizuale precum ferestre, meniuri și butoane. Pe de altă parte, interfețele bazate pe voce (*VUI*) utilizează recunoașterea și sinteza vorbirii pentru a permite utilizatorilor să interacționeze cu sistemele informatice prin comenzi vocale.

Există o multitudine de factori care trebuie luați în considerare în analiza și proiectarea unui sistem utilizând principiile *HCI*. Printre acești factori se numără factorii organizaționali, de mediu, de sănătate și siguranță, confortul utilizatorului, interfața utilizatorului, sarcinile specifice și constrângerile sistemului. De exemplu, interfața utiliza-

torului trebuie să includă dispozitive de intrare și ieșire, care sunt structurile dialogurilor, sunt utilizate culorile, iconițele, comenzile, cum utilizatorul navighează și care este suportul utilizatorului – toate contribuind la eficiența interacțiunii, nelăsând loc pentru interpretare multiplă (Fig. 1).



Fig. 1. Interfața-utilizator – componentă esențială în realizarea interacțiunii sistem-utilizator

Interfața grafică cu utilizatorul

Interfața grafică cu utilizatorul (*Graphical User Interface, GUI*) este o componentă esențială a *HCI*, deoarece este punctul principal de contact între utilizator și sistem. *GUI*-ul implică utilizarea de elemente vizuale precum ferestre, meniuri, butoane și iconițe pentru a facilita interacțiunea utilizatorului cu sistemul. Dezvoltarea *GUI*-urilor a fost un pas crucial în popularizarea calculatoarelor personale, făcându-le accesibile și utilizabile pentru publicul larg.

Un exemplu remarcabil al impactului GUI-ului asupra interacțiunii om-calculator este istoria dezvoltării calculatoarelor personale în anii 1980. Companii precum *Apple* și *Microsoft* au jucat un rol crucial în dezvoltarea interfețelor grafice, creând aplicații ușor de utilizat, înțeles și vizualizat.

Pe măsură ce tehnologia a evoluat, interfețele grafice au devenit din ce în ce mai sofisticate, integrând elemente de *design responsive* și *interactiv*, care se adaptează la diferite dimensiuni ale ecranului și rezoluții. Aceasta a permis utilizatorilor să interacționeze cu aplicațiile pe o gamă largă de dispozitive – de la telefoane mobile la desktopuri, asigurând o experiență de utilizare consistentă și optimizată.

Astfel, se poate afirma că prin utilizarea unor metode și principii de proiectare bine definite, cum ar fi consistența, vizibilitatea, feedback-ul și constrângerile, se asigură că interfețele vor fi accesibile și utilizabile pentru un public larg. Aceasta include și utilizatorii cu dizabilități, pentru care accesibilitatea este o componentă esențială a designului. Astfel, *HCI* promovează incluziunea și democratizarea accesului la tehnologie.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

După cum a fost deja menționat, interfața grafică cu utilizatorul a fost și rămâne și astăzi un element central în *HCI*, oferind o modalitate vizuală de interacțiune comodă, care este ușor de înțeles și de utilizat. Istoria *GUI*-urilor, de la primele interfețe controlate de mouse până la interfețele grafice sofisticate de astăzi, ilustrează progresul continuu în acest domeniu. Aceste interfețe nu doar că îmbunătățesc experiența utilizatorului, dar și contribuie la creșterea productivității și eficienței în utilizarea sistemelor informatice.

În continuare se va exemplifica un joc simplu realizat în două medii software diferite. Prima realizare a fost făcută în *Python*, utilizând o interfața ce are la bază linia de comandă (Fig. 2).

```
1  import random
2
3  while_var = 'y'
4  target_number = random.randint(3, 7)
5  print("M-am gandit la un numar din intervalul 3..7. Ghceste-l...")
6  while while_var == 'y' or while_var == 'Y':
7      my_number = float(input('Introdu numarul: '))
8      if my_number == target_number:
9          while_var = 'n'
10         print("Corect! L-ai ghicit! Acest numar este -> ", my_number)
11 else: print("Sfarsit joc!!!")
```

Shell

```
M-am gandit la un numar din intervalul 3..7. Ghceste-l...
Introdu numarul: 3
Introdu numarul: 5
Introdu numarul: 4
Introdu numarul: 7
Corect! L-ai ghicit! Acest numar este ->  7.0
Sfarsit joc!!!
```

Fig. 2. Exemplu de interacțiune în Python, în baza liniei de comandă

Se poate observa că interacțiunea dintre utilizator și program se realizează în regim de dialog, utilizatorul introducând diferite valori, iar programul reacționând la introduceri prin diverse mesaje. După unii – ar fi o interacțiune plictisitoare, chiar dacă logic această interacțiune se realizează corect.

Și exact același joc, logica căruia a fost realizată în *JavaScript*, dar în care prin DOM HTML s-a făcut acces la elemente HTML stilizate, pentru a realiza o interfață grafică, mai sugestivă și mai accesibila unui simplu utilizator. Conform părerilor multor utilizatori interfețele grafice ar fi mai comode și mai clare în utilizare (Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5). De această dată, se poate observa că apare deja interactivitatea, și chiar dacă intervalul de căutare a crescut (este un număr până la 77, dar poate fi utilizată orice altă valoare mai mare, iar complexitatea găsirii numărului – nu va crește), utilizatorul găsește repede soluția. Interfața grafică realizată ajută utilizatorul în procesul găsirii soluției la problemă.

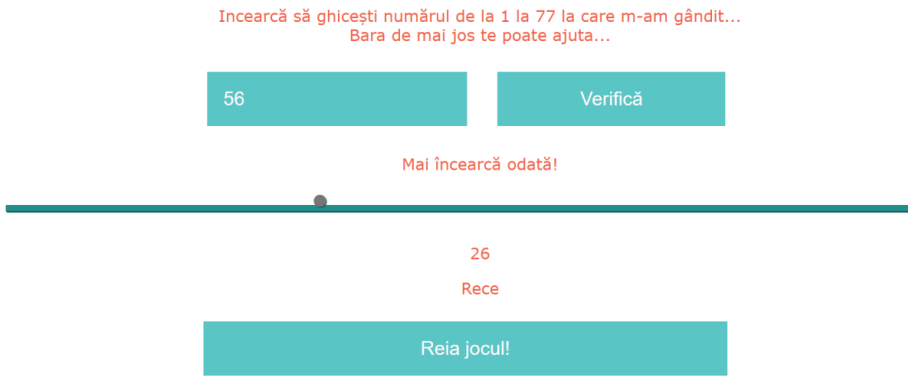


Fig. 3. Interfața grafică a jocului – introducerea unei potențiale soluții

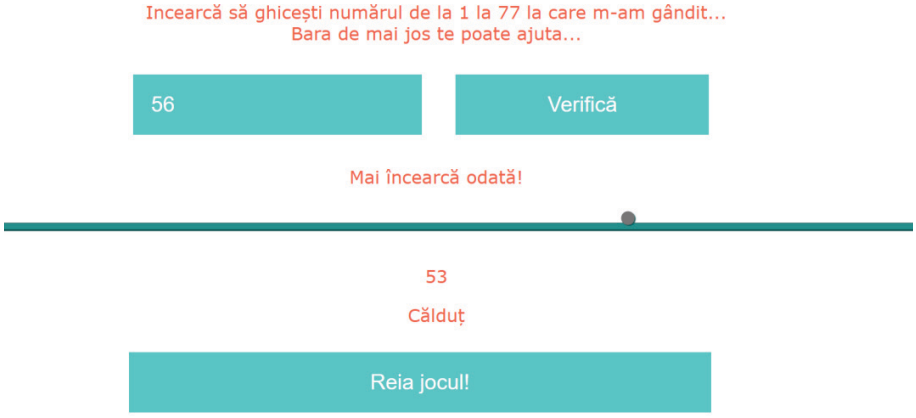


Fig. 4. Interfața grafică a jocului – utilizarea unui **range-bar** pentru ușurarea găsirii soluției

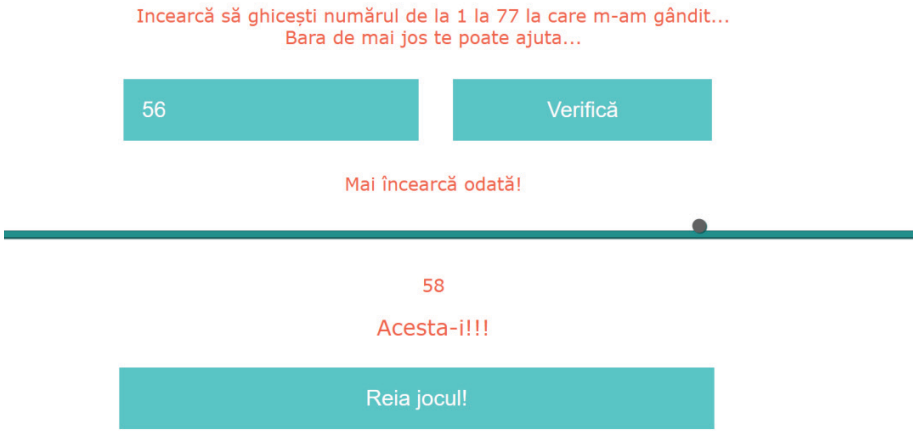


Fig. 5. Interfața grafică a jocului – găsirea soluției și oferirea unui feedback clar utilizatorului

Acest joc simplu poate fi accesat pe diferite dispozitive, cu ecrane de diferite dimensiuni – adică a fost respectată cerința de sensibilitate a conținutului la dispozitivul utilizat de utilizator. Pe ecran de *smartphone* – acest joc va fi ușor accesibil pentru utilizator (Fig. 6)

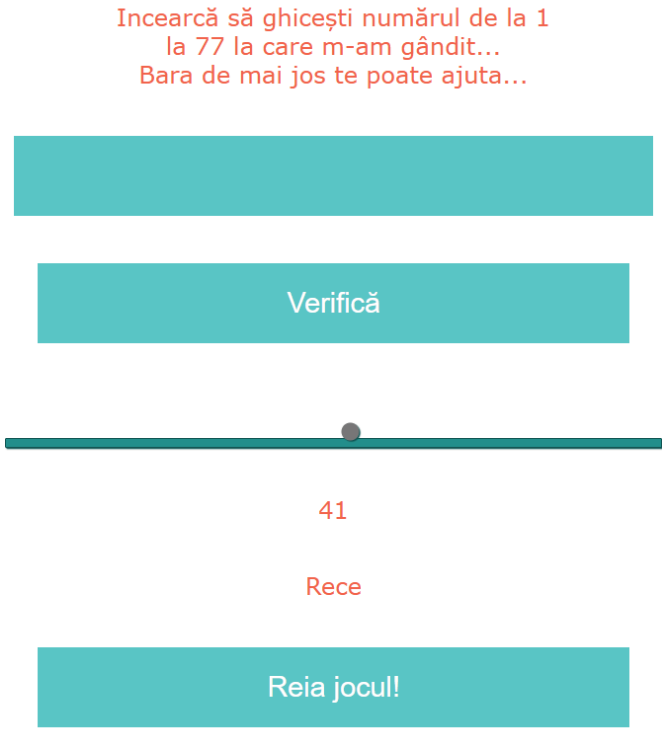


Fig. 6. Interfața grafică a jocului atunci când utilizatorul folosește un ecran de dimensiuni mici

CONCLUZII

În concluzie, se poate afirma că *HCI* reprezintă un domeniu dinamic și în continuă evoluție, care are un impact semnificativ asupra modului în care oamenii interacționează cu tehnologia. Prin aplicarea principiilor și metodologiilor *HCI*, pot fi create interfețe ce nu doar îndeplinesc cerințele funcționale, dar și îmbunătățesc experiența generală a utilizatorului. Aceasta subliniază importanța continuării cercetării și inovării în *HCI*, pentru a răspunde provocărilor viitoare și a asigura dezvoltarea unor tehnologii care sunt atât eficiente, cât și accesibile pentru toți utilizatorii de tehnologii informaționale.

Viitorul *HCI* este strâns legat de evoluțiile tehnologice continue, iar cercetarea și inovarea în acest domeniu vor rămâne cruciale pentru dezvoltarea unor interfețe utilizator tot mai avansate și adaptabile.

REFERINȚE

1. STANDARD INTERNAȚIONAL *„Procese de proiectare centrate pe om pentru sisteme interactive”* (*Human-centred design processes for interactive systems*), În:https://www.iso.org/standard/21197.html [accesat 30.06.2024]
2. RALF DOERNER, WOLFGANG BROLL PAUL GRIMM, BERNHARD JUNG, *„Virtual and Augmented Reality (VR/AR) Foundations and Methods of Extended Realities (XR)”*, Springer Nature Switzerland AG 2022, ISBN 978-3-030-79061-5

ОПЫТ ПРЕПОДАВАНИЯ ПРОГРАММИРОВАНИЯ СТУДЕНТАМ СПЕЦИАЛЬНОСТИ ИФОРМАТИКА

EXPERIENCE FROM TEACHING PROGRAMMING TO IFORMATICS STUDENTS

CZU: 004.43:004.9:378.147 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.105**

Георге ЛАТУЛ,
ORCID: 0009-0006-3391-5161
e-mail: gheorghe.latul@usm.md
Государственный Университет Молдовы

Summary. *This article presents ideas for basic education in software development, taking into account the diversity of programming languages used. The aspects that are important for the training of future programmers are discussed, and the experience of conducting classes on programming languages for students of the Faculty of Mathematics and Informatics at the Moldova State University is summarized. It is proposed to shift the focus in programming education from teaching syntax and language constructs to studying general programming concepts. The use of high-performance IDEs and artificial intelligence tools allows for intensification of the coding learning process.*

Keywords: *artificial intelligence, learning to program, no-code platforms, programming languages.*

Ключевые слова: *искусственный интеллект, обучение программированию, платформы no-code, языки программирования.*

ВВЕДЕНИЕ

Обучение программированию в области разработки программного обеспечения преследует несколько ключевых целей, каждая из которых важна для формирования компетентного и успешного разработчика. Во-первых, обучение программированию развивает аналитическое мышление и навыки решения проблем. Программисты сталкиваются с задачами, требующими точного анализа и последовательного подхода к их решению. Этот процесс помогает развить логическое мышление, умение разбивать сложные проблемы на более мелкие части и находить эффективные пути их решения.

Во-вторых, целью обучения программированию является освоение различных языков программирования и технологий, которые используются в индустрии. Разработчики должны быть знакомы с различными инструментами, фреймворками и библиотеками, чтобы создавать качественное и эффективное программное обеспечение. Эти знания позволяют разработчикам адаптироваться к быстро меняющимся требованиям рынка и использовать современные подходы и методологии разработки.

Кроме того, обучение программированию направлено на развитие навыков работы в команде и управления проектами. Современная разработка программного обеспечения зачастую требует совместной работы большого числа специалистов. Обучение программированию включает в себя не только технические аспекты, но и методологии управления проектами, такие как Agile [1,2] и Scrum [3]], а также навыки коммуникации и координации действий внутри команды.

Наконец, обучение программированию способствует развитию творческих способностей и инновационного мышления. Разработка программного обеспечения часто требует креативного подхода и нестандартных решений. Обучение помогает студентам развивать способность генерировать новые идеи, создавать уникальные продукты и находить оригинальные способы их реализации. Эти навыки особенно важны в условиях высокой конкуренции и стремительного развития технологий.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Данная статья написана на основе опыта автора в преподавании таких языков программирования как C, C++, Java, C# на факультете Математики и информатики Молдавского госуниверситета. Исследования проводились в рамках лекционных, семинарских и лабораторных занятий. Самыми важными и результативными для данного исследования были семинарские и лабораторные занятия, так как они предполагают более интенсивное взаимодействие преподавателя со студентами как в группе, так и индивидуально в реальном времени и наблюдения результатов. На семинарских занятиях главный упор был сделан на разработку алгоритмов, обучению навыкам разбиения задачи на подзадачи, что уменьшает сложность разработки алгоритмов решения задач, а в конечном итоге упрощает написание и отладку кода. В качестве средств разработки программ использовались такие инструменты как Microsoft Visual Studio, Intellij IDEA от фирмы JetBrains, а также ChatGPT от OpenAI.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИИ

Учитывая тот факт в разработке программ используются многочисленные языки программирования, в том числе специфичные для конкретной компании либо языки, которые не изучались в университете, следует отметить, что разработка алгоритмов решения задач играет ключевую роль при обучении программированию, поскольку это фундаментальный аспект создания эффективного и функционального программного обеспечения. Алгоритмы представляют собой четко определенные шаги или последовательности инструкций, которые необходимо выполнить для достижения определенного результата. Понимание и умение разрабатывать алгоритмы позволяет программистам создавать программы, способные решать широкий спектр задач, от простых до очень сложных.

Во-первых, разработка алгоритмов способствует развитию логического и структурированного мышления. Процесс создания алгоритма требует от программиста умения анализировать проблему, разбивать её на более мелкие подзадачи и находить наиболее рациональные пути их решения. Это не только помогает в написании кода, но и развивает общие аналитические способности, которые полезны в различных сферах деятельности, не связанных напрямую с программированием.

Во-вторых, алгоритмы являются основой для оптимизации программного обеспечения. Хорошо спроектированные алгоритмы позволяют существенно повысить производительность программ, уменьшить время выполнения задач и снизить потребление ресурсов. В условиях современных требований к быстродействию и эффективности приложений, знание и понимание алгоритмов помогает программистам создавать высококачественные продукты, которые могут работать в реальном времени и обрабатывать большие объемы данных.

Кроме того, изучение алгоритмов помогает освоить и другие важные концепции информатики, такие как структуры данных и сложность вычислений. Эти концепции тесно связаны с алгоритмами и их понимание позволяет более глубоко проникнуть в суть программирования. Например, знание различных структур данных, таких как массивы, списки, деревья и графы, помогает выбирать наиболее подходящие инструменты для решения конкретных задач, что, в свою очередь, делает программы более эффективными и легкими для понимания и поддержки.

Наконец, умение разрабатывать алгоритмы способствует повышению креативности и изобретательности у программистов. Часто встречаются задачи, для которых не существует очевидного решения, и требуется найти новый подход или метод. В таких случаях алгоритмическое мышление помогает разработчикам экспериментировать с различными подходами, изобретать новые методы и оптимизировать существующие решения. Таким образом, обучение алгоритмам и их разработка является неотъемлемой частью образования программистов и необходимым условием для их профессионального роста и успеха.

Использование средств IntelliSense в средах разработки программного обеспечения позволяет сместить акцент при обучении программированию с синтаксиса языка и конкретных конструкций на изучение общих концепций и технологий программирования.

IntelliSense – это средства, встроенные в среды разработки программ, которые предоставляют разработчикам контекстную помощь при написании кода. Основные функции IntelliSense включают автодополнение кода, подсказки синтаксиса, обнаружение ошибок, отображение документации и предложений по коду в реальном времени.

IntelliSense является важным инструментом для повышения производительности и качества кода. Он сокращает количество ошибок, ускоряет процесс написания кода и облегчает понимание существующего кода, особенно в больших проектах с множеством файлов и зависимостей.

Использование средств искусственного интеллекта [4, 5] показывает существенные результаты для самообучения и исправления ошибок в программе, а также в простых или стандартных алгоритмах. Например, при решении комбинаторных задач на лабораторных занятиях. по запросам студентов с предоставлением неправильно работающего кода, ChatGPT обнаруживал лишние циклы, противоречивое использование переменных и т.д.

Кроме того средства искусственного интеллекта могут писать код по сформулированной задаче. По запросу можно получить пояснение к каждой строчке кода, студенту остается только тщательно изучить полученное решение и попытаться его оптимизировать, если это возможно, самостоятельно или при помощи всё тех же средств искусственного интеллекта. Основная проблема здесь наличие базовых знаний и умение писать запросы.

Неплохие результаты показывает также использование платформ или встроенных в системы разработки программ средств без необходимости написания кода. Это так называемые No-code платформы – NCDP (No-code Development Platform), которые позволяют создавать программные приложения с помощью графических пользовательских интерфейсов вместо традиционного программирования. Платформы разработки No-code тесно связаны с платформами разработки low-code, поскольку обе они призваны ускорить процесс разработки приложений. Однако, в отличие от low-code, платформы разработки no-code вообще не требуют написания кода, предоставляя, как правило, готовые шаблоны, с помощью которых пользователи могут создавать приложения. Такие платформы позволяют учиться программированию по готовым решениям. [5, 6]. Однако использование таких средств и понимание предоставляемых решений требуют от студента определенной подготовки и усилий для изучения кода.

ВЫВОДЫ

Наличие множества используемых языков программирования при разработки программного обеспечения, появление новых языков, требует, при обучении программированию, смещения акцентов с изучения синтаксиса и конструкций языка программирования на освоение общих концепций программирования.

Основным навыком для успешной разработки программ является умение составления алгоритмов решения задач, разбиение задач на подзадачи, что позволяет уменьшить сложность задачи и позволяет распределить написание кода между разработчиками программного обеспечения.

При обучении программированию следует широко использовать среды разработки программ с интегрированными средствами InelliSense. Средства искусственного интеллекта предоставляют огромные возможности не только для написания программного кода, но и для обучения программированию.

ССЫЛКИ

1. Agile Modeling. Available: https://www.informicus.ru/items-agile.html [Accessed: 5.06.2024]
2. МАРТИН РОБЕРТ К., НЬЮКИРК ДЖЕЙМС В., КОСС РОБЕРТ С. *Быстрая разработка программ: принципы, примеры, практика.* Вильямс, 2004. 75 с. ISBN 0-13-597444-5.
3. Джефф Сазерленд. SCRUM. *Революционный метод управления проектами*. Манн, Иванов и Фербер, 2016. 288 с. ISBN 978-5-00057-722-6.
4. ABBIE MISHA. *Why Hidden Artificial Intelligence Features Make Such an Impact in Education*, 2023. Available: https://www.edsurge.com/news/2023-03-06-why-hidden-artificial-intelligence-features-make-such-an-impact-in-education [Accessed: 5.06.2024]
5. ChatGPT. Available: https://chatgpt.com/ [Accessed: 5.06.2024]
6. CABALLAR, RINA DIANE. Programming Without Code: The Rise of No-Code Software Development. IEEE Spectrum magazine. 11 March 2020. Available: https://spectrum.ieee.org/programming-without-code-no-code-software-development [Accessed: 5.06.2024]
7. HARRIS, RICHARD . Low code and no code app development benefits. AppDevelopers Magazine. 25 October, 2017. Available: https://appdevelopermagazine.com/Low-code-and-no-code-app-development-benefits/ [Accessed: 5.06.2024]

INFO-DIGITAL ADDICTION: A NEW INTEGRATED CONCEPT AND TERM FOR NON-CHEMICAL ADDICTIONS RELATED TO THE USE OF INFORMATION AND COMMUNICATION TECHNOLOGIES

ADDICȚIA INFO-DIGITALĂ: UN NOU CONCEPȚ ȘI TERMEN INTEGRAT PENTRU DECENDENTELE NECHIMICE LEGATE DE UTILIZAREA TEHNOLOGILOR INFORMAȚIILOR ȘI COMUNICĂRII

CZU: 004.738.5:616.89-008.441.33 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.106**

Ella GRIȚENCO,
ORCID: 0009-0008-5043-9464
e-mail: gritenco.ella@gmail.com
AO ABCDigital Safe Life, Chisinau, Republic of Moldova
Yuri BORSHEV,
ORCID: 0000-0003-3096-9747
e-mail: niscon@mail.ru
National Medical Research Center V.A. Almazov, St. Petersburg, Russian Federation
Vladimir ȘEPTIȚCHI,
ORCID: 0000-0002-6306-7021
e-mail: septitchi@mail.ru
Institute of Physiology and Sanocreatology, Moldova State University

Summary. *The aim of this work is to draw the attention of the scientific community to the necessity of a comprehensive understanding of the phenomenon related to gaming or internet addiction, social media addiction, and other types of addictions often generalized under the term "digital addiction" or "technological addiction". This article proposes the introduction and use of a new integrated term, "Info-Digital Addiction" (IDA), which takes into account the interdependence and interconnectedness of both information and digital technologies that exist inseparably from each other, as well as the complexity and multifaceted nature of the phenomenon under consideration. The analysis is based on an extensive review of literature and current research. The introduction of a unified term is necessary for the standardization, integration, and unification of the understanding of the entire spectrum of this issue and the development of common strategies for the prevention and treatment of the vast variety of types of this non-chemical (behavioral) addiction among children and adults, which, in the future, will likely need to be distinguished and defined as a separate group of addictions. The topic of the article represents an innovative and controversial approach to the study of addiction related to the use of information and digital technologies.*

Keywords: *addiction, information and communication technologies, stress.*

INTRODUCTION

Throughout evolution, humanity has constantly faced new challenges and trials, becoming increasingly complex and dangerous not only for humans but also for society

as a whole. Having “tamed” the atom and begun space exploration, humanity declared itself omnipotent, and in the era of flourishing information and digital technologies - almighty. Humanity created artificial intelligence but still cannot answer whether it can control it. By opening “Pandora’s digital box,” humanity does not foresee the consequences of the boundless possibilities and the threats it will face in the nearer and distant future as total digitalization of society increasingly resembles a tsunami every day.

Digital (technological) addiction is a phenomenon humanity has only recently encountered. The scientific community defines it in various ways, lacking a unified opinion on the criteria for defining and diagnosing the problem. Some researchers associate it exclusively with internet addiction, viewing it as compulsive internet use leading to deterioration in various areas of a person’s life [1, p. 237]. Others focus on a broader spectrum of technological addiction, including the excessive use of any digital devices and technologies, leading to significant negative consequences for mental and physical health and overall well-being [2, p. 414]. Some emphasize the connection between digital addiction and time spent in the digital environment, including social networks, online games, and other internet resources [3, p. 176]. Thus, there is no exhaustive and comprehensive concept, term, or definition for the new type of addiction associated with information and/or digital technologies. This creates difficulties and discrepancies in defining, diagnosing, classifying, understanding, and developing strategies for preventing and treating this phenomenon.

This article proposes a new integrated and generalizing term “Info-Digital Addiction” (IDA), which considers the interconnection of information and digital technologies to cover the entire spectrum of addictions related to the use of digital devices and informational resources.

MATERIALS AND METHODS

This study conducted an extensive review of scientific literature and current research on various aspects of non-chemical addictions related to the use of information and communication technologies (ICT). The sources used include peer-reviewed scientific articles, books, data from international organizations, and some results from the authors’ own research.

The research methods include:

Literature Review: Analysis of publications on the aforementioned topic.

Comparative Analysis: Comparison of various forms of addiction and their classifications in scientific literature.

Data Analysis: Processing and analyzing collected data using statistical methods to identify key trends and relationships.

RESULTS AND DISCUSSION

Abuse or addiction - any compulsive action or behavior that repeats despite its negative consequences - is defined as a chronic disease characterized by compulsive

seeking and consumption of substances or performing certain actions, regardless of consequences. Addictions are categorized as chemical, non-chemical, and food related. Non-chemical (behavioral) addictions include gambling, shopping addiction, internet addiction, workaholism, etc. According to sources, compulsive internet navigation, gaming addiction, social network addiction, and other addictions covered in this article, as well as severe forms of chemical addictions, have a common psychophysiological and psychodynamic core [4, p. 3542].

IDA related to ICT use is proposed as a state characterized by compulsive and uncontrolled use of information and digital technologies, leading to significant negative consequences for mental health (anxiety states, depression, sleep disturbances, etc.) and/or physical health (vision deterioration, musculoskeletal pain, etc.), as well as social life (social isolation, deterioration of interpersonal relationships, etc.).

The concept of technology addiction began to form in the late 20th century with the development of the internet and mobile devices. The first mentions of digital addiction appeared in 1996, research of Kimberly Young, who introduced the term "Internet Addiction" [1, p. 237-244]. Since then, the concept of addiction has evolved, covering a broader spectrum of technologies and forms of behavior [5, p. 95; 6, p. 156].

The methodology for forming the integrated concept of IDA includes analyzing existing definitions, identifying common features, and creating a comprehensive definition that considers the interconnection of information and digital technologies. Introducing the integrated concept of IDA will unify diagnosis and treatment, improve problem understanding, and develop more effective prevention and intervention strategies. It will also facilitate international cooperation and knowledge exchange. The standardization process includes agreeing on the definition of IDA among researchers and practitioners, developing diagnostic criteria, and integrating the new term into clinical practice and scientific research.

Information technologies (IT) involve using computers, networks, software, and other digital tools to create, process, store, and exchange information [7, p. 10-11]. Digital technologies cover a wide range of devices and software that use digital information to perform various tasks, such as communication, entertainment, work, and learning [8, p. 38-39]. Information and digital technologies are closely interconnected and often used together. For example, computers and mobile devices (digital technologies) use software and networks (information technologies) to perform tasks. Info-digital technologies are a unified term encompassing all technologies used to work with information in digital format, including both hardware and software components.

According to the World Health Organization (WHO), as of January 1, 2022, excessive engagement in computer games, leading to gaming addiction, has officially gained the status of a disease and was included in the ICD-11 as an addictive behavior disorder. WHO believes that gaming disorder is characterized by a pattern of persistent or recurrent engagement in computer and video games, which may occur online and offline. It includes symptoms such as impaired control over gaming, prioritizing gaming over other life interests and daily activities, and continuation or escalation of gaming despite

negative consequences [9, p. 4]. Specialists warn that excessive engagement in computer games can lead not only to gaming addiction but also to health deterioration, such as vision problems, spinal curvature, insomnia, increased irritability, and aggression [10, p. 3-5]. This recognition highlights the need to expand the boundaries and definition of new types of Digital Addictions.

Addictions related to ICT use include internet addiction, gaming addiction, social network addiction, online shopping addiction, and many other forms of compulsive behavior related to the use of info-digital technologies. These addictions significantly impact mental health, causing anxiety and depressive disorders, cognitive function decline, and sleep disturbances, leading to a complex of interrelated negative physiological changes in the human body. Social consequences include deterioration of interpersonal relationships, social isolation, and decreased professional and academic performance [11, p. 6].

Some specific types of Info-Digital Addictions include:

- Online gaming addiction: Excessive engagement in video games, leading to social life and professional activity deterioration [7, p. 237-244; 12, p. 170].
- Social network addiction: Constant use of social media platforms, which can cause depression, anxiety, and social isolation [7, p. 55-56].
- Online shopping addiction: Compulsive online shopping, leading to financial and personal problems [7, p. 78-79].
- Pornography addiction: Excessive consumption of online pornography, negatively affecting relationships and psychological state [7, p. 188-189].
- Streaming content addiction: Excessive use of streaming services, leading to physical health deterioration and productivity decline [7, p. 102-103].
- Online gambling addiction: Compulsive participation in online gambling, leading to serious financial and personal problems [7, p. 213-214].
- Mobile application addiction: Excessive use of mobile applications for various purposes, including social networks, games, and other entertainment, negatively impacting physical and mental health [7, p. 67-68].

This is far from an exhaustive list, and the listed addictions emphasize the broad diversity of forms of IDA and the need for a comprehensive approach to their study and treatment.

CONCLUSIONS

1. “Info-Digital Addiction” (IDA) represents a new integrated concept that encompasses various types of addictions related to the use of information and digital technologies. The current fragmented definitions do not cover the complexity and diversity of this phenomenon.
2. The use of the term IDA is appropriate and justified, as it reflects the close interconnection between information and digital technologies. Information technologies provide the infrastructure for data processing, while digital technologies offer platforms and devices for user interaction. The introduction of this new term allows for a more accurate and comprehensive understanding of all

aspects of addiction related to modern technologies.

3. Additionally, it should be considered that the definition "information" can also carry a semantic load directly related to the concept of "information." In the modern world, information has become more accessible than ever before, and its volumes are growing exponentially every year. This aspect requires further discussion to form the final version of the IDA concept. On one hand, this will allow for a more precise description of the addiction phenomenon in the context of informational impact, and on the other hand, it will highlight specific mechanisms and consequences of information overload.
4. Recognizing IDA as a distinct type of addiction will provide a broader understanding of the problem and more accurate diagnostics, which in turn will improve treatment. This will be an important step in the development of scientific research and clinical practice in the field of digital and behavioral addictions. The introduction of the term IDA will also facilitate international cooperation and knowledge exchange, contributing to the unification of diagnostic and therapeutic approaches.
5. Thus, the recognition and use of the term IDA will not only improve diagnosis and treatment but also help develop new approaches to education and social adaptation, considering the influence of information and digital technologies on modern life. The introduction of this term will combine all types of digital addictions into one category, simplifying the development and implementation of effective prevention and therapy measures.

REFERENCES

1. YOUNG, K. S. Internet addiction: The emergence of a new clinical disorder. Cyber Psychology & Behavior, 1(3), 237-244. 1996. Доступно: https://www.netaddiction.com/articles/newdisorder.pdf [Просмотрено: 12.09.2023].
2. GRIFFITHS, M. D. Internet addiction - Time to be taken seriously? Addiction Research & Theory, 8(5), 413-418. 2000. Доступно: https://www.academia.edu/2461469/Internet_addiction_time_to_be_taken_seriously [Просмотрено: 10.07.2023].
3. ANDREASSEN, C. S. Online social network site addiction: A comprehensive review. Current Addiction Reports, 2(2), 175-184. 2015. Доступно: https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s40429-015-0056-9.pdf [Просмотрено: 11.07.2023].
4. KUSS, D. J., & GRIFFITHS, M. D. Online social networking and addiction - A review of the psychological literature. International Journal of Environmental Research and Public Health, 8(9), 3528–3552. 2011. Доступно: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3194102/pdf/ijerph-08-03528.pdf [Просмотрено: 12.09.2023].

