

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII AL REPUBLICII MOLDOVA
UNIVERSITATEA PEDAGOGICĂ DE STAT „ION CREANGĂ” DIN CHIȘINĂU
FACULTATEA BIOLOGIE ȘI CHIMIE



UNIVERSITATEA
PEDAGOGICĂ DE STAT
ION CREANGĂ
DIN CHIȘINĂU



AO Inovatie în Educație
de Performanță



Universitatea din
Craiova

**Conferința științifico-practică internațională
„INSTRUIRE PRIN CERCETARE PENTRU
O SOCIETATE PROSPERĂ”
Ediția a-X-a**

18-19 martie 2023

Volumul I

**RELIZĂRI CONTEMPORANE ÎN
ȘTIINȚE ALE NATURII**

CHIȘINĂU, 2023

SCIENTIFIC COMMITTEE

Eduard COROPCEANU, Chairman, University Professor, PhD, director of IRITT, CSPU, ORCID 0000-0003-1073-828X

Alexandra BARBĂNEAGRĂ, Associate Professor, PhD, Rector of „Ion Creanga” State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0003-4777-1550

Diana ANTOCI, Associate Professor, Doctor Habilitatus, Vice-rector of CSPU, ORCID 0000-0002-7018-6651

Nicolai ALUCHI, Associate Professor, PhD, Dean of Faculty of Biology and Chemistry, CSPU, ORCID 0000-0003-1874-8474

Cezar Ionuț SPÎNU, University Professor, PhD, Rector of University of Craiova, Romania, ORCID 0000-0001-7589-5505

Puiu-Lucian GEORGESCU, University Professor, Doctor Habilitatus, Rector of „Lower Danube” University in Galati, Romania, ORCID 0000-0001-9455-9291

Liviu-Dan MIRON, University Professor, Doctor Habilitatus, Vice-rector of Iasi University of Life Sciences, Romania, ORCID 0000-0002-4824-3461

Cătălina ITICESCU, University Professor, Doctor Habilitatus, REXDAN Research Infrastructure of „Lower Danube” University in Galati, Romania, ORCID 0000-0001-8350-9424

Anton FICAI, University Professor, Doctor Habilitatus, University Politehnica of Bucharest, Romania, ORCID 0000-0002-1777-0525

Andrey DAVIDENKO, University Professor, Doctor Habilitat, University of Chernigov, Ukraine, ORCID 0000-0003-1542-8475

Cornel COJOCARU, PhD, „Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry, Iasi, Romania, ORCID 0000-0002-3651-6178

Ion TODERAȘ, Academician, University Professor, Doctor Habilitatus, Institute of Zoology, ORCID 0000-0001-6159-5325

Aculina ARÎCU, Associate Professor, Doctor Habilitat, Director of Institute of Chemistry, ORCID 0000-0001-7201-2519

Carmen GACHE, Associate Professor, PhD, University A.I. Cuza of Iasi, Romania, ORCID 0000-0001-8520-3752

Liliana CIAȘCAI, Associate Professor, PhD, Babeș-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania, ORCID 0000-0002-9619-2961

Tatiana ALEXIOU IVANOVA, Associate Professor, PhD, Czech University of Life Science, Prague, ORCID 0000-0002-9831-4969

Ion BULHAC, Doctor Habilitatus, Institute of Chemistry, ORCID 0000-0002-2437-2875

Elena ZUBCOV, Corresponding member of ASM, University Professor, Doctor Habilitatus, Institute of Zoology, ORCID 0000-0002-8437-8195

Roman CROITOR, PhD, Université Aix-Marseille, CNRS, Maison méditerranéenne des sciences de l'homme, Aix-en-Provence, Franța, ORCID 0000-0003-4224-1251

Pavel PÎNZARU, Associate Professor, PhD, National Botanical Garden (Institute) "Alexandru Ciubotaru", ORCID 0000-0001-6116-930X

Nina LIOGCHII, Associate Professor, PhD, Institute of Ecology and Geography, ORCID 0000-0002-8202-1934

Tudor COZARI, University Professor, Doctor Habilitatus, CSPU, ORCID 0000-0003-4875-463X

Eugenia CHIRIAC, Associate Professor, PhD, CSPU, ORCID 0000-0002-5935-0414

Viorica COADĂ, Associate Professor, PhD, CSPU, ORCID 0000-0003-3368-7016

Ion ARSENE, Associate Professor, PhD, CSPU, ORCID 0000-0003-3102-3507

ORGANIZATIONAL COMMITTEE

Diana CHIȘCA, Chairman, Associate Professor, PhD, CSPU
Boris NEDBALIUC, Associate Professor, PhD, CSPU
Sofia GRIGORCEA, Associate Professor, PhD, CSPU
Lora MOȘANU-ȘUPAC, Associate Professor, PhD, CSPU
Diana COȘCODAN, Associate Professor, PhD, CSPU
Tatiana CÂRLIG, Associate Professor, PhD, CSPU
Eugenia MELENTIEV, Associate Professor, PhD, CSPU
Lilia BRÎNZĂ, Associate Professor, PhD, CSPU
Sergiu CODREANU, Associate Professor, PhD, CSPU
Victor CIORNEA, University lector, PhD, CSPU
Vasile LOZOVAN, University lector, doctor, CSPU
Ana ȚÎGANAȘ, University assistant, CSPU
Daniela PLACINTA, University assistant, CSPU
Natalia ROTARI, PhD student, UPSC
Nadejda CAZACIOC, PhD student, University assistant, CSPU
Elena COȘCODAN, Postgraduate student, CSPU
Ghenadie CHIRIAC, Postgraduate student, CSPU

DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII DIN REPUBLICA MOLDOVA
"Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă", conferință științifico-practică
internațională (10 ; 2023 ; Chișinău). Conferința științifico-practică internațională "Instruire prin
cercetare pentru o societate prosperă", Ediția a 10-a, 18-19 martie 2023 / scientific committee:
Eduard Coropceanu (chairman) [et al.] ; organizational committee: Diana Chișca (chairman) [et al.].
– Chișinău : S. n., 2023 (CEP UPSC) – . – ISBN 978-9975-46-716-2.

Cerințe de sistem: PDF Reader.

Vol. 1 : Realizări contemporane în științe ale naturii. – 2023. – 319 p. : fig., tab. – Antetit.: Min.
Educației și Cercet. al Rep. Moldova, Univ. Ped. de Stat "Ion Creangă" din Chișinău, Fac. Biologie
și Chimie. – Texte : lb. rom., engl., rusă. – Rez.: lb. rom., engl., germ. etc. – Referințe bibliogr. la
sfârșitul art. – ISBN 978-9975-46-717-9 (PDF).

082=135.1=111=161.1

I-57

CUPRINS

SESIUNE PLENARĂ

<i>Andrey DAVIDENKO. Probleme bei der durchführung des bildungsprozesses in den natürlich-mathematischen disziplinen unter modernen bedingungen</i>	15
<i>Corneliu COJOCARU, Victor CIORNEA. Eliminarea ionilor de nitrit din ape contaminate prin procesul hibrid de adsorbție-ultrafiltrare</i>	21
<i>Dorica BOTAU, Sorina POPESCU. Obținerea, testarea și evaluarea unor extracte vegetale din specii medicinale</i>	24
<i>Roman CROITOR. Utilizarea metodelor de analiză datelor mari în studii biogeografice: exemplul cerbilor fosili din zona paleartică de vest</i>	31

REALIZĂRI ACTUALE ALE CHIMIEI ȘI PROTECȚIA MEDIULUI

<i>Anastasia VERDEȘ, Elena GORINCIOI, Macaev FLIUR. Prepararea monastrolului chiral bioactiv pe baza unui protocol de sinteză ecologic și convenabil</i>	36
<i>Dumitrița ȚAPU, Elena MELNIC, Diana CHIȘCA. Interacțiuni intermoleculare din cocristalele organice ale acidului 2-nitroterifitalic și diferiți liganzi piridinici</i>	40
<i>Dumitru STATI. Sinteza și caracterizarea structurală a clusterului heterometalic { Co₃Yb₃ } izobutirat în baza n-butildietanolaminei.....</i>	47
<i>Dumitru URECHE, Ion BULHAC, Pavlina BOUROȘ. Compuși hetero-bimetalici ai Ba(II) ce conțin ligand O,N,O-donor și anion [Co(NCS)₄]²⁻</i>	50
<i>Dumitru URECHE, Ion BULHAC, Paulina BOUROȘ. Sinteza și structura unui compus binuclear al Mn(II) cu dianilinglioxima și acidul izoftalic</i>	53
<i>Ecaterina BELEAEV. Evaluarea legăturilor intermoleculare de hidrogen în compușii multicompenți ai [Co(NH₃)₆]³⁺ cu acid 3-sulfobenzoic prin analiza suprafeței Hirshfeld</i>	56
<i>Ioana BĂBĂRUȘ, Ionuț-Iulian LUNGU, Alina ȘTEFANACHE. Caracterizarea geochemică a apelor termale din România</i>	61
<i>Iolanta BĂLAN, Mihail GORBACIOV, Natalia GORINCIOI. Pseudo efectul Jahn-Teller în starea de tranziție a transferului dublu de protoni în dimerul acidului formic</i>	65
<i>Ion ARSENE, Viorica PURCEL. Studiul DFT al mecanismului reacției de condensare a 3-piridincarboxalhidei cu acidul p-aminobenzoic</i>	69
<i>Lucian LUPASCU, Oleg PETUHOV, Tudor LUPASCU. Studiul adsorbției bacteriei Bacillus subtilis și a fungului Candida albicans pe enterosorbenti de origine vegetală diferită</i>	76
<i>Lucian LUPASCU, Fliur MACAEV, Galina LUPASCU. Utilizarea compușilor vinil-triazolici în protecția grâului comun de putregaiul de rădăcină</i>	80
<i>Maria COCU, Paulina BOUROSH, Victor KRAVTSOV, Olga DANILESCU, Ion BULHAC. Compuși coordinativi mononucleari ai nichelului(II) și cuprului(II) cu</i>	

ligandul bază Schiff derivat al S-metilizotiosemicarbazonei acetilacetonei și 8-chinolinaldehidei	83
<i>Maria SANDU, Anatol TARIȚĂ, Elena MOȘANU. Indicele de calitate a apei din afluenții de dreapta ai fluviului Nistru</i>	86
<i>Mihail GORBACIOV, Natalia GORINCIOI, Iolanta BĂLAN, Ion ARSENE. Unele proprietăți fizico-chimice ale n-alkanii cu lanț scurt cauzate de orbitalii lor moleculari specifici</i>	89
<i>Natalia GORINCIOI, Iolanta BĂLAN, Ion ARSENE. Studiu teoretic al cei mai stabili izomeri ai moleculelor IO₃⁻ și HIO₃</i>	95
<i>Nicoleta CRACIUN, Elena MELNIC, Diana CHIȘCA. Analiza suprafeței hirshfeld. investigarea interacțiunilor intermoleculare în cristalul compusului ionic de 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazină și acid malonic</i>	102
<i>Olga DANILESCU, Lilia CROITOR, Ion BULHAC, Paulina BOUROȘ, Olga KULIKOVA. Liganzi dihidrazonici ai 2,6-diacetilpiridinei – chemosenzori în detectarea Cd²⁺</i>	106
<i>Raisa LOZAN, Anatoile TĂRÎȚĂ, Maria SANDU, Elena MOȘANU, Anna COMARNIȚCHI. Interrelația calitatea aerului și cea a depunerilor atmosferice solide (studiu de caz)</i>	109
<i>Victor CIORNEA, Ion ARSENE, Iolanta BĂLAN, Corneliu COJOCARU. Studiu DFT al speciației aqua-cloro-complecșilor Cr(III)</i>	113
<i>Vily Marius CIMPOIAȘU, Ion PĂLĂRIE, George BRĂTULESCU. Studiul spectroscopic al izomerizării termice a [4-(4-clorobenziloxi)-3-metilfenil](p-tolil) diazena</i>	117

BIODIVERSITATE ȘI ECOLOGIE

<i>Alina-Adriana TUDOR. Caracteristici bioclimatice ale județului Brăila</i>	121
<i>Anastasiia PORTARESCU, Corina CERTAN, Nadejda GRABCO. Aprecierea stării ecologice a rezervației naturale de plante medicinale „Rădoaia” în baza speciilor erbacee</i>	129
<i>Elena ILINA. Biodiversitate și ecologie, ieri, azi și mâine</i>	132
<i>Gabriela Adriana POPESCU. Mirifica lume a mineralelor studiu asupra diversității și proprietăților mineralelor</i>	139
<i>Ion ANDRONACHE. Utilizarea entropiei și a lacunarității în analiza dinamicii suprafețelor forestiere – studiu de caz județul Brăila</i>	143
<i>Ion ROȘCA, Tatiana TANACHI, Elisaveta ONICA, Alina CUTCOVSCHI-MUȘTUC. Mobilizarea și conservarea diversității intraspecifice a dracilei japoneze (<i>Berberis thunbergii</i> dc.) în cadrul Grădinii Botanice Naționale (Institut) „Alexandru Ciubotaru”</i>	149
<i>Kseniia PARAMONOVA, Tatiana ALEXIOU IVANOVA, Musa BAPPAH. Some aspects of <i>Heracleum mantegazzianum</i> biomass applicability for densified biofuels producing</i>	153
<i>Laurenția ARTIOMOV. Microbiomului solului: contribuții la serviciile ecosistemice ...</i>	156
<i>Maricica COLȚUN. Specii noi din genul <i>Artemisia</i> L. introduse și cercetate în Grădina Botanică</i>	161

<i>Melania GHEREG, Nina CIORCHINĂ, Maria TABĂRA. Particularitățile bioecologice ale speciei <i>Leucojum aestivum</i> L. (Amaryllidaceae) în condițiile Republicii Moldova..</i>	164
<i>Mihai MOLNAR, Marinela FILIP. Protecția mediului din perspectiva Uniunii Europene.....</i>	167
<i>Musa BAPPAH, Jiří BRADNA, Tatiana ALEXIOU IVANOVA. Everything maize: food, feed, or energy</i>	169
<i>Natalia CÎRLIG, Victor ȚÎȚEI, Ana GUȚU. Resurse vegetale cu pondere apicolă</i>	172
<i>Nicolae CRISTEA, Svetlana GAVZER, Galina LUPAȘCU. Plasticitatea fenotipică a genitorilor și hibrizilor F₁ de grâu comun la interacțiunea cu ciuperca <i>Fusarium avenaceum</i></i>	176
<i>Nina BOGDAN-GOLUBI, Valerina SLANINA. Evaluarea viabilității bacteriilor lactice din CNMN</i>	179
<i>Nina LIOGCHII, Fasola REGINA, Liliana MOTELICA. Specii de importanță europeană și națională în Situl Emerald "Pădurea Hâncești"</i>	182
<i>Oleksandr LUKASH. Plant habitats reduction and elimination of the aboriginal species flora populations in the left bank Polissia of Ukraine</i>	186
<i>Olga IONIȚA, Elena TOFAN-DOROFEEV. Revizuirea taxonomică și statutul speciei <i>Serratula radiata</i> (Waldst. et Kit.) M. Bieb. în Republica Moldova</i>	189
<i>Olga ȚURCAN, Tamara SÎRBU. Metode de conservare în microbiologie (Articol de sinteză)</i>	192
<i>Pavel PÎNZARU, Valentina CANTEMIR. Prodrromul vegetației din Republica Moldova (clase, ordine și alianțe)</i>	200
<i>Shabnam NAZARI, Tatiana ALEXIOU IVANOVA, Rajesh KUMAR MISHRA. Utilization of agro-waste biomass fibers for 3D hybrid composite construction materials</i>	207
<i>Sergiu COȘMAN, Victor ȚÎȚEI, Valentina COȘMAN, Natalia MOCANU, Serghei COZARI, Veceslav MAZARE. Valoarea economică a hibridului „SAȘM-4” de sorg x iarbă de sudan în dependență de perioada de recoltare</i>	211
<i>Tamara SÎRBU, Olga ȚURCAN, Cristina MOLDOVAN. Rezistența fungilor fitopatogeni la procesul de liofilizare în dependență de temperatura de congelare</i>	216
<i>Tatiana SÎRBU, Doina ȘABAROV. Gramineele ornamentale in condiții EX-SITU</i>	220
<i>Valentina ȚÎMBALÎ. Biodiversitatea colecțiilor de plante de teren protejat în Grădina Botanică Națională (I) "Al. Ciubotaru"</i>	225
<i>Valentina ȚÎMBALÎ, Tatiana TANACHI. Colecția de plante suculente de teren protejat în Grădina Botanică Națională (I) "Al. Ciubotaru"</i>	228
<i>Veceslav SÎTNIC, Victoria NISTREANU, Natalia CARAMAN. Aspecte privind trendurile dezvoltării speciilor de rozătoare mici sub influența factorilor climatici</i>	231
<i>Viorica COADĂ, Viorica TRIFĂUȚAN, Ana ȚÎGANĂȘ. Importanța gasteropodelor în evaluarea gradului de poluare al mediului acvatic în Republica Moldova</i>	234
<i>Антон ПОЛЯКОВ. Коллекция эпифитных кактусов рода <i>Rhipsalis</i> Gaertn. Национального Ботанического Сада им. "А.А. Чуботару"</i>	238
<i>Виктория ЕРОШЕНКОВА, Константин БУЛЬМАГА. Экологическое состояние речного участка Реут</i>	240

<i>Диана ИНДОИТУ. Структура и разнообразие прокариотного сообщества карбонатного чернозема в длительном полевом опыте с органическими удобрениями</i>	243
<i>Наталья ТОДИРАШ, Татьяна ТАНАКИ. Коллекция Aloe L. В Национальном Ботаническом Саду им. "А.А. Чуботару"</i>	250
<i>Светлана ПИРОЖКОВА. О необходимости исследования окружающей среды и подготовки для этого специалистов</i>	253
<i>Юрий ЛИФЕНКО. Биоразнообразие растений семейства коммелиновые (Commelinaceae MIRB.) в коллекции Национального Ботанического Сада (Институт) "А. Чуботару"</i>	256

MATERIALE NOI ȘI BIOTEHNOLOGII

<i>Alexandru ROTARU, Victor CIORNEA. Nanotuburi de carbon cu un singur perete decorate cu nanoparticule de aur pentru aplicații în imagistica Raman a celulelor..</i>	259
<i>Anastasia ȘTEFÎRȚĂ, Ion BULHAC, Lilia BRÎNZĂ, Eduard COROPCEANU, Nicolai ALUCHI, Maria COCU. Efectul unor compuși coordinațivi asupra creșterii și productivității plantelor de cultură</i>	262
<i>Anastasia VEVERIȚĂ, Eduard COROPCEANU, Paulina BOUROȘ. Structura cristalină a cloro-bis(dimetilglioimato)cobalt(III) cu derivați ai piridinei</i>	269
<i>Boris NEDBALIUC, Eugeniu CIOBANU, Sofia GRIGORCEA, Olga DANILESCU. Influența unui compus coordinațiv al Zn(II) asupra productivității cianobacteriei Spirulina platensis</i>	272
<i>Claudia GHEORGHÎȚA, Eugenia MELENTIEV. Cercetări privitor la determinarea indicilor fizico-chimici care apreciază calitatea uleiului extras din diferite soiuri de nuci autohtone</i>	275
<i>Elena ACHIMOVA, Vladimir ABASKIN, Constantin LOSMANSCHII, Alexei MESHALKIN, Vladislav BOTNARI. Efectul concentrației azocolarantului asupra modificării birefringenței fotoinduse</i>	283
<i>Ludmila BALAN, Valerina SLANINA, Ludmila RUDI, Tatiana CHIRIAC. Conținutul de proteine și carbohidrați în biomasa levurilor după un an de conservare în prezența extractelor policomponente din spirulina</i>	286
<i>Nadejda GUȚU. Structura etiologică a bacteriilor din familia enterobacteriaceae care provoacă boli diareice acute</i>	290
<i>Natalia CIOBANU, Fliur MACAEV. Perspective pentru sinteza dihidropirimidinelor..</i>	296
<i>Silvia VUTCARIOV, Eugenia MELENTIEV. Studiul comparativ privitor la compoziția fizico-chimică a unor produse apicole autohtone</i>	299
<i>Vasile LOZOVAN, Ion BULHAC, Paulina BOUROȘ, Victor KRAVȚSOV. Structura cristalină și studiul spectroscopic IR al complecșilor macrociclici [Cu(HL)Cl] și [Cu(HL)Br].....</i>	306
<i>Victor KRAȚOV, Nikita SIMINEL, Marina FONARI, Elena LUCENTI. Structura cristalină și proprietăți fotoluminescente ale [Nd(NO₃)₃(H₂O)₄](iso-C₉H₆N₆)₂(H₂O) ...</i>	309