5. MEERKERK, G. J., VAN DEN EIJNDEN, R. J. J. M., & GARRETSEN, H. F. L. Predicting compulsive Internet use: It's all about sex! CyberPsychology & Behavior, 9(1), 95–103. 2006. Доступно: https://www.researchgate.net/publication/7280564_Predicting_Compulsive_Internet_Use_It's_All_about_Sex [Просмотрено: 02.06.2023].
6. BILLIEUX, J., MAURAG, P., LOPEZ-FERNANDEZ, O., KUSS, D. J., & GRIFFITHS, M. D. Can disordered mobile phone use be considered a behavioral addiction? An update on current evidence and a comprehensive model for future research. Current Addiction Reports, 2(2), 156-162. 2015. Доступно: https://www.researchgate.net/publication/272782644_Can_Disordered_Mobile_Phone_Use_Be_Considered_a_Behavioral_Addiction_An_Update_on_Current_Evidence_and_a_Comprehensive_Model_for_Future_Research [Просмотрено: 12.09.2023].
7. YOUNG, K. S., & NABUCO DE ABREU, C. (Eds.). Internet addiction: A handbook and guide to evaluation and treatment. John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 978-0-470-55116-5, 978-0-470-89224-4, 978-0-470-89225-1, 978-0-470-89226-8. 2010. Доступно: https://dokumen.pub/internet-addiction-a-handbook-and-guide-to-evaluation-and-treatment-1nbsped-047055116-x-9780470551165-9780470892244-9780470892251-9780470892268.html [Просмотрено: 02.11.2023].
8. МАШЕВСКАЯ, О.В. Цифровые технологии как основа цифровой трансформации современного общества // Вестник Полесского государственного университета. Серия общественных и гуманитарных наук №1. 2020. Доступно: https://cyberleninka.ru/article/n/tsifrovye-tehnologii-kak-osnova-tsifrovoy-transformatsii-sovremennogo-obschestva [Просмотрено: 22.02.2024].
9. ALMEIDA MSC, SOUSA FILHO LF, RABELLO PM, SANTIAGO BM. International Classification of Diseases - 11th revision: from design to implementation. Rev Saude Publica. 2020 Nov 9; 54: 104. doi: 10.11606/s1518-8787.2020054002120. PMID: 33175024; PMCID: PMC7647465. 2020. Доступно: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7647465/pdf/1518-8787-rsp-54-104.pdf [Просмотрено: 06.09.2023].
10. KUSS, D. J., & GRIFFITHS, M. D. Social networking sites and addiction: Ten lessons learned. International Journal of Environmental Research and Public Health, 14(3), 311. 2017. Доступно: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5369147/pdf/ijerph-14-00311.pdf [Просмотрено: 07.12.2023].
11. MONTAG, C., & REUTER, M. Internet addiction: Neuroscientific approaches and therapeutical implications including smartphone addiction. Springer. 2015. Доступно:https://www.netaddiction.com/wp-content/uploads/2012/10/Montag-Reuter-2015-Internet-Addiction-Springer.pdf [Просмотрено: 04.08.2023].
12. КАМИНСКАЯ, О. В. Характеристика зависимости от компьютерных онлайн-игр // Вестник по педагогике и психологии Южной Сибири №1–2. 2013. Доступно: https://cyberleninka.ru/article/n/harakteristika-zavisimosti-ot-kompyuternyh-onlayn-igr [Просмотрено: 11.08.2022].

SEMIREFLEXIVE, LEFT AND RIGHT PRODUCTS OF TWO SUBCATEGORIES

PRODUSE SEMIREFLEXIVE DE STÂNGA ȘI DE DREAPTA A DOUA SUBCATEGORII

CZU: 512.64 + 517.98 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.107**

Dumitru BOTNARU,
e-mail: dumitru.botnaru@gmail.com
Technical University of Moldova
Olga CERBU,
ORCID: 0000-0002-6278-7115
e-mail: olga.cerbu@gmail.com
Moldova State University
Alina ȚURCANU,
ORCID: 0000-0002-1172-9900
e-mail: alina.turcanu@gmail.com
Technical University of Moldova

Abstract. *We propose a synthesis of the author's results concerning the semireflexive product, the left product and the right product of two subcategories. The possibility of describing the R–semireflexive subcategories using the indicated products is shown.*

Keywords: *reflexives subcategories, coreflexive subcategories, semireflexive subcategories, semireflexive products, left and right products.*

Rezumat. *Propunem o sinteză a rezultatelor autorilor privind produsul semireflexiv, produsul de stânga și produsul de dreapta a două subcategorii. Este prezentată posibilitatea descrierii subcategoriilor R- semireflexive folosind produsele indicate.*

Cuvinte-cheie: *subcategorii reflexive, subcategorii coreflexive, subcategorii semireflexive, produse semireflexive, produse de stânga și de dreapta.*

INTRODUCTION

The main results are formulated for the category C_2V of vector topological locally convex Hausdorff spaces.

In the category C_2V we consider the following bicategory structures:

- (Epi, M_f) = (the class of epimorphisms, the class of strict monomorphisms);
- (E_u, M_p) = (the class of universal epimorphisms, the class of precise monomorphisms) = (the class of surjective applications, the class of topological embedding);
- (E_p, M_u) = (the class of precise epimorphisms, the class of universal monomorphisms) [5];

– $(E_f, Mono)$ = (the class of strict epimorphisms, the class of monomorphisms).

We will consider the following subcategories:

- Π, the subcategory of complete spaces with weak topology [9];
- S, the subcategory of spaces with weak topology [9];
- sN, the subcategory of strict nuclear spaces [7];
- N, the subcategory of nuclear spaces [11];
- Sc, the subcategory of Schwartz spaces [12];
- Γ_0, the subcategory of complete spaces [13];
- $q\Gamma_0$, the subcategory of quasicomplete spaces [14];
- sR, the subcategory of semireflexive spaces [9];
- iR, the subcategory of inductive semireflexive spaces [1];
- $\widetilde{M}$, the subcategory of spaces with Mackey topology [13].

The last category is coreflective and the others are reflective.

First of all, we will formulate several well-known notions and results.

Definition 1. *A full subcategory R of the category C is called reflective in the inclusion functor $i : R \to C$ possesses a left adjunct $r : C \to R$.*

Theorem 1. *The full subcategory R is reflective if for any object X of the category C there is an object $rX \in |R|$ and a morphism $r^X : X \to rX$ with the next universal property:*

for any object $A \in |R|$ and any morphism $f : X \to A$ there is a unique morphism $g : rX \to A$ so that $f = g \cdot r^X$.

In this case the pair rX, r^X, or the object rX, or the morphism r^X is called R–replique of the object X.

Definition 2. *Let A be a class of morphisms of the category C. The reflective subcategory R of category C is called A–reflective if for any object X of the category C it's R–replique $r^X \in A$.*

Dual notions: coreflective subcategory K, coreflector functor k:

$C \to K$, K–coreplique of the object $X : k^X : kX \to X$, *A–coreflective subcategory*.

Theorem 2. *Let (P,I) be a bicategory structure in the category C that possesses products and is P – co-locally small. The full subcategory R of the category C is P–reflective if it is closed under products and I –subobjects.*

We mention that in category $C_2 V$ any non-null reflective subcate- gory is mono-reflecive, thus it is $(Epi \cap M_u)$ – reflective, and any non-null coreflective subcategory is $(Mono \cap E_u)$ – coreflective.

For a reflective subcategory R of category C with the reflector functor $r : C \to R$ we denote

$$\varepsilon R = \{e \in Epi | r(e) \in Iso\}.$$

Dual: For a coreflective subcategory K or category C with core- flector functor $k : C \to K$ we denote

$$\mu K = \{m \in Mono | k(m) \in Iso\}.$$

Thus, if K (respectively: R) is a non-null coreflective (respectively: reflective) subcategory, then $\mu K \subset E_u \cap Mono$ (respectively: $\varepsilon R \subset E pi \cap M_u$).

Let E (respectively: M) be a class of *epi* (respectively: *mono*) and let A be a subcategory $QE(A)$ *(respectively:* $SM(A)$*).* Therefore $Q_E(A)$ (respectively: $S_M(A)$) is the full subcategory of category C_2V consisting of all E – factorobjects (respectively: M - subobjects) of objects from A.

SEMIREFLEXIVE PRODUCT OF TWO SUBCATEGORIES

We will examine the main properties of the semireflexive product and some cases when the reflector functors keeps the class of injections of bicategory structures.

Definition 3. *Let R be a reflective subcategory and A a subcategory of the category C. The object X of the category C is called* (R, A)*– semireflexive if its R–replique belongs to a subcategory A. The full subcategory of all* (R, A)*–semireflexive objects is called the semireflexive product of subcategories R and A , and is denoted by*

$$L = R \times_{sr} A.$$

The monograph [2] also introduces and studies the dual concept: the semicoreflexive product.

We mention the following properties of the semireflexive product.

Theorem 3. *The semireflexive product has the following properties:*

1. $R \times_{sr} A = R \times_{sr} (R \cap A)$.

2. Let $\{A_i | i \in I\}$ *be a class of subcategories of the category* C_2V*. Then* $R \times_{sr} (\cap A_i) = \cap (R \times_{sr} A_i)$.

3. If $A_i \subset A_2$*, then* $R \times_{sr} A_1 \subset R \times_{sr} A_2$.

4. If $R \subset A$*, then* $R \times_{sr} A = C$.

5. If $A \subset R$*, then* $A \subset R \times_{sr} A$.

Definition 4 [2]**.** *The reflective subcategory R of category* C_2V *is called c–reflective if it contains the subcategory I of the spaces with weak topology and the reflector functor* $r : C_2V \to R$ *is left exact.*

Remark. The lattice R_c of *c*–reflective subcategories does not contain all the elements between I and C_2V. For example, the subcategory of nuclear spaces N is not *c*–reflective. The subcategory of strict nuclear spaces sN is *c*–reflective.

Definition 5 [2]**.** *The pair of subcategories (K,R) of the category* C_2V *that verifies the conditions* $\mu K = \varepsilon R$ *is called a "pair of conjugated subcategories" and K is called "conjugated coreflective subcategory" of the reflective subcategory R and conversely.*

The pair $(\widetilde{M}, S)$ is the smallest pair of conjugated subcategories and (C_2V, C_2V) is the biggest. Conjugated coreflective subcategories of the reflective subcategories Sc and sN were described in article [4].

In known cases, the semireflexive product of two subcategories is a reflective subcategory, closed under products and under closed subspaces. We will present some sufficient conditions for the semireflexive product of two subcategories to exhibit these same properties.

Theorem 4. *Let (P, I) be a bicategory structure in the category* C_2V*, R and A two reflective subcategories so that A is P–reflective and reflector functor* $r : C_2V \to R$ *has the property* $r(I) \subset I$ *. Then the semireflexive product*

$$L = R \times_{sr} A$$

of R and A is a reflective subcategory of the category C_2V.

From Theorem 4 it follows another case which allows us to construct a lot of examples when semireflexive product of two subcategories is a reflective subcategory.

Theorem 5. *Let R be a c – reflective subcategory and A a reflective subcategory of the category C_2V. Then the semireflexive product $R \times_{sr} A$ is a reflective subcategory.*

SEMIREFLEXIVE SUBCATEGORIES

Let L be a reflective subcategory, and A – a subcategory of the category C_2V. The subcategory A is called the L –semireflexive subcategory if it is closed in correlation to (εL)–subobjects and (εL)– factorobjects. The class of L –semireflexive subcategories is noted $R_f^s(\varepsilon L)$. The dual concept is also introduced.

Let R be a reflective subcategory and A a subcategory. We denoted by $\lambda_R(A)$ the full subcategory of all T objects with properties: for any object $X \in |C_2V|$ all morphism $f: X \to T$ is extended by the morphism $r^X: X \to rX$: for a morphism g, $f = g \cdot r^X$.

Theorem 6 ([2], Theorem 12.2.6)**.** *Let R and L be two reflective subcategories. The following statements are equivalent:*

1. $R = L \times_{sr} R$.
2. $R \in R_f^s(\varepsilon L)$.
3. $R = L \times_{sr} H$ *for any H with property* $R \subset H \subset \lambda_R(L)$.

Exemple (See [2], chapter 16). **1.** *S s*emireflexive subcategories:

–the *sR* subcategory of semireflexive spaces;

- the $l\Gamma_0$ subcategory of complete locally subspaces [12];

-the Γ subcategory of complete spaces with weak topology;

-the *B-iR* subcategory of *B* inductive semireflexive spaces [3];

-the *p-sR* subcategory of *p* – semireflexive space [10].

2.The subcategory *iR* of inductive-semireflexive spaces [1] is a (*Sh*)–semireflexive subcategory.

Remark. Let R and L be two reflective subcategories and $R \subset L$. Then $\varepsilon L \subset \varepsilon R$ and any R – semireflexive subcategory is also L – semireflexive.

THE LEFT AND RIGHT PRODUCTS OF TWO SUBCATEGORIES

Definition 7 ([12], Definition 11.1.4)**.** *Let R be a reflective subcategory and K a coreflective subcategory of category C_2V.*

The subcategory $V = S_{\mu K}(R)$ is called right product of subcategories R and K and is noted $V = K \times_d R$.

The subcategory $W = Q_{\varepsilon R}(K)$ is called left product of subcategories K and R and is noted $W = K \times_s R$.

It is not known whether the left (right) product is a coreflective (i.e. reflective) subcategory except in the cases (see [2], problems 11.1.23).

Theorem 7 [6]**.** *Let K be a coreflective subcategory, R – a reflective subcategory and $\widetilde{M} \subset K$ or $S \subset R$. Then $K \times_s R$ is a coreflective subcategory and $R \times_d Q$ is a reflective subcategory*.

Let K be a coreflective subcategory and R a reflective subcategory of the category C_2V with these respective functors $k : C_2V \to K$ and $r : C_2V \to R$. For any object X of the category C_2V let $k^X : kX \to X$, $r^X : X \to rX$ be the K–coreplique and R–replique and let $k^{rX} : krX \to rX$ be the K–coreplique of the object rX.

Then

$$r^X \cdot k^X = k^{rX} \cdot k(r^X). \tag{1}$$

On the morphisms k^X and $k(r^X)$ construct the pushout

$$n^X \cdot k^X = g \cdot k(r^X) \tag{2}$$

From equality (1) it follows that there exists a morphism u^X such that

$$u^X \cdot n^X = r^X, \tag{3}$$

$$u^X \cdot g = k^{rX}. \tag{4}$$

Since $k^X \in E_u$, and (2) is a pushout, it follow that $g \in E_u$ and from equality (4) it results that $g \in Mono$. Therefore g is a bijective map. Since k^{rX} is also a bijective map, we conclude that u^X is bijective too. Then from the fact that u^X is *mono* and from equality (4) it follows that g is the K–coreplique of the object nX. We denote by $K \times_d R$ the full subcategory of the category C_2V consisting of all objects which are isomorphic to objects of the form nX *(see Figure.1)*.

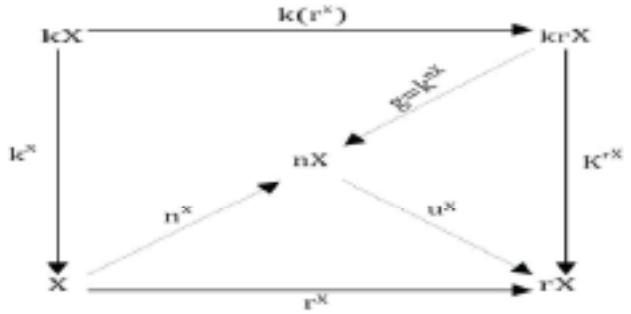


Figure 1. Commutative diagram of the Pushout and Morphisms in the Category C_2V.

Theorem 8 ([6], Theorem 2.5)**.** *Let $V = K \times_d R$. Then the next statements are equivalent:*

1. *V is a reflective subcategory of the category C_2V.*
2. *For any object X of the category C_2V the morphism n^X is the V–replique of the object X.*
3. *For any object X of the category C_2V the morphism nX is an epi.*
4. *For any object X of the category C_2V the morphism u^X is the R–replique of the object nX.*

5. $X \in |V| \Leftrightarrow r^X \cdot k^X$ *is the K–replique of the object rX.*

Theorem 9. *Let* (K,T) *be a pair of conjugated subcategories and* Γ *a* M_p*–reflective subcategory* $(\Gamma_0 \subset \Gamma)$ *of category* C_2V*. Then*

$$T\times_{sr}\Gamma = K \times_{d}(T\cap\Gamma).$$

Examples. 1. Since $(\widetilde{M}, S)$ is a pair of conjugated subcategories in the category C_2V and $\Pi = S \cap \Gamma_0$, we put

$$S \times_{sr}\Gamma_0 = \widetilde{M}\times_{d}\Pi = \Pi.$$

2. Let $q\Gamma_0$ be a subcategory of quasicomplete spaces, and sR the subcategory of semireflexive spaces [9]. Then

$$S \times_{sr}(q\Gamma_0) = \widetilde{M}\times_{d}(S \cap q\Gamma_0) = sR.$$

3. Subcategory Sc of Schwartz spaces is c – reflective. Let K be the coreflective subcategory of the category C_2V for which $(K\ ,\ Sc)$ is a pair of conjugated subcategories. Then

$$Sc \times_{sr}\Gamma_0 = iR = K \times_{d}(Sc \cap \Gamma_0),$$

iR is a subcategory of inductive semireflexive spaces (see [1], Theorem 1.5).

REFERENCES

1. Yu. A. Berezanskii. *Inductivno refleksivnye lokal'no vypuklye pros- transtva.* Soviet Math.Dokl, 9 (1968), 1080-1082 (in Russian).
2. D. Botnaru. *Aspectele categoriale ale spatiilor topologice vectoriale. Subcategorii semireflexive.* Chis, in˘au, S, tiint, a, 2023.
3. D. Botnaru. *La cat ´egories des espaces B-inductifs semireflexifs*. ROMAI Journal, vol.19, no.1, 2023, pp. 63–71.
4. D. Botnaru, O. Cerbu. *Semireflexive product of two subcategories*. Proc. of the Sixth Congress of Romanian Mathematicians, Bu- carest, vol. 1, 2007, pp. 5–19.
5. D. Botnaru, V. Gysin. *Stable monomorphisms in the cat- egory of separating locally convex spaces.* Bulletin. Acad.Sc. R.S.S.Moldova., 1973, Nr.1, pp. 3-7 (in Russian).
6. D. Botnaru, A. Turcanu. *Les produits de gouche et de droit de deux sous-categories*, Acta et coment, v. III, Chisinau, 2003, pp. 57-73.
7. B.S. Brudovsky. *Sur k- et c-r ´eflexivit ´e des espaces localement con- vexes*, Lietuvos Math. Bulletin, VII (1967), 1, pp. 17-21 (in Rus- sian).
8. V.A. Geyler, V. B. Gysin. *Generalized duality for locally convex spaces*. Functionals Analysis. Ulianovsk 11, 1978, pp. 41–50 (in Russian).
9. A. Grothendieck. *Topological Vector Spaces*. Gordon and Breach, New York-London-Paris, 1973.
10. J. Dazord, U. Jourlin. *Sur quelques classes des espaces localement convexes*. Publ. Dep. Math., Lyon, 8-2(1971), pp. 39-69.

11. Pietsch. *Nukleare lokal konvexe raume*. Akademie-Verlag, Berlin, 1965.
12. D. A. Raicov. *Some properties of the bounded linearly operators*. The Sciences Bulletin Pedag. State University Moscow "V. I. Lenin", vol. 188, 1962, pp. 171–191.
13. A. P. Robertson, W. J. Robertson. *Topological Vector Spaces*. Cambridge Univ. Press, England, 1964.
14. H. H. Schaeffer. *Topological Vector Spaces*. The Macmillan com- pany, New York, Collier-Macmillian Limited, London, 1966.
15. V. S. Secovanov. *α-reflexivity locally convex spacesc*. Function- als Analysis. Ulianovsk, Operatory Theory, 1981, pp. 111–117 (in Russian).

OSCILATORUL ANARMONIC

ANHARMONIC OSCILLATOR

CZU: 535.14 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.108**

Sergiu CÂRLIG,
ORCID: 0009-0005-4700-4839
e-mail: carligsergiu@gmail.com
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
Profirie BARDEȚCHI,
ORCID: 0009-0003-5569-7861
e-mail: profirie.bardetchi@yahoo.com
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
Viorel CIORNEA,
ORCID: 0009-0001-8624-6313
e-mail: viorel.ciornea@gmail.com
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
Mihai MACOVEI,
ORCID: 0000-0003-2679-3283
e-mail: mmakovei@yahoo.com
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The article analyzes the influence of the non-linear terms of the restoring force at large deviations from the equilibrium position of an oscillating body (non-linear oscillator). Particularly, it is demonstrated, in an accessible way,that the oscillations of the anharmonic oscillator drastically differ from thoseof a harmonic one. The main reason lies in the fact the oscillator frequency ofthe nonlinear oscillator, at large deviations, begins to depend on the amplitudeof the oscillations.*

Keywords: *elongation, amplitude, frequency, oscilate, disturbance, nonlinearity, amortization, bistability.*

INTRODUCERE

Oscilatorii sunt sisteme fundamentale în fizică, regăsindu-se într-o gamă largă de fenomene naturale și aplicații tehnologice. De la oscilațiile unui pendul simplu până la vibrațiile atomilor într-un cristal, înțelegerea comportamentului oscilatorilor este esențială pentru a descifra legile universului. Printre acești oscilatori, se disting două categorii principale: oscilatorii armonici și oscilatorii anarmonici.

Majoritatea fenomenelor și proceselor în natură se repetă. Dacă repetarea are loc peste un timp neschimbat, numit perioadă, atunci mărimile fizice ce caracterizează această repetare efectuează oscilații periodice.

Oscilatorul armonic este cel mai simplu tip de oscilator, caracterizat printr-o mișcare periodică , când forța de revenire respectă legea lui Hooke. Conform acesteia forța exercitată de un resort elastic este proporțională cu deplasarea acestuia față de poziția de echilibru și este orientată în sens opus deplasării. Matematic, această relație este exprimată prin formula $F_x = -kx$, unde $k$este constanta elastică a resortului, iar x este abaterea față de echilibru.

Soluția ecuației de mișcare pentru un oscilator armonic simplu este o funcție sinusoidală, descrisă prin $x = A\cos(\omega t + \phi)$, unde AA este amplitudinea, $\omega\omega$ este frecvența unghiulară și $\phi\phi$ este faza inițială. Oscilatorul armonic are proprietatea remarcabilă că perioada și frecvența oscilațiilor sunt independente de amplitudine, ceea ce înseamnă că oscilațiile rămân regulate și predictibile, indiferent de cât de mare este amplitudinea mișcării.

În contrast, oscilatorul anarmonic se abate de la comportamentul simplu al oscilatorului armonic. În practică, majoritatea sistemelor fizice prezintă anarmonism, adică forțele care acționează asupra lor nu sunt perfect liniare în raport cu deplasarea. Astfel, ecuațiile de mișcare devin mai complexe și nu mai pot fi soluționate simplu prin funcții sinusoidale.

Oscilatorii anarmonici sunt descriși de ecuații de mișcare de forma $F_x = -kx + f(x(t))$ unde termenul $f(x(t))$ introduce nelinearitatea sistemului. Această nelinearitate poate duce la o dependență a frecvenței de amplitudine, ceea ce înseamnă că oscilațiile devin mai complexe și pot include fenomene precum bifurcațiile și comportamentul haotic la amplitudini mari.

În lumea reală, oscilațiile armonice și anarmonice au aplicații variate și cruciale. De exemplu, în inginerie, oscilatorii armonici sunt utilizați pentru a modela comportamentul sistemelor mecanice și electrice, de la amortizoarele de șocuri ale mașinilor până la circuitele oscilatoare din dispozitivele electronice. Pe de altă parte, oscilatorii anarmonici sunt esențiali pentru înțelegerea comportamentului moleculelor în chimia cuantică și pentru studiul sistemelor dinamice complexe, cum ar fi clima și ecologia.

Pentru a suplini pierderile de energie din mișcările oscilatorii amortizate se acționează din exterior. Dacă această acțiune este puternică apar oscilații anarmonice ce descriu efecte nelineare. Se va arăta că mișcarea periodică anarmonică poate fi prezentată ca o sumă de oscilații armonice cu diverse frecvențe.

Sub acțiunea exterioară devierile de la poziția de echilibru devin mari și în expresia forței de restabilire trebuie luați în considerare următorii termeni din dependența ei ca funcție de abaterea lui de la poziția de echilibru. Ne vom limita aici numai la un singur termen și atunci forța de restabilire va deveni $F_x = -kx - max^2$. Aici m este masa oscilatorului. Ultimul termen reprezintă o perturbație a oscilatorului armonic iar constanta pozitivă a caracterizează influența nelinearității. Vom utiliza de relația

între forța și energia potențială U a sistemului $F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}$ și după integrare avem $U(x) = -\int F_x dx = \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2 + \frac{1}{3}max^3$. Din expresia acestei energii potențiale se vede că particula de masa m nu se mai află în groapa potențială parabolică ci într-o groapă ce deviază tot mai mult de la cea parabolică pe măsura devierii forței de la cea elastică. Sub acțiunea acestei forțe corpul oscilant numai poate efectua oscilații armonice, deci oscilatorul devine anarmonic.

MATERIALE ȘI METODE

Vom analiza ecuația diferențială care descrie mișcarea electronului într-un mediu dielectric sub acțiunea câmpului electric de-a lungul axei *x:*

$$E_x(t) = E_1 \exp(-i\omega_1 t) + c.c \equiv E(t) \tag{4},$$

care va lua forma

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x + ax^2 = -\frac{e}{m}\varepsilon E(t), \tag{5}$$

unde e și m sunt sarcina și masa electronului C.C. însemnă complex conjugata primii părți. Soluția analitică acestei ecuații până în prezent nu se cunoaște. Vom presupune că amplitudinea câmpului electric E și constanta a iau valori mici proporționale cu un parametru mic ε. După cum s-a constatat [1] această presupunere conduce la soluții aproximative mult mai apropiate de cele exacte. Orice soluție periodică cu perioada minimă 2π a ecuației (5) poate fi dezvoltată după puterile parametrului mic ε într-o serie de forma

$$x(t,\varepsilon) = \varepsilon x_1(t) + \varepsilon^2 x_2(t) + \varepsilon^3 x_3(t) + \ldots, \tag{6}$$

ai cărei coeficienți $x_i(t)$ sunt funcții periodice cu perioada 2π și care este convergentă pentru ε suficient de mic. Înlocuind expresia (6) în ecuația (5) și egalând coeficienții pe lângă aceleași puteri ale lui ε obținem ecuațiile

$$\ddot{x}_1(t) + 2\gamma\dot{x}_1(t) + \omega_0^2 x_1(t) = -\frac{e}{m}E(t) \tag{7.1}$$

$$\ddot{x}_2(t) + 2\gamma\dot{x}_2(t) + \omega_0^2 x_2(t) + a[x_1(t)]^2 = 0 \tag{7.2}$$

$$\ddot{x}_3(t) + 2\gamma\dot{x}_3(t) + \omega_0^2 x_3(t) + 2ax_1(t)x_2(t) = 0 \tag{7.3}$$

Rezolvăm doar ecuația (7.1) iar posibilele soluții a ecuațiilor (7.2) și (7.3) le vom analiza calitativ studiind reacția dielectricului la acțiunea câmpului $E(t) = E_1 \exp(-i\omega_1 t)$. În partea dreaptă a ecuația (7.1) va figura factorul $\exp(-i\omega_1 t)$ pentru a îl exclude reprezentăm soluția sub forma

$$x_1(t) = U_1(t)\exp(-i\omega_1 t). \tag{8}$$

Înlocuind această substituție în ecuația (7.1) obținem că prima derivată $\dot{U}_1(t)$ intră cu coeficientul $+2(\gamma - i\omega_1 t)$ și pentru a reduce acest termen din noua ecuație folosim substituția

$$U_1(t) = U(t)\exp[-(\gamma - i\omega_1 t)] \tag{9}$$

și atunci obținem următoarea ecuație diferențială pentru *U(t)*

$$\ddot{U} + \omega_a^2 U = -\frac{e}{m} E_1 \exp[(\gamma - i\omega_1)t] \tag{10}.$$

Pentru a rezolva această ecuație utilizăm metodele variației constantelor și Lagrange, anume, rezolvăm ecuația (10) fără partea dreaptă, considerând constantele dependente de timp $U(t) = C_1(t)\mathrm{X}_1(t) + C_2(t)\mathrm{X}_2(t) \equiv C_1 \exp(-i\omega_a t) + C_2 \exp(+i\omega_a t)$ și atunci conform teoriei Lagrange

$$\dot{C}_1\mathrm{X}_1 + \dot{C}_2\mathrm{X}_2 = 0$$

$$\dot{C}_1\dot{\mathrm{X}}_1 + \dot{C}_2\dot{\mathrm{X}}_2 = -\frac{e}{m} E_1 \exp[(\gamma - i\omega_1)t] \quad \text{ori}$$

$$\left\{\begin{array}{l} \dot{C}_1 e^{-i\omega_a t} + \dot{C}_2 e^{+i\omega_a t} = 0 \\ \dot{C}_1 e^{-i\omega_a t} - \dot{C}_2 e^{+i\omega_a t} = \dfrac{e}{i\omega_a m} E_1 e^{(\gamma - i\omega_1)t} \end{array}\right\}$$

rezolvând acest sistem de ecuații obținem

$$C_1(t) = -\frac{ieE_1}{2m\omega_a} \frac{\exp[(\gamma - i\omega_1 + i\omega_a)t]}{\gamma - i(\omega_1 - \omega_a)}, \text{ și}$$

$$C_2(t) = \frac{ieE_1}{2m\omega_a} \frac{\exp[(\gamma - i\omega_1 - i\omega_a)t]}{\gamma - i(\omega_1 + \omega_a)}, \tag{11}$$

Având acești coeficienți putem scrie soluția ecuației neomogene (10) ca suma soluțiilor ecuației omogene($E_1 = 0$) și celei particulare a ecuației neomogene($E_1 \neq 0$)

$$U(t) = A\exp(-i\omega_a t) + B\exp(i\omega_a t) + C_1(t)\exp(-i\omega_a t) + C_2(t)\exp(i\omega_a t).$$

Luând în considerare expresiile (8), (9) și (11) obținem soluția ecuației (7.1)

$$x_1(t) = A\exp[-(\gamma + i\omega_a)t] + B\exp[-(\gamma - i\omega_a)t] - \frac{e}{m} E^{\bullet}{}_1 \exp(-i\omega_1 t) \tag{12}$$

cu $E^{\bullet}{}_1 = E_1 / (\omega_0^2 - \omega_1^2 - 2i\gamma\omega_1)$, unde primii doi termeni reprezintă soluția ecuației omogene (cu $E_1 = 0$) și ultimul cea particulară.

Din expresia (12) reiese că din faptul periodicității forței perturbătoare $F_{pr} = -eE_1 \exp(-i\omega_1 t)$ oscilatorul participă concomitent la două oscilații. Primii doi termeni descriu oscilațiile libere amortizate care în timp de câteva perioade dispar (tin-

zând la zero exponențial), descriind un proces tranzitoriu la oscilațiile neamortizate permanente cu frecvența egală cu cea a forței perturbătoare. Acest fapt constitue un caz particular al teoremei fizicii clasice(nu și celei cuantice), că oscilațiile forțate au frecvența forței perturbătoare.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Vom folosi de rezultatul obținut și vom analiza reacția dielectricului la acțiunea câmpului electric $E(t) = E_1 \exp(-i\omega_1 t)$. Dielectricul fiind electric neutru totuși posedă proprietăți electrice. În prima aproximație molecula dielectricului poate fi considerată dipol electric. Sub acțiunea forței perturbătoare F_{pr} sarcinile dipolului(în special electronii de valență) vor efectua oscilații, mișcându-se cu accelerația $a = F_{pr} / m = \ddot{x}_1(t)$, radiind câmp electromagnetic de aceeași frecvență ω_1. Prin urmare, în dielectric în afară de câmpul exterior ce îl polarizează mai apare un câmp, radiat de dipoli. Ultimul câmp este orientat preponderent în sens opus celui exterior, conform legii conservării energiei.

Dacă rezolvam ecuația (5) în următoarea aproximație, ce corespunde ecuației (7.2), în care figurează termenul $[x_{1(t)}]^2$ am fi obținut că în acest dielectric ar mai fi apărut, alături de câmpul electromagnetic de frecvența ω_1 și un câmp cu frecvența $2\omega_1$ cu amplitudinea proporțională lui $a(\frac{e}{m}E_1)^2$, unde a este coeficientul anarmonicității. Propagarea acestei oscilații ar fi dat naștere unei unde de frecvență dublă care este numită armonica a doua, fiind o manifestare a efectului nelinear, care este rezultatul dependenței frecvenței de amplitudinea(de valoarea elongației) oscilației $\omega^2(x) = \omega_0^2 + \alpha x + \beta x^2 + ...$ În lipsa neliniarităților($\alpha, \beta, ... = 0$) oscilatorul este numit linear. În cazul unui așa oscilator fenomenul rezonanței poate avea loc la o frecvență aproape de cea proprie (ω_0), pe când în cazul celui nelinear rezonanța poate avea loc și la frecvențe apropiate de cele a armonicilor. În ambele cazuri sistemul oscilant absoarbe energie de la sursa exterioară în momentele coincidenței fazei sale cu cea a forței exterioare, mărindu-și amplitudinea deci și energia proprie. Oscilațiilor cu amplitudini mari le corespunde alte frecvențe în virtutea dependenței nelineare $\omega(A) \equiv \omega(x)$. Oscilatorul devine ne izocron, la diverse valori a amplitudinilor el va oscila cu diferite frecvențe. Ca rezultat, sistemul iese din rezonanță și începând de la o oarecare valoare a amplitudinii nu mai simte acțiunea forței exterioare.

La amplitudini mici curbele de rezonanță $A(\omega)$ a oscilatorului linear(a=0) reprezintă dependențe univoce și sunt cu atât mai înalte și înguste cu cât coeficientul amortizării γ este mai mic. Pe măsura creșterii amplitudinii crește frecvența proprie. La amplitudini mari, curbele de rezonanță devin funcții neunivoce și începând cu o anumită amplitudine a forței exterioare mare sistemul poate oscila stabil cu două ori mai multe amplitudini diferite, manifestând efectul de bistabilitate ori multistabilitate. Curba $A(\omega)$ are o comportare asemenea buclei de histerezis a feromagnetului [2]. O astfel de comportare bistabilă poate fi folosită în circuitele logice cu două stări staționare stabile de lucru, care pot fi considerate zero și unu.

Analizând soluțiile ecuațiilor (7.1) și (7.2) observăm că mișcarea periodică anarmonică poate fi prezentată ca o sumă de oscilații armonice cu diverse frecvențe. Într-adevăr, în ecuația (7.3) figurează terminul nelinear $2ax_1(t)x_2(t)$ [3], care in soluție vor da naștere la oscilații cu frecvențele $\omega_1 \pm \omega_2$, propagarea cărora vor provoca apariția undelor cu astfel de frecvențe alături de undele cu frecvențele ω_1 și $2\omega_1$

CONCLUZII

Studiul oscilatorilor anarmonici prezintă provocări semnificative datorită nelinearităților implicate. Totuși, progresele recente în calculul numeric și în metodele analitice au permis cercetătorilor să obțină rezultate remarcabile în înțelegerea și controlul acestor sisteme. Simulările pe calculator și experimentele de laborator oferă perspective noi asupra modului în care nelinearitățile influențează dinamica sistemelor și deschid calea pentru inovații tehnologice în diverse domenii, de la materiale avansate la tehnologiile de telecomunicații. Totodată, pentru identificarea efectului fizic al termenului nelinear este necesar să se dezvolte o metodă analitică aproximativă. În lucrare a fost analizată mișcarea electronului într-un mediu dielectric, considerând termenul nelinear mic și au fost obținute soluțiile ecuației de mișcare.

REFERINȚE

1. E.Rogai. Exerciții și probleme de ecuații diferențiale și integrale. Editura tehnică, București 1965.
2. М.И. Рабинович, Д.И. Трубецков. Введение в теорию колебаний и волн. Издательство ГосУНЦ „Колледж”, 1999.
3. Robert W. Boyd. Nonlinear Optics. Third edition Rochester, New York, October, 2007.

EXAMENUL DE BAC LA FIZICĂ – BARIERA DINTRE EVALUAȚI ȘI EVALUATORI

THE PHYSICS BACCALAUREATE EXAM – THE BARRIER BETWEEN ASSESSES AND ASSESSORS

CZU: 37.091.27:53(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.109**

Sergiu CÂRLIG,
ORCID: 0009-0005-4700-4839
e-mail: carligsergiu@gmail.com
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova;
Liceul Prometeu-Prim, Chișinău, Republica Moldova
Sergiu BÎZGAN,
ORCID: 0000-0003-1660-9147
e-mail: bizgan_s@yahoo.com
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova; Liceul ”Aristotel”, Chișinău, Republica Moldova
Angela RUSU,
e-mail: angelarusu25@gmail.com
Liceul ”Da Vinci”, Chișinău, Republica Moldova

***Summary**: The participation of students in the BAC examination in PHYSICS is analyzed for the last three years, after the modification of the national curriculum and the syllabus for the examination. The authors' experience as trainers is summarized and ways to increase the objectivity of the assessment of the Physics exam are discussed. Statistics are presented and conclusions are drawn.*

***Keywords:** Physics, BAC, exam, training, assessment. Keywords: physics, bachelor, exam, training, evaluation.*

***Cuvinte-cheie**: Fizică, BAC, examen, formare, evaluare. Keywords**:** physics, bachelor, exam, training, evaluation.*

INTRODUCERE

Fizica este o disciplină fundamentală care joacă un rol esențial în înțelegerea și dezvoltarea lumii înconjurătoare. Studiul fizicii permite elevilor să înțeleagă principiile și legile care guvernează universul, de la cele mai mici particule subatomice până la structuri gigantice precum galaxiile. Această cunoaștere nu numai că îmbogățește cultura generală, dar este și fundamentul multor inovații tehnologice care transformă constant societatea. Importanța fizicii se reflectă în diverse domenii ale vieții moderne, cum ar fi medicina, tehnologia informației, ingineria, energia și multe altele. Elevii care aleg să studieze fizica și să susțină examenul de Bacalaureat la această disciplină își deschid multiple oportunități pentru cariere de succes în domenii tehnice și științifice.

Pentru cei care intenționează să urmeze studii la universități cu profil tehnic, alegerea examenului de Bacalaureat la fizică este deosebit de benefică. Cunoștințele solide de fizică sunt esențiale pentru a înțelege concepte avansate în inginerie, tehnologie, informatică, și multe alte domenii tehnice. Universitățile tehnice valorifică profund competențele în fizică, deoarece acestea formează baza înțelegerii mecanismelor complexe și a soluțiilor inovative necesare în aceste domenii.

Pe lângă beneficiile academice și profesionale, studiul fizicii dezvoltă abilități analitice și critice, precum și capacitatea de rezolvare a problemelor. Aceste abilități sunt extrem de valoroase și aplicabile în orice domeniu de activitate. În plus, fizica încurajează o gândire logică și metodică, necesară pentru succesul în multe cariere.

Prin urmare, fizica nu doar că oferă o înțelegere profundă a naturii și tehnologiei, dar deschide și drumul către multiple oportunități academice și profesionale, făcând din aceasta o alegere excelentă pentru examenul de Bacalaureat și pentru viitorul educațional și profesional al elevilor. Care este însă situați în Republica Moldova?

MATERIALE ȘI METODE

Au fost examinate rapoartele prezentate de Agenția Națională pentru Curriculum și Evaluare [1, 2], analizate datele statistice prezentate de Biroul național de statistică, sau alți experți [3, 4, 5]. De rând cu aceasta a fost rezumată experiența autorilor în calitate de evaluatori ai examenelor de bac la fizică pe parcursul a circa 10 ani, coautori ai Programei de BAC la Fizică, dar și în rolul de formatori naționali în programul de formare „Dezvoltarea sistemului de evaluare în învățământul general”

Examenul de Bacalaureat la Fizică este un examen la alegere, desfășurat conform Regulamentului cu privire la examenul național de bacalaureat [6] și a Programei pentru examenul național de bacalaureat [7], concurând la profilul real cu disciplinele: biologie, chimie, geografie, informatică și istorie, la care se adaugă matematica la profilul uman. Examenele de BAC se desfășoară în luna iunie, iar testarea la Fizică are loc în ultima decadă a lunii. Cei care din motive întemeiate nu s-au prezentat la sesiunea de bază, sau cei care nu au acumulat punctajul pentru nota 5, pot scrie repetat testul în ultima decadă a lunii iulie, conform orarului făcut public de Agenția Națională pentru Curriculum și Evaluare [8]

Testul pentru acest examen conține 12 itemi structurați în ordinea creșterii complexității – primii 3 itemi sunt de cunoaștere și înțelegere, itemii 4-9 sunt de aplicare și ultimii itemi sunt de integrare. Subiectele testului sunt apreciate cu 100 de puncte, pentru nota 10, elevul trebuie să obțină nu mai puțin de 96 p. Nota 5 se acordă dacă s-au acumulat între 25 și 41 p., conform schemei de notare [6, art 82], aceeași pentru toate disciplinele.

Numărul total elevilor care s-au înscris la examenele de BAC în ultimii trei ani [2] este 17709 în 2022, 18396 în anul 2023, 18054 în 2024. Numărul elevilor care au solicitat examenul la fizică sunt 192, 228, 228, respectiv.

Evoluția numărului elevilor înscriși la examenul de BAC la Fizică este prezentat în digrama alăturată.

Pentru a asigura verificarea corectă și obiectivă a examenelor de fizică, în perioada 2021-2023 Agenția Națională pentru Curriculum și Evaluare a organizat cursuri de informare / formare a potențialilor evaluatori ai examenelor de BAC, astfel autorilor revenindu-le onorabila misiune de a crea programe, conținut și a de a ține cursurile menționate. Astfel în perioada 11-16 noiembrie 2021 au fost organizate 4 sesiuni de informare profesorilor de Fizică cu Programul de BAC. Au participat on-line circa 150 profesori de fizică, cărora li s-a explicat structura programei, conținuturile acesteia, inclusiv modelele de teste pentru examen, în vederea popularizării Programei în rândurile elevilor din clasa a 12.

În perioadele 21-29 octombrie 2022 au fost organizate cursuri de instruire pentru două grupe de profesori:

Grupa 1 a profesorilor instruiți a fost formată din 28 persoane. Distribuția geografică a fost: Centru – 15, inclusiv 9 Chișinău, Sud – 7, Nord – 6. Din aceștia circa 1/3 au pregătit elevi care și-au ales BAC-ul la fizică.

Media stagiului pedagogic este 13 ani, iar distribuția acestuia este prezentată în fig. 2.

Grupa 2 a profesorilor instruiți a fost formată din 30 persoane. Distribuția geografică a fost: Centru – 12, Sud – 4, Nord – 15. Din aceștia circa 1/3 au pregătit elevi care și-au ales BAC-ul la fizică.

Media stagiului pedagogic este 16 ani, iar distribuția acestuia este prezentată în fig. 3.

Activi și independenți s-au prezentat participanții din zona de mijloc a diagramei, profesorii cu un stagiu pedagogic de 10-20 de ani. Întrebări de precizare a informației prezentate, de obicei erau adresate de profesorii ce au un stagiu pedagogic de 1-10 ani.

Ultima grupă de potențiali evaluatori ai examenului de BAC la fizică a fost organizată în perioada 27 noiembrie - 2 decembrie 2023

Grupa profesorilor instruiți a fost formată din 38 persoane. Din aceștia sub 1/3 au pregătit elevi care și-au ales BAC-ul la fizică.

Media stagiului pedagogic este 26 ani, iar distribuția acestuia este prezentată în figura 4.

Grupa nu a fost omogenă la distribuția stagiului didactic, balanța a înclinat spre partea cu un stagiu didactic mai mare. Mai mult, unele discuții au fost dominate de segmentul cu 30+, exponenții cărora s-au erijat în rol de experți. Selectarea profesorilor instruiți a fost făcută de direcțiile de învățământ, unii profesori nu au avut măcar un elev care să își fi selectat BAC-ul la Fizică ultimii 3 ani. Au lipsit cu desăvârșire cei din segmentul până la 5 ani de experiență profesională.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Analizând datele statistice privind evoluția numărului de născuți pentru ultimii 10 ani, observăm o scădere constantă a acestuia cu rată medie de circa 1500 nou-născuți pe an [3, 4, 5]. Dacă luăm în calcul și influența migrației, scăderea numărului de elevi care

ajung să susțină BAC-ul ar părea inevitabilă. Totuși din numărul total de elevi înscriși în clasa întâi, doar circa jumătate ajung să se înscrie la examenul de BAC. Mai mult, Fizica fiind o disciplină la alegere este selectată de elevi care în viitoarea carieră vor avea tangențe cu aceasta, prin urmare numărul elevilor „consumatori" de fizică ar trebui să fie cel puțin cu un ordin mai mare. Statutul ingrat al unei discipline dificile, atitudinea neglijentă a unor cadre didactice, lipsa obligativității alegerii examenului la fizică la înscrierea la o universitate cu profil tehnic, face disciplina Fizica să devină „ruda săracă" cu cel mai mic număr de elevi care optează pentru aceasta. De exemplu la sesiunea 2024 pentru Geografie au optat circa 10 mii candidați, Chimie – 2 mii, Informatică și Biologie puțin sub o mie, iar la fizică – doar circa 200 elevi. Dacă ținem cont de numărul studenților înmatriculați la Universitatea Tehnică – aproape toți studenții căreia trebuie să urmeze cursul de fizică – atunci elevii cu BAC-ul la fizică nu sunt decât cu un ordin mai puțin decât studenții înmatriculați în primul an [9]. Ținând cont că avem circa 342 licee[10], elevii multor instituții nu au auzit despre BAC-ul la Fizică, chiar de câțiva ani buni!

Scăderea complexității testelor poate fi dedusă atât din feedbackul comunității profesorilor de fizică cât și din tendință ușor în creștere a rezultatelor evaluării, vezi figura 5. Examenul de BAC la fizică a devenit mai prietenos, ușor previzibil, iar evaluarea rezultatelor fidelă. Contestarea din sesiunea curentă a modificat 4 note, iar rata de promovabilitate în ultimii ani oscilează între 98 și 100 %

Pregătirea pentru examenele de BAC se poate face urmând cursurile preparatoare ale vreunei universități – USM, UTM sau UPS Creangă [11], consultând programa de BAC, dar și rezolvând testele cu acces liber pentru exersare, pretestare sau sesiunile de bază și suplimentară [12]. Pentru ultimii trei ani sunt accesibile circa 15 teste la fiecare profil. Unele recomandări pentru susținerea reușită a examenelor de BAC la Fizică pot fi citite în articolul [13]

Calitatea evaluării unui examen depinde în mare parte de pregătirea evaluatorilor și adoptarea de către aceștia a unor standarde comune. Sumarea corectă a punctajelor, identificare unor metode (ne)obișnuite de rezolvare, presiunea și temperatura caniculară, acestea sunt unele dintre provocările la care face față echipa de evaluatori. Aceștia au fost selectați și instruiți, iar rezultatul evaluării este transparent – orice elev are acces la lucrarea scanată și oricine poate contrapune baremul de corectare cu punctele acordate. În cadrul instruirilor petrecute am organizat un experiment în care am verificat gradul de obiectivitate al potențialilor evaluatori: le-am propus verificarea unui test pentru fiecare profil, rezolvat de un elev ipotetic (unul dintre formatori) în cel mai creativ, mod posibil, cu pași omiși sau rezolvați mental corect. Rezultatele sunt prezentate în figura 6. Dispersia nu prea mare observată la punctarea itemilor obiectivi a fost legată de neacceptarea unui sinonim echivalent al unui termen, deoarece nu a fost specificat în barem. În cazul itemilor subiectivi – soluții ale unor probleme – discrepanțele dintre punctele acordate au fost legate de neînțelegerea metodei de rezolvare, neacceptarea lipsei structurii algoritmice de rezolvare a problemei sau refuzul acordării punctajului maxim pe lucrarea unui elev pe care evaluatorul nu îl cunoaște (șic!).

În rezultatul formărilor menționate mai sus, profesorii au putut formula întrebări relevante în legătură cu pregătirea elevilor pentru formarea competențelor specifice disciplinei, la rezolvarea itemilor ce apar în testul de BAC la fizică. S-au specificat criteriile de evaluare a unei lucrări, după care trebuie să se conducă un evaluator. Au fost discutate modalități de acordare a punctelor pentru soluții creative ale elevilor la itemii subiectivi dintr-un test prin analiza exemplificată a itemilor ce permit multiple metode de soluționare. Au fost abordate aspecte de etică în comunicarea cu colegii, prezentarea criticii asupra unei lucrări (test, materiale didactice etc.), modalități de a realiza o critică constructivă cu păstrarea limitelor normelor eticii profesionale.

CONCLUZII

Examenul de Bacalaureat la fizică reprezintă o componentă esențială în evaluarea achizițiilor intelectuale ale elevilor din Republica Moldova. Fizica, ca disciplină fundamentală, joacă un rol crucial în dezvoltarea tehnologică și științifică a societății, fiind baza multor inovații. Alegerea acestui examen deschide multiple oportunități pentru elevi, în special pentru cei care intenționează să urmeze studii universitare în domenii tehnice.

Studiul dat analizează datele statistice prezentate de Agenția Națională pentru Curriculum și Evaluare și de Biroul Național de Statistică, alături de experiența autorilor în calitate de evaluatori și formatori. Examenul de Bacalaureat la fizică este unul opțional și concurează la profilul real cu alte discipline precum biologia, chimia, geografia și informatica.

Evoluția numărului de elevi care au optat pentru examenul de BAC la fizică în ultimii ani arată scăderi semnificative. De exemplu, în anul 2022, au fost 17709 de elevi înscriși, dintre care 192 au ales fizica, iar în 2023, numărul elevilor înscriși a crescut la 18396, cu 228 optând pentru fizică. În 2024, numărul total de elevi înscriși a fost 18054, cu același număr de 228 de elevi alegând fizica.

Evaluarea examenului de BAC la fizică implică mai multe provocări, inclusiv subiectivitatea în acordarea punctajelor și acceptarea soluțiilor creative ale elevilor. Am demonstrat că formările organizate au inclus exerciții practice pentru a testa gradul de obiectivitate al evaluatorilor, rezultatele arătând o dispersie relativ mică în punctarea itemilor obiectivi, dar variații mai mari în cazul itemilor subiectivi.

Examenul de Bacalaureat la fizică din Republica Moldova prezintă o serie de provocări și oportunități. Numărul relativ mic de elevi care aleg această disciplină reflectă dificultățile percepute și lipsa obligativității examenului pentru anumite cariere tehnice. Totuși, pregătirea riguroasă a evaluatorilor și adaptarea programei de examen contribuie la îmbunătățirea calității și obiectivității evaluării. Pe termen lung, este necesară o promovare mai intensă a beneficiilor studiului fizicii și a oportunităților pe care le oferă, pentru a crește interesul elevilor pentru această disciplină.

REFERINȚE

1. În:https://ance.gov.md/sites/default/files/evolutia_rezultatelor_bac_2021-2023.pdf?fbclid=IwAR33HfqqvB8ONbUlUK8Z3lz5dMgGi2L7sojbA7qWjK7sfoMRd7s0LUdx6cQ, [Accessed: 08.07.2024].
2. În:https://ance.gov.md/sites/default/files/raport_examene_2023.pdf?fbclid=IwAR01yWSziE1tcUMTaIZj_BK5t6mo13Z2_UmHC6eIUe8KIVZImHxNkjJGvS4, [Accessed: 08.07.2024].
3. În:https://statistica.gov.md/ro, [Accessed: 08.07.2024].
4. În:https://ro.wikipedia.org/wiki/Demografia_Republicii_Moldova, [Accessed: 08.07.2024].
5. În:https://www.presedinte.md/files/media/OLGA%20GAGAUZ.pdf, [Accessed: 08.07.2024].
6. În:https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=140116&lang=ro, [Accessed: 08.07.2024].
7. În:https://ance.gov.md/sites/default/files/programa_bac_fizica_romana_0.pdf, [Accessed: 08.07.2024].
8. În:https://ance.gov.md/, [Accessed: 08.07.2024].
9. În:https://admitere.utm.md/, [Accessed: 08.07.2024].
10. În:https://sime.md/, [Accessed: 08.07.2024].
11. În:https://usm.md/, https://utm.md/, https://upsc.md/, [Accessed: 08.07.2024].
12. În:https://ance.gov.md/clasa-sesiunea-examen/clasa-12, [Accessed: 08.07.2024].
13. În:https://diez.md/2022/06/08/profesorii-de-fizica-veronica-rotari-si-sergiu-carlig-va-ajuta-cu-sfaturi-cum-sa-sustineti-bacalaureatul/, [Accessed: 08.07.2024].

DEZVOLTAREA TIMPURIE A DINAMICII FLUIDELOR: PARTEA I

EARLY DEVELOPMENT OF FLUID DYNAMICS: PART I

CZU: 532.5 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.110**

Ion M. CERNICA,
ORCID: 0009-0006-4776-8211
e-mail: ion.cernica@ifa.usm.md
Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The evolution of fluid dynamics from ancient times to the end of the 18th century is presented. It is shown that fluid dynamics appeared with the creation of the first means of production and evolved together with the economic development of society and human civilization. The hydrotechnical achievements associated with those in the fields of navigation and pneumatics gave fluid dynamics, at the initial stage of development, a predominant applicative character and this orientation was preserved for many centuries in a row. In the sense we assign today, fluid dynamics was initiated in the 17th century, when the resistance to the advance of solid bodies in fluid media had become an important problem for the science and technology of that time. Knowledge of water and air resistance was needed in the design of ships, cannons, water mills and windmills. The scientific achievements that marked the early development of fluid dynamics are described, and the role of prominent researchers in this field is shown.*

Keywords*: drag, early development, fluid dynamics, free fall, speed.*

INTRODUCERE

În momentul când meditǎm asupra dezvoltării dinamicii fluidelor, sute de avioane brăzdează cerul albastru, mii de nave maritime plutesc pe mări și oceane, milioane de automobile circulă pe străzi și șosele, și nu în ultimul rând milioane de oameni sunt conectați la diverse aparate biomedicale mecanice. Dar puțini dintre noi cunosc că aceste sisteme și echipamente inginerești moderne, ca și multe altele de altfel, au principiul de funcționare bazat parțial sau integral pe legile dinamicii fluidelor. În lumea modernă de astăzi, ele sunt examinate mai degrabă ca ceva firesc sau chiar natural, și nu un miracol al ingineriei moderne, unde legile fundamentale ale naturii sunt valorificate şi combinate într-un mod util, pentru a forma un sistem fiabil și eficient.

La vederea unui avion în zbor, te uimește faptul cum legile naturii, care acum două secole erau încă necunoscute sau interpretate greșit, au făcut posibil zborul cu un aparat mai greu decât aerul. Chiar marele fizician britanic William Thomson nu credea în posibilitatea unui zbor cu un asemenea aparat. Și totuși omenirea a găsit modalitatea de a rezolva această problemă și multe alte probleme asemănătoare. Astăzi, la trecerea anilor, ne întrebăm: *Cum au devenit posibile aceste realizări inginerești remarcabile*? Pentru a găsi răspunsul la întrebarea formulată, trebuie să ne întoarcem înapoi la știința antică și

să analizăm acele fapte şi momente, care au marcat apariţia şi evoluţia dinamicii fluidelor, ca știință.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Încă în antichitate, când oamenii au început să construiască corăbii, tunuri, mori de apă și de vânt, apeducte și baraje s-a simțit nevoia de a deține cunoștințe de dinamica fluidelor, astfel încât să se poată stăpâni regulile pentru dimensionarea acestora. Egiptenii ar fi fost fără îndoială depozitarii unor reguli empirice, fără de care n-ar fi putut construi faimoasele lor monumente. Dar, cu regret, istoria ne-a lăsat prea puține mărturii pentru a face o amplă imagine asupra evoluției dinamicii fluidelor în Egiptul antic.

Pe vremea aceea cunoştinţele erau dobândite prin observarea, înţelegerea şi interpretarea fenomenelor naturale, care erau apoi folosite direct în practică. Prima sistematizare ştiinţifică a unor asemenea cunoştinţe de dinamica fluidelor în antichitate a fost făcută de către marele filozof grec Aristotel (384-322 î. Hr.) în „*Fizica*” sa, care prin dezvoltările sale a influențat civilizația europeană până la sfârșitul secolului al XVII-lea. El a înaintat prima dată conceptul de „*mediu continuu*” și a sugerat ideea că un corp în mișcare prin aer sau printr-un alt fluid întâmpină o rezistență aerodinamică proporțională cu viteza de mișcare [1]. Legile hidrostaticii şi plutirii corpurilor au fost descoperite de către Arhimede (287-212 î. Hr.), una dintre cele mai mari figuri ale matematicii şi mecanicii greceşti. Ultima lucrare a lui Arhimede, „*Despre plutirea corpurilor*”, este dedicată studierii echilibrului corpurilor plutitoare, în special, echilibrului stabil. În ea Arhimede a demonstrat principiul care-i poartă numele [2]: *un corp imersat într-un lichid este acţionat de acesta cu o forţă verticală ascendentă şi egală cu greutatea volumului de lichid dezlocuit de corp, iar suportul ei trece prin centrul de masă al acestui volum.* Bazându-se pe principiul descoperit, el a determinat poziţiile de echilibru şi de stabilitate ale plutitorilor de forma unui segment sferic şi unui paraboloid de rotaţie. Multe din realizările ştiinţifice şi tehnice ale lui Arhimede şi-au păstrat valabilitatea şi în zilele noastre.

O mare parte din cunoștințele grecilor antici au fost preluate și valorificate de către romani. Epoca de înflorire a Imperiului Roman a rămas în istorie şi prin importante lucrări de alimentare cu apă [2]. De notat că în secolele I-II Roma avea o populaţie deja de 1 milion de oameni şi alimentarea caselor particulare ale romanilor cu apă potabilă devenise o problemă importantă de stat. În această perioadă, în capitala Imperiului Roman se proiectează şi se construiesc zeci de apeducte, cu o lungime totală de circa 70...100 km. Oraşul era alimentat cu apă potabilă dintr-un apeduct, confecţionat din uluce şi conducte de plumb, care servea la transportarea apei de la locul de captare (munţii nordici ai Italiei de astăzi) până la locul de colectare. De aici apa era transportată prin zeci de apeducte urbane până la rezervoarele de folosire, de unde cu ajutorul unor ajutaje de reglare a debitului era distribuită populaţiei, îndeosebi celei avute.

Romanii au construit numeroase apeducte în întregul imperiu. În mod miraculos, circa 200 dintre ele au supravieţuit până în prezent. La Segovia, în Spania, se află un foarte frumos apeduct pe două niveluri, construit din 200400 de blocuri de granit şi de beton, fără vreun liant. Este absolut intact, într-o stare uimitor bună şi încă funcţional, aducând şi astăzi

apă din râul Frío la o distanţă de 16 km. În anul 1985 această realizare uimitoare a strămoşului nostru, împăratul roman Traian, a fost inclusă în patrimoniul cultural al umanităţii.

Din câte se ştie, romanii nu au studiat teoretic mişcarea fluidelor. În schimb, se poate presupune că ei au atras atenţia asupra legăturii dintre aria secţiunii vii şi unghiul de înclinaţie al canalului sau apeductului, rezistenţei la mişcarea apei şi continuităţii mişcării fluidelor. Problemele tehnice legate de proiectarea, construirea şi întreţinerea canalelor şi apeductelor au constituit acel cerc de probleme, care au dus ulterior la naşterea dinamicii fluidelor aplicate, iar mai târziu şi a dinamicii fluidelor teoretice.

Din epoca de înflorire a Imperiului Roman se cunoaşte tratatul în două volume al guvernatorului apeductelor romane Sextus Iulius Frontinus (40-103 d. Hr.) „*De Aqueductibus Urbis Romae Commentarius*”, adică „*Comentarii asupra apeductelor din urbele romane”*, care conţinea în formă embrionară elemente de hidraulică [2]. Această carte s-a bucurat de mare popularitate în rândul oamenilor de ştiinţă şi inginerilor, fiind retipărită timp de patru secole în diverse oraşe din Europa. Fiind un excelent cunoscător al sistemelor de alimentare, transport şi distribuţie a apei, Frontinus a analizat practic toate metodele utilizate la acea vreme pentru determinarea cantităţii de apă evacuată din ajutaje şi modul de distribuire a apelor unui apeduct sau a unei fântâni. El mărturisea [2]: „*cantitatea de apă intrată într-o conductă trebuie să fie egală cu cantitatea de apă ieşită din ea*”, „*fluxul de apă evacuat printr-un orificiu depinde nu numai de dimensiunile acestuia, ci şi de înălţimea apei din rezervor*”, „*o conductă folosită pentru transportul apei dintr-un apeduct ar trebui, după cum se impune, să aibă o poziţie mai mult sau mai puţin înclinată spre direcţia iniţială a curentului*”. Din citatele prezentate se poate trage concluzia că Frontinus cunoștea legea conservării masei și legea de variație a vitezei apei evacuate cu adâncimea orificiului cu mult mai înainte (aproximativ 1600 de ani) decât Leonardo da Vinci, Benedetto Castelli și Evangelista Torricelli. Astăzi, această lucrare poate fi apreciată ca o primă încercare de formulare a problemei curgerii fluidului greu incompresibil în conducte şi canale şi problemei curgerii prin orificii şi ajutaje. Lucrarea lui Frontinus este preţioasă şi prin faptul că din ea s-au inspirat fondatorii hidrodinamicii, inclusiv Daniel Bernoulli [3].

Însă, din cauza nivelului jos de dezvoltare a matematicilor, problemele puse la începutul erei noi nu au putut fi soluţionate nici în epoca de înflorire a Imperiului Roman și nici după prăbușirea lui, când centrul cultural şi ştiinţific s-a mutat temporar în Orientul Apropiat şi Mijlociu. Dar nici progresele matematicii musulmane în domeniul algebrei și trigonometriei nu au fost suficiente pentru a impulsiona dezvoltarea hidrodinamicii. Se simțea tot mai stringent nevoia elaborării calculului diferenţial şi integral, precum și a principiilor generale ale mecanicii clasice.

De la lucrările lui Arhimede „*Asupra corpurilor plutitoare*” şi „*Despre plutirea corpurilor*” şi până la tratatul „*Del moto e misura dell´acqua*” („*Despre mişcarea şi măsura apei*”), elaborat de Leonardo da Vinci (1452-1519) şi publicat la Bologna abia în anul 1923, exceptând lucrarea lui Sextus Iulius Frontinus, nu se cunoaşte apariţia unei alte lucrări de dinamica fluidelor, care să ateste importante preocupări ştiinţifice în acest domeniu [2]. Fiind puternic influenţat de dezvoltarea construcţiilor hidrotehnice din Italia în epoca

Renaşterii şi un mare admirator al lui Aristotel şi Arhimede, Leonardo da Vinci a făcut primele încercări de laborator, punând astfel bazele metodei experimentale de cercetare a fenomenelor hidromecanice. „*Acele ştiinţe, care nu sunt născute din experienţe, mama oricărei siguranţe, şi care nu se termină printr-o experienţă concludentă, sunt deşarte şi pline de erori*", spunea Leonardo da Vinci [2]. El ne învăţa că atunci când ai treabă cu apa este necesar să te adresezi în primul rând la experienţă şi nu mai după aceasta să treci la discuţii. „*Cel care se bazează pe practică, fără să lumineze încercările şi activitatea cu luminile ştiinţei, este ca un marinar fără busolă*" [2]. Aşa gândea Leonardo da Vinci. Tot el a indicat asupra importanţei aplicării matematicilor în ştiinţă, afirmând că „*nu există adevăr în ştiinţe acolo unde nu pot fi aplicate ştiinţele matematice şi nu are legătură cu matematicile*" [5]. Leonardo da Vinci a fost atât de bine versat în legile naturii, încât a declarat [5]: „*un corp încearcă să coboare pe pământ prin cele mai scurte căi" şi „un corp dă aerului aceeaşi forţă de rezistenţă, ca şi aerul corpului*". Aceste declaraţii uimitoare de simple şi clare au precedat legea universală a gravitaţiei şi principiul acţiunii şi reacţiunii ale lui Newton cu mai bine două sute de ani. Leonardo da Vinci a lăsat în urma sa o serie de schiţe privind mişcarea turbulentă a apei, a proiectat lucrări hidrotehnice şi aparate de zbor, a studiat experimental forma jeturilor de lichid în câmpul gravitaţional, propagarea valurilor, saltul hidraulic şi multe alte fenomene hidraulice. În mecanica fluidelor s-a făcut remarcabil atât prin ideea emisă cu privire la continuitatea lichidelor, cât şi prin descoperirea principiului vaselor comunicante (lichidele de densităţi diferite se ridică în vase comunicante la înălţimi invers proporţionale cu densităţile lor). Dar studiile lui Leonardo da Vinci au avut un impact redus asupra dezvoltării dinamicii fluidelor.

Dinamica fluidelor a fost inițiată în secolul al XVII-lea, când rezistența la înaintare a corpurilor solide în mediile fluide devenise o problemă importantă pentru știință și tehnică [6]. Cunoașterea rezistenței fluidelor era necesară la proiectarea corăbiilor, tunurilor, morilor de apă și de vânt.

Primele rezultate notorii ale noii teorii a rezistenței sunt legate de studierea legilor căderii libere a corpurilor solide și de soluționarea problemei pendulului [4], care la vremea ceea era principalul instrument de măsurare a timpului. Studierea acestor probleme mai era necesară pentru confirmarea învățăturii lui Copernic cu privire la mișcarea planetei Pământ [4], considerată de biserica catolică ca fiind o învățătură eretică.

Până la mijlocul secolului al XVII-lea, în știință, exista punctul de vedere al lui Aristotel, potrivit căruia timpul de cădere a corpurilor este invers proporțional cu greutatea lor, adică corpurile grele cad mai repede decât cele ușoare [4]. El afirma în mod ironic că „*mișcarea în jos a oricărui corp înzestrat cu greutate are o iuțeală proporțională cu dimensiunile sale*". Teoria lui Aristotel a fost infirmată de Domino Galileo Galilei (1564-1642), care a studiat căderea liberă a corpurilor de pe turnul Pisa între anii 1589-1592 [5]. Pe baza acestor experiențe Galilei a scris, în anul 1590, tratatul „*De Motu Gravium*", adică „*Despre mișcarea corpurilor căzătoare*", care a reprezentat la vremea ceea o primă expunere a principiilor dinamicii moderne. Dorind să demonstreze absurditatea sistemului cosmologic al lui Copernic [4], preotul catolic iezuit Giovanni Battista Riccioli

(1598-1671) a repetat între anii 1640-1650 experiențele lui Galilei pe turnul Asinelli din Bologna și spre marea lui surpriză a obținut practic aceleași rezultate.

Galilei a arătat că rezistența opusă de aer unui corp în cădere liberă crește cu densitatea mediului și cu viteza de cădere [4]. El nu a stabilit, însă, relația de calcul a rezistenței la înaintarea corpurilor solide în mediile fluide. Primul care a apreciat cantitativ această forță a fost abatele francez Edme Mariotte (1620-1684), care între anii 1673-1684 a determinat rezistența unei plăci dreptunghiulare imersată normal pe direcția de curgere a unui curs de ape [7]. El a găsit că rezistența la înaintare a plăcii este direct proporțională cu pătratul vitezei de curgere și nu pur și simplu cu viteza, cum considerau Aristotel și Galilei. Rezultatul obținut de Mariotte a fost confirmat experimental tot atunci de Christian Huygens (1629-1695) și de studiile teoretice ale lui Issac Newton (1642-1727) [1].

Cel mai important pas în acest domeniu l-a făcut Isaac Newton (1687), care a studiat legea frecării la mişcarea fluidelor vâscoase şi rezistenţa fluidelor în mişcare lentă (laminară) [8]. Efectuând experienţe cu corpuri de diferite forme geometrice şi cu medii fluide gazoase (aerul) şi lichide (apa, uleiul şi plumbul), el a stabilit factorii principali care influenţează rezistenţa la înaintare a corpurilor. Pentru căderea unei sfere de diametru d în medii lichide de densitate ρ, Newton a stabilit că rezistența la înaintare $\vec{F}$ este direct proporțională cu $\rho V^2 d^2$, unde V este viteza sferei [8]. În felul acesta, a fost descoperită legea fundamentală a frecării

$$F = C\rho A V^2, \tag{1}$$

în care constanta de proporționalitate are valoarea C=0,50.

Tot el a stabilit legea frecării la mişcarea fluidelor vâscoase, potrivit căreia tensiunea tangenţială de frecare este proporţională cu viteza relativă de alunecare a straturilor de fluid în contact, adică $\tau \sim \Delta V$ [8]. În general, teoria lui Newton descria destul de exact rezistenţa corpurilor de formă geometrică clasică, ca sfera, elipsoidul şi cilindrul, dar nu şi a corpurilor de formă mai complexă, ca paralelipipedul şi prisma, unde pe fiecare faţă rezistenţa este diferită.

Newton a mai studiat mișcarea lichidului rarefiat format din corpuscule și lipsit de viscozitate, creând teoria rezistenței prin lovire a unei plăci care se mișcă sub un unghi [8]. Plecând de la ideea că fluidul este alcătuit dintr-un număr mare de particule solide neelastice, care-și pierd viteza în urma impactului cu o placă, și aplicând teorema cantității de mișcare, el stabilește pentru forța de rezistență orientată normal la suprafața plăcii relația

$$R = \rho A V^2 \sin^2\alpha, \tag{2}$$

în care α este unghiul de înclinaţie a curentului faţă de planul de mişcare. Acest rezultat se numește legea sinusului la pătrat.

După decesul lui Newton, mulți oameni de știință s-au grăbit să aplice legea sinusului la pătrat la studierea mișcării corpurilor în aer [1]. Valoarea forței de ridicare a aripii calculată cu această lege s-a dovedit, însă, a fi atât de mică, încât acest rezultat a servit timp îndelungat mai degrabă drept dovadă a imposibilității zborului cu un aparat mai

greu decât aerul. Cu toate acestea, legea sinusului la pătrat a lui Newton a fost utilizată de mulți cercetători și în secolele următoare. Astfel, John D. Anderson Jr., profesor emerit al Universității din Maryland, S.U.A., arată că dacă fraţii Wright ar fi dimensionat, în 1903, aripa aparatului lor de zbor în conformitate cu această lege, atunci ei ar fi obținut o suprafață cu aria de 2178,39 m^2, în loc de 47,38 m^2, adică de 46 ori mai mare decât în realitate [1]. Dar din fericire, ei și-au fundamentat proiectul bazându-se nu pe teoria lui Newton sau a lui Lilienthal, ci pe calcule obținute pe un tunel aerodinamic. Din acest motiv evoluția teoriei rezistenței fluidelor în secolele XVIII și XIX s-a produs sub semnul dezvoltării balisticii, navigației, morilor de apă și de vânt [6].

La soluționarea unor probleme inginerești din domeniul balisticii era necesară cunoașterea rezistenței aerodinamice la mișcarea proiectilelor [4]. În 1746 matematicianul și inginerul militar englez Benjamin Robins (1707-1751) determină pe cale experimentală rezistența la înaintare a unei sfere care suplimentar se și mai rotea. Metoda de cercetare aplicată de inginerul englez a constat în următoarele. El a ales greutatea *P* a sarcinii astfel, încât mișcarea de rotație a sferei să fie uniformă. În acest caz, are loc egalitatea momentelor $FR = Pr$, unde *R* și *r* sunt brațele forțelor $\vec{F}$ și $\vec{P}$. Apoi sfera se înlătura și se alegea cea mai mică greutate $\vec{p}$, care producea tot același efect, ca și forța $\vec{P}$. În consecință, pentru forța de rezistență a sferei el a stabilit relația

$$F = (P - p)r/R. \tag{3}$$

Robins a găsit pentru coeficientul *C* valoarea *C*=0,55. Metoda propusă de Robins a fost mulți ani unica metodă de determinare a rezistenței mediilor fluide.