<i>Ghennadi TRIDUH, Alexei MESHALKIN, Alexandr PRISACAR, Vladimir ABASHKIN, Elena ACHIMOVA, Serghei MOLDOVANU. The spectral dependence of relief gratings diffraction efficiency directly formed in nanomultilayers As₂S₃-Se</i>	312
<i>Олег МОТОРИН, Мирча БОЛОГА. Интенсификация теплообмена в миниканалах под воздействием электрического поля</i>	315

TABLE OF CONTENTS

PLENARY SESSION

Andrey DAVIDENKO. Problems of the implementation of the educational process in natural-mathematical disciplines in modern conditions	15
Corneliu COJOCARU, Victor CIORNEA. Removal of nitrite ions from contaminated waters by a hybrid adsorption-ultrafiltration process	21
Dorica BOTAU, Sorina POPESCU. Obtaining, testing and valuation of some vegetable extracts from medicinal species	24
Roman CROITOR. Implication of data analytic methods in biogeographic research: the case of fossil deer from western palearctic	31

CURRENT ACHIEVEMENTS IN CHEMISTRY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION

Anastasia VERDEȘ, Elena GORINCIOI, Fliur MACAEV. Preparation of biologically active chiral monastrol based on an environmentally convenient synthetic protocol ..	36
Dumitrița ȚAPU, Elena MELNIC, Diana CHIȘCA. Intermolecular interactions in organic cocrystals of 2-nitroterephthalic acid and different pyridinic ligands	40
Dumitru STATI. Synthesis and structural characterization of a heterometallic {Co₃Yb₃} izobutyrate cluster based on N-butyl-diethanolamine	47
Dumitru URECHE, Ion BULHAC, Pavlina BOUROȘ. Hetero-bimetallic compounds of Ba(II) containing O,N,O-donor ligand and [Co(NCS)₄]²⁻ anion	50
Dumitru URECHE, Ion BULHAC, Paulina BOUROȘ. Synthesis and structure of a Mn(II) binuclear compound with dianilinyloxime and isophthalic acid	53
Ecaterina BELEAEV. Evaluation of intermolecular hydrogen bonds in multicomponent compounds of [Co(NH₃)₆]³⁺ with 3-sulfobenzoic acid by Hirshfeld surface analysis	56
Ioana BĂBĂRUȘ, Ionuț-Iulian LUNGU, Alina ȘTEFANACHE. Geochemical characterisation of romanian thermal	61
Iolanta BĂLAN, Mihail GORBACIOV, Natalia GORINCIOI. Pseudo Jahn-Teller effect in the transition state of the double proton transfer in the formic acid dimer	65
Ion ARSENE, Viorica PURCEL. DFT study of the mechanism of the condensation reaction of 3-pyridinecarboxaldehyde with p-aminobenzoic acid	69
Lucian LUPASCU, Oleg PETUHOV, Tudor LUPASCU. Study of the adsorption of <i>Bacillus subtilis</i> bacteria and <i>Candida albicans</i> fungus on enterosorbents of different vegetal origin	76
Lucian LUPASCU, Fliur MACAEV, Galina LUPAȘCU. The use of vinyl-triazole compounds in the protection of common wheat from root rot	80
Maria COCU, Paulina BOUROȘ, Victor KRAVTSOV, Olga DANILESCU, Ion BULHAC. Mononuclear Nickel(II) and Copper(II) coordination compounds with schiff base ligand derived from acetylacetone S-methylisothiosemicarbazone and quinoline-8-carbaldehyde	83
Maria SANDU, Anatol TARIȚĂ, Elena MOȘANU. The water quality index from the right tributaries of the Dnistro river	86

Mihail GORBACIOV, Natalia GORINCIOI, Iolanta BĂLAN, Ion ARSENE. Some physicochemical properties of short chain n-alkanes caused by their specific molecular orbitals	89
Natalia GORINCIOI, Iolanta BĂLAN, Ion ARSENE. Theoretical study of the most stable isomers of the IO₃⁻ and HIO₃ molecules	95
Nicoleta CRACIUN, Elena MELNIC, Diana CHIȘCA. Hirshfeld surface analysis. the investigation of intermolecular interactions in a crystal of ionic compound of 2,4-diamino-6-phenyl-1,3,5-triazine and malonic acid	102
Olga DANILESCU, Lilia CROITOR, Ion BULHAC, Paulina BOUROȘ, Olga KULIKOVA. 2,6-Diacetylpyridine dihydrazone ligands – chemosensors for Cd²⁺ detection	106
Raisa LOZAN, Anatolie TĂRÎȚĂ, Maria SANDU, Elena MOȘANU, Anna COMARNIȚCHI. Interrelation air quality and solid atmospheric deposits (Case study)	109
Victor CIORNEA, Ion ARSENE, Iolanta BĂLAN, Corneliu COJOCARU. DFT study of the speciation of aqua chloro complexes of Cr(III)	113
Vily Marius CIMPOIAȘU, Ion PĂLĂRIE, George BRĂTULESCU. The spectroscopical study of thermal isomerization of [4-(4-chlorobenzoyloxy)-3-methylphenyl](p-tolyl)diazene	117

BIODIVERSITY AND ECOLOGY

Alina-Adriana TUDOR. Bioclimatic characteristics of Brăila county	121
Anastasiia PORTARESCU, Corina CERTAN, Nadejda GRABCO. Assessment of the ecological status of the "Radoaia" medicinal plants natural reserve based of herbaceous species	129
Elena ILINA. Biodiversity and ecology, yesterday, today and tomorrow	132
Gabriela Adriana POPESCU. The wonderful world of minerals study on diversity and properties of minerals	139
Ion ANDRONACHE. The use of entropy and lacunarity in the analysis of forest area dynamics – case study Brăila county	143
Ion ROȘCA, Tatiana TANACHI, Elisaveta ONICA, Alina CUTCOVSCHI-MUȘTUC. The mobilization and conservation of the intraspecific diversity of the Japanese drachilla (<i>Berberis thunbergii</i> DC.) within the National Botanical Garden (Institute) "Alexandru Ciubotaru"	149
Kseniia PARAMONOVA, Tatiana ALEXIOU IVANOVA, Musa BAPPAH. Some aspects of <i>Heracleum mantegazzianum</i> biomass applicability for densified biofuels producing	153
Laurenția ARTIOMOV. The soil microbiome: contributions to ecosystem services	156
Maricica COLȚUN. New species of the genus <i>Artemisia</i> L. researched in the Botanical Garden	161
Melania GHEREG, Nina CIORCHINĂ, Maria TABĂRA. The bioecological species of <i>Leucojum aestivum</i> L. (Amaryllidaceae) in the conditions of the Republic of Moldova	164
Mihai MOLNAR, Marinela FILIP. The European Union perspective on enviromental protection	167
Musa BAPPAH, Jiří BRADNA, Tatiana ALEXIOU IVANOVA. Everything maize: food, feed, or energy	169
Natalia CÎRLIG, Victor ȚÎȚEI, Ana GUȚU. High-value melliferous plant resources	172
Nicolae CRISTEA, Svetlana GAVZER, Galina LUPAȘCU. Phenotypic plasticity of parental forms and F₁ hybrids of common wheat at the interaction with the <i>Fusarium avenaceum</i> fungus	176

<i>Nina BOGDAN-GOLUBI, Valerina SLANINA. Assessing viability of lactic acid bacteria from NCNM</i>	179
<i>Nina LIOGCHII, Regina FASOLA, Liliana MOTELICA. The species of european and national importance in the Emerald Site «Pădurea Hâncești»</i>	182
<i>Oleksandr LUKASH. Plant habitats reduction and elimination of the aboriginal species flora populations in the left bank Polissia of Ukraine</i>	186
<i>Olga IONIȚA, Elena TOFAN-DOROFEEV. Taxonomic revision and status of <i>Serratula radiata</i> (Waldst. et Kit.) M. Bieb. in the Republic of Moldova</i>	189
<i>Olga ȚURCAN, Tamara SÎRBU. Conservation methods in microbiology (Synthesis article)</i>	192
<i>Pavel PÎNZARU, Valentina CANTEMIR. The prodrome of the vegetation of the Republic of Moldova (classes, orders and alliances)</i>	200
<i>Shabnam NAZARI, Tatiana ALEXIOU IVANOVA, Rajesh Kumar MISHRA. Utilization of agro-waste biomass fibers for 3D hybrid composite construction materials</i>	207
<i>Sergiu COȘMAN, Victor ȚÎȚEI, Valentina COȘMAN, Natalia MOCANU, Serghei COZARI, Veceslav MAZARE. The economic value of the sorghum x sudan grass hybrid "SAȘM-4" depending on the harvest period</i>	211
<i>Tamara SÎRBU, Olga ȚURCAN, Cristina MOLDOVAN. Resistance of phytopathogenic fungi to the freezing process depending on the freezing temperature</i>	216
<i>Tatiana SÎRBU, Doina ȘABAROV. The grasses ornamentals in EX-SITU conditions</i>	220
<i>Valentina ȚÎMBALÎ. Biodiversity of the plant collections of the protected land in the National Botanical Garden (I) "Al. Ciubotaru"</i>	225
<i>Valentina ȚÎMBALÎ, Tatiana TANACHI. The collection of succulent plants of protected land in the National Botanical Garden (i) "Al. Ciubotaru"</i>	228
<i>Veaceslav SÎTNIC, Victoria NISTREANU, Natalia CARAMAN. Aspects regarding development trends of species of small rodents under the influence of climate factors</i>	231
<i>Viorica COADĂ, Viorica TRIFĂUȚAN, Ana ȚÎGANĂȘ. The importance of gastropods in assessing the degree of pollution of the aquatic environment in the Republic of Moldova</i>	234
<i>Anton POLEACOV. Collection of epiphytic cacti of the genus <i>Rhipsalis</i> Gaertn. in National Botanical Garden "Al. Ciubotaru "</i>	238
<i>Victoria EROSENCOVA, Constantin BULIMAGA. Ecological state of the Reut river section</i>	240
<i>Diana INDOITU. The structure and diversity of the prokaryotic community of carbonate chernozem in long-term field experiment with organic fertilizers</i>	243
<i>Natalia TODIRĂȘ, Tatiana TANACHI. Collection of the genus <i>Aloe</i> L. in the National Botanical Garden "A. Chubotaru"</i>	250
<i>Svitlana PYROZHKOVA. On the need for environmental research and training of specialists for this</i>	253
<i>Iurii LIFENCO. Biodiversity of the Commelinaceae family (Comelinaceae Mirb.) in the collection of the National Botanical Garden (Institute) "A. Ciubotaru"</i>	256

NEW MATERIALS AND BIOTECHNOLOGIES

<i>Alexandru ROTARU, Victor CIORNEA. Single-walled carbon nanotubes decorated with gold nanoparticles for applications in Raman imaging of cells</i>	259
<i>Anastasia ȘTEFÎRȚĂ, Ion BULHAC, Lilia BRÎNZĂ, Eduard COROPCEANU, Nicolai ALUCHI, Maria COCU. The effect of some coordination compounds on the growth and productivity of crop plants</i>	262

<i>Anastasia VEVERIȚĂ, Eduard COROPCEANU, Paulina BOUROȘ. Crystal structure of a Chloro-bis(Dimethylglyoximato)-cobalt(III) with pyridine derivatives</i>	269
<i>Boris NEDBALIUC, Eugeniu CIOBANU, Sofia GRIGORCEA, Olga DANILESCU. The influence of a Zn(II) coordination compound on the productivity of the cyanobacteria Spirulina platensis</i>	272
<i>Claudia GHEORGHIȚA, Eugenia MELENTIEV. Research on the determination of physico-chemical indices that assess the quality of the oil extracted from different varieties of native walnuts</i>	275
<i>Elena ACHIMOVA, Vladimir ABASKIN, Constantin LOSMANSCHII, Alexei MESHALKIN, Vladislav BOTNARI. The effect of azodye concentration on birefringence modification</i>	283
<i>Ludmila BALAN, Valerina SLANINA, Ludmila RUDI, Tatiana CHIRIAC. The proteins and carbohydrates content in the yeasts biomass after one year of lyophilized state in the presence of polycomponent extracts from Spirulina</i>	286
<i>Nadejda GUȚU. Etiological structure of bacteria from the family enterobacteriaceae causing acute diarrhea diseases</i>	290
<i>Natalia CIOBANU, Fliur MACAEV. Perspectives for the synthesis of dihydropyrimidines</i>	296
<i>Silvia VUTCARIOV, Eugenia MELENTIEV. Comparative study regarding the physical-chemical composition of some indigenous bee products</i>	299
<i>Vasile LOZOVAN, Ion BULHAC, Paulina BOUROȘ, Victor KRAVȚSOV. Crystal structure and ir spectroscopic study of the macrocyclic complexes [Cu(HL)Cl] and [Cu(HL)Br]</i>	306
<i>Victor KRAVȚSOV, Nikita SIMINEL, Marina FONARI, Elena LUCENTI. Crystal structure and photoluminescence properties of [Nd(NO₃)₃(H₂O)₄](iso-C₉H₆N₆)₂(H₂O)</i>	309
<i>Ghennadi TRIDUH, Alexei MESHALKIN, Alexandr PRISACAR, Vladimir ABASHKIN, Elena ACHIMOVA, Serghei MOLDOVANU. The spectral dependence of relief gratings diffraction efficiency directly formed in nanomultilayers As₂S₃-Se</i>	312
<i>Oleg MOTORIN, Mircea BOLOGA. Intensification of heat transfer in mini-channels under the influence of an electric field</i>	315

SESIUNE PLENARĂ
PLENARY SESSION

CZU: 37.015.4:5

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p15-20

PROBLEMS OF THE IMPLEMENTATION OF THE EDUCATIONAL PROCESS IN NATURAL-MATHEMATICAL DISCIPLINES IN MODERN CONDITIONS

PROBLEME BEI DER DURCHFÜHRUNG DES BILDUNGSPROZESSES IN DEN NATÜRLICH-MATHEMATISCHEN DISZIPLINEN UNTER MODERNEN BEDINGUNGEN

*Andrey Davidenko, Nationale Universität "Chernihiv Collegium»,
benannt nach T. G. Shevchenko Chernihiv Regional Institute of Postgraduate Pedagogical
Education benannt nach K.D. Ushinsky Tschernihiv, Ukraine
ORCID: 0000-0003-1542-8475, davidenko_an@ukr.net*

Abstract. *The article deals with the problems of the implementation of the educational process in the natural and mathematical disciplines in modern conditions. These conditions are caused by the development of society, science, production, climate change, population migration, military conflicts, the spread of viral infections, etc. Based on his own pedagogical experience and his scientific research, the author suggests ways to optimize the educational process, focusing it on meeting the demands of society.*

Key words: *learning, development, natural science, mathematics, society.*

Anmerkung. *Der Artikel befasst sich mit den Problemen der Umsetzung des Bildungsprozesses in den naturwissenschaftlichen und mathematischen Disziplinen unter modernen Bedingungen. Diese Bedingungen werden durch die Entwicklung der Gesellschaft, der Wissenschaft, der Produktion, des Klimawandels, der Bevölkerungsmigration, militärischer Konflikte, der Ausbreitung von Virusinfektionen usw. verursacht. Basierend auf seiner eigenen pädagogischen Erfahrung und seiner wissenschaftlichen Forschung schlägt der Autor Wege zur Optimierung der Bildung vor Prozess, der sich darauf konzentriert, den Anforderungen der Gesellschaft gerecht zu werden.*

Schlüsselwörter: *Lernen, Entwicklung, Naturwissenschaft, Mathematik, Gesellschaft.*

Anzunehmen, dass sich ein Mensch an alles erinnern kann, ist dasselbe wie anzunehmen, dass er alles, was er einmal gegessen hat, in seinem Körper behalten kann.
Arthur Schopenhauer, Philosoph.

Um mich auf den Hauptpunkt zu konzentrieren, werde ich versuchen zu erklären, was mich dazu veranlasst hat, diese Fragen zu berücksichtigen. Sind sie erfunden? Zum besseren Verständnis der Essenz des Problems schlage ich vor, mich auf Folgendes zu konzentrieren.

Die Natur- und Mathematikwissenschaften liegen der Entwicklung von Energie, Industrie, Verkehr, Kommunikation, Medizin, modernen (verschweigen Sie dies nicht) Waffen usw. zugrunde. Daher ist es nicht verwunderlich, dass Hochschulen, die Spezialisten für diese Arbeit ausgebildet haben, ausgebildet wurden oben und anderen Branchen, waren aktiv auf der Suche nach lernfähigen Bewerbern. Als Vorsitzender der Jury der regionalen Olympiade in Physik (seit 1991) sowie als Mitglied der Jury der Allukrainischen Olympiade im selben Fach (seit 1988) traf ich mich mit Vertretern der Kiewer Nationaluniversität. T. G. Shevchenko, Kharkov Aviation Institute, Moscow Physics and Technology University und andere seriöse Hochschuleinrichtungen, die am Erfolg von

Schulkindern bei den Olympiaden interessiert waren und gegebenenfalls sowohl mit den Schulkindern selbst als auch mit ihren Eltern entsprechende Kampagnenarbeit durchgeführt haben, bieten an, sich an ihren Schulen weiterzubilden. Ähnliche Arbeiten wurden bei Wettbewerben im System der Kleinen Akademie der Wissenschaften sowie bei den Allukrainischen Turnieren junger Erfinder und Innovatoren durchgeführt. So entstand und entsteht die wissenschaftlich-technische Elite.

Im Laufe der Zeit begannen Vertreter seriöser ausländischer Universitäten und sogar Unternehmen, sich an der Auswahl solcher Kinder zu beteiligen. Sie fingen an, verschiedene Wettbewerbe und andere Veranstaltungen für unsere Schul Kinder zu organisieren. Auch Schüler, die bei Wettbewerben positiv abgeschnitten haben, ließen sie nicht aus den Augen und boten ihnen eine Ausbildung in ihrem Land mit anschließender Arbeitsvermittlung an. Die internationalen Wettbewerbe Intel-Tehno, Intel-Eko, ICYS etc. sind mir (aus meiner Tätigkeit in der Jury nationaler Bühnen) gut bekannt.

Es liegt auf der Hand, dass bereits diese Beispiele ausreichen, um sich von der Bedeutung der Natur- und Mathematikwissenschaften zu überzeugen, die sich auch in der Einstellung zu ihrer Lehre an Universitäten weltweit widerspiegelte. Gleichzeitig werde ich die Bedeutung anderer Studienfächer nicht kleinreden, ich spreche nur von denen, die in direktem Zusammenhang mit der Wissenschaft und der Entwicklung dieser Industrien stehen, die bei entsprechender Fragestellung die Land konkurrenzfähig in der Weltgemeinschaft.

Dass der Unterricht in den naturwissenschaftlichen und mathematischen Fächern pädagogisch einwandfrei ausgestattet ist, muss nicht vertuscht werden. Jedes Jahr konnte der Lehrer die von ihm benötigte Ausrüstung (Mikroskope, Messgeräte, Projektionsgeräte usw.) bestellen. Dazu genügte ihm ein entsprechender Eintrag im entsprechenden Katalog des Sehhilfen-Shops.

Es ist unmöglich, das Ausbildungsniveau von Fachleuten in höheren pädagogischen Bildungseinrichtungen nicht zu erwähnen. Wettbewerbe während der Zulassung zum Studium, seriöse Lehrpläne der (wissenschaftlichen) Hauptfächer solcher Bildungseinrichtungen, Unterrichtspsychologie, Pädagogik und Didaktik von Fächer.