Pentru studiile efectuate, Robins este deseori creditat părintele balisticii moderne. Lucrarea lui „*New Principles of Gunnery*" („*Noile principii ale tragerii cu tunul*") (London, 1742) a fost tradusă în germană de Euler [9], care nu a crezut în mișcarea laterală a proiectilelor rotative descoperite de Robins și demonstrate prin experimentele sale. În lucrare, Robins prezintă rezistența aerului, ca element determinant în balistică, și face primele măsurători folosind un turnichet aerodinamic. Cu acest aparat el obține rezistența aerodinamică a corpului direct proporțională cu pătratul vitezei sale.

În 1763, căpitanul flotei franceze, cunoscutul om de știință Jean-Charles de Borda (1733-1799), aplică metoda lui Robins și determină rezistența la înaintare a diferitor corpuri (sferă, placă și cilindru) în aer și apă [10, 11]. Borda confirmă proporționalitatea rezistenței fluidelor cu pătratul vitezei, dar respinge teoria rezistenței prin lovire a lui Newton, ca fiind în contrazicere cu experiențele sale.

Dezvoltarea cu pași rapizi a navigației i-a determinat pe mulți oameni de știință să studieze rezistența pe care o opune apa la mișcarea corăbiei. În anii 70 ai secolului al XVIII-lea Academia de Științe din Paris a înaintat un proiect de cercetare, în care se punea problema în ce măsură rezistența corăbiei depinde de raportul ariilor secțiunilor transversale ale râului și corăbiei [12]. Această problemă științifică se formulase în legătură cu lucrările de săpare a unui număr mare de canale înguste. Pentru a înlesni cercetările, a fost creată o comisie guvernamentală în frunte cu renumitul mecanician Jean

le Rond d'Alembert (1717-1783). Din comisie mai făceau parte hidraulicianul Charles Bossut (1730-1814) și matematicianul Nicolas de Condorcet (1743-1794).

Între anii 1775-1777 cei trei oameni de știință francezi au efectuat în bazinele școlii de inginerie militară de la Méziéres importante experimente, în care au determinat rezistența corăbiei și au stabilit factorii care frânează mișcarea corăbiilor în dependență de forma lor. Rezultatele acestor cercetări au fost prezentate Academiei de Ştiinţe din Paris şi publicate în lucrarea [12]. Experimental s-a demonstrat că îngustarea canalului de navigație provoacă o majorare semnificativă a rezistenței la înaintare a corăbiei, fapt care a dus în cele din urmă la abandonarea proiectului. În 1778, Condorcet și Bossut au verificat legea sinusului la pătrat a lui Newton și în 69 de experimente au găsit legea greșită, dându-i astfel dreptate lui Borda [4].

În Anglia, țară în care construcția navală în secolul al XVIII-lea luase amploare, în mare vogă era studierea rezistenței corăbiei. Între anii 1793-1798 colonelul armatei engleze Mark Gregor Beufoua (1764-1827) a efectuat un număr mare de experimente costisitoare, în care a determinat atât rezistența corpurilor de diferite forme geometrice, cât și rezistența corăbiilor [4]. Un interes aparte a prezentat studierea rezistenței la înaintarea sferei, pentru coeficientul de rezistență al căreia el a găsit valoarea C=0,36. Valoarea coeficientului de rezistență găsită de Beufoua se deosebea esențial de valorile stabilite anterior de Newton (C=0,50), Robins (C=0,55), Borda (C=0,56) și Hutton (C=0,60). Mult timp nu s-a știut din ce cauză rezultatele obținute de diverși cercetători diferă atât de mult și numai peste un secol discrepanța avea să fie pusă corect pe seama structurii hidrodinamice a curgerii în jurul sferei: Beufoua efectuase experimentele în regim turbulent, pe când predecesorii săi – în regim laminar.

Contribuții importante la dezvoltarea teoriei rezistenței fluidelor a adus fizicianul francez Charles Augustin Coulomb (1736-1806), care primul a formulat corect problema cu privire la rezistența cauzată de fricțiune [13]. Dacă Newton considera această forță mică de valoare, iar d'Alembert, Condorcet și Bossut se străduiau să o neglijeze în experimentele lor, atunci Coulomb considera rezistența la înaintare în fluide compusă dintr-o componentă inerțială și alta de fricțiune, permițându-i să scrie pentru rezistența la înaintare relația

$$F = av^2 + bv, \tag{4}$$

unde a și b sunt două constante. El presupunea că la viteze mici al doilea termen este determinant, în timp ce la viteze mari acest termen poate fi neglijat.

O altă realizare remarcabilă a lui Coulomb a fost stabilirea deosebirii dintre frecarea lichidă și frecarea uscată. El a arătat metoda de determinare a frecării interne în fluide, realizare care avea să ducă la formularea, în secolul al XIX-lea, a ecuațiilor de mișcare a fluidelor vâscoase.

CONCLUZII

Originile dinamicii fluidelor se regăsesc în știința greacă, în special, în „*Fizica*” lui Aristotel. În istoria dezvoltării dinamicii fluidelor, el a rămas cunoscut prin introducerea conceptului de „*mediu continuu*” și ideea emisă că un corp în mișcare prin aer întâmpină o

rezistență aerodinamică proporţională cu viteza de mișcare. La început dinamica fluidelor a fost o știință preocupată în exclusivitate de problemele practice ale vieții antice și această orientare s-a păstrat până în secolul al XVII-lea. În sensul atribuit de noi astăzi, dinamica fluidelor a fost iniţiată în secolul al XVII-lea, când rezistenţa la înaintare a corpurilor solide în mediile fluide devenise o problemă importantă pentru ştiinţă şi tehnică. Din acest moment și până la sfârșitul scolului al XVIII-lea dinamica fluidelor a evoluat pe bază de cunoştinţe experimentale, rezultate din observaţiile şi măsurătorile acumulate de o pleiadă de ingineri hidraulicieni talentaţi, ca Borda, Bossut, Coulomb, Robins și Beufoua.

REFERINȚE

1. Anderson, J.D., Jr. Brief History of the Early Development of Theoretical and Experimental Fluid Dynamics. In: Encyclopedia of Aerospace Engineering (Editet by R. Blockley and W. Shyy). John Wiley and Sons, Ltd., 2010. 22 p. ISBN 9780-470-68665-2.
2. Cernica, I.M. *Bazele mecanicii fluidelor*. Chișinău: Bones Offices, 2021. 948 p. ISBN 978-9975-87-886-9.
3. Bernoulli, D. *Hydrodynamica, sive de viribus et motibus fluidorum commentarii.* Strasbourg: J.R. Dulsecker, 1738. VI+304 p. Google Scholar.
4. *Arjanikov*, N.S., Malţev, V.N. *Aerodinamica*. Moscova, 1956. 485 p. ISBN – nu este indicat.
5. Timoshenko, S.P. *Istoria rezistenţei materialelor.* București: AGIR, 2006. 424 p. ISBN – nu este indicat.
6. Mihailov, G.K. *Stanovlenie ghidravliki i ghidrodinamiki v trudah peterburgskih academikov* (XVIII vec.), Izvestia A.N. S.S.S.R., seria Mehanica Jidcosti i Gaza, 1999, nr.6, p.7-25. Google Scholar.
7. Mariotte, E. *Traité du mouvement des eaux et des autres corps fluides*, nouvelle édition corrigée. Paris: Chez Jean Jombert, prés des Augustins, à l'Image Notre-Dame, 1700. 390 p. Google Scholar.
8. Newton, I. *Philosophiae naturalis principia mathematica*. Londini: Jussu Societatis Regiae ac Typis Joseph Streater …, 1687. 510 p. Google Scholar.
9. Euler, L. *Neue Grundsätze der Artillerie, aus dem englischen des Hernn Benjamin Robins übersetzt und mit vielen Anmerkungen versehen*. Berlin, 1745. Google Scholar.
10. Borda, J.-Ch., De. Expériences sur la résistance des fluides. In: *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences*. Paris, 1763, p.356-376. Google Scholar.
11. Borda, J.-Ch., De. Expériences sur la résistance des fluides. In: *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences*. Paris, 1767, p.495-503. Google Scholar.
12. D'Alembert, Le Marquis de Condorcet, L'abbe Bossut. Nouvelles expériences sur la résistance des fluides. In: *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences*. Paris: C.-A. Jombert, 1777. 232 p. Google Scholar.
13. Coulomb, C.A. Expériences destinées à déterminer la cohérence des fluides et les lois de leur résistance dans les mouvements à très-lents. In: *Mémoires des sciences mathématiques et physiques*, 1800, vol.3, p.246-305. Google Scholar

OPTIMIZATION OF AN EHD PUMP CHARACTERISTICS

OPTIMIZAREA CARACTERISTICILOR UNEI POMPE EHD

CZU: 532.5:537.8 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.111**

Oleg MOTORIN,
ORCID:0000-0001-7529-2616
e-mail: oleg.motorin@ifa.usm.md
Institute of Applied Physics, Moldova State University
Mircea BOLOGA,
ORCID: 0009-0009-3520-9131
e-mail: mircea.bologa@ifa.usm.md
Institute of Applied Physics, Moldova State University
Igor PODLESNY,
ORCID: 0009-0001-0009-2318
e-mail: igor.podlesnii@ifa.usm.md
Institute of Applied Physics, Moldova State University

Summary. *Electrohydrodynamic pumps generate flow in dielectric liquids. Two injection type electrohydodynamic pumps with blade-blade with insulation coating type electrodes and grid-grid type electrodes made of bare wires and wires covered with perforated insulation have been studied. There was a movable flow-limiting partition in the interelectrode space of the second pump. The current-voltage and pressure-flow rate characteristics of the pumps are given when using pure transformer oil, transformer oil-butanol mixtures ans polyethylsiloxane liquid. The optimal interelectrode gap distance, conductivity of the medium and position of the flow-limiting partition has been established, which ensures maximum pressure (in transformer oil, the pressure was 1.8 times higher than in polyethylsiloxane liquid).*

Keywords: *dielectric fluid, electrohydrodynamic pump, partition, perforated insulation, pressure.*

INTRODUCTION

An electrohydrodynamic (EHD) pump is a device that directly converts the energy of an electric field into the kinetic energy of a dielectric fluid and is capable to get the fluid flow out of the interelectrode space. In EHD pumps, the force acts directly on the liquid, therefore, compared to mechanical pumps, they have a simpler design, no moving elements, no vibration and ease of control. [1]. A very important advantage of EHD pumps is the possibility of their miniaturization. Such pumps are used in cooling, hydraulic actuation and robotics devices [2-6]. The electric body force acting on a dielectric liquid has the form [7]:

$$f_e = \rho_e E - \frac{1}{2} E^2 \nabla\varepsilon + \frac{1}{2} \nabla \left[E^2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T \rho \right].$$

Here the first term represents the Coulomb component acting on the free charges in the liquid. The second term represents the dielectrophoretic component, which arises due to the dielectric constant gradient in the liquid and the third term represents the electrostrictive component, which arises due to the change in permeability in the non-isothermal fluid. The direction of the Coulomb force coincides with the direction of the electric field lines, and the direction of the dielectrophoretic and electrostrictive forces does not depend on the direction of the electric field. For an isothermal single-phase incompressible fluid, only the first term can be taken into account.

EHD pumps based on their operating principle can be divided into three groups: injection, induction and conductive [8]. The injection mechanism is based on the direct injection of charged particles using field emission, field ionization or corona discharge. These particles move along the electric field lines, dragging along the adjacent liquid due to friction [9-11]. The induction mechanism is based on the induction of a charge in a liquid due to an electrical conductivity gradient. The traveling wave of the electric field interacts with these charges, which leads to the movement of the liquid [12-14]. The conductive mechanism is based on the phenomenon of dissociation-recombination conductivity in an asymmetrical configuration of electrodes, which leads to the appearance of an electric force directed along the channel axis and is used to pump a dielectric liquid [15-18].

This work studies the influence of the position (gap size) of a movable flow-limiting partition in an injection-type EHD pump from the point of view of obtaining maximum pressure.

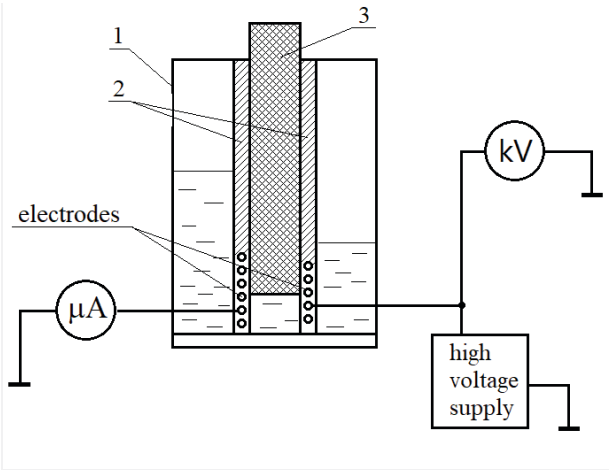


Fig. 1. Scheme of the experimental setup.
1 - cuvette, 2 - fixed partition between the compartments of the cuvette, 3 - movable partition.

EXPERIMENTAL SETUP

The investigations were carried out on an experimental setup, the diagram of which is shown in Fig. 1. The main element is a closed cell 1 (made of organic glass), which is divided by a fixed dielectric partition 2 into two compartments filled with dielectric liquid. At the bottom of the partition there is a rectangular hole for installing an EHD pump. The interelectrode space can be partially blocked by a movable partition 3. A constant voltage was supplied to the pump electrodes from a high

voltage source and measured with a kilovoltmeter, and the leakage current was recorded with a galvanometer. The created pressure was measured with a piezometer at zero flow. Transformer oil and polyethylsiloxane liquid (PES-1) with electrical conductivities of $0.9 \cdot 10^{-11}$ S/m and $5.1 \cdot 10^{-11}$ S/m, respectively, were used as working fluids.

The electrodes of the EHD pump are two parallel grids installed at a distance of 3 mm from each other. Each grid consisted of six copper wires with a diameter of 0.6 mm, located with a pitch of 2 mm. On the emitter grid, in the varnish insulation of the wires on the collector side, notches 0.1 mm wide are applied with a pitch of 2 mm, and the grid used as a collector consists of bare wires. Grating dimensions 12 x 34 mm^2. A movable flow-limiting partition 2 mm thick could be inserted into the interelectrode gap, completely or partially blocking it.

Before the experiments, the cell was thoroughly washed with distilled water, ethyl alcohol and a small amount of liquid, which was used to study the EHD pump. After filling the cell with the test liquid, a gap was established using a movable partition and a constant high voltage was applied to the emitter of the pump. The collector pressure and leakage current were recorded after the pump operation had stabilized. In the experiments, the voltage was varied in steps of 2 kV, and the position of the movable partition (gap) in steps of 5 mm.

RESULTS AND DISSCUSSION

Figures 2 and 3 show the current-voltage characteristics of the EHD pump in PES-1 and pure transformer oil. At small gaps in PES-1, an almost linear dependence of the current on voltage is observed up to approximately 18 kV, then the influence of high-voltage liquid charging becomes apparent. As the gap increases, the currents increase noticeably, and the role of high-voltage liquid charging also increases. A similar picture is observed in transformer oil, but in it, with small gaps, the linear section extends to 22 kV. As the gap increases, the linear section shifts towards lower voltages and, with a gap of 10 mm, starts at 8 kV.

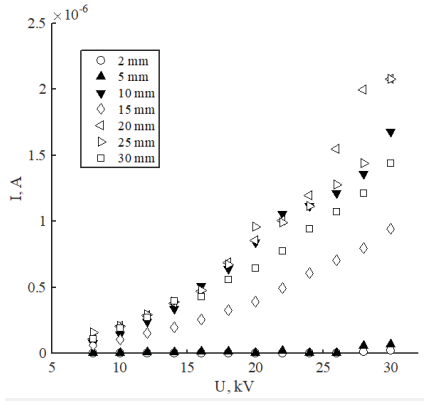


Fig. 2. Current-voltage characteristics of the EHD pump for PES-1 at various gaps

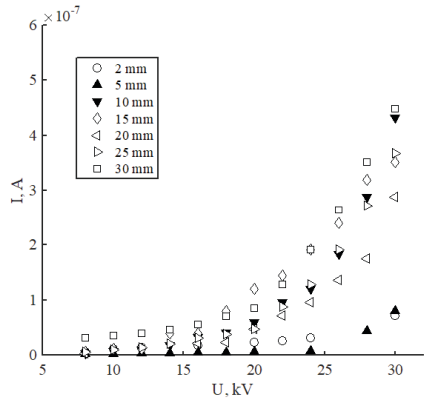


Fig. 3. Current-voltage characteristics of the EHD pump for transformer oil at various gaps

Figures 4 and 5 show the dependence of the pressure of the EHD pump on the voltage on the electrodes. As expected, for both fluids the pressure increases with applied voltage and varies with the square of the applied voltage. With increasing voltage, the density of space charges in the interelectrode gap increases, and as a result, the speed of electroconvective movement of the working medium and pressure increase. The pressure is determined by the transfer of charges by ions from the emitter to the collector, that is, the pump collector current. The maximum pressure values obtained in PES-1 and transformer oil are 321 and 618 Pa, respectively.

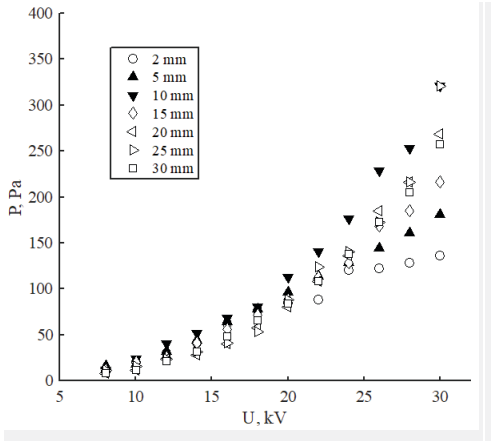


Fig. 4. Dependence of pressure on voltage on electrodes for PES-1 at various gaps

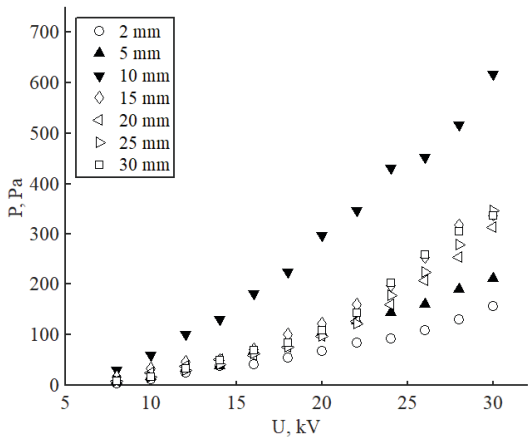


Fig. 5. Dependence of pressure on voltage on the electrodes for transformer oil at various gaps

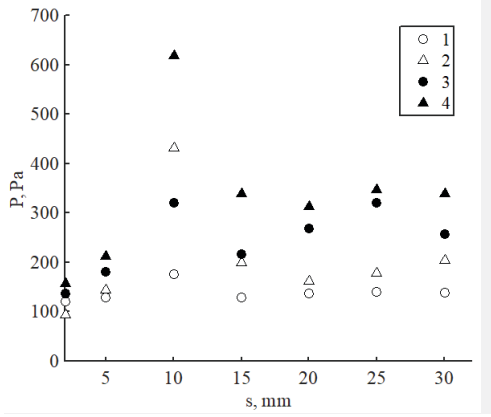


Fig. 6. Dependence of the pressure of the EHD pump on the height of the gap: PES-1: 1 - U = 24 kV; 3 - U = 30 kV. Transformer oil: 2 - U = 24 kV; 4 - U = 30 kV.

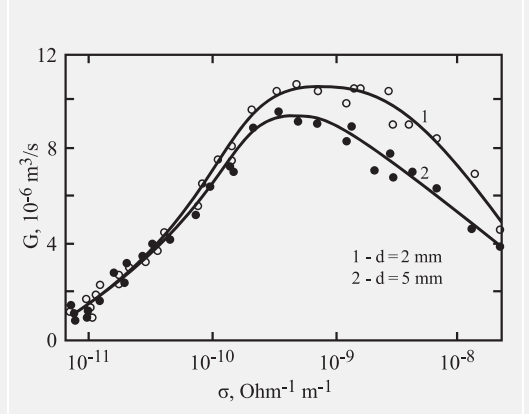


Fig. 7. The dependence of flow rate on conductivity of medium at different distances between electrodes

The dependences of the created pressure on the gap size for voltage values of 24 and 30 kV are presented in Fig. 6. At a gap of 10 mm, a well-defined maximum is observed both in PES-1 and in transformer oil, which is apparently due to the maximum suppression of reverse flows in the interelectrode gap.

Previously [19], we studied an EHD pump with electrodes of the “blade - blade with an insulating coating” type using pure transformer oil ($\sigma = 10^{-12}$ $Ohm^{-1} \cdot m^{-1}$) and solutions of butanol in transformer oil with concentration 1-20% as a working fluid. It was found that the optimal width of the interelectrode gap, providing maximum flow, lies in the range of 3.3-5 mm. When the interelectrode gap is narrowed to 2 mm, the liquid flow rate decreases from 1.67 to 0.11 cm^3/s at a voltage across the electrodes of 30 kV. With an interelectrode gap width of 1.2 mm, there is practically no pumping. With an increase in conductivity to $\sigma = 5 \cdot 10^{-10}$ $Ohm^{-1} \cdot m^{-1}$ (13% butanol solution in transformer oil), the pumping speed first increases (Fig. 7) and then decreases.

CONCLUSIONS

The pressure and current-voltage characteristics of an EHD pump with a movable partition between the electrodes were experimentally studied. The electrodes are made in the form of grids (copper wires with a diameter of 0.6 mm). Notches were applied in the varnish insulation of the emitter with a certain pitch. Polyethylsiloxane liquid PES-1 and transformer oil were used as working fluids. The maximum static head was obtained in transformer oil. At the gap of 10 mm, a pronounced maximum pressure is observed in both liquids, which is apparently a consequence of the maximum suppression of reverse flows. This effect requires further study.

The narrowing of the canal in the interelectrode gap and applying the insulation coating leads to the change of return flow structure and, consequently, to the increase of the throughput rate. It is preferable to use the investigated electrode system in the transformer oil having conductivity $\sigma \sim 10^{-10}$ $Ohm^{-1} \cdot m^{-1}$, in which the maximum efficiency was achieved.

REFERENCES

1. VÁZQUEZ, P.A., TALMOR, M., SEYED-YAGOOBI, J., TRAORÉ, P., Yazdani, M. In-depth description of electrohydrodynamic conduction pumping of dielectric liquids: physical model and regime analysis. În: *Physics of Fluids*. 2019. Vol. 31, nr. 11, 113601. ISSN 1089-7666.
2. GRASSI, W., TESTI, D., VISTA, D.D. Control of natural circulation loops by electrohydrodynamic pumping. În: *Journal of Physics: Conference Series*. 2014. 501, 012006. ISSN 1742-6596.
3. RICHTER, A., PLETTNER, A., HOFMANN, K.A., SANDMAIER, H. A micromachined electrohydrodynamic (EHD) pump. În: *Sensors and Actuators A: Physical*. 1991. Vol. 29, nr. 2, p. 159-168. ISSN 0924-4247.

4. GARIMELLA, S.V. Advances in mesoscale thermal management technologies for microelectronics. În: *Microelectronics Journal*. 2006. Vol. 37, nr. 11, p. 1165-1185. ISSN 0026-2692.
5. MORI, K., YAMAGUCHI, A., TAKEMURA, K., YOKOTA, S., EDAMURA, K. Control of a novel flexible finger using electro-conjugate fluid with built-in angle sensor. În: *Sensors and Actuators A: Physical*. 2012. Vol. 183, p. 75-83. ISSN 0924-4247.
6. TAKEMURA, K., YAJIMA, F., YOKOTA, S., EDAMURA, K. Integration of micro artificial muscle cells using electro-conjugate fluid. În: *Sensors and Actuators A: Physical*. 2008. Vol. 144, nr. 6, p. 348–353. ISSN 0924-4247.
7. MELCHER, J. R. *Continuum electromechanics*. Cambridge, MA: MIT Press, 1981. 627 p. ISBN 9780262131650.
8. SEYED-YAGOOBI, J. Electrohydrodynamic pumping of dielectric liquids. În: *Journal of Electrostatics*. 2005. Vol. 63, nr. 6-10. p. 861-869. ISSN 0304-3886.
9. BRYAN, J.E., SEYED-YAGOOBI, J. An experimental investigation of ion-drag pump in a vertical and axisymmetric configuration. În: *IEEE Transactions on Industry Applications*. 1992. Vol. 28, nr. 2, p. 310-316. ISSN 0093-9994.
10. DARABI, J., RADA, M., OHADI, M., LAWLER, J. Design, fabrication, and testing of an electrohydrodynamic ion-drag micropump. În: *Journal of Microelectromechanical Systems*. 2002. Vol. 11, nr. 6, p. 684-690. ISSN 1941-0158.
11. SMITH, M.J., DIGUMARTI, K.M., CACUCCIOLO, V., SHEA, H. A variable stiffness soft gripper with integrated ion-drag pump. În: *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) XXIV*: Proceedings of Int. conf. 18 April 2022. Long Beach, CA: SPIE, PC120420A.
12. WAWZYNIAK, M., SEYED-YAGOOBI, J. An analytical study of electrohydrodynamic induction pumping of a stratified liquid/vapor medium. În: *IEEE Transactions on Industry Applications*. 1999. Vol. 35, no. 1, p. 231-239. ISSN 0093-9994.
13. ALDINI, S. A., SEYED-YAGOOBI, J. Electrohydrodynamic induction pumping of liquid film in vertical annular configuration. În: *IEEE Transactions on Industry Applications*. 2009. Vol. 45, no. 1, p. 22-29. ISSN 0093-9994.
14. SEYED-YAGOOBI, J. Electrohydrodynamic induction pumping of dielectric liquid films. În: *IEEE International Conference on Dielectric Liquids*: Proceedings of Int. conf. June 26 - July 1 2005, Coimbra, Portugal. Piscataway, N.J.: IEEE, ICDL2005, p. 155-160. ISBN 0-7803-8954-9.
15. YAZDANI, M., YAGOOBI, J.S. Heat transfer enhancement of backstep flow by means of EHD conduction pumping. În: *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2014. Vol. 73, p. 819-825. ISSN 0017-9310.
16. PATEL, V.K., SEYED-YAGOOBI, J. Dielectric fluid flow generation in meso-tubes with micro-scale electrohydrodynamic conduction pumping. În: *IEEE In-*

ternational Conference on Dielectric Liquids: Proceedings of Int. conf. 26-30 June 2011, Trondheim, Norway. Piscataway, N.J.: IEEE, ICDL2011, p. 73-76. ISBN 978-1-4244-7352-6.

17. JEONG, S.I., DIDION, J. Performance characteristics of electrohydrodynamic conduction pump in two-phase loops. În: *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. 2008. Vol. 22, no. 1, p. 90-97.
18. SELVAKUMAR, R.D., ZHONGLIN, D., WU, J. Heat transfer intensification by EHD conduction pumping for electronic cooling applications. În: *International Journal of Heat and Fluid Flow*. 2022. Vol. 95, 108972. ISSN 0142-727X.
19. KOJEVNIKOV, I.V., MOTORIN, O.V., BOLOGA, M.K., KOJEVNIKOVA, A.I. Optimization of the electrohydrodynamic pump. În: *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*: 2002 Annual Report of Int. conf. October 20-24, Cancun, Mexico. Piscataway, N.J.: IEEE, CEIDP2002, p. 204-207. ISBN 0-7803-7502-5.

The research was carried out thanks to funding from the Ministry of Education and Research of the Republic of Moldova, subprogram 011203.

SEDIMENTAREA PROTEINELOR SERICE ÎN PUNCTUL IZOELECTRIC LA ELECTROACTIVAREA ZERULUI

SEDIMENTATION OF WHEY PROTEINS AT THE ISOELECTRIC POINT AT THE ELECTROACTIVATION OF WHEY

CZU: 637.344.8 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.112**

Irina PALADII,
e-mail: irina.paladii@ifa.usm.md
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
Elvira VRABIE,
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
Mircea BOLOGA,
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
Valeria VRABIE,
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
Tatiana STEPURINA,
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
Albert POLICARPOV,
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
Cătălina SPRINCEAN,
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The electroactivation of whey generates the recovery of whey proteins into mineral protein concentrates, accompanied by a series of inter- and intramolecular changes through the activation of all the substances in the solid content, especially the protein content, which occur through the action of a series of protein aggregation mechanisms, in according to the classic chemical and biochemical properties of serum proteins. The variation of active acidity and redox potential in the cathode cell is not homogeneous, it expands during processing and ensures the sedimentation of serum proteins from whey at their isoelectric point, it demonstrates the influence of solid and protein content on the electroactivation of different types of whey and indicates the transition of aquacomplexes in hydrocomplexes, being more evident when processing whey with a low protein content.*

Keywords: *electroactivation, isoelectric point, redox-potential, sedimentation, whey proteins.*

INTRODUCERE

Factorii, ce influențează dezvoltarea industrială sunt inovațiile tehnologice, confortul economic și siguranța mediului. În contextul economiei circulare, privind procesarea deșeurilor/produselor secundare tratarea complexă, non-reziduală, este factorul principal ce satisface cerințele consumatorului și cele guvernamentale, ce implică inițierea

cercetărilor ample, pentru ajustarea anumitor procedee/acțiuni aplicative și elaborarea noilor tehnologii [1, 2].

Dezvoltarea durabilă prevede soluționarea problemelor ecologice și sociale ce impune implementarea tehnologiilor emergente și inovative [3, 4]. Utilizarea metodelor electrochimice, în special, electroactivarea, permite soluționarea unui șir de probleme ecologice, benefice în procesele industriale alternative, protecția mediului și monitorizarea poluării. Electrotehnologiile pretind a fi unele din cele mai inofensive la tratarea produselor secundare [5, 6].

Electroactivarea ca metodă durabilă de procesare a mediilor disperse, în special, a produselor secundare (zerul, zara, etc.) este o alternativă a metodelor convenționale și prezintă un interes în creștere datorită capacității de a transforma energia electrică în cea chimică [7].

Principiul electroactivării poate fi definit ca intensificarea proprietăților donor-acceptor de electroni prin schimbul de energie a soluției și a substanțelor produse la electrozi. Metoda activării electrochimice este un proces de descompunere a apei cauzat de câmpul electric, ce induce starea metastabilă a mediilor activate, provocând modificarea pH-ului, redox-potențialului (E, mV), electroconductivității, etc. [8-11].

Conţinutul solid al zerului (7-8%) constituie 50-70% din cel al laptelui iniţial. În zer trece aproape toată lactoza şi cele mai prețioase fracţii proteice, care nu sunt reținute în produsele lactate primare, precum şi o serie de macro- şi microelemente, vitamine [12-14].

Proteinele zerului constituie 20% din conținutul proteic total al laptelui, au valoare biologică înaltă, și conțin patru fracţii proteice principale (majore): β-lactoglobulina, α-lactalbumina, albumina serică bovină, imunoglobulina (Ig) [15]. Fracțiile minore, ce se găsesc în conţinutul proteic al zerului sunt lactoferina, lactoperoxidaza, proteozo-peptonele şi glicopeptidele, ultima a fost identificată doar în zer dulce (Tabelul 1).

Tabelul 1. Proprietăţile chimice şi fizico-chimice ale fracțiilor proteice serice din zer [16]

Fracțiile proteice	Masa moleculară (kg/mol)	Punctul izoelectric (pI)	Concentraţia în zerul lichid (g/l)	Numărul aminoacizilor	Temperatura de denaturare °C
β-Lactoglobulina	18	5.4 / 5.14-5.49	3.2	162	78
α-Lactalbumina	14	4.4 /4.2 - 4.8	1.2	123	62
Albumina serică bovină	66	5.1 / 4.71-5.13	0.4	582	64
Imunoglobulină	≥145	5-8/ 5.5 - 8.3	0.7	-	72
Glicomacropeptide	8.6	≤ 3.8	1.5	64	-
Lactoferină	77	7.9	0.1	700	-
Lactoperoxidază	78	9.6	0.03	612	-

Proteinele, datorită proprietăților lor biologice și nutriționale prezintă un interes sporit la utilizarea lor atât în industria alimentară, cât și cea farmaceutică [17, 18].

Extragerea proteinelor serice din diferite tipuri de zer la electroactivare, asigură reducerea impactului nociv asupra mediului, utilizând forțele interne ale produsului procesat, bazat pe multiple reacții inter- și intramoleculare, ce sunt influențate de diverse mecanisme de formare a compușilor proteici, unul din ele fiind sedimentarea proteinelor serice în punctul izoelectric (pI).

MATERIALE ȘI METODE

Electroactivarea zerului impune anumite cerinţe tehnice pentru asigurarea dirijării şi controlului procesului tehnologic, care sunt prevăzute în schema electrolizorului cu diafragmă (Fig. 1) [19].

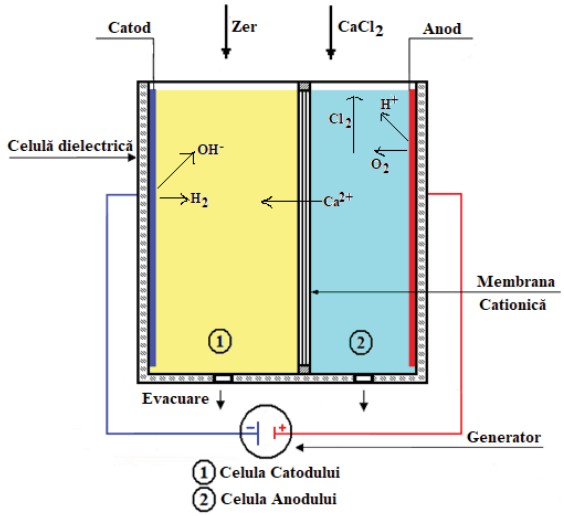


Figura 1. Schema electrolizorului EDP-2

Electroactivarea zerului s-a efectuat în electrolizorul cu diafragmă, numit convențional EDP-2 cu carcasă sub formă de paralelipiped la diferite densități ale curentului electric 10 şi 20 mA/cm^2, menținându-se constantă pe perioada procesării. Regimul de refulare a lichidului de lucru (diferite tipuri de zer în celula catodului (CC)) și a lichidului secundar (soluție de 2% $CaCl_2$ în celula anodului (CA)) are caracter periodic. Zerul procesat este colectat sub formă de spumă, la anumite perioade de tratare se amestecă pentru a distruge spuma formată la procesare şi se separă în formă de concentrat proteico-mineral (CPM) ca sediment şi zer deproteinizat (ZD) ca supernatant, în câmpul forţelor masice prin centrifugare la 1500 G (centrifuga K-24). Lichidul secundar din celula anodului se supune reciclării.