Eines muss ich noch zugeben, vielleicht sogar die Hauptsache. Dies ist die Motivation von Schülern und Studenten, die in Rede stehenden Disziplinen zu studieren. Beide müssen sicher sein, dass ihnen das erworbene Wissen und zumindest die elementaren praktischen Fertigkeiten ihrer Anwendung in ihrem weiteren Leben von Nutzen sein werden. Nicht nur im Verständnis, dass die Erde die Form einer Kugel hat und sich um die Sonne dreht, sondern auch in der Möglichkeit, ein tiefes Wissen über das Universum zu erlangen, eine ernsthafte Spezialisierung zu erlangen und in Zukunft daran zu arbeiten. Dies sind die Folgen der Globalisierung der Welt, die uns die Verteilung der Produktion und damit die Verteilung der Produktivkräfte zeigt.

Und wenn die Chancen auf einen Job gering sind? Und wenn sich der Physik-, Chemie- und Biologieunterricht an einer bestimmten Bildungseinrichtung nicht wesentlich vom Geschichtsunterricht unterscheidet? Der eine erzählt, der andere erinnert sich. Der eine fragt – der andere antwortet ... In diesem Fall hat der „Andere“ das Recht, die Frage zu stellen: Wozu brauche ich diese Physik oder Chemie? Warum muss ich wissen, wie das Atom angeordnet ist oder wie die induzierte Lichtemission erfolgt? Ich werde mir in einem chinesischen Internetshop für 15 Dollar einen Laser kaufen und bei Nebel seinen dünnen Strahl in den Himmel richten. Und Sie können sich auch über die Struktur des Atoms im Global Network informieren ... Aber warum sollte ich den Speicher eines Smartphones verstopfen, und noch mehr meinen eigenen ...

Auf die teuer angeschafften Geräte müssen Sie keine großen Hoffnungen setzen. Es kann nur zu etwas werden, mit dem andere sich rühmen können. Gleichzeitig können einfache und sogar selbstgebaute Geräte von großem didaktischem Wert sein.

Auch die Computerisierung (Digitalisierung) des Bildungsprozesses half uns nicht so sehr bei der Lösung der aufgetretenen Probleme. Und wenn wir die erwarteten Effekte aller Innovationen zusammenzählen, die in die pädagogische Praxis eingeführt wurden (zumindest in den letzten 50 Jahren), dann würden unsere Leute längst in Sandalen und ohne Raumanzüge auf einem der Planeten des Sonnensystems spazieren gehen.

Nach allem, was gesagt wurde, können Sie mit dem Wort IF fortfahren:

Wir werden uns nicht weigern, das Gehirn eines Schulkindes und eines Studenten in Form eines Datenspeichers wahrzunehmen (das ist richtiger als ein Informationsspeicher). Alles, was wir für notwendig erachten, können wir ihm auf technischem Wege (Festplatte oder optische Platte, Flash-Laufwerk etc.) anschreiben. Sie können auch die Cloud verwenden. Wie überraschend ist es schwer, ein solches Erziehungsprinzip abzulehnen! War es wirklich so schwer zu dem Schluss zu kommen, dass den Schülern nur Grundkenntnisse vermittelt werden sollten?

Der Bildungsprozess in den naturwissenschaftlichen und mathematischen Disziplinen sollte auch die Bekanntmachung der Studierenden mit allen Methoden zur Gewinnung neuer Erkenntnisse umfassen, die ihrem Verständnis zugänglich sind.

Schülerinnen und Schüler müssen wissen, was und wie in der Wissenschaft passiert. Wie kleine und große Entdeckungen gemacht werden. Erstens enthüllt (entdeckt) der Wissenschaftler eine Art Disharmonie in einem bestimmten System, eine Art Inkonsistenz zwischen seinen Elementen. Ein Problem wird gestellt. Nach einer vorläufigen Analyse stellt er sorgfältig eine Hypothese auf und untersucht dieses Problem anhand der ihm zur Verfügung stehenden Quellen. Es werden weitere Beobachtungen durchgeführt und gegebenenfalls ein Experiment durchgeführt. Die Ergebnisse der Studie spiegeln sich in den Schlussfolgerungen wider. So wird Wissenschaft gemacht. Auf diese Weise werden alle Entdeckungen in Physik, Chemie und Biologie gemacht. Ist es wirklich weniger interessant, als nur „vorgefertigtes“ Wissen auswendig zu lernen? Schließlich interessiert sich auch eine zu Besuch eingeladene Frau vor dem Essen eines Salats für dessen Zubereitung ... In den meisten Fällen ist es die Zubereitung von Speisen, die zum Gesprächsthema wird...

Daher unsere Schlussfolgerung: Der Bildungsprozess in den naturwissenschaftlichen und mathematischen Disziplinen muss zwangsläufig Forschungsaktivitäten beinhalten. Und dies muss mit der ersten Bekanntschaft des Schülers mit der Natur beginnen. Lassen Sie uns dies an einem konkreten Beispiel zeigen.

Wir führen die Schüler in Naturphänomene ein und bemühen uns, die Klügsten unter ihnen auszuwählen, diejenigen, die bei Kindern positive Emotionen hervorrufen können. Auch Regenbogen gehören dazu (Abb. 1).

Die jüngeren Schüler haben die Fähigkeit, sich überraschen zu lassen, noch nicht verloren. Und es muss auf jede erdenkliche Weise unterstützt werden. Darüber hinaus ist es notwendig, ihnen beizubringen, etwas Neues in etwas Gewöhnlichem zu sehen. Und in diesem Fall gibt es eine solche Gelegenheit dafür. Indem Sie sie fragen, was sie in den Bildern von zwei Regenbogenbögen (Doppelregenbogen) bemerkt haben, können Sie sie an der Notwendigkeit orientieren, zu überprüfen, ob sich die Farben in anderen ähnlichen Fotografien dieses Phänomens befinden. Als Ergebnis der Analyse von Regenbogenbildern, die im Internet gefunden wurden, können die Schüler die

entsprechenden Schlussfolgerungen ziehen. Offensichtlich wird es bereits das Ergebnis ihrer ersten Forschung sein.



Abb. 1. Zwei Bögen des Regenbogens

Mit zunehmendem Alter müssen den Schülerinnen und Schülern in Zukunft komplexere Recherchen angeboten werden, die sie allein oder unter Anleitung einer Lehrkraft sowohl im Pflichtunterricht als auch außerhalb der Schulzeit durchführen können.

Der Ansatz zur Durchführung von Laborarbeiten, der in Lehrbüchern der Physik von den Autoren Iona Botgros, Viorela Bocancea und Nikolae Constantinov [1] vorgeschlagen wird, verdient Zustimmung. Es sieht vor, dass die Schüler neues Wissen nicht aus den Worten des Lehrers oder aus dem Text des Lehrbuchs erhalten, sondern im Rahmen der Durchführung von Forschungslaborarbeiten. Ich bin froh, dass ich es so mache. Einige der von mir entwickelten Forschungslaborarbeiten wurden in wissenschaftlichen und methodologischen Zeitschriften veröffentlicht [2], und einige sind in Schulbüchern enthalten.

Die pädagogische Erfahrung bestätigt die Wirksamkeit dieses Ansatzes im Bildungsprozess. Die Studierenden forschen selbstständig und erhalten dadurch neues Wissen für sich. Bevor sie sich an solchen Aktivitäten beteiligten, glaubten sie, dass Wissen nur aus den Worten eines Lehrers, aus Büchern oder im Internet veröffentlichten elektronischen Ressourcen erlangt werden könne. Und bei der Umsetzung des oben beschriebenen Ansatzes sind sie davon überzeugt, dass durch Beobachtungen und laufende Forschung neue Erkenntnisse entstehen.

Ein weiterer ebenso wichtiger Weg zur Steigerung der Effektivität des Bildungsprozesses in den naturwissenschaftlichen und mathematischen Disziplinen besteht darin, die Schüler in kreative Aktivitäten einzubeziehen. Wenn wir die Schüler im Unterricht an bereits erstellte Objekte heranführen, verlassen wir wiederum nicht die traditionellen Unterrichtsmethoden. Wir übertragen einfach Wissen über das, was bereits existiert (ein technisches Gerät, ein chemischer Stoff, eine Pflanze etc.). Das ist natürlich auch wichtig und sollte auf keinen Fall aufgegeben werden. Wie kann man da nicht aufhören. Die Schüler sollten davon überzeugt sein, dass das theoretische Wissen, das sie erhalten, nicht nur benötigt wird, um sich in der Welt um sie herum zurechtzufinden, nicht um Rätsel zu lösen oder Gedankenspiele zu spielen. Wissen wird benötigt, um neue technische Geräte, Technologien, Medikamente usw.

Das Problem der Einbeziehung von Schulkindern in kreative Aktivitäten ist nicht neu. 1967 führte der bekannte Physiker-Methodologe V. G. Razumovsky wissenschaftliche Forschungen durch,

die mit der Verteidigung von Kandidaten- [7] und Doktorarbeiten [5] endeten. 2007 wurde auch die Dissertation zum Thema „Theoretische und methodische Grundlagen für die Entwicklung studentischer Gestaltungsfähigkeiten im Prozess des Physikunterrichts“ [4] von der Autorin dieses Textes verteidigt. Wir haben beide, wenn auch zu unterschiedlichen Zeiten, Physiklehrern unsere Lehrmittel angeboten [3,6]. Der Inhalt des Handbuchs von V. G. Razumovsky ist vielen Lehrern der älteren Generation bekannt. Es ist heute sogar in Schulbibliotheken zu finden.

Meine Vision des kreativen Prozesses unterscheidet sich etwas von VG Razumovskys Verständnis davon. Hier ist einer der Hauptunterschiede.

V. G. Razumovsky lädt die Schüler ein, ein „vorgefertigtes“ Problem gemäß einer bereits von jemandem aufgestellten Bedingung zu lösen. Ich sehe die höchste Kreativität darin, dass ein Mensch selbstständig die Widersprüche zwischen den Elementen eines bestimmten Systems sehen muss (ein Teil davon wurde oben bereits gesagt), mit einer Reflexion dieser Widersprüche formulieren, die Bedingung des Problem, und dann lösen. Wie Sie sehen können, spiegelt eine solche Abfolge menschlicher Handlungen den Prozess der Kreativität von Anfang bis Ende wider. Und die Lösung der „fertigen“ Aufgabe ist ihre einfachste, letzte Stufe.

Es sei darauf hingewiesen, dass Vasily Grigorievich an meiner Forschung interessiert war. Er stimmte meinen Ansichten über Kreativität und die Methodik zur Entwicklung der kreativen Fähigkeiten von Schülern im Prozess des Physikunterrichts zu. Er bot mir sogar an, mein wissenschaftlicher Berater zu sein, aber die Situation in der Welt begünstigte dies nicht ... Nach dem 21. Februar 2017 erinnerte man sich an ihn als einen wunderbaren Wissenschaftler und Menschen.

Betrachten Sie aber dennoch ein Beispiel aus meiner langjährigen Unterrichtspraxis, das meine Vision des kreativen Prozesses und der Methodik zu dessen Umsetzung in die Praxis widerspiegelt.

Bei der Laborarbeit „Regulieren der Stromstärke mit einem Regelwiderstand“ achten einige Schüler darauf, dass der elektrische Strom im Stromkreis durch ein solches Gerät nicht fließend, sondern in Sprüngen geregelt wird. In dieser Hinsicht tritt ein Problem auf: einen solchen Rheostat zu schaffen, der diesen Nachteil nicht aufweist.

Bei sorgfältiger Untersuchung des Designs dieses Geräts stellt sich heraus, dass beim Bewegen seines Schiebers Kontakte zur externen Last durch eine halbe Drahtspule hinzugefügt werden, die auf seine Trommel gewickelt ist. Diese "Sprünge" hängen vom Durchmesser der Trommel ab, auf der der Draht aufgewickelt ist: Je größer der Durchmesser, desto länger werden die Drahtabschnitte in den Stromkreis einbezogen, und damit ändert sich der Widerstand des äußeren Teils des Stromkreises um a große Menge. Und umgekehrt - eine Verringerung des Durchmessers der Trommel führt dazu, dass die Widerstandssprünge und damit der elektrische Strom geringer werden. Anschließend sind die Schüler davon überzeugt, dass die genaueste Einstellung des elektrischen Stroms durch einen Rheostat erfolgen könnte, dessen Kontakt des Schiebers durch alle Punkte seines Drahtes gehen würde, dh er würde entlang des gesamten Leiters gleiten.

Die Abbildung (Abb. 2.) zeigt eine mögliche Variante eines solchen Regelwiderstandes. Dies ist ein Teil des Berichts über die vom Studenten durchgeführte Laborarbeit, gescannt von einem Notizbuch. Die Drehung der Trommel mit dem Draht um ihre eigene Achse wird von der Translationsbewegung des Schleifkontakts begleitet, wodurch er alle seine Punkte "durchlaufen" kann. Der Widerstand des Leiters ändert sich gleichmäßig, wodurch Sprünge in der Stromstärke vermieden werden. Problem gelöst!

Wann beginnt in diesem Fall der kreative Prozess? Natürlich mit dem Erkennen von Widersprüchen (Disharmonie). Es folgt eine Problemstellung! Und all das macht der Schüler alleine.

Die Aufgabe des Lehrers besteht darin, dass er vor jeder Laborarbeit seine Schüler anleitet, die verwendete

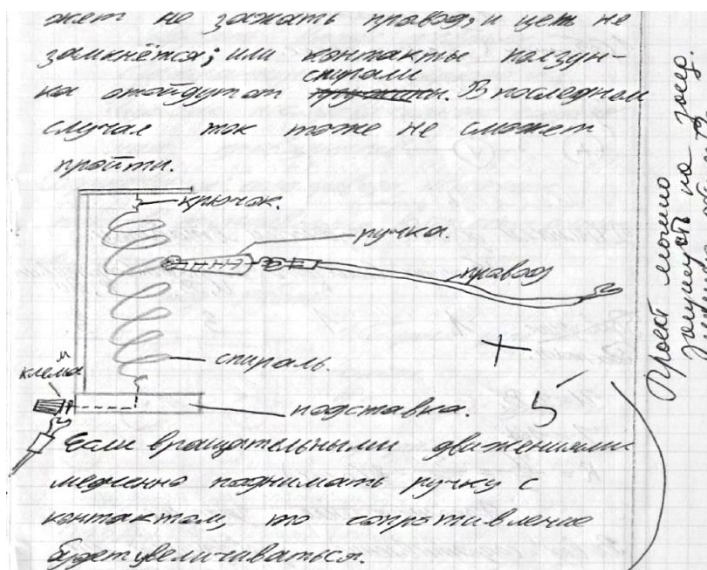


Abb. 2. Gescanntes Fragment des Laborbericht

Ausrüstung zu verbessern oder eine grundlegend neue Ausrüstung zu schaffen. Ihre Vorschläge formulieren sie im gleichen Heft für die Laborarbeit, auf separaten Blättern oder mündlich.

In gleicher Weise agieren wir in allen Unterrichtsformen sowie in deren Vorbereitung.

Es liegt auf der Hand, dass solche Aufgaben nur von einzelnen Studierenden bewältigt werden. Gibt es wirklich viele Schöpfer neuer Geräte, Technologien oder Forscher, die ernsthafte wissenschaftliche Ergebnisse erzielt haben? Sie sind (prozentual) ungefähr so viele wie echte Dichter, Maler, Komponisten ... Wir müssen ihnen jedoch dafür danken, dass sie sich aktiv an der Entwicklung unserer Gesellschaft beteiligen. Und wir müssen alles tun, um sie in der Schule nicht zu verlieren. Das ist unsere Aufgabe.

Liste der verwendeten Quellen

1. BOTGROS, ION; BOCANCEA, VIOREL; CONSTANTINOV, NIKOLAE. Fizica. Manual pentru clasa a VIII-a; trag: Galina Ivanova, Evelina Bocancea, Evgenii Gabunia. Ed.1. Cartier, 2003, 128 pad. (colectia Cartier educational).
2. ДАВИДЕН, А. А. Лабораторные работы в процессе обучения физике // Фізика: проблеми викладання. 1997. Випуск 6. С.26-29. (Мінск); Физика в школе 2000 №5. С.46-47.
3. ДАВИДЕНКО, А. А. Науково-технічна творчість учнів: навчально-методичний посібник для загальноосвітніх навчальних закладів. Ніжин: Аспект Поліграф, 2010. 176 с.
4. ДАВИДЕНКО, А. А. Теоретичні та методичні засади розвитку творчих здібностей учнів у процесі навчання фізики: Дис... докт. пед. наук: - Київ: НПУ ім. М. П. Драгоманова, 2007. 467с.
5. РАЗУМОВСКИЙ, В. Г. Проблема развития творческих способностей учащихся в процессе обучения физике: Автореф. дис... докт. пед. наук. М.:НИИ общей педагогики АПН СССР, 1972. 62 с.
6. РАЗУМОВСКИЙ, В. Г. Развитие творческих способностей учащихся в процессе обучения физике: Пособие для учителей. М.: Просвещение, 1975. 272с.
7. РАЗУМОВСКИЙ, В. Г. Развитие творческой деятельности учащихся в физико-техническом кружке: Автореф. дис... кандидата пед. наук. М.: 1959. 12с.

CZU: 542:546.173+502.4

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p21-23

ELIMINAREA IONILOR DE NITRIT DIN APE CONTAMINATE PRIN PROCESUL HIBRID DE ADSORBȚIE-ULTRAFILTRARE

REMOVAL OF NITRITE IONS FROM CONTAMINATED WATERS BY A HYBRID ADSORPTION-ULTRAFILTRATION PROCESS

Corneliu Cojocaru, dr., Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași, România
Victor Ciornea, dr., lect. univ., UPS „Ion Creangă” din Chișinău

Corneliu Cojocaru, PhD, Institute of Macromolecular Chemistry „Petru Poni” from Iasi,
Romania;
Institute for Research, Innovation and Technology Transfer, UPS “Ion Creanga” from Chisinau,
ORCID: 0000-0002-3651-6178, ccojoc@gmail.com
Ciornea Victor, PhD, lecturer, UPS “Ion Creanga” from Chisinau,
ORCID: 0009-0000-6704-8728

Abstract. *The results presented in this work refer to the removal of nitrite ions (NO_2^-) from contaminated waters (synthetic solutions) by applying a hybrid process of adsorption-ultrafiltration. As adsorbent, a commercial modified nanoclay (Nanomer® I.28E, with a content of 25-30% trimethyl stearyl ammonium) was used. The ultrafiltration experiments were performed in batch mode with dead-end flow using polymeric and composite porous membranes. The dynamics of the permeate flow were modeled with the aid of kinetic mathematical models in order to establish the membrane fouling mechanism.*

Keywords: *nitrites, adsorption-ultrafiltration, modified montmorillonite, porous membranes, modeling and optimization*

Introducere

Nitrații și nitriții joacă un rol esențial în ciclul biogeochimic al azotului în natură. Totuși, prezența acestor specii anionice în apele naturale în concentrații ridicate pot afecta grav starea ecosistemelor acvatice. În general, ionii de nitriți sunt mai nocivi decât nitrații, datorită faptului că ionii NO_2^- pot interacționa rapid în mediul acid cu aminele, formând compuși cancerigeni, adică nitrozoamine [1]. În acest sens, prezintă interes dezvoltarea, intensificarea și optimizarea proceselor de eliminare a nitriților din apă.