Cercetarea s-a efectuat la electroactivarea diferitor tipuri de zer cu conținut diferit de proteină (furnizate de Societatea pe acțiuni „JLC”, Chișinău, RM): (1) – zer obținut

după fabricarea brânzei granulate „Grăuncior” cu conținut proteic inițial – 33,98 mg/ml; (2) - zer obținut după fabricarea brânzei de vaci, cu conținutul de grăsime 5% cu conținut proteic inițial – 27,26 mg/ml –; (3) - zer obținut după fabricarea produsului de brânză, cu conținutul de grăsimi 18% – 17,52 mg/ml.

Valorile pH și redox-potențialului E, mV, au fost înregistrate la pH-metru 766 Calmatic, firma Knick (Germania).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Extragerea diferită și neomogenă a proteinelor serice în CPM la electroactivarea diferitor tipuri de zer este condiționată de proprietățile fracțiilor proteice și comportamentul lor în mediile activate [19].

Formarea și extragerea proteinelor serice în CPM depinde de regimurile electroactivării zerului, în special de densitatea curentului electric și a consumului specific de energie aplicată la o unitate de volum. În baza particularităţilor structurale ale proteinelor serice din zer pot fi explicate fenomenele și comportamentul lor la acțiunea diverșilor factori cum ar fi temperatura, pH-ul, redox-potențialul (E, mV). La acțiunea curentului electric, conținutul solid al zerului (circa 6%, ~ 200 componente), este supus multiplelor procese inter- și intramoleculare, ce generează formarea compușilor proteico-minerali, datorită acțiunii diferitor mecanisme, în conformitate cu proprietățile chimice și biochimice clasice ale proteinelor serice, ce duce la variația extragerii fracțiilor proteice din zer în CPM.

Variația acidității active (pH) în celula catodului (CC) nu este omogenă, se extinde în timpul procesării și atinge pI a proteinelor serice din zer și asigură sedimentarea lor în pI. Creșterea valorilor pH la electroactivarea mediilor disperse modifică interacțiunile electrostatice dintre proteinele serice ale zerului. Ele pot forma mai intens agregate la valorile pI, deoarece între ele nu există repulsie, iar dacă gelifierea particulelor se deplasează de pI, atunci structura rețelei poate fi slăbită datorită forțelor de respingere dintre proteine [20].

Variația valorilor pH și POR în electrolizorul EDP-2 la prelucrarea celor trei tipuri de zer, în regim staționar cu înregistrarea în fiecare 5 min pe durata procesării au o importanță deosebită, ce caracterizează reacțiile de oxido-reducere și modificările fizico-chimice și biochimice ale zerului.

Aceste cercetări permit elucidarea mecanismelor de formare a compușilor proteici ce corespund proprietăților lor clasice.

Creșterea mai lentă a pH–ului și descreșterea respectivă a valorilor POR, la densitatea curentului j = 10 mA/cm^2 (Fig. 2, 3), în comparație cu cele cercetate la j= 20 mA/cm^2 (Fig. 4, 5), permit investigarea transformării multiple ale principalelor componente din zer, în primul rând, a fracțiilor proteice, caracterizate de nivelul de activare a radicalilor hidrofili laterali a aminoacizilor, de conținutul mineral atât în zerul inițial, cât și de numărul de ioni bivalenți ce migrează din celula anodului, de energia comunicată sistemului și de starea de activare a tuturor substanțelor ce se conțin în zerul inițial.

Starea coloidală a globulelor proteice este caracterizată de trecerea aquacomplecșilor în hidrocomplecși la electroactivare, confirmată de creșterea valorilor pH și descreșterea redox-potențialului: cu cât conținutul proteic și solid al zerului procesat este mai mare cu atât mai mare sunt valorile pH și mai negative sunt valorile redox-potențialului (fig.2-3).

Variația valorilor pH și a redox-potențialului în electrolizorul EDP-2, demonstrează influența conținutului solid și a celui proteic la electroactivarea diferitor tipuri de zer, la j= 10 mA/cm^2, indică trecerea aquacomplecșilor în hidrocomplecși, fiind mai vădită la procesarea zerului cu conținut proteic scăzut.

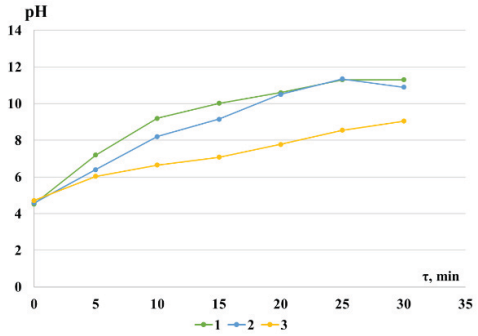


Figura 2. Variația pH-ului în electrolizorul EDP-2, la electroactivarea: 1 - zerului obținut după fabricarea brânzei granulate „Grăuncior”; 2 - zerului obținut după fabricarea „brânză de vaci”, 2% conținut de grăsimi; 3 - zerului după fabricarea „produsului de brânză”, 18% conținut de grăsimi, la j= 10 mA/cm^2

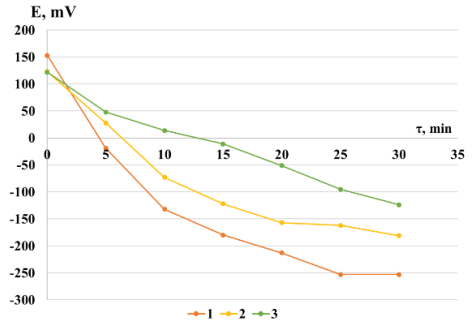


Figura 3. Variația E, mV în electrolizorul EDP-2, la electroactivarea: 1 - zerului obținut după fabricarea brânzei granulate „Grăuncior”; 2 - zerului obținut după fabricarea „brânză de vaci”, 2% conținut de grăsimi; 3 - zerului după fabricarea „produsului de brânză”, 18% conținut de grăsimi, la j= 10 mA/cm^2

Tratarea diferitor tipuri de zer la densitatea curentului electric j= 20 mA/cm^2, este mai intensă și mai promptă, care indică o trecere imediată a aquacomplecșilor în hidrocomplecși (fig.4, 5). Valorile pH cresc în CC și respectiv proteinele serice trec prin punctul izoelectric, provocând sedimentarea proteinelor. Recuperarea fracțiilor proteice în CPM are loc prin multiple procese simultane de agregare.

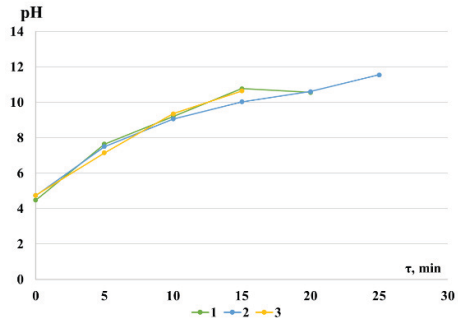


Figura 4. Variația pH-ului în electrolizorul EDP-2, la electroactivarea: 1 - zerului obținut după fabricarea brânzei granulate „Grăuncior”; 2 - zerului obținut după fabricarea „brânză de vaci”, 2% conținut de grăsimi; 3 - zerului după fabricarea „produsului de brânză”, 18% conținut de grăsimi, la j= 20 mA/cm^2

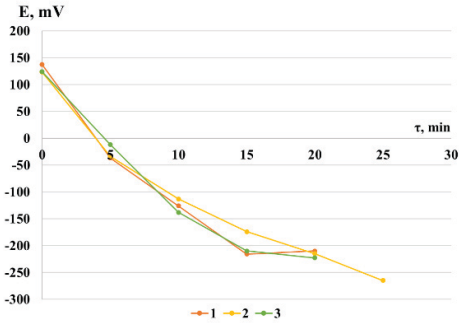


Figura 5. Variația E, mV în electrolizorul EDP-2, la electroactivarea: 1 - zerului obținut după fabricarea brânzei granulate „Grăuncior”; 2 - zerului obținut după fabricarea „brânză de vaci”, 2% conținut de grăsimi; 3 - zerului după fabricarea „produsului de brânză”, 18% conținut de grăsimi, la j= 20 mA/cm^2

La acțiunea câmpului electric, proteinele serice ale zerului, ce au proprietăți amfotere, trec un șir de modificări inter- și intramoleculare prin activarea tuturor substanțelor din conținutul solid, în special a celui proteic. Activarea radicalilor laterali hidrofili a aminoacizilor contribuie la formarea diferitor agregate proteice și extragerea lor. Deteriorarea peliculei hidratante, ce induce salinizarea lor și facilitează extragerea CPM sub formă de spumă, este însoțită de flotarea ionică, ce are loc în urma descompunerii apei și degajării hidrogenului la suprafața catodului, care variază după intensitate la anumite condiții de procesare.

CONCLUZII

Electroactivarea zerului generează un șir de modificări inter- și intramoleculare prin activarea tuturor substanțelor din conținutul solid, în special a celui proteic. Extragerea proteinelor serice în concentrate proteice minerale are loc la acțiunea unui șir de mecanisme de agregare a proteinelor, în conformitate cu proprietățile chimice și biochimice clasice ale proteinelor serice. Variația acidității active în celula catodului nu este omogenă, se extinde în timpul procesării și atinge pI a proteinelor serice din zer și asigură sedimentarea lor în pI.

Variația acidității active și a redox-potențialului, demonstrează influența conținutului solid și a celui proteic la electroactivarea diferitor tipuri de zer și indică trecerea aquacomplecșilor în hidrocomplecși, fiind mai vădită la procesarea zerului cu conținut proteic scăzut.

REFERINȚE

1. EBRAHIM, T.Y. *Clean and sustainable technology innovation*. SSRN Electronic Journal, 2020, vol. 45, p. 113–117. În: https://doi.org/10.1016/j.cosust.2020.11.004.
2. WANG, H., KHAN, M., ANWAR, F., SHAHZAD, F., et al. *Green innovation practices and its impacts on environmental and organizational performance*. Frontiers in psychology, 2021, vol. 11, p. 553625. În:https://doi.org/10.3389/fpsyg.2020.553625.
3. ZAMAN G., GHERASIM Z. *Criterii şi principii ale dezvoltării durabile din punct de vedere al resurselor acesteia*. Buletinul AGIR, 2007, nr. 1, p. 137-142.
4. Dezvoltare sustenabilă. Broșură realizată în cadrul proiectului youth marketing policy makers for sustainable development. 2017, În:https://ec.europa.eu/programmes/erasmus-plus/project-result-content/7a4dddc5-b432-41e1-98ab-4fcf80a99e0a/YouMUST_RO_Dezvoltare%20sustenabila.pdf
5. BERSIER, P.M., LÉON, C.P., WALSH, F.C. *Electrochemical approaches to environmental treatment and recycling.* Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), 2011, p. 1-48.
6. GHAZOUANI, M., AKROUT, H., JELLALI, S., BOUSSELMI, L. *Comparative study of electrochemical hybrid systems for the treatment of real wastewaters from agri-food activities*. The Science of the total environment, 2019, vol. *647*, p. 1651–1664. În: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.023.
7. PALADII, I., VRABIE, E., BOLOGA, M., et al. *Electrical aspects at the electroactivation of dispersed media.* În: Modern Technologies in the Food Industry, Ed. 5, 20-22 octombrie 2022, p. 20. ISBN: 978-9975-45-851-1
8. KARIM, A., AIDER, M. *Sustainable valorization of whey by electroactivation technology for in situ isomerization of lactose into lactulose: comparison between electroactivation and chemical processes at equivalent solution alkalinity*. ACS Omega, 2020. vol. 5, p. 8380 – 8392. În: https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00913.
9. KAREB, O., GOMAA, A., CHAMPAGNE, C.P., JEAN, J., AÏDER, M. *Electro-activation of sweet defatted whey: Impact on the induced Maillard reaction products and bioactive peptides*. Food chemistry, 2017, vol. 221, p. 590-598.
10. LIATO, V., et al. *Ion exchange membrane-assisted electro-activation of aqueous solutions: Effect of the operating parameters on solutions properties and system electric resistance*. Process Safety and Environmental Protection, 2014, vol. 93, p. 124-138. În: http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.005.
11. KHEZRI, S., SEYEDSALEH, M. M., EMAMI, N., DEHGHAN, P. *Whey: characteristics, applications and health aspects*. În: Third International Conference on Science and Engineering held on 2nd June, 2016, p. 1383-1389. ISSN 0976-2612, Online ISSN 2278–599X.

12. БАХИР В.М., Задорожний Ю.Г., Леонов Б.И., Паничева С.А., Прилуцкий В.И., Сухова О.И. *Электрохимическая активация: история, состояние, перспективы*. М.: ВНИИИМТ, 1999, 256 с.
13. БАХИР В.М. *Современные технические электрохимические системы для обеззараживания, очистки и активирования воды*. –М.: ВНИИИМТ, 1999, 84 с .
14. SOLTANI, M., SAY, D., GUZELER, N. *Functional properties and nutritional quality of whey proteins.* Journal of International Environmental Application and Science, 2017, vol. 12, nr.4, p. 334-338.
15. BIRSEN, B.S., NIHAT, A. *Functionality of whey protein*. Int. J. Health Nutr., 2012, vol. 3, no. 1, p. 1-7.
16. . MADUREIRA, A.R., PEREIRA, C.I., GOMES, A.M.P., et al. *Bovine whey proteins – Overview on their main biological properties*. Food Res. Int., 2007, vol. 40, no. 10, p 1197-1211.
17. TSUTSUMI R, TSUTSUMI YM. *Peptides and proteins in whey and their benefits for human health*. Austin J Nutri Food Sci, 2014, vol. 1, nr. 1, p. 1002. ISSN: 2381-8980.
18. FASSINA, P., NUNES, G. Q., ADAMI, F. S., GOETTERT, M. I., et al. *Importance of cheese whey processing: supplements for sports activities – a Review*. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 2019, vol. 69, no. 1, pp. 83–99. https://doi.org/10.31883/pjfns-2019-0008.
19. Vrabie, E. G., Bologa, M. K., Paladii, I. V., Stepurina, T. G., et al. *Electrical processing of whey. role of construction, technological and energy characteristics of reactors*. Surf Eng Appl Elect, 2019, vol. 55 nr. 2. https://doi.org/10.3103/S1068375519020145
20. CHEN, G.Q., QU, Y., GRAS, S.L., KENTISH, S.E. *Separation Technologies for Whey Protein Fractionation.* Food Engineering Reviews, 2023, vol. 15, p. 1-28. https://doi.org/10.1007/s12393-022-09330-2

NOTĂ. Articolul a fost elaborat în cadrul subprogramului de cercetare 011203 „*Cercetarea și dezvoltarea avantajelor electroconvecției, electroactivării, fluidizării magnetice la intensificarea transferului de căldură și procesării*”.

DIAGNOSE OF BIOMOLECULES USING RAMAN INTERACTIONS OF THE LIGHT

DIAGNOSTICUL BIOMOLECULELOR FOLOSIND INTERACȚIUNI RAMAN ALE LUMINII

CZU: 543.424.2 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.113**

Marina TURCAN,
ORCID: 0000-0002-4514-8813
e-mail: marina.turcan@ifa.usm.md
Institute of Applied Physics, Moldova State University

Summary. *It is particularly important by now to apply the light in processing and development of modern diagnostic. Here with, two basic aspects of the interaction of light with the substance are discussed: the nonlinear one of light interaction with the environment, and the cooperative aspect of interaction of photons with matter (atoms or biomolecules). One should mention the use of metamaterials for tissue decontamination where the specific form of contact surface plays an important role. Another goal of the present work is the study and use of the cooperative effects of bacteria and viruses located in the evanescent field of biomaterials during Raman interaction of light in ultraviolet region. A model is proposed based upon existing experiments which takes into account the local symmetry of biomolecules. New models emerging from the non-linear interaction of the atomic (molecular) subsystem and the electromagnetic field of cavity could be elaborated. The photons statistic is proposed for the diagnosis of the new collective processes.*

Keywords: modern diagnostic, atoms or biomolecules, metamaterials, ultraviolet region, non-linear interaction.

INTRODUCTION

In this paper we describe the Raman spectroscopy, the types of these, application of this effect in physical, biomedical and chemical field. Therefore, Raman spectroscopy is a powerful technique which can distinguish between healthy and unhealthy cells and cancerous and nonmalignant cells.

It has been successfully utilized to determine qualitatively and quantitatively the molecular compositions of solid, liquid, and gases samples. The nonlinear theory of the excitation of vibration modes of bio-molecule of viruses and bacteria is proposed, taking into consideration the bimodal coherent states in coherent Raman excitation of biomolecules.

According to N. Blombergen [1], the coherent nonlinear Raman spectroscopy observed in 1963 will yield many new results in the next half-century. The third order susceptibility is composed of parts that depend on the presence of a vibrational mode and parts that are purely electronic in nature, which are known as the resonant and

non-resonant contributions, respectively. In 1974, Begley et al [2] summarized the most important advantages of vibrational spectroscopy based on nonlinear coherent anti-Stokes generation mechanism, which is five orders of magnitude stronger relative to spontaneous offers signals that are over Raman scattering. In several circumstances, this nonlinear technique avoids interference with a one-photon excited fluorescence background that often plagues conventional Raman measurements. This technique with the name coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS), and the authors of Ref. [2] reported the method as an attractive tool for rapid vibrational spectroscopy. For dappling the Ultrashort pulsed (USP) lasers in Coherent Raman Scattering (CRS) or CARS in the decontamination procedure of viruses 75 and bacteria in many cases it is necessary to know and use the proposed models, not only in the relative dimensions of viruses and bacterias but their symmetry too [4]. For destroying the dangerous virus structures dappling the CRS and CARS in many cases, it is necessary to know not only virus dimensions but the symmetry, topology and structure elements of viruses and bacteria. Most natural viruses depend upon the existence of spherical capsids: protective shells of various sizes composed of protein subunits. So far, general evolutionary pressures shaping capsid design have remained elusive, even though an understanding of such properties may help in rationally impeding the virus life cycle and designing efficient nano-assemblies.

Raman microscopy is a promising technology for visualizing the distribution of molecules in cells. A challenge for live-cell imaging using Raman microscopy has been long imaging times owing to the weak Raman signal. The protocol for constructing and using a Raman microscope equipped with both a slit-scanning excitation and detection system and a laser steering and nanoparticle-tracking system was done already by authors from [5]. Furthermore, its utility can be expanded to small-molecule imaging by using tiny Raman-active tags such as alkyne. For example, DNANA synthesis in a cell can be visualized by detecting a deoxyuridine derivative with an alkyne moiety. The authors describe the optics, hardware and software to construct the Raman microscope, and discuss the conditions and parameters involved in live-cell imaging [5]. Below we analyze a part of types of the technics Raman which are more applicable in different domains in specially in medicine and physics. For this reason, we explain how to interact photons in Raman process.

When a photon of light interacts with a molecule, it can induce a short-lived transition to a virtual energy state (Fig. 1). This temporary increase in energy means that the molecule is in a higher or virtual energy state. The molecule can relax back to the initial ground state in a single step by releasing the same amount of energy as that of the incoming photon—this processis known as Rayleigh (or elastic) scattering. As the energy of a photon is proportional to its frequency, and since no energy is transferred to the molecule, Rayleigh scattered light does not yield any information about the molecules under investigation.

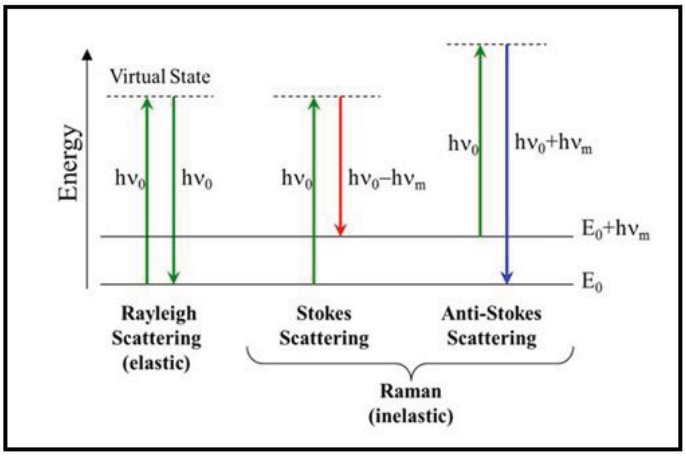


Figure 1. Rayleigh scattering diagram (elastic) and non-elastic Raman scattering [6].

However, relaxation can also occur in an inelastic manner — when a molecule releases a different quantity of energy to that of the incident photon. This phenomenon is known as Raman scattering; due to nuclear motion, energy can be transferred to or from the incident photon. There are two types of Raman scattering—Stokes and anti-Stokes scattering. In the case of Stokes scattering, energy can be transferred to the molecule from the incident photon via nuclear motion within the molecule, resulting in a scattered photon of reduced energy and hence reduced frequency. Conversely, in a smaller proportion of molecules energy is transferred to the photon as, due to the distribution of thermal energy, these molecules are initially in a higher energy state. This is anti-Stokes scattering [7]. In biomedical research, Stokes scattering is most commonly observed and the signal is inherently weak.

If we get into the CARS case and compare with another effect stimulated Raman scattering (SRS) we have advantage at the detection. Nonlinear coherent Raman effects such as coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) and stimulated Raman scattering (SRS) enhance the weak Raman signal by means of nonlinear excitation. When the energy difference between two laser beams exciting a sample matches a molecular vibration, resonance occurs that enhances the intensity of light generated at the anti-Stokes frequency (CARS signal) or induces a change in the excitation beam intensity (SRS signal). The CARS or SRS signal is usually several orders of magnitude stronger than spontaneous Raman. This has enabled video-rate imaging to be achieved [5]. Another advantage is that these techniques allow detection of the Raman band even from strong fluorescent samples, because the detection of CARS or SRS is not affected by fluorescence. The CARS signal is emitted at a higher frequency, which does not overlap with one-photon fluorescence, whereas SRS is detected at the excitation field frequency by radio-frequency lock-in detection. A drawback of these techniques is the complexity of the setup, as the two lasers are needed to combine both temporally and spatially. And

thus far, these techniques have been demonstrated only for strong Raman bands from chemical species with high concentrations. For example, CH2-stretching vibrations, which are typically found in high concentrations in cells as lipids, produce strong CARS and SRS signals.

In SERS, a metallic nanostructure interacts with incident photons, which generates an enhanced electric field in the vicinity of the metal surface. When a target molecule exists near the surface of a metallic nanostructure, Raman scattering is markedly enhanced. SERS has been widely used in biomedical applications because of its high-sensitivity detection and molecular selectivity [8]. Recently, we published results from an experiment in which a gold nanoparticle was introduced into a cell as a dynamic SERS probe analyzing the biochemical composition of its immediate surroundings during its travel inside the cell. We constructed a laser-tracking Raman microscope that follows one particular particle of interest and continuously observes the SERS from the particle. The simultaneous tracking and SERS measurement capability of our Raman microscope allowed us to probe cellular transport pathways, for example, endocytosis and organelle transport.

The paper is organized as follows. A short description and characterization of the methods in introduction, experimental and theoretical approach. The setup and theoretical mechanism of the action of UV-radiation for decontamination are presented in second section.

1. The Raman spectroscopy description

Raman spectroscopy can distinguish between healthy and unhealthy cells and cancerous and nonmalignant cells [1]. Thus, Raman spectroscopy is a powerful technique for label-free identification and characterization with potential for translation to biomedical and clinical applications. The Raman spectrum provides a measure of the vibrational mode density of molecules that can be translated to biochemical content. In the spontaneous Raman process, (see Figure 2(a)), a narrow band laser illuminates the sample and a portion of the incident photons is scattered by interactions with molecular vibrations, resulting in a shift to higher (anti-Stokes) or lower frequency (Stokes) photons. In the CARS process, two laser beams with different wavelengths (816 nm—pump/probe beams and 1064 nm—Stokes beam) coherently excite a particular vibrational mode, see Figure 2(b). For CARS, the laser source consists of two time-locked pulse trains of different wavelengths (pump + Stokes) such that the difference in photon energy corresponds to the vibrational mode to be imaged. The anti-Stokes photon is detected indicating the strength of the signal at a given vibrational mode. The UV radiation is largely absorbed by matter, and the purification of water or other biological liquid needs small volumes. In order to exclude this question, i.e., decontamination of small volumes, an efficient method was proposed, based on evanescent field technique created around silica metamaterials. When UV light is propagated through an optical fiber, significant quantity of radiation is spread outside of the fiber as an evanescent field that interacts with surrounding medium. Optical techniques play an important role for localization of

nanometric and submicronic particles. Such methods, based on optical metamaterials (e.g., photonic crystals, optical fibers or cavities) where the penetration of evanescent field in the contaminated zone is primordial, can be used as an efficient decontamination procedure for viruses and microorganisms [13]. In the following, will be provide a theoretical description of the interaction of UV radiation with viruses, explaining the physical mechanism.

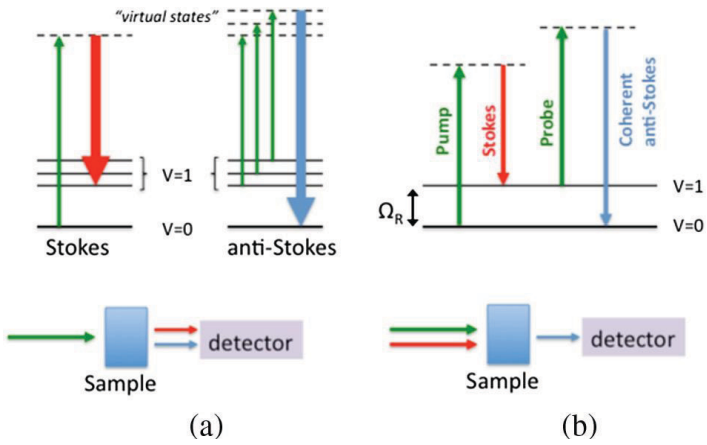


Figure 2. Principle of Raman scattering mechanisms of (a) spontaneous Raman and (b) narrowband CARS shown by Jablonski diagram (energy level diagram). Arrows represent photons (longer length denotes higher photon energy), V is the vibrational level, Ω_R is the resonant vibrational frequency of a given vibrational mode [9].

2. Description of the methods of decontamination

Cooperative conversion of the photons from Stokes in anti-Stokes modes stimulated by a stream of atom flying through the micro-cavity two standing waves were give in our paper [7]. The Hamiltonian that describes the interaction of the atoms with Stokes and anti-Stokes modes of the cavity electromagnetic field (EMF) can be represented through the atomic and field operators was done. In order to describe the collective processes, we introduced in Hamiltonian the collective operators for bimodal field, which are described by SU(2) symmetry. This reduction to SU(2) symmetry helps us to solve exactly the superradiant conversion between the Stokes and anti-Stokes photon using the conservation law of Bloch vector [7]. Still here on the Bloch sphere was presented the Laser working point. During the pulse, propagation in the fibre wave mode the new pulse is generated due to the scattering conversion of the photons in anti-Stokes (or Stokes) mode becomes possible in the process of relaxation (excitation) of the atoms trapped in the evanescent zone of the fibre. In Fig. 3 the red part of the pulse is the Stokes component and the blue part corresponds to the anti-Stokes one.

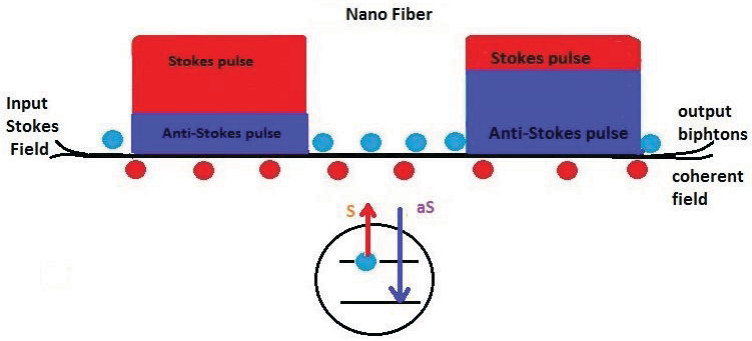


Figure 3. Propagation of Stokes pulse through nanofiber and its conversion in anti-Stokes pulse [7].

For some molecules such as DNA, it makes more sense to perform excitation in the UV region, because the laser frequency and the electronic transition of the molecule under investigation are similar [10-11]. In the Raman process the energy that occurs because of the interaction of light with vibrational modes associated with chemical bonds within the sample is change. This shift in energy is indicative of discrete vibrational modes of polarizable molecules, and thus a qualitative measurement of biochemical composition can be obtained. Raman spectra can infer quantitative information, provided that the instrument response function is adequately corrected. For this reason below it is describe another aspect of UV radiation.Let's start from the traditional method of decontamination of liquids using UV-C pulsed light (see Figure 4 (a)). If we have a cylinder with contaminated liquid and this cylinder is irradiated from all directions with UV radiation, the total decontamination surface is $S = 2\pi R(L+R)$, where the first term indicates the lateral surface and last term represents the surface of the bases, R, represents the radius of the base, L the length of the cylinder. So, if we use a classical method of decontamination, a big volume, of infected liquid remains contaminated $V_{cl} = \pi 2\pi R(L+R)d_p$; $V_{con} = \pi R^2 L - V_{cl} \square V_{cl}$, where V_{cl} represent the efficient contamination volume, $d_p \sim \lambda$ is the penetration depth in liquid of UV radiation. Below we offer a method of decontamination using metamaterials for increasing of the decontamination volume. Sensing properties are expected to be related to nano-scale system dimensions. Let us firstly estimate the contact surface of flowing gas or liquid. In order to increase the contact surface of the contaminated liquid, below we proposed to examine the propagation of UV radiation through two types of meta-materials: type A corresponds to the packing of photonic-crystal fibers (PCF) and type B- photonic crystals (PC) (see Figues 4 (b) and (c) respectively), which both metamaterials are transparent for *UV* spectrum. If the PCF system is placed in a cylinder with contaminated liquid (see Figure 4(a, b, c)), the liquid will fill all the space between the fibers. The decontamination surface increases substantially $S_d = \pi r(r + 2rLN)$, where N is the number of fibers from PCF, r is the radius of one fiber. Last term represents the lateral surface of the fibers. Here, it is con-

sidered that the UV radiation is inserted by fibers in the cylinder, see Figues 4 (b). The penetration depth of UV radiation (evanescent field) depends on the relative refractive indexes of fibers and contaminated liquid. Let's find the connection with classical method of decontamination. For this we need to express the decontamination area through the number of fibers. The estimations show that small radius of fiber r is proportional to $r \sim R/\sqrt{N}$. It is easy to obtain the following expression for decontamination area of N cylindrical fibers $S_d \sim 2\pi RL\sqrt{N}$. Here, we observe that the decontamination surface is proportional to the square root from the number of fibers.

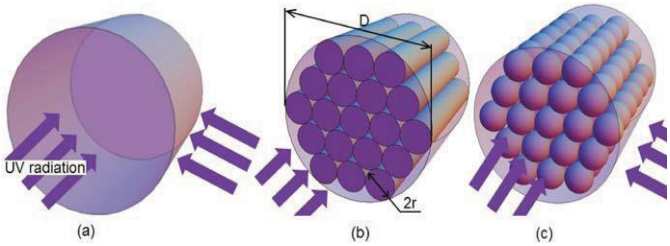


Figure 4. Methods of decontamination: (a) traditional decontamination; (b) decontamination using PCF in the hexagonal packed bundle; (c) metamaterial like photon crystal.

The decontamination volume of liquid in this case is proportional to the expression $V_d \sim 2\pi RLd\sqrt{N}$. It is not difficult to observe, that the increasing of decontamination volume is proportional to $\sqrt{N}$ where $(V_d / V_{cl} \sim \sqrt{N})$.

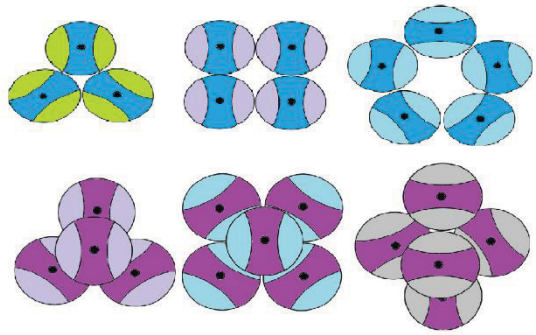
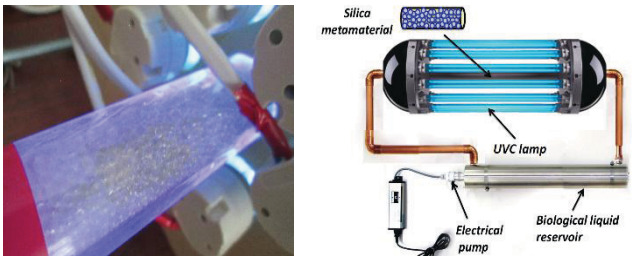


Figure 5. The possibilities of the arrangement of quantum cavities.

But it is not clear what happens with other free volume between the fiber, which is situated at larger distance in comparison with $\lambda/2$. This volume may be involved in the contamination zone, if we continue to decrease the thickness of fiber. We may estimate the free volume between the fiber and the possibility to use all this volume with the decreasing of the fiber diameter. In the standard hexagonal packed bundle we

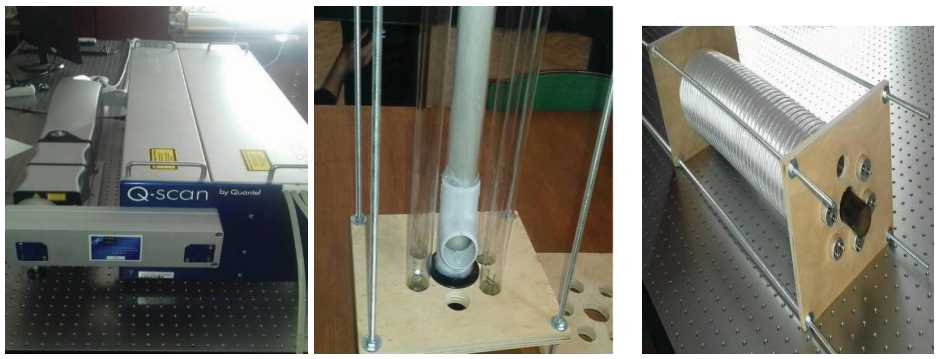
may estimate the free volume between three fibers $v_f = r^2(\sqrt{3} - \pi/2)L \approx 0.18r^2L$. In this case the free volume in the big bundle doesn't depend on the fiber diameter and is equal to $V_f = \pi R^2 L(\sqrt{3} - \pi/2)$. The unused volume may be estimated $V_a = \pi RL(0.18R - \sqrt{N}\lambda)$. When this expression achieved zero value all volume between the fiber can be used for decontamination of fluids. This corresponds to the following expression of fiber radius $r \sim R/\sqrt{N} \sim \lambda/0.18.$ The similar expression can be obtained for other type of packing of the fibers. Using the same method, we have estimated the decontamination surfaces of metamaterials (see Figure 2(Lc_1, Lc_2, Lc_3)) like PC $S_d = 4\pi r^2 N \sim \pi L^2 N^{1/3}$, where L is the edge length of the cube, r is the radius of one micro-sphere, N is the number of micro-spheres of the metamaterial. The liquid will fill all space between micro-spheres. The decontamination volume can be expressed in following form $V_d \sim dS_d = 4\pi dR^2 N^{1/3}$. Although, at first glance it appears that the decontamination volume is lower than in PCF case, this is only an illusion. Due to the fact that number of micro-spheres in metamaterial like PC is much larger than the number of fibers in PCF, the decontamination volume in the second case is much higher. The free volume between the large cube with dimension L have same proportion $V_{fr} = 0.48V$. In this case the difference between the $V_{fr} - V_d$ is proportional to $V[0.1/3/(2L)]$. When the $L < \pi N^{1/3}/0.98$, the increasing of surface becomes impossible and the classical aspects of evanescent zone is not acceptable. In this case, the volume between the balls may be regarded as a decontamination free volume. The wave is regarded as a quantum cavity for the standing wave (see Figure 5). The metamaterials, such as optical fibers or periodic photon structures open the novel possibilities to manipulate and kill viruses and bacteria in contaminated zones of liquids or organic tissue. For example, the good contact area between the implant and cells can be accomplished using such metamaterials on the surfaces [14-15]. The guided UV radiation along the implant surface maintains the best medical assistance of contact surface against possible viruses or bacteria. The UV action against bacteria and viruses depends on the depth and volume of the evanescent zone of the periodical waveguide structures. In Figures 6 and 7, is represented such a periodical structure (fibres and spherical metamaterials), introduced into a cylinder through which the contaminated fluid flows**.** Taking into consideration the traditional conception of decontamination and possible decontamination volume in the evanescent zones of fibres or periodical bubble structures (see Figure 4), we may introduce the relative decontamination coefficient $\rho = V_d/V_c$. Considering that the lateral surface of the cylinder is larger than the surfaces of its two bases, is obtained the following expression for the relative decontamination volume $\rho \sim d\sqrt{N}/d_p$**.** The similar expression can be introduced and for metamaterials like PC if we filled the cylinder with periodical bubbles of SiO_2. In this case the relative decontamination coefficient is $\rho \sim dN^{1/3}/d_p$**.** Here the classical decontamination volume is considered the penetration of the radiation into the spherical elementary volume $4\pi R^2 d_p$ with the width $\Delta R \sim d_p$.