Rezultate și discuții

Procesul hibrid de adsorbție-ultrafiltrare a fost modelat și optimizat utilizând instrumente de calcul bazate pe metode empirice și învățare automată. Cantitatea optimă de adsorbant (nanoargilă Nanomer® I.28E) stabilită prin procedura de modelare-optimizare a fost de 0.674% w/v. Aplicată în mod corespunzător, această doză de adsorbant a condus la o eficiență de eliminare a ionilor de nitriți din apă de 86.3% pentru membrana comercială, și de 95.0% pentru membrana compozită preparată în condiții de laborator [2]. Pentru modelarea cineticii fluxului de filtrat (permeat) s-a utilizat modelul cinetic Hermia, care poate fi prezentat în termen de flux al permeatului, astfel [3]:

$$\frac{dJ}{dt} = -K_m J^{3-m} \quad (1)$$

în care, J este fluxul de permeat; t denotă timpul; K_m și m reprezintă parametrii cinetici ai modelului Hermia. Există patru soluții analitice pentru ecuația diferențială (1), care depind de valoarea parametrului m . Aceste soluții sunt corelate cu tipul de mecanism de colmatare a membranei. Ecuațiile analitice bazate pe modelul Hermia au fost folosite pentru a studia cinetica fluxului de permeat în procesul hibrid de adsorbție-ultrafiltrare pentru sistemul $\text{NO}_2^-/\text{Nanomer}^\circledR$ I.28E. Rezultatele sunt ilustrate în Fig. 1. În plus, pentru comparație s-a utilizat și un model hiperbolic de regresie. Valorile parametrilor modelelor matematice au fost obținute prin fitarea datelor și sunt centralizate în tabelul 1.

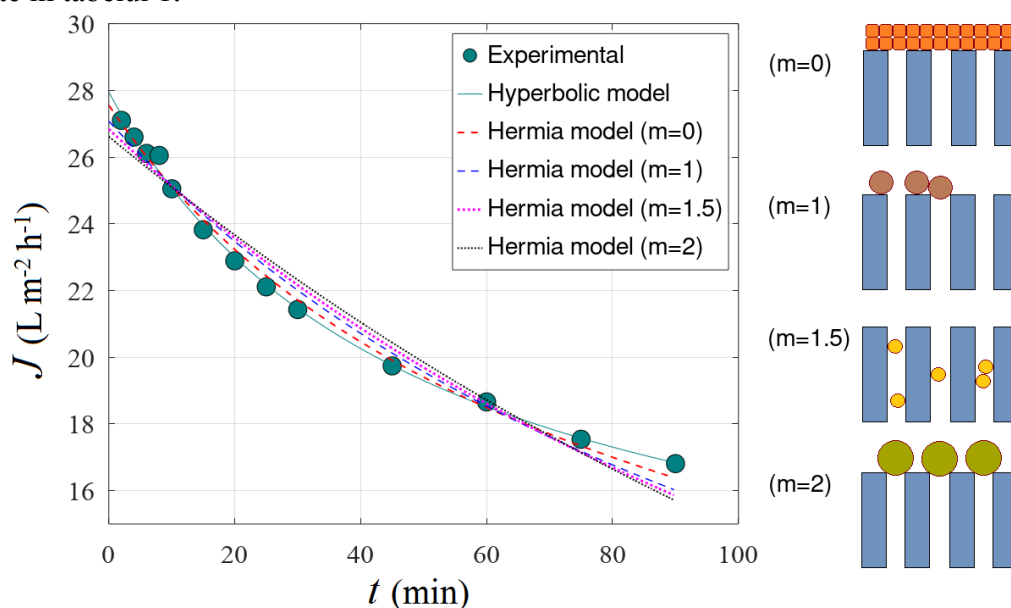


Fig. 1. Cinetica fluxului de filtrat (permeat) pentru sistemul $\text{NO}_2^-/\text{Nanomer}^\circledR$ I.28E. Performanța inetrpolării datelor a fost evaluată prin testul statistic χ^2 (valori mai mici pentru χ^2 denotă o interpolare mai bună a datelor experimentale).

Tabelul 1. Parametrii pentru ecuațiile fluxului de filtrat obținuți prin fitarea datelor

Model matematic	Mecanism	Ecuația fluxului	Valori parametri
Model Hermia ($m=0$)	Formarea stratului compact de impurități	$J = \frac{J_0}{(2K_0 J_0^2 t + 1)^{0.5}}$	$J_0 = 27.556 \text{ LMH}$ $K_0 = 1.339 \times 10^{-5}$ $\chi^2 = 0.0448$
Model Hermia ($m=1$)	Blocarea parțială a porilor	$J = \frac{J_0}{K_1 J_0 t + 1}$	$J_0 = 27.075 \text{ LMH}$ $K_1 = 2.836 \times 10^{-4}$ $\chi^2 = 0.1348$
Model Hermia ($m=1.5$)	Blocarea internă a porilor	$J = \frac{4J_0}{(K_{3/2} J_0^{0.5} t + 2)^2}$	$J_0 = 26.841 \text{ LMH}$ $K_{3/2} = 1.293 \times 10^{-3}$ $\chi^2 = 0.2013$
Model Hermia ($m=2$)	Blocarea completă a porilor	$J = J_0 \exp(-K_2 t)$	$J_0 = 26.614 \text{ LMH}$ $K_2 = 5.866 \times 10^{-3}$ $\chi^2 = 0.2809$
Model hiperbolic de regresie (cu 3 parametri)	--	$J = \frac{J_D \tau}{\tau + t} + J_E$	$J_D = 17.269 \text{ LMH}$ $J_E = 10.675 \text{ LMH}$ $\tau = 49.88 \text{ min}$ $\chi^2 = 0.0136$

Concluzii

În acest studiu, s-a demonstrat capacitatea argilei organice (Nanomer® I.28E) de a adsorbi ionii de nitrit (NO_2^-) din soluții apoase, aplicând un proces hibrid de adsorbție-ultrafiltrare. Eficiența de eliminare a ionilor de nitriți din soluții apoase a fost determinată ca fiind 86.3% pentru membrana poroasă comercială, și de 95.0% pentru membrana compozită obținută în condiții de laborator prin tehnica inversiei de fază. Modelarea cineticii fluxului de filtrat (permeat), a sugerat că mecanismul de colmatare a membranei s-a bazat pe formarea unui strat compact de impurități la suprafața acesteia.

Bibliografie

1. COJOCARU, C.; DUCA, G.; GONTA, M. Chemical kinetic model for methylurea nitrosation reaction: Computer-aided solutions to inverse and direct problems, *Chemical Engineering Journal*. 2013, 217, 385-397, (IF: 16.744).
2. COJOCARU, C.; PASCARIU, P.; ENACHE, A.-C.; BARGAN, A.; SAMOILA, P. Application of Surface-Modified Nanoclay in a Hybrid Adsorption-Ultrafiltration Process for Enhanced Nitrite Ions Removal: Chemometric Approach vs. Machine Learning. *Nanomaterials*. 2023, 13, 697, 1-23, (IF: 5.719).
3. CHARFI, A.; BEN AMAR, N.; HARMAND, J. Analysis of fouling mechanisms in anaerobic membrane bioreactors, *Water Research*. 2012, 46(8), 2637-2650, (IF: 13.4).

CZU: 615.451.1:633.88

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p24-30

OBTAINING, TESTING AND VALUATION OF SOME VEGETABLE EXTRACTS FROM MEDICINAL SPECIES

OBTINEREA, TESTAREA SI EVALUAREA UNOR EXTRACTE VEGETALE DIN SPECII MEDICINALE

Dorica Botău, Universitatea de Stiintele Vietii "Regele Mihai I" Timișoara
Sorina Popescu, dr. prof.univ., Universitatea de Stiintele Vietii "Regele Mihai I" Timișoara

Dorica Botau, University of Life Sciences "Regele Mihai I" Timișoara
Popescu Sorina, University of Life Sciences "Regele Mihai I" Timișoara
ORCID: 0000-0001-8015-9588, biotehnologii_usab@yahoo.com

Rezumat. Tehnicile de cultivare *in vitro* a țesuturilor și celulelor vegetale sub influența fitohormonilor, aplicate speciilor medicinale, devin metode ușoare și rapide de inducție și selecție a metaboliților valoroși. Se știe că sub influența condițiilor de cultură artificială se induc variații somatice la nivelul materialului biologic cultivat. Cercetarea noastră și-a propus să evalueze variabilitatea somatică prin testarea conținutului de polifenolici și antioxidanți la liniile tisulare de castravete amar (*Momordica charantia*) selectate *in vitro*. De asemenea, am testat capacitatea antioxidantă, conținutul de proteine și antociani ale unor linii tisulare de afin (*Vaccinium myrtillus*) obținute de la populațiile locale. Rezultatele noastre conduc la concluzia că echilibrul hormonal și genotipul influențează puternic variabilitatea proprietăților biochimice la nivelul liniilor tisulare selectate *in vitro*. Acestea reprezintă un material biologic foarte valoros pentru obținerea produselor de biosinteză cu utilizări farmacologice.

Cuvinte cheie: *Momordica charantia*, *Vaccinium myrtillus* linii celulare, continut antioxidant si antocianic

Abstract. *In vitro* cultivation techniques of vegetable tissues and cells under the influence of phytohormones, applied to medicinal species, become easy and fast methods of induction and selection of valuable metabolites. It is known that under the influence of the artificial culture conditions, somatic variations at the level of the cultivated biological material are inducing. Our research aimed to evaluate the somatic variability by testing the polyphenolic and antioxidant content on the tissue lines of bitter cucumber (*Momordica charantia*) selected *in vitro*. We also tested the antioxidant capacity, protein and anthocyanic content of some blueberries (*Vaccinium myrtillus*) tissue lines provided from local populations. Our results lead to the conclusion that hormonal balance and genotype strongly influence the variability of biochemical properties at the level of tissue lines selected *in vitro*. These represent a very valuable biological material for obtaining biosynthesis products with pharmacological uses.

Key words: *Momordica charantia*, *Vaccinium myrtillus* tissue lines, antioxidant, anthocyanic content

Introduction

Momordica charantia L. is a medicinal plant successfully used as an alternative therapy for diabetes for a long time, and as an antiviral and antineoplastic agent (Agarwal, Kamal, 2004; Basch, et al., 2003). The productivity and the content of the interested metabolites could be improved using biotechnological methods. One of the most important metabolites is protein P, a polypeptide with molecular weight of about 11,000 Dalton consisting of 166 amino acids. We evaluated the antioxidants and polyphenols content and the protein fingerprint from the selected bitter cucumber tissue lines, to demonstrate the somatic variability induced in *Momordica charantia* tissue culture under *in vitro* conditions influence.