(a) (b)

Figure 6. The UV radiation is generated by 6 UVC lamps and it is reflected in the center of decontamination region, where it is placed a cylinder, filled up by quartz microspheres. The cylinder filled up by quartz microspheres (a). Schematic representation of reactor for UV decontamination (b).

Considering that the lateral surface of the cylinder is larger than the surfaces of its two bases, we obtain the following expression for the relative decontamination volume. The combination of SiO_2 PC with PCF improved the decontamination contact surface according to our preliminary investigations. The research of the efficient action of *UV* pulses on the chemical reactions, which take place in the microorganisms is in the initial stage of our studies. Another effect which can appear in the process of decontamination is connected with the trapping of pathogen particles (viruses and bacteria) near the surface of fibers (or spheres). This effect is well known in the literature [5]. It consists in the attractive force acting on the particles with higher refractive indexes relative the refraction index of liquid index and appears due to the large gradient of EMF in the evanescent zone near the fibre Figure 4 (sphere Figure 6(a). The system of quartz fibers with periodical structures irradiated simultaneously with 5 UV-C lamp and nanosecond laser pulses effectively decontaminates the bacteria and fungi (yeast) present in translucent fluids.



(a) (b) (c)

Figure 7. The preparation of mixed decontamination equipment, which use the UVC lamps and laser pulses (a). On the bottom part of the figure is applied the canal for laser beam represented by black circle (b). The final version of decontamination equipment in which laser pulses are sent through the black part of central core (c).

The process of development of this equipment which use both method of decontamination is presented in Figure 7. The Q-scan is a high resolution nanosecond dye laser ranging from 200 nm to 4.5 μm see Figure 7(a). The last studies demonstrate that the UVC radiation becomes the effective method for inactivating bacteria, viruses, fungi and other micro-organisms. According to the literature [1-14] the special UVC radiation is an effective, environment-friendly and chemical-free method to dystrophy dangerous pathogens in any condition. On the other hand, UVC doesn't pass the atmosphere, so it normally doesn't contribute to DNA damage, but it deserves to be mentioned that UVC lamps are used to kill bacteria and bedbugs. As a consequence, a local vibration energy of the modes may be coupled by an-harmonic non-linear term. For example, two vibration defects in cell replication and lead to cell death afterwards. The increasing of popularity of fiber system interaction with fabrics structures of clothing and the diversity of the optical schemes and methods of decontamination opens the opportunities for innovative research performing in this area. The scientific studies are stimulated also by a lot of incidence of short and long-term complications in the hazard situations, which took place decontamination of infected the fabrics (for example fabric clothing) used by people. One of them is when the fabric for cloth clothing adhesion with UVC is not in a good compatibility with decontamination sources (is not transparent or scatter the radiation so that the decontamination in the volume of material becomes impossible). Taking into consideration the metamaterials popularity, like PCF, it was decided to use these optical systems in their adhesion and penetration into a volume of fabrics killing the pathogens from fabrics and rooms inventory.

CONCLUSIONS

It is propose new methods of decontamination with applications in medicine and public health. These methods contribute to an important increasing of the rate and volume of decontamination by increasing the contact zone between the light radiation and the contaminated environment (gases, liquids and solid surfaces). Regarding implants, a fine metamaterial coating on the implant surfaces not only contributes to the decontamination of the implant-tissue contact, but can also be beneficial for improving both of mechanical contact between the optic network of the metamaterial - patient's organic tissue and the processes taking place in immediate proximity to the irradiation area. A special attention will be paid to the propagation of short light pulses through such metamaterials. They will provide a selective interaction with the pathogen biomolecules having a negligible destructive action on human tissue components. The paper contains both an application and a fundamental aspect. Many of the effects of decontamination and capture of viruses and bacteria along metamaterial surfaces are seen, for example, in the transport of nutrients to the surface of tubules. So the development of metamaterial contact techniques with organic tissue opens up new possibilities for the prevention, monitoring and treatment of pathogenic diseases in different environments, including implantology. Here it can refer to different types

of implants, such as implants for the heart, wrists implants, dental implants. Another field of application of the proposed decontamination methods directly addresses the issues of selective decontamination of the blood components. An important aspect of the fundamental part of the paper it is present the development of the vibrational model of microorganism inactivation for a deeper understanding of the non-thermal selective action mechanisms on microorganisms taking into account both the duration, frequency and intensity of radiation pulses, as well as the basic characteristics of pathogens (dimensions, form, including capsid viruses, encapsulated or non-encapsulated viruses, internal symmetry of protein structures, types of bonds in biomolecules, single / double stranded nucleic acids).

REFERENCES

1. BLOEMBERGEN, N. & SHEN, Y. R. *Quantum-theoretical comparison of nonlinear susceptibilities in parametric media, lasers and Raman lasers*. Phys. Rev. 1963 133: A37-49.
2. BEGLEY, R. F. et al. *Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. 1974, 25, 387-390.
3. QIANG, Tu. et al. *Diagnostic applications of Raman spectroscopy*, Nanomedicine 8, 2012, 545–558.
4. MANNIGE, R. V. et al. *Periodic Table of Virus Capsids: Implications for Natural Selection and Design. Periodic Table of Virus Capsids: Implications for Natural Selection and Design.* 2010, PLoS ONE 5(3): e9423.
5. ALMAR, F. P. et al. *Raman and SERS microscopy for molecular imaging of live cells, Nature protocols*, 2013, VOL.8 NO.4, p. 677-692.
6. KATHERINE, J. I. et al. *Raman spectroscopy and regenerative medicine: a review*, npj Regenerative Medicine, volume 2, number 12, 2017, pp. 13.
7. TURCAN, M. et al. *Cooperative generation of entanglement states by Raman conversion of photons in nano-Fibers*, Rom. Rep. in Phys., Volume 67, No. 4, 2015, p. 1334–1340.
8. YONZON, C. R. et al. *A glucose biosensor based on surface-enhanced Raman scattering: improved partition layer, temporal stability, reversibility, and resistance to serum protein interference*. Anal. Chem. 76, 2004, p. 78–85.
9. POTCOAVA, M.C. et al. *Raman and coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy studies of changes in lipid content and composition in hormone-treated breast and prostate cancer cells*, Journal of Biomedical Optics 19(11), 2014, p.111605-11.
10. HOLLY, J. B. et al. *Using Raman spectroscopy to characterize biological materials*, Nature protocols Volume 11, No. 4, 2016, p. 664-687.
11. VO-DINH, T. *Biomedical Photonics Handbook: Biomedical Diagnostics* Vol. 2 (CRC press, 2014).

12. TSEN, S. W. D. et al. *Prospects for a novel ultrashort pulsed laser technology for pathogen inactivation,* Journal of Biomedical Science 19, 62, 2012.
13. LOUDON, R. *The Quantum Theory of Light*, Oxford University Press, 2000, pp. 448.
14. BAZGAN, S. . et al. *Propagation of UV radiation through meta-material and its application in bio decontamination*, 2015, Rom. Rep. Phys. 67 (4), pp. 1602–1607.
15. ENAKI, N. *Cooperative properties of multiple quantum scattering: I quantum nutation..* Phys Scripta, 2024, 99(4), 045102. Doi: 10.1088/1402-4896/ad29cb (IF: 2,9).
16. ENAKI, N. et al. *Metamaterials for Antimicrobial Biofilm Applications: Photonic Crystals of Microspheres and Optical Fibers for Decontamination of Liquids and Gases*, ch. 13. 27 p., Handbook of Antimicrobial Coatings, 1st Edition, Authors: Atul Tiwari, eBook ISBN: 9780128119839, Elsevier, 2018, pp. 596.
17. NAHAR, Q. et al. *Waveguide evanescent field scattering microscopy: bacterial biofilms and their sterilization response via UV irradiation*, J. Biophotonics 7(7), 2014, 542–551.
18. DAI, T. et al. *Ultraviolet C irradiation: an alternative antimicrobial approach to localized infections?* 2012 Expert Rev Anti Infect Ther 10, 185–195.
19. MUNTEANU, I. et al. *Ultraviolet C intensity dependence of de-contamination efficiency for pathogens as function of repacked metamaterials with screw channels*. Eur Biophys J. 2024, 53(3), 133—145. (IF: 2,0).

Acknowledgements
This work was supported by the project: ANCD 20.80009.5007.01.

CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A STRATURILOR SUBȚIRI DE Sb_2Te_3 FABRICATE PRIN METODA SUBLIMĂRII ÎN VOLUM CUAZI-ÎNCHIS

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF Sb_2Te_3 THIN FILMS FABRICATED BY CLOSE SPACED SUBLIMATION METHOD

CZU: 543.424.2:621.315.592 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.114**

Dumitru UNTILA,
ORCID: /0000-0001-5552-4977
e-mail: dumitru.untila@yahoo.com
Universitatea de Stat din Moldova
Ion LUNGU,
ORCID: 0000-0002-7117-672X
e-mail: ionlungu.usm@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova
Victor SUMAN,
ORCID: 0000-0003-3309-9476
e-mail: sumanvictor10@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova
Ivan GADIAC,
ORCID: 0009-0001-9517-1499
e-mail: gadiac.ivan@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Tamara POTLOG,
ORCID: 0000-0003-1243-9371
e-mail: tpotlog@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. *Straturi subțiri de Sb_2Te_3 au fost obținute pe suporturi de sticlă ITO/CdS prin metoda sublimării în volum cuazi-închis (CSS). Prin analiza difracției razelor X, s-a constatat că straturile subțiri de Sb_2Te_3 au rețea cristalină hexagonală, ce aparține grupului spațial P6/mmm. Creșterea temperaturii evaporatorului de la 470°C până la 530°C, duce la modificarea orientării preferabile de creștere a cristalitelor compusului Sb_2Te_3 și la creșterea gradului de cristalinitate a acestuia. Investigațiile Raman, au confirmat rezultatele XRD și au fost folosite pentru a obține informații suplimentare asupra structurii straturilor subțiri de Sb_2Te_3. Caracteristica dubletului observat la 119,54 cm^{-1} și 138,83 cm^{-1}, precum și la 93,65 cm^{-1} si 107,36 cm^{-1} cu intensitate integrală foarte mică pot fi atribuite interacțiunii Te-Te între pachetele de telurură de antimoniu.*

Summary. *The Sb_2Te_3 thin films were obtained on ITO/CdS glass substrates by the close spaced sublimation (CSS) method. Through X-ray diffraction analysis, it was found that the Sb_2-*

Te_3 thin films have a hexagonal structure, which belongs to the P6/mmm space group. The increase in the temperature of the source from 470°C to 530°C leads to the change of the preferred growth orientation of the crystallites of the Sb_2Te_3 compound and to the increase of its degree of crystallinity. Raman investigations confirmed the XRD results and were used to obtain additional information on the structure of the Sb_2Te_3 thin films. The characteristic doublet observed at 119.54 cm^{-1} and 138.83 cm^{-1}, as well as at 93.65 cm^{-1} and 107.36 cm^{-1} with very low integral intensity can be attributed to the interaction of Te-Te between packages of the antimony telluride.

***Keywords:** Sb2Te3, quasi-closed volume sublimation method (CSS), XRD analysis, Raman spectroscopy.*

***Cuvinte-cheie**: Sb_2Te_3, metoda sublimării în volum cuazi-închis (CSS), analiză XRD, spectroscopie Raman.*

INTRODUCERE

Teluridul de stibiu (Sb_2Te_3) este un semiconductor cu bandă interzisă îngustă (0,33 eV) care a fost investigat ca material de contact din spate pentru CdTe pentru realizarea celulelor solare CdS/CdTe cu randament de conversie a energiei solare destul de înalt. Sb_2Te_3 este de tip *p* cu un coeficient de absorbție mare care prezintă o rezistivitate moderată în intervalul 10^{-2}-10^{-3} Ω cm [1]. Structura cristalină a acestora aparține grupei spațiale trigonale R-3m [2]. În mare parte, acest compus este intens studiat datorită proprietăților termoelectrice bune [3-6]. Un șir de soluții solide și compozite ale compusului Sb_2Te_3 au fost obținute și studiate cu scopul de a caracteriza și îmbunătăți proprietățile structurale, mecanice și electrice necesare pentru utilizare în diferite dispozitive termoelectrice [6, 7]. Totodată, Sb_2Te_3 reprezintă un interes sporit datorită proprietăților de izolator topologic [8-10]. Pe de altă parte, acest compus găsește aplicare și în fotodetectori [11-13], optica neliniară [14], aplicații de memorie cu schimbare de fază [15, 16]. Obținerea cristalelor cu structură calitativă este de o importanță majoră pentru o analiza comparativă a straturilor subțiri fabricate prin sinteză epitaxială, chimică ș. a. [17-19]. Straturi subțiri având diferite grosimi și conținând puține defecte pot fi crescute prin metoda sublimării în volum cuazi-închis (CSS) [20-23]. În această lucrare sunt studiate proprietățile structurale și vibraționale ale straturilor subțiri de Sb_2Te_3 obținute prin metoda CSS.

MATERIALE ȘI METODE

Straturile subțiri de Sb_2Te_3 au fost obținute prin metoda sublimării în volum cuazi-închis (CSS). În calitate de material pentru depunere au fost utilizate pulberi obținute prin fărâmițarea cristalelor de Sb_2Te_3 crescute prin metoda Bridgman, din materiale primare Sb (4N, Sigma Aldrich) și Te (4N, Sigma Aldrich), luate în cantități stoichiometrice. În timpul depunerii straturilor subțiri Sb_2Te_3, sursa este menținută la o temperatură mai înaltă decât cea a substratului. A fost obținut un set de straturi de Sb_2Te_3 depuse la diferite temperaturi evaporatorului. Straturile subțiri Sb_2Te_3 studiate în prezenta lucrare au fost obținute la temperatura substratului 290°C, iar temperatura evaporatorului a fost de 470°C (proba 1), 490°C (proba 2), 510°C (proba 3) și 530°C (proba 4). Durata depunerii reprezentând 5 minute. Distanța mică dintre evaporator și sursă micșorează probabilita-

tea pierderii materialului depus, în timpul procesului de sublimare. Straturile subțiri de Sb_2Te_3 au fost depuse pe suporturi de sticlă borosilicată acoperite cu ITO/CdS. Sticla borosilicată a fost utilizată deoarece are proprietăți chimice mai bune și o rezistență termică mai înaltă decât cele ale sticlei de siliciu sodo-calcică. Până la depunere, pentru curățare, substratul a fost ținut 3 ore, la temperatura camerei, în soluție (7g $K_2Cr_2O_7$ + 10ml H_2O + 100 ml H_2SO_4), după care a fost spălat cu apă distilată și uscat la temperatura de 400°C, într-un cuptor cu atmosferă de hidrogen.

Compoziția și structura materialului au fost studiate cu ajutorul difractometrului Rigaku Ultima IV ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,5406 A, 40 kV la 40 mA; detector de bandă de siliciu D/teX Ultra, Rigaku, Japonia) în geometrie Bragg–Brentano (θ – 2θ). Parametrii rețelei au fost calculați cu ajutorul softului PDXL versiunea 1.4.0.3 a sistemului Rigaku. Spectrele Raman au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrometru micro-Raman cu rezoluție înaltă de tipul Horiba Jobin Yvon HR800, echipat cu sistem de detecție multicanal CCD în configurație de retroîmprăștiere. Pentru excitare a fost utilizat un laser de *Nd-YAG* (λ = 532 nm) cu diametrul fasciculului de 10 μm.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Structura cristalină a straturilor de Sb_2Te_3 a fost identificată prin difracție de raze X. În Figura 1 sunt reprezentate spectrele de difracție a razelor X (XRD) ale straturilor de Sb_2Te_3, depuse la diferite temperaturi ale evaporatorului. După cum se observa, în toate spectrele predomină reflexiile înregistrate la unghiurile 2θ egale cu 28,14°, 38,20° și 42,26°. Conform cardului XRD ICSD nr. 01-083-5455, acestea corespund reflexiei radiației X, de la planele cu indicii Miller (0 1 5), (1 0 10) și, respectiv, (1 1 0) ale compusului Sb_2Te_3. Pe lângă acestea se mai evidențiază și un șir de reflexii, cu intensitatea mai mică, care în mare parte pot fi atribuite fazei Sb_2Te_3. Celelalte maxime de reflexie detectate pot fi atribuite substratului de ITO (ICSD card Nr. 00-065-0688). Alte faze nu s-au evidențiat.

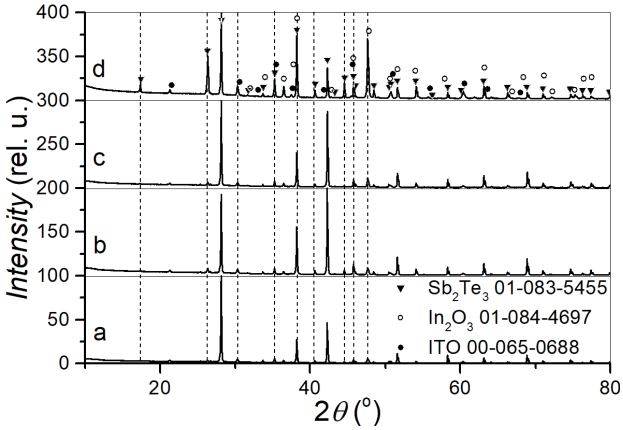


Figura 1. Diagramele XRD ale straturilor de Sb_2Te_3 depuse pe substrat de CdS/ITO cu temperatura de 290°C, la diferite temperaturi ale evaporatorului: a) 470°C, b) 490°C, c) 510°C, d) 530°C.

Proprietățile cristaline ale filmelor subțiri Sb_2Te_3 sunt aparent afectate puțin de temperatura evaporatorului. Din poziția picurilor XRD se poate determina distanța interplanară, d_{hkl}, folosind legea lui Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

unde *n* este un număr întreg natural, *d* este distanța interplanară, θ este unghiul Bragg dintre radiația incidentă și probă, λ este lungimea de undă a radiației X. Straturile Sb_2Te_3 au structura hexagonală, ce aparține grupului spațial P6/mmm cu parametrii rețelei cristaline a=b=4,3900 Å și c=30,4600 Å.

Cu creșterea temperaturii evaporatorului picul XRD corespunzător planului (006) crește în intensitate și se deplasează spre valori cu 0,01-0,02 mai mari ale lui 2θ. Intensitatea acestuia crește de la 3 r. u. la 19,0 r. u. la modificarea temperaturii evaporatorului de la 470°C până la 530°C. La creșterea temperaturii evaporatorului de la 470°C până la 530°C, predomină după intensitate picurile înregistrate la 28,14°, 38,20° și 42,26°, totuși în paralel are loc creșterea intensității maximelor de la unghiurile 2θ egale cu 17,36°, 26,36°, 35,26°, 44,56°și 54,10° corespunzătoare planelor cu indicii Miller (0 0 6), (0 0 9), (0 0 12), (0 0 15) și, respectiv, (0 0 18) ale compusului Sb_2Te_3. Creșterea intensității picurilor de difracție asociate planelor (0 0 6), (0 0 9), (0 0 12), (0 0 15) și (0 0 18) sugerează o tendință a creșterii gradului de cristalinitate, iar deplasarea unui pic spre valori mai mari ale lui 2θ indică o expansiune a distanței interplanare în direcția în afara planului, ceea ce înseamnă că rețeaua este sub tensiune, a cărei deformație se estimează cu ajutorul expresiei:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (2)$$

Deformația rețelei cristaline crește puțin de la 21,26 $x10^{-4}$ $linii^{-2}m^{-4}$ până la 23,52 $x10^{-4}$ $linii^{-2}m^{-4}$.

Din lărgimea picului XRD, β, exprimată în radiani, măsurată la semiînălțimea picului, se poate determina dimensiunea cristalitelor cu relația Scherer:

$$D = 0{,}98\lambda / \beta \cos \theta \quad (3)$$

Dimensiunea cristalitelor se modifică foarte puțin de la 16,29 nm până la 17,4 nm la modificarea temperaturii evaporatorului de la 470°C până la 530°C. Densitatea de dislocații este definită ca fiind proporțională cu inversul pătratului diametrului cristalitelor:

$$\delta = 1/D^2 \quad (4)$$

Densitatea defectelor liniare din rețeaua cristalină se modifica de 376,84x 10^{13} linii/m^2 la 342x 10^{13} linii/m^2.

Spectrele Raman ale probelor excitate cu radiația monocromatică cu λ = 532 nm sunt prezentate în Figura 2. După cum poate fi observat din spectrele Raman ale straturilor de Sb_2Te_3, depuse la diferite temperaturi ale evaporatorului, în spectrul probei

obținute la temperatura evaporatorului egală cu 470°C, predomină maximele centrate la numerele de undă 111,42 cm^{-1}, ~120 cm^{-1}, 138,83 cm^{-1} și 163,70 cm^{-1}, pe când în spectrele probelor obținute la temperaturile evaporatorului de 490°C, 510°C și 530°C – dominante sunt maximele centrate la 111,42 cm^{-1} și 165,22 cm^{-1}. Totodată, în toate probele se observă benzi cu intensitate mai mică, localizate la 68,78 cm^{-1} și 93,65 cm^{-1}. Benzile centrate la 68,78 cm^{-1}, 111,42 cm^{-1} și 165,22 cm^{-1}, pot fi atribuite compusului Sb_2Te_3 [1, 2, 24], iar cele centrate la 93,65 cm^{-1}, 107,36 cm^{-1}, 119,54 cm^{-1}, 121,56 cm^{-1} și 138,83 cm^{-1} – legăturilor atomilor de Te [24, 25]. Odată cu creșterea temperaturii evaporatorului de la 470°C până la 530°C, are loc creșterea intensității benzilor cu maxime la 111,42 cm^{-1} și 165,22 cm^{-1}, care pot fi atribuite modurilor de vibrație E_g^2 și, respectiv, A_{1g}^2 caracteristice compusului Sb_2Te_3 [1, 2, 24].

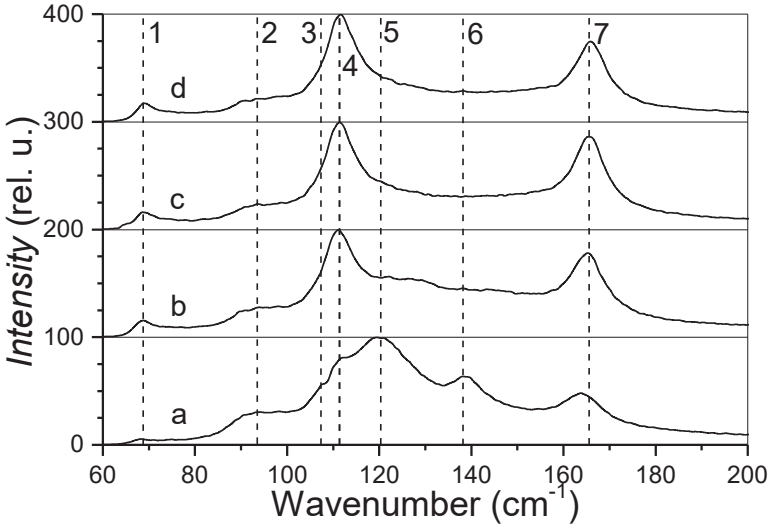


Figura 2. Spectrele Raman înregistrate de la straturi subțiri de Sb_2Te_3 depuse pe substrat de CdS/ITO cu temperatura de 290°C, la diferite temperaturi ale evaporatorului: a) 470°C, b) 490°C, c) 510°C, d) 530°C.

Totodată, are loc atenuarea benzilor observate la 93,65 cm^{-1}, 107,36 cm^{-1}, 119,54 cm^{-1}, 121,56 cm^{-1} și 138,83 cm^{-1}, caracteristice legăturilor formate de atomii de Te, astfel încât în spectrul probei obținute la temperatura evaporatorului egală cu 530°C, se mai observă doar banda cu maxim la 93,65 cm^{-1}, sub formă de coadă. Acest lucru vorbește despre creșterea calității straturilor obținute, odată cu creșterea temperaturii evaporatorului de la 470°C până la 530°C. Rezultatele analizei spectrelor Raman sunt sistematizate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Modurile vibraționale înregistrate pentru straturile subțiri de Sb_2Te_3

Măsurări		**Interpretare**			
Nr. maximului	**Număr de undă, cm^{-1}**	**Compus**	**Mod de vibrație**	**Număr de undă, cm^{-1}**	**Ref.**
1	68,78	Sb_2Te_3	A_{1g}^1	69	[1, 2]
			A_{1g}	68,2	[24]
2	93,65	Te	E^l transversal	93,7	[24]
				91,3	[25]
3	107,36	Te		106,3	[25]
4	111,42	Sb_2Te_3	E_g^2	111	[1]
5	119,54 121,56	Te		117	[1]
			A_1	119,7	[25]
			A_1	122	[24]
6	138,83	Te	E^u transversal sau longitudinal	139,5	[25]
				141,3	[24]
7	165,22	Sb_2Te_3	A_{1g}	163,6	[24]
			A_{1g}^2	165	[1]
			A_{1g}^2	166	[2]

CONCLUZII

În această lucrare au fost obținute structuri Sb_2Te_3/CdS/ITO. S-a demonstrat că metoda CSS poate fi utilizată cu succes pentru a obține straturi subțiri de Sb_2Te_3 cu calitate înaltă. Creșterea temperaturii evaporatorului de la 470°C până la 530°C, duce la creșterea cristalinității acestora, fapt confirmat prin analiza difracției razelor X. Investigațiile Raman, au confirmat rezultatele XRD și au fost folosite pentru a obține informații suplimentare asupra structurii straturilor subțiri de Sb_2Te_3. Cristalinitatea și mărimea cristalitelor se măresc odată cu creșterea temperaturii evaporatorului.

REFERINȚE

1. Kokh K. A., et al. Microstructural and vibrational properties of PVT grown Sb_2Te_3 crystals. In: Solid state communications, 2014, vol. 177, no. p. 16-19.
2. Das D., et al. Modulation of thermal conductivity and thermoelectric figure of merit by anharmonic lattice vibration in Sb_2Te_3 thermoelectrics. In: AIP Advances, 2018, vol. 8, no. 12, p.

3. Adam A. M., et al. Preparation and thermoelectric power properties of highly doped p-type Sb_2Te_3 thin films. In: Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2021, vol. 127, no. p. 114505.
4. Ahmad M., et al. Engineering interfacial effects in electron and phonon transport of Sb_2Te_3/MoS_2 multilayer for thermoelectric ZT above 2.0. In: Advanced Functional Materials, 2022, vol. 32, no. 49, p. 2206384.
5. Bendt G., et al. Structural and thermoelectrical characterization of epitaxial Sb_2Te_3 high quality thin films grown by thermal evaporation. In: Semiconductor Science and Technology, 2018, vol. 33, no. 10, p. 105002.
6. Raja A., et al. A quintuple-layered binary chalcogenide Sb_2Te_3 single crystal and its transport properties for thermoelectric applications. In: ACS omega, 2022, vol. 7, no. 32, p. 27798-27803.
7. Mukherjee S., et al. Tuning of thermoelectric performance by modulating vibrational properties in Ni-doped Sb_2Te_3. In: Journal of Physics: Condensed Matter, 2024, vol. 36, no. 36, p. 365701.
8. Hsieh D., et al. Observation of time-reversal-protected single-Dirac-cone topological-insulator states in Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3. In: Physical review letters, 2009, vol. 103, no. 14, p. 146401.
9. Pauly C., et al. Probing two topological surface bands of Sb_2Te_3 by spin-polarized photoemission spectroscopy. In: Physical Review B, 2012, vol. 86, no. 23, p. 235106.
10. Zhang H., et al. Topological insulators in Bi_2Se_3, Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. In: Nature physics, 2009, vol. 5, no. 6, p. 438-442.
11. Zhang S., et al. Controlled growth of Sb_2Te_3 nanoplates and their applications in ultrafast near-infrared photodetection. In: Optical Materials, 2024, vol. 150, no. p. 115220.
12. Wang H., et al. Self-powered Sb_2Te_3/MoS_2 heterojunction broadband photodetector on flexible substrate from visible to near infrared. In: Nanomaterials, 2023, vol. 13, no. 13, p. 1973.
13. Yang J., et al. Wafer-scale growth of Sb_2Te_3 films via low-temperature atomic layer deposition for self-powered photodetectors. In: ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, vol. 14, no. 48, p. 54034-54043.
14. Coiras D., et al. Laser annealing of Sb_2Te_3 2D layers towards nonlinear optical applications. In: Optics, 2022, vol. 3, no. 3, p. 234-242.
15. Bhatt N., et al. Reduction of write current with improved thermal stability in $GeSe_2$ doped Sb_2Te_3 films for phase change memory applications. In: Journal of Physics D, 2024, vol. no. p.
16. Peng S., et al. Assessing the possibilities of $NM_x(Sb_2Te_3)_{1-x}$ solid solutions (NM= noble metal) for phase-change memory applications using high-throughput calculations. In: Journal of Electronic Materials, 2022, vol. 51, no. 3, p. 1272-1287.

17. Miyamoto K., et al. Topological surface states with persistent high spin polarization across the Dirac point in Bi_2Te_2Se and Bi_2Se_2Te. In: Physical review letters, 2012, vol. 109, no. 16, p. 166802.
18. Wang G., et al. Atomically smooth ultrathin films of topological insulator Sb_2Te_3. In: Nano Research, 2010, vol. 3, no. p. 874-880.
19. Schulz S., et al. Synthesis of hexagonal Sb_2Te_3 nanoplates by thermal decomposition of the single-source precursor $(Et_2Sb)_2Te$. In: Chemistry of Materials, 2012, vol. 24, no. 11, p. 2228-2234.
20. Kapadnis R. S., et al. Cadmium telluride/cadmium sulfide thin films solar cells: a review. In: ES Energy & Environment, 2020, vol. 10, no. 20, p. 3-12.
21. Romeo A., Artegiani E. CdTe-based thin film solar cells: past, present and future. In: Energies, 2021, vol. 14, no. 6, p. 1684.
22. Potlog T., Duca D., Dobromir M. Temperature-dependent growth and XPS of Ag-doped ZnTe thin films deposited by close space sublimation method. In: Applied Surface Science, 2015, vol. 352, no. p. 33-37.
23. Lungu I., et al. Effect of deposition temperature on structural, morphological and optical properties of ZnTe thin films. In: Journal of Materials Science, 2023, vol. 58, no. 10, p. 4384-4398.
24. Souza S. M., et al. Structural, optical and photoacoustic study of Sb_2Te_3 prepared by mechanical alloying. In: Physica B: Condensed Matter, 2010, vol. 405, no. 13, p. 2807-2814.
25. Torrie B. H. Raman spectrum of tellurium. In: Solid State Communications, 1970, vol. 8, no. 22, p. 1899-1901.

NOTĂ. This research paper was financially supported by the Ministry of Education and Research of the Republic of Moldova, Moldova State University, subprogram "*Design of supramolecular architectures based on metal phthalocyanine derivatives – functionalized nanoparticles for medicine*", #011209.

СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЕ СПЕЦИФИКИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ СТАЛИ AISI 316L В УСЛОВИЯХ ТРЕНИЯ И УДАРНОЙ НАГРУЗКИ

SIMILARITIES AND DIFFERENCES IN THE SPECIFICITY OF DEFORMATION OF AISI 316L STEEL UNDER FRICTION AND IMPACT LOADING CONDITIONS

CZU: 538.9:538.951 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.115**

Дарья ГРАБКО,
ORCID: 0000-0002-4319-367X
e-mail: daria.grabco@ifa.usm.md
Институт Прикладной Физики, Государственный Университет Молдовы
Константин ПЫРЦАК,
ORCID: 0000-0002-7775-237X
e-mail: constantin.pirtac@fiz.utm.md
Институт Прикладной Физики, Государственный Университет Молдовы;
Технический Университет Молдовы
Андриан ПРИСАКАРУ,
ORCID: 0000-0001-7809-0868
e-mail: andrian.prisacaru@ifa.usm.md
Институт Прикладной Физики, Государственный Университет Молдовы;
Технический Университет Молдовы
Дарья ТОПАЛ,
ORCID: 0000-0003-1960-4747
e-mail: daria.topal@ifa.usm.md
Институт Прикладной Физики, Государственный Университет Молдовы
Марко ВИЛОТИЧ,
ORCID: 0000-0002-1945-0007
e-mail: marko.vilotic@gmail.com
Университет Новый Сад, Новый Сад, Сербия
Драгиша ВИЛОТИЧ,
ORCID: 0000-0002-2430-5314
e-mail: dragisa.vilotic@gmail.com
Университет Новый Сад, Новый Сад, Сербия
Ольга ШИКИМАКА,
ORCID: 0000-0003-4055-3761
e-mail: olga.shikimaka@ifa.usm.md
Институт Прикладной Физики, Государственный Университет Молдовы

Eng.

“Similarities and differences in the specifics of deformation of AISI 316L steel under friction and impact load conditions.” (Authors: Daria Grabco, Constantin Pyrtsac, Andrian Prisacaru, Daria Topal, Marko Vilotic, Dragisa Vilotic, Olga Shikimaka)

Ru.

“Сходство и различие специфики деформирования стали AISI 316L в условиях трения и ударной нагрузки”. (Авторы: Дарья Грабко, Константин Пырцак, Андриан Присакару, Дарья Топал, Марко Вилотич, Драгиша ВИЛОТИЧ, Ольга ШИКИМАКА)

Summary. *The paper studies the formation of a hardened nano-microstructured (NMS) surface layer on AISI 316L stainless steel using two methods: light friction and light impact loading. The studies have shown that the forming NMS layer has both common and different features that can affect the properties of the modified material in different ways. The common features of the NMS layer under friction and impact loading include the fragmentation of the grain structure, the appearance of slip bands inside the grains, an increase in the strength and plasticity parameters. On the other hand, some differences are noted: a different degree of hardening in the NMS layer compared to the original undeformed surface, different sizes of the NMS layer, etc. Based on the obtained results, it can be assumed that the friction method can be used to obtain a slightly strengthened NMS layer with a thickness of about 500 μm. The impact load method is preferable for obtaining a more strengthened NMS layer of thickness ≈15-20 μm.*

Ключевые слова*: friction, impact loading, layer fragmentation, stainless steel*.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных проблем материаловедения является создание новых материалов или модификация свойств уже существующих в соответствии с потребностями современной инженерии и производства. Большое место в настоящее время занимают вопросы получения наноструктурированных (нс-) материалов [1,2]. Для получения нс-материалов разработаны различные методы. с применением интенсивной пластической деформации (ИПД), такие как равноканальное угловое прессование (РКУП), деформация кручением, также методы химического осаждения и др. Важное место занимают методы модификации поверхности материала за счет образования наноструктурированного поверхностного слоя, т.е. посредством поверхностной нанокристаллизации (ПНК) [3]. Данные методы используют различные способы измельчения поверхностного слоя исходной микрозеренной структуры объемного материала до нанозеренной структуры. Основными из них являются метод поверхностной механической обработки истиранием (ПМОИ) [2], метод ультразвуковой дробеструйной обработки (УДСО) [4] и др. Однако большинство указанных методов являются достаточно сложными и трудными в исполнении.

Нашими исследованиями [5,6] было показано, что и более простые способы деформирования, а именно трение и концентрированная нагрузка, позволяют создавать наномикроструктурированный (НМС) слой в поверхностном слое нержа-

веющей стали AISI 316L и приводят к повышению параметров прочности и пластичности. Как известно, механические параметры характеризуют способность материала противостоять деформации и разрушению, тем самым улучшение механических параметров материалов и изделий из них позволяет увеличивать срок их практического применения.

Учитывая сказанное, целью данной работы является более детальное изучение специфики формирования НМС слоя и сравнение какой из способов, легкое трение или легкая ударная нагрузка, может быть более подходящим для создания НМС слоя в нержавеющей аустенитной стали AISI 316L с целью ее инженерного и производственного применения.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

В качестве материала для проведения испытаний была выбрана аустенитная нержавеющая сталь AISI 316L, имеющая следующий химический состав, %: (**C** 0.019; **Mn** 1.74; **P** 0.017; **S** 0.001; **Si** 0.5;**Cr** 17.38; **Ni** 14.24; **Mo** 2.85; **N** 0.062; **Cu** 0.1; **Fe** 63.09). Образцы представляли собой шайбы размером (15x15x5) мм. Были проведены исследования специфики деформации стали для двух способов обработки: 1 - легкое сухое трение «металл/металл», а именно, сталь AISI 316L/сталь Ст3сп, с различной длительностью процесса ($t_{тр.}$=1; 5; 10 и 15 часов) и 2 – легкая ударная нагрузка. Нормальное давление на сталь AISI 316L при трении составляло P_{norm}≈400 мН. Исследование модификации микроструктуры в результате трения и определение механических параметров проводились на поперечных сечениях образцов.

При обработке образцов ударами изучение микроструктуры велось на поверхности, подвергнутой ударам. Деформация ударами проводилась на установке, позволяющей наносить многократные легкие ударные воздействия. Множественные локальные удары на образец AISI 316L производились благодаря резкому воздействию штока поршня, с наклеенным на его основание шлифовальным кругом Р2000, вырезанным по форме поршня. Сила удара поршня равнялась $P \approx 5{,}0$ Н, длительность удара $t_{уд.} \approx 1$ s. Чтобы проследить эволюцию изменения микроструктуры образцов и толщины деформированного поверхностного слоя было проведено различное количество ударов: N=100, 200, 400, 600, 800, 1000 и 1200. Для выявления зеренной микроструктуры образцов проводили селективное химическое травление в растворе состава: 2,5 мл HCl+1 мл глицерина+0,5 мл HNO_3. Время травления: 0,5 – 20 мин. Микротвердость была оценена на нанотестере PMT3-NI-2 и микротвердомере ПМТ-3 известными методами, по методу Берковича и по методу Виккерса [7,8]. Изучение микроструктуры образцов проводилось методом оптической микроскопии (ОМ) на приборах Amplival и XJL-101 с цифровым мониторингом. Исследование микроструктуры деформированных поверхностей проводилось непосредственно после нанесения ударов и после полировок на приборе МоРао 160Е. Скорость полировки была оценена по длительности сполировы-

вания отпечатков Виккерса (P= 2,0 Н), которая составила 10 мин. С учетом того, что глубина отпечатков Виккерса $h= d/7$, где d – диагональ отпечатка, была определена скорость полировки (v). Она составила v = 0,43 мкм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Специфика формирования НМС слоя при легком трении стали AISI 316L. На рис. 1 показана эволюция изменения микроструктуры стали по мере удаления от поверхности трения для длительности процесса t= 1 час. Можно видеть, что вблизи поверхности трения (Рис. 1а) ($l_1 \approx$ 10 мкм) наблюдается мелко раздробленная структура. На большем расстоянии (Рис. 1 а,б) ($l_2 \approx$ 50 мкм) кристаллические зерна просматриваются очень слабо. Зерна видны более отчетливо на расстоянии ($l_3 \approx$ 50-100 мкм), внутри зерен видны полосы скольжения (Рис. 1а,в). На более далеком расстоянии ($l_4 \approx$100-150 мкм) (Рис. 1а,г) проявляется мелкозернистая структура, характерная для недеформированного образца. Аналогичная эволюция наблюдалась для 10 и 15 часов трения. При этом закономерность проявлялась ярче с увеличением длительности трения.

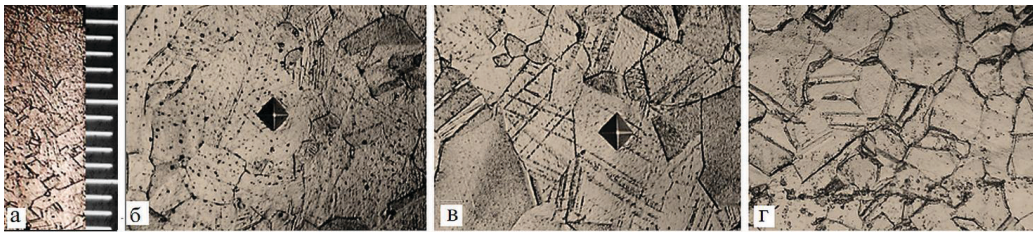


Рис. 1. Сталь AISI 316L, сухое трение «металл/металл»: AISI 316L/сталь Ст3сп, вид на плоскости в сечении, длительность трения t = 1 час; а– микроструктура образца при небольшом увеличении, вверху поверхность трения, 1 деление масштабной линейки равно 10 мкм; б-г – вид микроструктуры образца и отпечатков твердости, нанесенных на разных расстояниях от поверхности трения; горизонтальная сторона каждого кадра равна 180 мкм.

Так, протяженность деформированного слоя для 10 и 15 часов трения соответственно равнялась: $l_3 \approx$400 и 500 мкм. Изменение микроструктуры образцов в результате разной длительности процесса трения закономерно привело к изменению микромеханических характеристик, таких как микротвердость (H), модули пластичности (H/E) и сопротивления (H^3/E^2). Измерения показали, что трение вызывает возрастание параметров прочности и пластичности по сравнению с исходным недеформированным образцом, причем эти параметры увеличиваются по мере приближения к поверхности трения. Например, в недеформированной зоне образца величина параметров равна: H= 2,3 GPa, H/E= 0,016 и H^3/E^2= 0,6 GPa, тогда как в непосредственной близости от поверхности для 10 часов трения они соот-

ветственно составляют: 3,6 GPa, 0,026 и 1,6 GPa. Увеличение продолжительности процесса трения приводит к возрастанию исследованных параметров. Эффект возрастания твердости по мере приближения к поверхности трения можно отметить при сравнении отпечатков на Рис. 1б и 1в. Заметно, что величина отпечатка на рис. 1б меньше, чем на 1в, соответственно, твердость выше [7].

Особенности формирования НМС слоя при действии легкой ударной нагрузки на сталь AISI 316L.

Как отмечено в работе [8], распределение напряжений в материале при трении происходит иначе, чем при действии сосредоточенной нагрузки. В первом случае действующее усилие делится на две компоненты, нормальную (вертикальную) и касательную. Во втором случае вся нагрузка действует нормально (вертикально), поэтому при действии трения и ударной нагрузки следует ожидать как общих, так и отличительных особенностей в создании НМС слоя. На рис. 2 показаны три этапа эволюции микроструктуры стали AISI 316L, возникшей в результате действия ударной нагрузки (600 ударов).

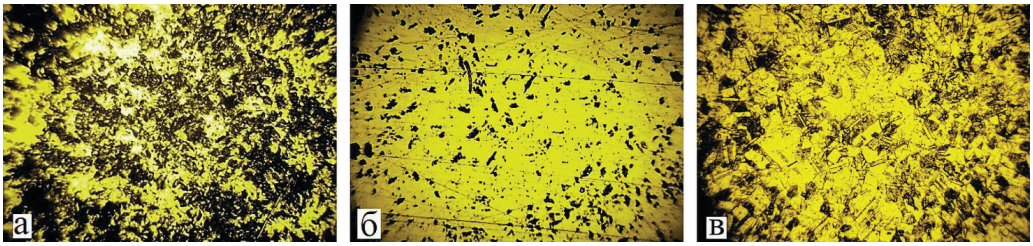


Рис. 2. Эволюция микроструктуры деформированной поверхности стали после 600 ударов. а – вид после нанесения ударов; б – вид после 5 мин. полировки; в - микроструктура после 5 мин. полировки и последующего химического травления в течение 15 мин. Увеличение: горизонтальная сторона каждого фотоснимка – 180 мкм.

После нанесения ударов (Рис. 2а) поверхность образца покрылась большим количеством неоднородно расположенных фигур различной величины и формы. Вид поверхности радикально изменился после 5 минут полировки, основное количество фигур сполировалось, осталось лишь незначительное число наиболее глубоких фигур (Рис. 2б). Еще большее изменение внесло химическое травление, которое выявило плотную фрагментированную структуру НМС слоя (Рис. 2в). Кристаллические зерна имеют произвольную ориентацию, их размер значительно меньше величины зерен, характерных для недеформированного образца (ср. с Рис.1г). Внутри многих зерен видны полосы скольжения, которые являются следствием дислокационных взаимодействий, вызывающих фрагментацию кристаллической структуры в НМС слое. Наличие полос скольжения в зернах четче проявляется на образце, подвергнутом 1200 ударам (Рис. 3).

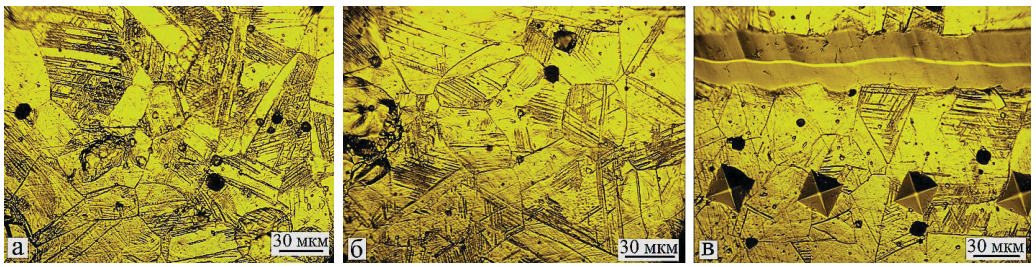


Рис. 3. Микроструктура поверхности стали после 1200 ударов. а – вид поверхности после снятия слоя 4,3 мкм и 15 мин. хим. травления; б – вид микроструктуры после снятия слоя 6,5 мкм и 15 мин. хим. травления; в - отпечатки и царапина, нанесенные на полированную и протравленную поверхность стали.

Их количество уменьшается при удалении от поверхности ударов (ср. Рис. 3а и 3б). Как показали наблюдения, эволюция изменения вида структуры деформации претерпевает аналогичные стадии для образцов, подвергнутых различному количеству ударов. Полосы скольжения и их различная ориентация являются факторами, которые существенно тормозят движение дислокаций и тем самым увеличивают параметры прочности и пластичности. Так, микротвердость (H) недеформированного образца AISI 316L равняется 2,3 ГПа и возрастает до значений H = 2,8 – 4,2 ГПа для образцов, деформированных разным числом ударов от 100 до 1200. На Рис. 3в показаны царапина и отпечатки, нанесенные на деформированную поверхность. Отчетливо видно, что индентор при своем движении испытывал неоднородное сопротвление со стороны кристаллической структуры, изменяя форму царапины и отпечатков, в то же время сохраняя высокую пластичность. Наблюдения показали, что деформированный ударами слой можно условно разделить на два подслоя: $\delta_1 < 0{,}5$ мкм и $\delta_2 \approx 1{,}5 – 15{,}0$ мкм в зависимости от числа ударов. Первый подслой отличается бóльшим числом фигур различной величины и формы. Второй подслой характеризуется фрагментированной структурой, дроблением зерен, интенсивными полосами скольжения внутри них. Дефектность и твердость второго подслоя уменьшаются по мере продвижения в глубь образца до достижения недеформированной зоны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено исследование специфики формирования упрочненного нано-микроструктурированного (НМС) поверхностного слоя на нержавеющей стали AISI 316L при легком трении и действии легкой ударной нагрузки. Отмечено, что большое влияние на изменение прочностных свойств материала оказывает величина приложенной нагрузки и способ ее воздействия. Исследования показали, что НМС слой, формирующийся в поверхностном слое нержавеющей стали AISI при трении и ударной нагрузке, имеет как общие, так и отличительные

особенности, которые по-разному могут влиять на поведение модифицированного материала.

К общим особенностям образования НМС слоя при трении и ударной нагрузке следует отнести следующие: 1 – возникновение в поверхностном слое образца неоднородных локальных напряжений, которые тем выше, чем выше величина приложенной нагрузки; 2 – фрагментация структуры, уменьшение размера зерен, увеличение их разориентации, появление полос скольжения внутри зерен; 3 – увеличение в НМС слое параметров прочности и пластичности; 4 – НМС слой может быть разделен на два подслоя: $\delta_1 < 0.5$ мкм для всех образцов; второй нижний подслой, имеющий различную протяженность в зависимости от длительности трения и числа ударов: $\delta_2 \approx 100 – 500$ мкм для трения и $\delta_2 \approx 1,5 – 15,0$ мкм для ударных нагрузок. С другой стороны, были отмечены некоторые отличия: разная степень упрочнения в НМС слое по сравнению с исходным недеформированным образцом, различный размер НМС слоя, бóльшая степень фрагментации структуры НМС слоя при ударном способе по сравнению с трением.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить специфические особенности создания фрагментированного НМС слоя для двух различных способов приложения внешней нагрузки. На базе полученных результатов можно высказать предположение, что метод трения мог бы быть использован, когда необходимо получить незначительно упрочненный НМС слой достаточно большой толщины (порядка 500 мкм). Метод действия ударных нагрузок является предпочтительнее для получения более упрочненного НМС слоя микрометровой толщины (порядка 15-20 мкм).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данное исследование было поддержано исследовательской субпрограммой **011201** Института прикладной физики Государственного Университета Молдовы и Финансируется Министерством образования и научных исследований Республики Молдова.

ЛИТЕРАТУРА

1. LANG F., XING Y., ZHU J., ZHAO Y. Study of the mechanical properties of a nanostructured surface layer on 316L stainless steel. *Advances in Mater. Sci. & Eng.* 2016, vol.2016, Article ID 7517616, 9 pages. http://dx.doi.org/10.1155/2016/7517616
2. PENG P., WANG K., WANG W., HAN P., et al. Relationship between microstructure and mechanical properties of friction stir processed AISI 316L steel produced by selective laser melting. *Mater. Char.*, 2020, vol.163, 110283. Doi:10.1016/j.matchar.2020.110283

3. TAO N., WANG Z., TONG W., SUI M., et al. An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment. *Acta Mater.*, 2002, vol.50, p. 4603–4616. DOI:10.1016/S1359-6454(02)00310-5
4. LIU G., WANG S., LOU X., LU J., LU K. Low carbon steel with nanostructured surface layer induced by high-energy shot peening, *Scripta Mater.,* 2001, vol.44, no.8-9, p.1791-1795. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00738-2
5. GRABCO D., ALEXANDROV S., LEU D., RAHVALOV V., SHIKIMAKA O. Behaviour of ductile materials under friction, extrusion and concentrated load action. *MJPhS*, 2004, vol.3, no.2, p.172-177.
6. ГРАБКО Д., ШИКИМАКА О., АЛЕКСАНДРОВ С., ХАРЯ Е., и др. Эволюция изменения микроструктуры материала по мере удаления от поверхности фрикционного контакта в условиях интенсивной пластической деформации. *XVIII Петербургские чтения по проблемам прочности и роста кристаллов*, Сб. Трудов, ч. I, С.-Петербург, 2008, с.152-154.
7. GRABCO D., SHIKIMAKA, O., PYRTSAC C., BARBOS Z., et al. Nano- and micromechanical parameters of AISI 316L steel. *Surf. Eng. Appl. Electr.,* 2020, vol.56, no.6, p.719–726. DOI:10.5281/zenodo.3640700
8. GRABCO D., SHIKIMAKA O., PYRTSAC C., BARBOS Z., et al. Microstructures generated in AISI 316L stainless steel by Vickers and Berkovich indentations**.** *MSEA***,** 2021, vol. 805C, 140597. doi.org/10.1016/j.msea.2020.140597

СИНТЕЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ И МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ В ПЛАЗМЕ НИЗКОВОЛЬТНОГО ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА

SYNTHESIS OF MULTICOMPONENT AND MULTIFUNCTIONAL COATINGS IN LOW-VOLTAGE PULSE DISCHARGE PLASMA

CZU: 537.52:669.018 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.116**

Валентин МИХАЙЛОВ,
ORCID: 0009-0003-1414-8460
e-mail: valentin.mihailov@ifa.usm.md
Институт Прикладной Физики, Государственный Университет Молдовы
Наталья КАЗАК,
ORCID: 0009-0006-0020-577X
e-mail: natalia.kazak@ifa.usm.md
Институт Прикладной Физики, Государственный Университет Молдовы
Сергей ИВАШКУ,
ORCID: 0000-0003-1314-5199
e-mail: sergiu.ivascu@ifa.usm.md
Институт Прикладной Физики, Государственный Университет Молдовы
Анатолий ЯНАКЕВИЧ,
ORCID: 0009-0000-4312-0035
e-mail: anatolie.ianachevici@ifa.usm.md
Институт Прикладной Физики, Государственный Университет Молдовы
Спиридон ЯЦКО,
ORCID: 0009-0006-1587-0027
e-mail: spiridon.iatco@ifa.usm.md
Институт Прикладной Физики, Государственный Университет Молдовы

Summary. *The synthesis of multicomponent and multifunctional coatings in low-voltage discharge plasma using compact electrodes made of graphite, refractory metals such as titanium, tantalum and tungsten, as well as their powders has been studied. Optimised energy regimes (energy value of electric discharges) have been identified at which the most qualitative coatings (uniform and continuous) with the highest content of carbide phases were obtained, which provide high hardness and service life under wear conditions. The utilisation of powders as alloying materials in lieu of compact electrodes has enabled the attainment of significantly thicker coatings and an enhancement in the process's productivity. This will facilitate the expansion of the technology's potential applications.*

Ключевые слова: *карбидные фазы, многокомпонентные и многофункциональные покрытия, порошки металлов, плазма электрического разряда.*

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1-3], что в канале импульсного низковольтного разряда развиваются температуры порядка 10^4 °С. В этих условиях происходит изменение состояния вещества от плавления, испарения и до ионизации. Таким образом, создаются благоприятные условия для взаимодействия материалов, аллотропических превращений с образованием различных сплавов, псевдо сплавов, аморфных состояний и т.д. Типичным технологическим процессом, в котором энергетическим агентом является плазма низковольтных разрядов можно считать электроискровое легирование металлических поверхностей (ЭИЛ), процесс, основанный на явлении полярного переноса материала анода (обрабатывающего электрода) на катод (деталь), когда между ними возникают импульсные электрические разряды, т.е. низковольтная плазма [1]. Эродированный материал в жидкой и паровой фазах взаимодействует с материалом катода, в результате чего формируется слой, состоящий из всех возможных соединений по диаграмме состояния, а также окислы и нитриды, если процесс осуществляется на воздухе. Именно эти интересные процессы, развивающиеся в межэлектродном промежутке при прохождении импульсных разрядов, явилось побудительным мотивом для синтеза многокомпонентных покрытий различного функционального назначения.

Анализ многочисленных исследований процесса ЭИЛ за период его существования показал, что в зависимости от решаемых задач, использовали в качестве легирующих элементов (обрабатывающих электродов) различные металлы и их соединения. Однако лидируют в этом плане тугоплавкие соединения: карбиды тугоплавких металлов и стандартные твердые сплавы Т15К6, ВК6, ВК8 на базе карбидов титана (TiC) и вольфрама (WC), а также ТТ7К12, включающий и карбид тантала (TaC) [4].

Если учесть, что создание электродных материалов с высокими физико-химическими и эксплуатационными характеристиками связано с трудоемкими и дорогостоящими технологиями порошковой металлургии, в результате чего их стоимость чрезвычайно высока, а за последнее время вообще стали дефицитными и даже недоступными, то возникает естественная необходимость поиска альтернативы этим сплавам. Однако не в плане поиска новых материалов, а для разработки эффективной технологии формирования покрытий, используя те же составляющие элементы стандартных твердых сплавов: Ti, Ta, W, графит (углерод). В этой связи, наиболее подходящей оказалась технология электроискрового легирования, которая очень проста, а необходимое оборудование малогабаритно, надежно и транспортабельно.

Из легирующих материалов следуют выделить графит, как источника углерода, имеющий высокое родство к титану, танталу и вольфраму, условие, позволяющее получать высокоустойчивые карбиды.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс ЭИЛ графитовым электродом изучался при различных условиях обработки (варьировались энергия разряда W, удельное время обработки t_y и межэлектродная среда). Обработке подвергались технический титан и ряд его сплавов: ВТ6, ВТ3-1, ВТ14, ВТ20, ВТ23, ОТ4. В качестве анода использовались бруски из титана, тантала и вольфрама, а также графита марок МПГ-6 и ЭГ, с поперечным сечением 4х4мм^2 и 5х4мм^2. Порошки этих материалов выбирались по критерию хорошей сыпучести. Так, наиболее подходящими оказалась зернистость порошков в пределах 80-120 мкм. Эксперименты проводились на стандартных и экспериментальных установках для электроискрового легирования.

ОБСУЖДЕНЕЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовый анализ поверхностных слоев, сформированных в процессе ЭИЛ, показал, что во всем диапазоне используемых параметров разряда и удельного времени обработки в этих слоях наблюдаются в основном три фазы – Ti, TiC (вероятнее Ti(CN)) и графит, хотя импульсные разряды в воздухе создают весьма благоприятные условия и для синтеза чистых нитридов и окислов титана [5] за счет образования плазмой разряда возбужденных молекул атомов и ионов кислорода и азота.

Очевидно, формирование такого состава связано с особенностями протекания процессов эрозии и переноса материала анода из графита на катод и его взаимодействия с титановой подложкой. Во-первых, благодаря интенсивным процессам диспергирования и сублимации анода – графита уже в начале процесса ЭИЛ на катоде в зоне воздействия разрядов появляется слой мелкодисперсного графита, который при дальнейшей обработке покрывает всю легируемую поверхность. Последующие разряды протекают в этом слое и через него, который, возможно, и защищает жидкую фазу титана от интенсивного окисления. Во-вторых, наличие большой концентрации углерода в зоне появления жидкой фазы титана обеспечивает в первую очередь синтез TiC (хотя у титана более высокое сродство к кислороду) и диффузию углерода в титановую подложку.

Количество синтезированного в слое TiC увеличивается с ростом энергии разряда ($\mathbf{E}_{р)}$ и в диапазоне $\mathbf{E}_р$ ~ 0,3…0,45Дж ($I_р$ ~ 1,4…2А) достигает максимальных значений практически у всех сплавов. В то же время количество титана в слое при этих же параметрах обработки изменяется незначительно. Очевидно, в этом диапазоне $\mathbf{E}_р$, благодаря конвекционному и гидродинамическому перемешиванию, почти вся жидкая фаза титана реагирует с углеродом анода, образуя TiC. Дальнейшее увеличение $\mathbf{E}_р$ приводит к снижению количества TiC в формируемом слое и небольшому росту Ti, что при больших энергиях разряда связано с частичным распылением за пределы зоны воздействия канала разряда осевшего на поверхность катода графита и появлением большого количества жидкой фазы титана. Такая картина характерна для ЭИЛ во всех средах: воздухе, аргоне, жидком азоте.

В этом же диапазоне $\mathbf{E_p}$ зависимость количества TiC от удельного времени обработки носит экстремальный характер. Например, при $\mathbf{E_p}$ ~ 0,32Дж максимум TiC наблюдается при t_y ~ 1,5…2 мин/см^2. Максимальное содержание в слое TiC может быть достигнуто и при $\mathbf{E_p}$ < 0,3Дж за счет увеличения t_y, но в этом случае характер физических процессов, связанных с синтезом TiC, возможно несколько другой, чем описанный выше. При небольших энергиях разряда (в нашем случае $\mathbf{E_p}$ < 0,3Дж) значительную роль начинают играть накопительные процессы [6] за счет увеличения t_y. Как показано в работе [7] в данном случае высокая концентрация и глубина проникновения элементов анода в катод в твердой фазе обеспечивается многократным воздействием импульсных разрядов. По мере воздействия разрядов идет насыщение приповерхностных слоев титана углеродом с образованием твердых растворов углерода в титане и в конечном итоге появлением TiC в областях пресыщения твердых растворов.

Результаты проведенных исследований указывают на перспективность практического использования технологии на основе ЭИЛ титана графитом, что и подтверждают данные работы [7]. Механизированный процесс ЭИЛ титановых деталей из сплавов ВТ9 и ВТ20 с предварительной обработкой поверхностей катодов-деталей цилиндрическим электродом из графита марки МПГ-6 при энергии разрядов 0,1Дж с удельным временем легирования 1 мин/см^2 (этот процесс условно можно назвать «пассивацией» поверхности) и последующей обработкой твёрдым сплавом Т15К6 с таким же удельным временем обработки, но при энергии разрядов 0,5Дж позволяет существенно снизить эрозию катода на начальном этапе ЭИЛ и формировать относительно равномерные по толщине слои из Т15К6, достигающие около 50мкм.

При использовании в этой технологии вращающегося вокруг своей рабочего электрода очень важно его положение по отношению к обрабатываемой поверхности. Наиболее устойчивый процесс ЭИЛ обеспечивается при углах к нормали от 12 до 30 градусов [8].

Синтез двойных соединений (карбидных фаз) при использованиях электродов из переходных металлов: Ti, Ta, W и графита.

Выбор титана, тантала и вольфрама связан с тем, что все они являются компонентами стандартных твердых сплавов типа ТК, ТТК и ВК и формируют устойчивые карбидные фазы с углеродом [9].

При использовании порошков применялись разные схемы подачи их в зону действия искровых разрядов. В первом случае порошок подавался в зону обработки через полый электрод, изготовленный из материала подложки (из стали или титана).

По другой схеме порошковый материал подавался в зону обработки сбоку обрабатывающего электрода из бункера, установленного на якоре вибрирующего электрода-инструмента (аппликатора). Такая схема позволяла подавать порошок в межэлектродный зазор дозировано, таким образом, чтобы искровые разряды, возникающие в нем, успевали бы “перерабатывать” поступающий материал.

С целью определения оптимального режима, при котором порошковый материал свободно мог бы попасть в зону действия электрических импульсов частоту вибрации обрабатывающего электрода варьировали плавно от 100Гц до 30Гц.

Процесс ЭИЛ осуществлялся в широком диапазоне энергий электрических разрядов от 0,3 до 10Дж.

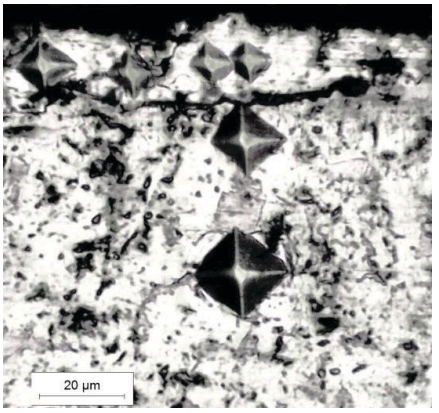


Рис. 1. Структура образца углеродистой стали Ст.45 с покрытием, полученной при ЭИЛ электродами из титана и графита на режиме с энергией разряда E_p = *1,0 Дж.*

Изучение влияния величины энергии электрических разрядов, частоты их следования и времени обработки позволили выяснить, что наиболее благоприятные условия для получения качественных слоев с наибольшим количеством карбидных фаз при ЭИЛ компактными электродами создаются при обработке с энергией разряда в пределах от 1,0 до 3,0Дж, при частоте следования импульсов 100Гц и рабочем токе 1,5-3,0А.

Меньшие значения энергии электрических импульсных разрядов относятся к режиму ЭИЛ с компактными электродами из титана и графита. На этом режиме получаются наиболее сплошные и равномерные по толщине покрытия с наименьшими дефектами (рис. 1).

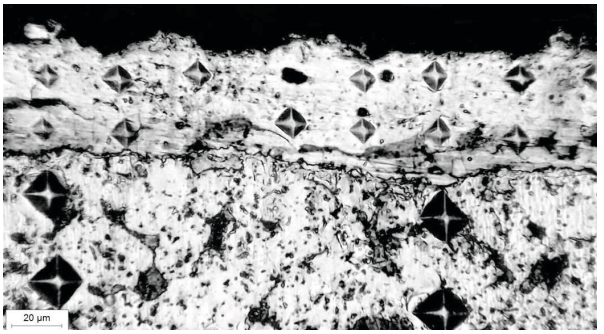
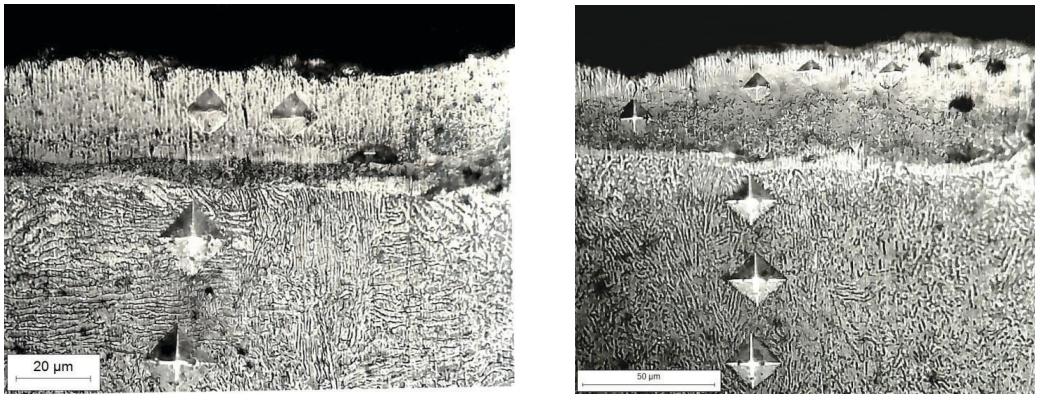


Рис. 2. Микроструктура покрытия на стали Ст.45, полученного при ЭИЛ смесью порошков из тантала и графита.

Боле качественные покрытия на стали Ст.45 были получены при ЭИЛ смесью порошков из тантала и графита (рис. 2).

Было установлено, что при ЭИЛ с дополнительным вводом порошка в межэлектродный промежуток (МЭП) влияние природы материала подложки на процесс формирования покрытия значительно меньше, чем при традиционном ЭИЛ с компактным электродом. Это наглядно видно на поперечных срезах образцов титанового сплава ОТ4 с покрытиями, сформированными при подаче в МЭП порошков вольфрама и графита, а также молибдена и графита (рис. 3).



а б

Рис.3. Микроструктура титанового сплава ОТ4, подвергнутого ЭИЛ смесью порошков из вольфрама и графита (а), молибдена и графита (б).

Следует отметить еще один немаловажный фактор в случае ЭИЛ с подачей порошков в МЭП. Это зернистость порошков. Опыты проводились с размерами частиц, начиная с 5 мкм до размеров 200 мкм. Оптимальные размеры частиц порошка оказались 80-120 мкм.

Несмотря на тонкое регулирование подачи порошка в зону обработки, перерабатывалась плазмой низковольтных электрических разрядов лишь его незначительная часть. Это связано с тем, что разряд имеет взрывной характер и появляющиеся динамические силы отбрасывают частицы порошка из зоны действия разрядов [10]. В большей степени это проявляется при ЭИЛ сталей порошками тугоплавких металлов: Ti, Ta и W, в связи, с чем трудно достигается хорошая оплошность и равномерность по толщине покрытий.

ВЫВОДЫ

1. Разработан процесс получения высокотвердых покрытий, содержащих карбидные фазы при последовательном электроискровом легировании электродами из графита и переходных металлов: Ti, Ta и W.

2. Установлена возможность получения многокомпонентных покрытий при подаче в межэлектродный промежуток смесей порошков и регулировать их состав и свойства.
3. Показано, что при электроискровом легировании с одновременной подачей порошков в зону обработки были получены гораздо более толстые покрытия, что является предпосылкой для повышения ресурса работы деталей, упрочнённых таким способом.

ЛИТЕРАТУРА

1. МЕСЯЦ, Г. *Взрывная электронная эмиссия.* М.: Издательство физико-математической литературы. 2011. 280 p.
2. ЛАЗАРЕНКО, Б., ЛАЗАРЕНКО, Н. *Физика электроискрового способа обработки металлов*. În: *ЦБТИ МЭП*. 1946.
3. ЛАЗАРЕНКО, Б *Физические основы электроискровой обработки металлов*. În: *Вестник АН СССР*. 1959. nr. 6.
4. НИКОЛЕНКО, С., ВЕРХОТУРОВ, А. Новые электродные материалы для электроискрового легирования. Владивосток: Дальнаука. 2005, 219p.
5. ГИТЛЕВИЧ А., ДИМИТРОВА Г., ПУШКИНА Т., ЗБИГЛИ К. Образование нитридов при электроискровом легировании титана и его сплавов. În: *Электронная обработка материалов*. 1991. nr. 2, p.12-17.
6. ГИТЛЕВИЧ А., МИХАЙЛОВ В., ПАРКАНСКИЙ Н., РЕВУЦКИЙ В. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев: Штиинца. 1985. p.196.
7. МИХАЙЛОВ В., БАЧУ К., ПАСИНКОВСКИЙ Е., ПЕРЕТЯТКУ П. *К вопросу электроискрового легирования титана и его сплавов*. În: *Электронная обработка материалов*. 2006. nr.3, p.106-111. Disponibil: https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/106-111_21.pdf
8. МИХАЙЛОВ В., КУЛАКОВ В., НОСКОВ Ю. *Способ электроэрозионного нанесения покрытий*. Brevet USSR №1362577. Bul. №48. Publ. 30.12.87.
9. МИХАЙЛОВ В., КАЗАК Н., АГАФИЙ В.И., ЯНАКЕВИЧ А. *Синтез карбидных фаз в поверхностных слоях металлов при электроискровом легировании графитом и переходными металлами IV-VI групп*. În: *Порошковая металлургия.* 2019. nr.5/6, p.75-81. DOI:10.1007/s11106-019-00079-8.
10. МИХАЙЛОВ В., АБРАМЧУК, А. *Особенности электроискрового легирования алюминия и его сплавов.* În: *Электронная обработка материалов*. 1986. Nr. 2, p.36-41.

CUPRINS

BIOLOGIE ȘI ECOLOGIE

Maria CAUȘ, Pantelimon BOROZAN
EVALUAREA REZISTENŢEI DIFERITOR HIBRIZI DE PORUMB LA STRESUL DE TEMPERATURĂ NEGATIVĂ ÎN STADIU DE GERMINARE A SEMINȚELOR ... 5
Nina CIOCÂRLAN
CONSERVAREA *EX SITU* ȘI CERCETAREA RESURSELOR DE PLANTE MEDICINALE ÎN GRĂDINA BOTANICĂ: GENUL *TEUCRIUM* L. 12
Natalia CÎRLIG, Victor ŢÎŢEI, Ana GUȚU, Alexei ABABII, Mihai GADIBADI, Veaceslav DOROFTEI, Andreea ANDREOIU
SPECII DIN GENUL REYNOUTRIA HOUTT. DIN COLECȚIILE GRĂDINII BOTANICE NAȚIONALE (INSTITUT) „ALEXANDRU CIUBOTARU” 19
Maricica COLŢUN
MOBILIZATION AND *EX SITU* CONSERVATION OF THE GENE POOL OF AROMATIC PLANTS IN THE BOTANICAL GARDEN 26
Ludmila COTELEA, Zinaida BALMUȘ, Violeta BUTNARAȘ
HIBRIZI F_1 DE *SALVIA SCLAREA* L., SIMPLI, TRIPLI ȘI DUBLI, CU CONȚINUT ÎNALT DE ULEI ESENȚIAL 32
Sergiu DOBROJAN, Gheorghe JIGĂ, Galina DOBROJAN, Cristin MELNIC, Tatiana CIOLACU, Eugeniu CIOBANU
EFECTUL BIOSTIMULATORILOR ALGALI ASUPRA GERMINĂRII SEMINŢELOR DE *ECHINACEA PURPUREA* L. 39
Sergiu DOBROJAN, Victor MELNIC, Victor ŢÎŢEI, Galina DOBROJAN, Angela MELNIC, Alina TROFIM, Tamara MERCIUCARI
STUDIEREA EFECTULUI BIOSTIMULATOR AL LICHIDULUI CULTURAL DE LA CULTIVAREA CIANOBACTERIEI *SPIRULINA PLATENSIS* ASUPRA GERMINĂRII SEMINŢELOR DE *GALEGA ORIENTALIS* LAM. MENŢINUTE ÎN COLECŢII 45
Maria DUCA, Steliana CLAPCO, Angela PORT, Ana MUTU, Rodica MARTEA
TRĂSĂTURI MORFO-FIZIOLOGICE ASOCIATE TOLERANȚEI LA SECETĂ LA CULTURA DE FLOAREA-SOARELUI 53
Lidia GAVRILIȚA, Tudor NASTAS
EFICIENŢA SUBSTANŢELOR BIOLOGIC ACTIVE CU PROPRIETĂȚI CAIROMONALE ASUPRA INDICILOR BIOLOGICI A ENTOMOFAGULUI *TRICHOGRAMMA EVANESCENS WESTW* 61
Veaceslav GHENDOV, Tatiana IZVERSCAIA
ALLIUM FUSCUM WALDST. ET KIT. AND A. *SPHAEROPODUM* KLOKOV (ALLIACEAE) – RARE SPECIES PROPOSED FOR PROTECTION IN THE REPUBLIC OF MOLDOVA 70

Corina GLIBICIUC, Tudor NASTAS
MONITORIZAREA CICLULUI ONTOGENETIC DE DEZVOLTARE A ENTOMOFAGULUI *BRACON HEBETOR SAY.* ȘI GAZDEI DE LABORATOR *GALLERRIA MELLONELLA* L. 76
Tatiana GRIGOROV, Larisa ANDRONIC, Svetlana SMEREA
HERITABILITATEA UNOR CARACTERE AGROMORFOLOGICE LA COMBINAȚIILE HIBRIDE DE ORZ DE TOAMNĂ ÎN DIFERITE CONDIȚII DE AN 82
Sava GRIŢCAN, Zinaida DADU, Lidia POLIHOVICI
CERCETĂRI PRIVIND ACŢIUNEA UNOR FERTILIZANŢI ORGANICI ASUPRA CREŞTERII ŞI PRODUCTIVITĂŢII LA ALUN 91
Ana GUȚU, Victor ŢÎŢEI, Alexei ABABII, Mihai GADIBADI, Veaceaslav DOROFTEI, Serghei COZARI, Andei GUDIMA, Andreea ANDREOIU, Monica TOD, Natalia CÎRLIG, Veaceaslav MAZĂRE, Romina MAZĂRE
BIOLOGICAL FEATURES OF *ISATIS TINCTORIA* AND THE QUALITY OF ENSILED BIOMASS UNDER THE CONDITIONS OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA 98
Tatiana IZVERSCAIA, Veaceslav GHENDOV
RARE ASPERULA L. (*RUBIACEAE*) SPECIES IN THE SPONTANEOUS FLORA OF REPUBLIC OF MOLDOVA 106
Galina LUPAȘCU, Svetlana GAVZER, Nicolae CRISTEA, Angela RUDACOVA, Ala CHERDIVARĂ
STUDII ALE VARIABILITĂȚII ȘI HERITABILITĂȚII CARACTERELOR DE PRODUCTIVITATE ȘI CALITATE LA GRÂUL COMUN 112
Liliana MĂRÎI, Larisa ANDRONIC, Marionela SAHANOVSCHIH, Angela IONAȘCU-URECHII
EFECTELE TEMPERATURII RIDICATE LA DIFERITE ETAPE ONTOGENETICE ASUPRA UNOR INDICI FENOTIPICI LA PLANTELE DE TOMATE 120
Nicola SASANELLI, Pasqua VERONICO, Crescenza DONGIOVANNI, Ion TODERAS, Stefan RUSU, Alexei BIVOL, Elena IURCU-STRAISTARU, Trifone D'ADDABBO
EFFECT OF PLANT PARASITIC NEMATODES ON OLIVE PLANTLETS OF *XYLELLA*-RESISTANT CULTIVAR FAVOLOSA 127
Elena SAŞCO
RĂSPUNSUL GRÂULUI COMUN LA ACȚIUNEA ASOCIATĂ A FACTORILOR DE STRES BIOTIC ȘI ABIOTIC 134
Maria TABĂRA, Nina CIORCHINĂ, Elisaveta ONICA, Alina CUTCOVSCHI-MUȘTUC, Ion ROȘCA, Mariana TROFIM
PARTICULARS OF GROWTH AND DEVELOPMENT AT *LYCIUM BARBARUM* L. "ALEXANDRU CIUBOTARU" IN THE NATIONAL BOTANICAL GARDEN .. 142
Victor ŢÎŢEI, Alexei ABABII, Vasile Adrian BLAJ, Mihai GADIBADI, Veaceaslav DOROFTEI, Andreea ANDREOIU, Monica TOD, Teodor MARUȘCA
INDICII DE CALITATE A BIOMASEI DE PĂIUȘ ÎNALT, *FESTUCA ARUNDINACEA* ÎN MOLDOVA 148

Victor ŢÎŢEI, Alexei ABABII, Marcela DRAGOŞ, Mihai GADIBADI, Veaceaslav DOROFTEI, Andreea ANDREOIU, Paul ZEVEDEI, Teodor MARUŞCA
INDICII DE CALITATE A MASEI PROASPETE RECOLTATE DE SPARCETĂ DE NISIP *ONOBRYCHIS ARENARIA* ŞI TRIFOI ROZ *TRIFOLIUM HIBRIDUM* 157
Pantelimon ZAVTONI, Leonid VOLOŞCIUC, Aurelia STINGACI
APLICAREA BACTERIILOR ENTOMOPATOGENE *BACILLUS THURINGIENSIS*, VAR.THURINGIENSIS ŞI FP-09 CONTRA *LEPTINOTARSA DECEMLINEATA* LA CULTURA CARTOFULUI.....165
Сава ГРИЦКАН, Зинаида ДАДУ, Прасковия КРИВАЯ, Михаил ЕВТОДИЕВ
ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ФИЗИОЛОГИСЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ И УРОЖАЙНОСТЬ ДЕРЕВЬЕВ ЯБЛОНИ.....173
Миланья МАКОВЕЙ
ФОРМИРОВАНИЕ ВНУТРИПОПУЛЯЦИОННОЙ ГЕНОТИПИЧЕСКОЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ У ТОМАТА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДЛЯ ОПЫЛЕНИЯ ТЕРМООБРАБОТАННОЙ ПЫЛЬЦЫ 179
Екатерина ПОПОВСКИЙ, Дина ЕЛИСОВЕЦКАЯ, Елена ЛУЦКАН, Раиса ИВАНОВА, Наталья МАЩЕНКО
ВЛИЯНИЕ ЭКСТРАКТА ИЗ *JUNIPERUS SABINA* L. НА МОБИЛИЗАЦИЮ РЕЗЕРВНЫХ ВЕЩЕСТВ И КРАХМАЛА ПРИ ПРОРАСТАНИИ СЕМЯН КУКУРУЗЫ 187
Валентина СВЕТЛИЧЕНКО, Анна ПОПОВИЧ
ОЦЕНКА КАЧЕСТВА И СОХРАНЯЕМОСТИ ПЛОДОВ СЛИВЫ, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ И ПРИМЕНЯЕМЫХ МЕТОДОВ ХРАНЕНИЯ.....194
Николай ТАРАН, Ирина ПОНОМАРЕВА, Сильвия НЕМЦЯНУ, Ольга ГРОСУ, Лидия ГОЛЕНКО, Марьяна ЧУБУК, Михаил СТЫЦЮК
ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ И СТАБИЛЬНОСТЬ БЕЛЫХ СУХИХ ВИН, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НОВЫХ СЕЛЕКЦИОННЫХ СОРТОВ ВИНОГРАДА 202
Татьяна ЩЕРБАКОВА
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЙ БАКТЕРИИ *BACILLUS THURINGIENSIS* И ГИФОМИЦЕТА *LECANICILLIUM LECANII* С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ СМЕСИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ 211
Anastasia BABILEVA
THE IMPACT OF FOOD RATIONS ON THE INTERMEDIATE METABOLISM OF AMINO ACIDS IN INDIVIDUALS WITH HYPERSTHENIC TYPE OF CONSTITUTION.....217
Anastasia BABILEVA, Vladimir CARAUŞ
INFLUENŢA STRUCTURII CALORICE A RAŢIILOR ASUPRA METABOLISMULUI INTERMEDIAR AL AMINOACIZILOR LIBERI ESENŢIALI LA TIPUL ASTENIC AL CONSTITUŢIEI 224
Iurie BACALOV, Aurelia CRIVOI, Elena CHIRIŢA, Adriana DRUŢA
INFLUENŢA ALIMENTAŢIEI ASUPRA SISTEMELOR FUNCŢIONALE 232

Ion BALAN, Dinu GAVOJDIAN, Nicolae ROŞCA, Sergiu BALACCI, Vladimir BUZAN, Vlada FURDUI, Galina OSIPCIUC, Vasile HAREA, Parascovia TURCANU, Valerian POPA, Ecaterina VÎHRIST, Artiom FILIPPOV, Vlad TEMCIUC
INFLUENȚA FACTORILOR INTRINSECI ȘI EXTRINSECI ASUPRA DEZVOLTĂRII CELULELOR SOMATICE ȘI GERMINALE 239
Natalia BORODIN, Nina BAGRIN
DINAMICA FORMELOR DE AZOT ÎN FLUVIUL NISTRU 247
Dumitru BULAT, Denis BULAT, Elena ZUBCOV
ANALIZA COMPARATIVĂ A STĂRII ECOLOGICE DIN SECTOARELE INFERIOARE ALE RÂURILOR MICI DIN REPUBLICA MOLDOVA (DUPĂ EXEMPLU R. RĂUT ȘI R. BÂC) PRIN PRISMA COMPONENȚEI CALITATIVE ȘI CANTITATIVE A IHTIOFAUNEI 254
Olga BULAT
ALIMENTAȚIA CA FACTOR AL MENȚINERII HOMEOSTAZIEI IMUNE 262
Svetlana GARAEVA, Ana LEORDA, Galina POSTOLATI
ROLUL AMINOACIZILOR ÎN REGLAREA HOMEOSTAZIEI TRACTULUI GASTROINTESTINAL 268
Ion GOLOGAN, Ştefan RUSU, Dumitru ERHAN, Viorelia RUSU
THE IMPACT OF MONO- AND POLYINVASIONS ON MEAT QUALITY IN COMMON CARP (*CYPRINUS CARPIO* LINNAEUS 1758) 276
Elena IURCU-STRAISTARU, Ion TODERAŞ, Alexei BIVOL, Ştefan RUSU, Nicola SASANELLI, Viorelia RUSU, Olesea GLIGA, Ion GOLOGAN
CERCETĂRI HELMINTOLOGICE CU IMPACT INVAZIV STABILITE LA CULTURA DE MAZĂRE (*PISUM SATIVUM L.*) ÎN CONDIȚIILE DE MEDIU ALE REPUBLICII MOLDOVA 281
Ana LEORDA, Svetlana GARAEVA, Dorina TOLSTENCO
IMPACTUL SANO- ȘI DISSANOGEN AL DIETEI ASUPRA HOMEOSTAZIEI MICROBIOTEI INTESTINALE ȘI RELAȚIA ACESTEIA CU METABOLISMUL AMINOACIZILOR 289
Vasile MACARI, Liliana ROTARI, Ana MACARI
EFECTELE SUPLIMENTĂRII HRANEI CU PRODUSUL ZOOBIOR, LA PREPELIȚE OUĂTOARE ASUPRA CONȚINUTULUI DE PSEUDOCOLINESTERAZĂ ȘI CERULOPLASMINĂ ÎN SERUL SANGUIN 297
Victoria NISTREANU, Alina LARION, Viorica PALADI, Vladislav CALDARI, Vladimir ȚURCAN
DIVERSITATEA FAUNEI DE VERTEBRATE TERESTRE DIN SECTORUL VULCĂNEȘTI – COLIBAȘI, REPUBLICA MOLDOVA 304
Ala OVERCENCO, Liuba COREȚCHI
INFLUENȚA FACTORILOR FIZICI INTERNI ȘI EXTERNI ASUPRA RISCULUI EXPUNERII LA RADONUL REZIDENȚIAL ÎN CONDIȚIILE SCHIMBĂRILOR CLIMATICE 313

Ştefan RUSU, Dumitru ERHAN, Maria ZAMORNEA, Ion TODERAŞ, Viorelia RUSU, Ion GOLOGAN
SOME PARTICULARITIES REGARDING THE INFESTATION AND DEPARASITIZATION OF THE ROE DEER (*CAPREOLUS CAPREOLUS* LINNAEUS, 1758), DEPENDING ON THE TYPE OF STRESS REACTIVITY 319
Vadim RUSU, Ion TODERAŞ, Mihail BUDEANU, Igor PÎRŢU
ROLUL MERMITIDELOR (*NEMATODA, MERMITHIDAE*) ÎN CALITATE DE AGENŢI BIOLOGICI REGLATORI AI EFECTIVULUI INSECTELOR HETEROTOPE ŞI HEMATOFAGE 327
Veaceslav SÎTNIC, Natalia CARAMAN, Vladislav CALDARI
STRUCTURA ȘI DIVERSITATEA COMUNITĂȚILOR DE MAMIFERE DIN REZERVAȚIA BIOSFEREI „PRUTUL DE JOS” 333
Vasile STEGĂRESCU, Andrian ȚUGULEA, Constantin BULIMAGA, Iurii BEJAN
INVESTIGAȚII RECENTE PRIVIND STAREA RADIAȚIEI DE FOND ÎN ECOSISTEMUL URBAN BĂLȚI, REPUBLICA MOLDOVA 340
Vladimir ȘEPTIȚCHI, Ana LEORDA
FACTORI INTRINSECI CU IMPACT SANOGEN ASUPRA PROCESULUI DE DIGESTIE ÎN INTESTINUL SUBȚIRE 348
Laurentia UNGUREANU, Daria TUMANOVA
INFLUIENȚA RÂURILOR RĂUT, BÂC ȘI BOTNA ASUPRA COMPONENȚEI FITOPLANCTONULUI ȘI CALITĂȚII APEI SECTORULUI INFERIOR AL FL. NISTRU.....355
Leonid VOLOȘCIUC
INTEGRAREA EDUCAȚIEI ȘI CONȘTIENTIZĂRII ECOLOGICE CU FORTIFICAREA ACTIVITĂȚILOR ÎN DOMENIUL AGRICULTURII ECOLOGICE.....361
Maria ZAMORNEA, Dumitru ERHAN, Ştefan RUSU, Olesea GLIGA, Nicolai BOTNARU
ASOCIAȚII ECTOPARAZITARE LA GĂINI (*GALLUS GALLUS DOMESTICUS*) DIN SECORUL PARTICULAR A REPUBLICII MOLDOVA 369
Natalia ZUBCOV, Elena ZUBCOV, Antoaneta ENE, Nina BAGRIN, Victor CIORNEA
CALITATEA PRODUSELOR PISCICOLE ÎN RELAȚIE CU METALELE DIN MEDIUL ACVATIC ȘI PROCESELE DE ACUMULARE.....376
Наталья ДУДНИК, Евгений ДУДНИК
НЕКОТОРЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИММУНИТЕТА У СПОРТСМЕНОВ 383
Нина ФУЛГА, Думитру БУЛАТ, Денис БУЛАТ
МОРФОФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГОНАД ПОЛОВОЗРЕЛЫХ САМОК БЫЧКА-ПЕЧСОЧНИКА *NEOGOBIUS FLUVIATILIS* (PALLAS, 1814) НИЖНЕГО ДНЕСТРА.....389

GEOȘTIINȚE ȘI SILVICULTURĂ

Ilie BOIAN, Galina MÎNDRU
PARTICULARITĂȚILE CONDIȚIILOR AGROMETEOROLOGICE ALE PRIMĂVERII ANULUI 2024 ȘI IMPACTUL LOR ASUPRA FAZELOR DE DEZVOLTARE A PRINCIPALELOR CULTURI AGRICOLE 396
Aliona BOTNARI, Ioana CHIRIAC
ASPECTE PRIVIND TENDINȚELE TEMPERATURILOR MINIME LA SOL – BAZINUL HIDROGRAFIC IALPUG 404
Natalia CIUBUC, Alexandru COCIN
ROLUL SPAȚIILOR VERZI URBANE ÎN ADAPTAREA LA SCHIMBĂRILE GLOBALE DE MEDIU 412
Olga CRIVOVA, Ghennadi SÎRODOEV, Aureliu OVERCENCO
AN APPROACH TO ESTIMATION OF SOIL ERODIBILITY FOR IALPUG RIVER BASIN (REPUBLIC OF MOLDOVA) 418
Petru CUZA
EVALUAREA VARIABILITĂȚII CARACTERELOR RITIDOMULUI ÎN POPULAȚIILE STEJARULUI PUFOS (*QUERCUS PUBESCENS* WILLD.) 426
Rodion DOMENCO, Ilie BOIAN
VALURILE DE CĂLDURĂ ÎN ULTIMELE DOUĂ DECENII ÎN SUDUL REPUBLICII MOLDOVA 431
Nina FRUNZE
SĂNĂTATEA SOLULUI – CONDIȚIE IMPORTANTĂ PENTRU DĂINUIREA SĂNĂTĂȚII OMULUI 436
Ana JELEAPOV
CONȚINUTUL ORELOR DE CURS LA HIDROLOGIE, SPECIALITATEA GEOGRAFIE, MEDIU UNIVERSITAR 443
Gheorghe JIGĂU, Sergiu DOBROJAN, Galina DOBROJAN, Nina PLĂCINTĂ, Iurie MOŞOI, Boris TURCHIN, Valentin GABERI
FUNCȚIILE SANO-ECOLOGICE ALE FRACȚIUNII LABILE A SUBSTANȚELOR ORGANICE DIN SOL: O ABORDARE CONCEPTUAL-TEORETICĂ 451
Olga JURMINSKAIA, Igor ŞUBERNEŢKII
STAREA ACTUALĂ A NISTRULUI INFERIOR ȘI A AFLUENȚILOR SĂI DE DREAPTA PE TERITORIUL REPUBLICII MOLDOVA ÎN PRIMĂVARA ANULUI 2024 459
Marina LUNGU
EVALUAREA SOLURILOR CENUȘII DE PĂDURE ÎN CONTEXTUL SCHIMBĂRII FACTORILOR PEDOGENETICI CONDIȚIONATE DE IMPACTUL FACTORULUI ANTROPIC 466
Igor NICOARA, Irina COCIU, Hanna CHARUSHNIKAVA
ESTIMAREA POTENȚIALULUI PENTRU INSTITUIREA A UNUI GEOPARC ÎN REPUBLICA MOLDOVA (STUDIUL DE CAZ: INTERFLUVIUL BÂC – NISTRU) 471

Vitalie SOCHIRCĂ, Tatiana NAGACEVSCHI
MODIFICĂRI ANTROPICE ALE SOLULUI LA MONUMENTUL ARHEOLOGIC „VALURILE LUI TRAIAN" DIN REPUBLICA MOLDOVA.....480
Олег БОЛОТИН, Кристина СПИАН, Олег ПЕТУХОВ, Наталья КОСТРЮКОВА
ОРГАНО-МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН МОЛДОВЫ.....487
Виктор ЖЕЛЯПОВ, Гене ЖАЛАЛИТЕ, Игорь НИКОАРА
ОСНОВНЫЕ ВОДОНОСНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И ГОРИЗОНТЫ ЮЖНОГО ПРИПРУТЬЯ 496

CHIMIE ȘI TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Cristina-Maria AL MATARNEH, Sergiu SHOVA, Alina NICOLESCU, Ramona DANAC
SINTEZA DE NOI COMPLECȘI DE ZINC ȘI CUPRU DERIVAȚI DIN LIGANZI BISTRIAZOLICI.....505
Maria BÎRCĂ, Roman RUSNAC, Aurelian GULEA
COMPUȘI COORDINATIVI AI FIERULUI(III) CU UNELE TIOSEMICARBAZONE $N^{(4)}$ – SUBSTITUITE ALE DERIVAȚILOR SALICIL ALDEHIDEI ȘI CINAM 513
Elena BUNDUCHI, Viorica GLADCHI, Maxim CISTEACOV, Angela LIS, Vladislav BLONSCHI, Gheorghe DUCA
ALDEHIDEI STABILIREA IMPACTULUI POLUĂRII CU VITAMINA B_6 ASUPRA CAPACITĂȚII DE AUTOPURIFICARE A SISTEMELOR ACVATICE NATURALE (LACURI).....522
Alexandru CIOCÂRLAN, Aculina ARÎCU, Lidia LUNGU, Svetlana BLAJA, Ion DRAGALIN, Violeta POPESCU
COMPOZIȚIA CHIMICĂ A ULEIULUI VOLATIL DE NARCIS (*NARCISSUS POETICUS* L.) LOCAL 530
Ciprian COJOCARU, Alexandru CIOCÂRLAN
EXTRACȚIA ȘI IMPLEMENTAREA COLORANȚILOR NATURALI 535
Alexandru CORONOVSCHI, Dinu PREPELIȚĂ, Aliona ISAC
ANALIZA INFLUENȚEI COMPLEXULUI HIDROENERGETIC NISTREAN ASUPRA REGIMULUI HIDROLOGIC AL FL. NISTRU 543
Nicoleta CRACIUN, Elena MELNIC, Marina FONARI, Diana CHISCA
CRYSTAL STRUCTURE AND HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF 2,4-DIAMINO-6-PHENYL-1,3,5-TRIAZIN-1-IUM PERCHLORATE.....551
Lidia CUBA, Ion BULHAC, Polina BOUROȘ
SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA COMPUȘILOR COMPLECȘI AI Co(II) ȘI Mn(II) CU LIGAND N,N-HETEROCICLIC 559
Olga DANILESCU, Olga KULIKOVA, Maria COCU, Ion BULHAC
AGENȚI DE COORDINARE DE TIP BAZE SCHIFF – SURSE GENERATIVE DE EMISIE.....564

Alexandrina DRUTA, Ion LUNGU, Ana POPUȘOI, Tamara POTLOG, Petru BULMAGA, Roman RUSNAC
SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF $ZnPc(COOH)_4$/Ch/Fe_3O_4 SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURES 570
Elena GORINCIOI, Natalia CIOBANU
COMPLETE ASSIGNMENTS OF THE ^{1}H, ^{13}C AND ^{15}N SPECTRA FOR (±)-MONASTROL BY 1D AND 2D HR NMR TECHNIQUES 577
Ianina GRAUR, Irina USATAIA, Vasilii GRAUR, Victor TSAPKOV, Aurelian GULEA, Olga GARBUZ, Greta BALAN
SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF N-(4-METHOXYPHENYL)-2-OXOPROPANAMIDE 4-PHENYLTHIOSEMICARBAZONE AND ITS COPPER(II) COMPLEXES 584
Carolina GRIGORAȘ, Alexandru CIOCÂRLAN, Maria GONȚA
ACTIVITATEA ANTIOXIDANTĂ A FILMELOR CU EXTRACTE DIN PRODUSE VEGETALE DE *SOPHORA JAPONICA* L. 591
Carolina GRIGORAȘ, Maria GONȚA, Alexandru CIOCÂRLAN
COMPOZIȚIA CHIMICĂ A EXTRACTULUI DE PROPOLIS 599
Diana GRIGORAȘ, Tatiana MITINA, Nadejda BONDARENCO, Tudor LUPAȘCU
STUDIUL CALITĂȚII APEI SUBTERANE DIN TREI LOCALITĂȚI DIN ZONA CENTRU A REPUBLICII MOLDOVA 606
Angela LIS, Viorica GLADCHI, Vladislav BLONSCHI, Maxim CISTEACOV, Elena BUNDUCHI
ROLUL COBALAMINEI ÎN PROCESELE DE AUTOPURIFICARE RADICALICĂ ÎN MEDIUL ACVATIC 614
Lucian LUPAȘCU, Svetlana GAVZER, Nicolae CRISTEA, Galina LUPAȘCU, Eugenia STÎNGACI, Marina ZVEAGHINȚEVA, Natalia SUCMAN, Fliur MACAEV
ACTIVITATEA ANTIFUNGICĂ A NOILOR DERIVAȚI VINIL-TRIAZOLICI CĂTRE *FUSARIUM CULMORUM* (W.G. SM.) SACC *IN VITRO* 622
Violeta MANGALAGIU, Dorina AMARIUCAI-MANTU, Vasilichia ANTOCI, Dumitrela DIACONU, Ionel MANGALAGIU
AZINE DERIVATIVES WITH ANTIMICROBIAL PROPERTIES 630
Larisa MOCANU, Maria GONȚA, Gheorghe DUCA
STUDIUL LEGITĂȚILOR CINETICE DE TRANSFORMARE A ACIDULUI GALIC PRIN APLICAREA PROCESELOR DE OXIDARE AVANSATĂ ÎN SISTEME MODEL 636
Raisa NASTAS, Iolanta BĂLAN
STUDIUL EXPERIMENTAL ȘI DFT AL ADSORBȚIEI IONILOR METALICI PE SUPRAFAȚA CARBUNELUI ACTIVAT PRIN GRUPĂRI CARBOXILICE 644
Ana POPUȘOI, Tamara POTLOG, Ștefan ROBU, Elena JORA
DERIVAȚI CALCONICI CU GRUPA 4-(DIMETILAMINO)FENIL ÎN APLICAȚII FOTOVOLTAICE 652
Pavel ȚIULEANU, Ivan MARENIN, Andrei SHCHEKOTIKHIN
SYNTHESIS AND EVALUATION OF NEW 2-AZOLYLINDOLES – DERIVATIVES OF INDOLE-2-CARBOXYLIC ACID 659

Gheorghiță ZBANCIOC, Costel MOLDOVEANU, Ionel MANGALAGIU
SINTEZE DE NOI DERIVAȚI BENZOCHINOLINICI CU ACTIVITATE ANTICANCEROASĂ....666
Марина ЗВЯГИНЦЕВА, Наталья СУКМАН, Флюр МАКАЕВ
ПОЛУСЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ КЛАССА ПИРАЗОЛА ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ 1,2,4-ТРИАЗОЛИЛЭТАНОНОВ....674
Рамиль РЗАЕВ, Ион ЖЕРУ, Наталья СУКМАН, Флюр МАКАЕВ
СИНТЕЗ ПОЛИ – (1,4-ДИАМИННАФТАЛИНА)МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ...682
Наталья ЧОБАНУ, Флюр МАКАЕВ
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ В СИНТЕЗЕ ДИГИДРОПИРИМИДИНОВ....689
Диана ШЕПЕЛЬ, Петру СПЭТАРУ, Александру ВИШНЕВСКИ
ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ 697

MATEMATICĂ ȘI INFORMATICĂ

Tudor BRAGARU
ABORDAREA SECURITĂȚII INFORMAȚIEI ÎN BAZA STANDARDELOR 704
Gabriela Cristina BRĂNOAEA
APLICAȚII ALE INTELIGENȚEI ARTIFICIALE ÎN EDUCAȚIA MATEMATICĂ 712
Mariana BUTNARU, Alexandru POPOV, Gheorghe CĂPĂȚÂNĂ
UNELE ASPECTE METODOLOGICE ALE CERCETĂRII REMISIUNILOR TULBURĂRILOR PSIHICE ȘI DE COMPORTAMENT ÎN EPILEPSIE....719
Maria CAPCELEA, Titu CAPCELEA
A NUMERICAL METHOD FOR SOLVING SINGULAR INTEGRAL EQUATIONS WITH PIECEWISE CONTINUOUS COEFFICIENTS....726
Maria CRISTEI
ADAPTAREA LA TEHNOLOGIE: FIGMA VS. SKETCH ÎN DESIGNUL UX/UI PENTRU MEDIUL ONLINE 734
Marian ILEANA
AUTOMATED TESTING METHODOLOGIES FOR DISTRIBUTED WEB SYSTEMS: A MACHINE LEARNING-BASED APPROACH TO ANOMALY DETECTION....741
Ludmila NOVAC
UTILIZAREA INTELIGENȚEI ARTIFICIALE PE PLATFORMA DE VÂNZARE PENTRU A OPTIMIZA PROCESELE DE AFACERI ALE COMPANIEI....748
Natalia PLEȘCA
INTERACȚIUNEA OM-CALCULATOR ȘI DEZVOLTAREA INTERFEȚELOR-UTILIZATOR....755

Георге ЛАТУЛ
ОПЫТ ПРЕПОДАВАНИЯ ПРОГРАММИРОВАНИЯ СТУДЕНТАМ СПЕЦИАЛЬНОСТИ ИФОРМАТИКА.....762
Ella GRIȚENCO, Yuri BORSHEV, Vladimir ȘEPTIȚCHI
INFO-DIGITAL ADDICTION: A NEW INTEGRATED CONCEPT AND TERM FOR NON-CHEMICAL ADDICTIONS RELATED TO THE USE OF INFORMATION AND COMMUNICATION TECHNOLOGIES.....767
Dumitru BOTNARU, Olga CERBU, Alina ȚURCANU
SEMIREFLEXIVE, LEFT AND RIGHT PRODUCTS OF TWO SUBCATEGORIES.773

FIZICĂ ȘI INGINERIE

Sergiu CÂRLIG, Profirie BARDEȚCHI, Viorel CIORNEA, Mihai MACOVEI
OSCILATORUL ANARMONIC 780
Sergiu CÂRLIG, Sergiu BÎZGAN, Angela RUSU
EXAMENUL DE BAC LA FIZICĂ – BARIERA DINTRE EVALUAȚI ȘI EVALUATORI 786
Ion M. CERNICA
DEZVOLTAREA TIMPURIE A DINAMICII FLUIDELOR: PARTEA I.....792
Oleg MOTORIN, Mircea BOLOGA, Igor PODLESNY
OPTIMIZATION OF AN EHD PUMP CHARACTERISTICS.....800
Irina PALADII, Elvira VRABIE, Mircea BOLOGA, Valeria VRABIE, Tatiana STEPURINA, Albert POLICARPOV, Cătălina SPRINCEAN
SEDIMENTAREA PROTEINELOR SERICE ÎN PUNCTUL IZOELECTRIC LA ELECTROACTIVAREA ZERULUI.....807
Marina TURCAN
DIAGNOSE OF BIOMOLECULES USING RAMAN INTERACTIONS OF THE LIGHT 815
Dumitru UNTILA, Ion LUNGU, Victor SUMAN, Ivan GADIAC, Tamara POTLOG
CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A STRATURILOR SUBȚIRI DE Sb_2Te_3 FABRICATE PRIN METODA SUBLIMĂRII ÎN VOLUM CUAZI-ÎNCHIS.....827
Дарья ГРАБКО, Константин ПЫРЦАК, Андриан ПРИСАКАРУ, Дарья ТОПАЛ, Марко ВИЛОТИЧ, Драгиша ВИЛОТИЧ, Ольга ШИКИМАКА
СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЕ СПЕЦИФИКИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ СТАЛИ AISI 316L В УСЛОВИЯХ ТРЕНИЯ И УДАРНОЙ НАГРУЗКИ 835
Валентин МИХАЙЛОВ, Наталья КАЗАК, Сергей ИВАШКУ, Анатолий ЯНАКЕВИЧ, Спиридон ЯЦКО
СИНТЕЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ И МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ В ПЛАЗМЕ НИЗКОВОЛЬТНОГО ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА 843

Conferinţa ştiinţifică naţională cu participare internaţională

„INTEGRARE PRIN CERCETARE ŞI INOVARE”

dedicată Zilei Internaționale a Științei pentru Pace și Dezvoltare,

7-8 noiembrie 2024

Științe exacte și ale naturii

Asistență computerizată – *Maria Bondari*

Bun de tipar 24.10.2024. Formatul 70x100 $^{1}/_{12}$.
Coli de tipar 48,5. Coli editoriale 45,0.
Comanda 35sp/2024.

Centrul Editorial-Poligrafic al USM
str. Al. Mateevici, 60, Chișinău, MD 2009
e-mail: *editura@usm.md*