The bilberry plants have therapeutic importance as: hypoglycemic, hypotensive, antiseptic, cholagogue, vasoprotectives of capillaries (eye, brain, peripheral), antidiarrheal, antioxidant (Martz et. al, 2010). The reported results highlighted the fact that, although in a number of species cells grown *in vitro* synthesize higher amounts of secondary metabolites than intact plants, there are still numerous problems determined by the instability of cell lines, low yields, low growth rate and the industrialization of production (Poiana at al., 2008; Guo et al., 2022).

Materials and methods

We used *Momordica charantia* cotyledonal calluses, sub-cultivated *in vitro* in three successive cycles, on liquid or solid medium to obtain sufficient quantities of biological material for analysis (Agarwal, Kamal, 2004; Malic et al., 2007). Tissue lines and production of metabolites was done on Murashige-Skoog solid medium (MS), with two auxines: naphthaleneacetic acid (NAA), indoleacetic acid (IAA) and two cytokinines: benzylaminopurine (BAP) and kinetin (KIN), combined in five different experiments (Table 1).

Table 1. Hormonal variants to *Momordica charantia* calluses

Fitohormon	Cantitatea mg/l				
	V1	V2	V3	V4	V5
Nphthaleneacetic acid (NAA)	0,5	1	1,5		
Indoleacetic acid (IAA)				1	
Benzylaminopurine (BAP)	0,5	1	1		1
Kinetin (KIN)				1	1

Ten cell lines, obtained with different hormonal variants, were tested for total antioxidant capacity (TAC) using FRAP method (Strain, 1999) and total phenol content using Folin-Ciocalteu method (Ianculov et al., 2010). Absorption determination for FRAP and total phenol content was made using SmartSpec spectrophotometer by Bio-Rad.

Because local blueberry populations (*Vaccinium myrtillus*) are a valuable biological material in terms of active principles, we studied *in vitro* behavior and the possibility of inducing and selection of useful somatic variations in producing secondary metabolites, in three genotypes of blueberries (local populations from central-western Romania). Caluses obtained *in vitro* (in six subcultures) on the WPM (Woody Plant Medium) environment under the influence of the 1.5 mg/l ANA + 1.5 mg/l BAP and three different concentrations of adenosine sulfate (AS) (40 mg/l; 60 mg/L and 80 mg/l AS) were selected for the proliferative capacity and the synthesis of anthocyanins in the populations of Arişeni, Retezat and Valea Sebeşului. At the level of the selected tissue lines, the antioxidant activity, total protein, total anthocyanins were studied.

Determining total antioxidant capacity. The extracts obtained from calus and foliar tissues from the mother plants were used. To determine the antioxidant capacity of these extracts, we used a quick method, modified by Szöllősi and Varga, (2002), the FRAP method (Feeric Reducing Antioxidant Power).

The total protein content for selected tissue lines from the three blueberries was determined by the Lowry method (Ianculov, Filimon, 2003). The data obtained from these determinations were still used to calculate the enzymatic activity. The calculation relationship applied to obtain the values corresponding to the total protein content: total protein content (mg/ml) = $(E \times 400) / (0.001985 \times 1000)$, where:

E = extinction in 675 Nm; 400 = the degree of dilution; 0.001985 = calibration curve;
 1000 = factor for transforming values from µg into mg.

Determination of the total content of anthocyanins by spectrophotometry. Anthocyanic compounds were extracted from blueberry samples using an acidified methanol solution 1% hydrochloric acid, at 4 ° C. The centrifugal extract has been analyzed at variable wavelength spectrophotometer (UV-Viz 5 Thermo Spectronic) in the 350-700 Nm field, identifying the wavelength for which the absorbance is maximum ($\lambda = 525$ Nm). The total anthocyanins expressed as Cianidin-3-glucoside were determined, using the molar extinction coefficient 2.69×10^4 according to the formula: $C \text{ (mg/g)} = (\bar{A} \times M \times 103) / (\epsilon \times 104 \times G)$. For Cianidin-3-glucoside the molecular mass and the extinction molar coefficient are: $M = 449,2$; $\epsilon = 2.69 \times 10^4$ (Silva et al., 2017).

Results and discussions

1. Results regarding polyphenolic and antioxidant content on the tissue lines of bitter cucumber (*Momordica charantia*)

In the conditions of subcultivation of the cotyledonar calus of bitter cucumber under the influence of the various hormonal combinations, on liquid or solid medium we selected ten tissue lines. For each line the antioxidant capacity and the phenols content were determined (Table 2).

Table 2. Antioxidant capacity and polyphenols content for different lines of *Momordica charantia*

Samples	Antioxidant capacity TAC ($\mu\text{mol Fe}^{2+}/\text{g}$)	Phenols ($\mu\text{mol gallic acid}/\text{g}$)	Sample position in the gel
1 Callus MS liquid 0,5 ANA+ 0,5 BAP	1.75	2.19	1
2 Callus MS solid 0,5 ANA+ 0,5 BAP	1.96	2.28	10
3 Callus MS liquid 1 ANA+ 1 BAP	0.69.	2.83	2
4 Callus MS solid 1 ANA+1 BAP	2.63	4.01	3
5 Callus MS liquid 1,5 ANA+ 1 BAP	1.80	2.89	8
6 Callus MS solid 1,5 ANA+1 BAP	2.75	4.12	9
7 Callus MS liquid 1 BAP+1 KIN	1.35	3.32	4
8 Callus MS solid 1 BAP+1 KIN	1.62	3.53	5
9 Callus MS liquid 1 AIA+ 1 KIN	2.14	2.57	6
10 Callus MS solid 1 AIA+ 1 KIN	2.25	2.70	7
<i>Cotyledon control</i>	<i>1.12</i>	<i>2.38</i>	

The antioxidant capacity was higher for all of the cell lines, compared to the cotyledon control. The highest antioxidant capacity (TAC) and polyphenols values were identified for the cell lines induced on solid medium supplemented with ANA and BAP. A high antioxidant capacity was obtained on the hormonal balance AIA and KIN and a high phenolic content on the BAP and KIN medium. The comparison between all of the experimental variants pointed out that the cultivation on solid medium increased the total antioxidant capacity and also the phenolic content due to a better oxygenation of the plant tissue.

The size for each protein fraction was evaluated using the ratio (Rf) between the migration distance for the band and the buffer solution, compared with the molecular marker. For all of the analyzed cell lines seven bands were visualized, with sizes between 18000 and 110000 Da (F1-F7).

Depending on the presence (1) or absence (0) of the polymorphic bands the matrix of similarities was established and the dendrogram was drawn using the cluster method (Table 3; Fig. 1).

The first cluster was composed from the cell lines R1 and R10, with a total similarity; these lines being produced with the same hormonal balance (ANA and BAP), with the same concentrations, on liquid respectively solid medium. The values for the antioxidant capacity and phenolic content were slightly higher on solid medium compared with the liquid one. In the same cluster the cell lines R8 and R9 were present, showing a difference of 15%. They were produced on 1.5 mg/l ANA and 1 mg/l BAP hormonal balance, on liquid respectively solid medium. Their antioxidant capacity and phenolic contents were higher on solid medium, with maximum values compared with all of the other experimental values.

Table 3. The similarities coefficients between calluses

Regenerant	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R1	1.00	0.71	0.85	0.42	0.42	0.71	0.57	0.71	0.85	1.00
R2	0.71	1.00	0.85	0.71	0.71	0.71	0.57	0.42	0.57	0.71
R3	0.85	0.85	1.00	0.57	0.57	0.57	0.42	0.57	0.71	0.85
R4	0.42	0.71	0.57	1.00	1.00	0.71	0.57	0.42	0.28	0.42

R5	0.42	0.71	0.57	1.00	1.00	0.71	0.57	0.42	0.28	0.42
R6	0.71	0.71	0.57	0.71	0.71	1.00	0.85	0.71	0.57	0.71
R7	0.57	0.57	0.42	0.57	0.57	0.85	1.00	0.57	0.42	0.57
R8	0.71	0.42	0.57	0.42	0.42	0.71	0.57	1.00	0.85	0.71
R9	0.85	0.57	0.71	0.28	0.28	0.57	0.42	0.85	1.00	0.85
R10	1.00	0.71	0.85	0.42	0.42	0.71	0.57	0.71	0.85	1.00

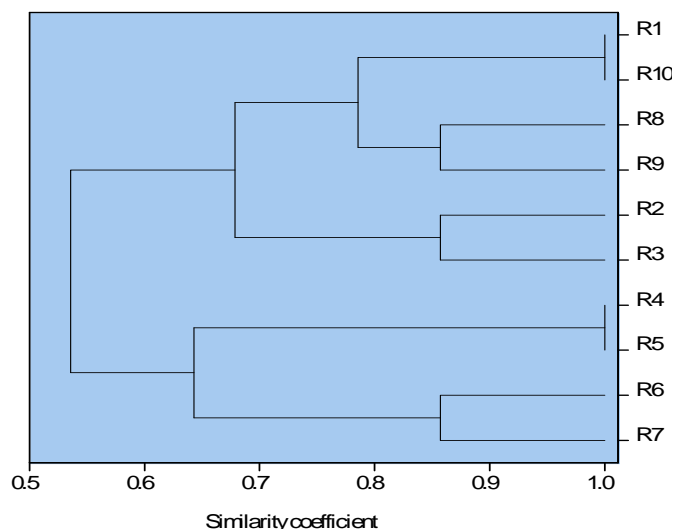


Fig. 1. URGMA clustering of the *Momordica charantia* callus

The cell lines R2 and R3 with a 85% similarity formed the second cluster and they had a total difference of approximately 30% compared to the first cluster group components. These lines were produced on ANA 1 mg/l and BAP 1mg/l hormonal balance, on liquid and solid medium. The differences between the culture systems were very high.

2. Experimental results regarding the evaluation of total anthocyanin contents in *Vaccinium myrtillus* calluses

The tissue lines selected from three local populations (Arieseni, Retezat and Valea Sebeşului) were analyzed for the total content of anthocyanins expressed as cyanidin a 3-glucoside equivalents (C3GE), compared to control samples (leaves, shoots). These lines were selected from the callus culture on solid WPM medium, under the influence of the hormonal balance 1.5 mg/l ANA with 1.5 mg/l BAP and three different concentrations of AS (40, 60 and 80 mg/l).

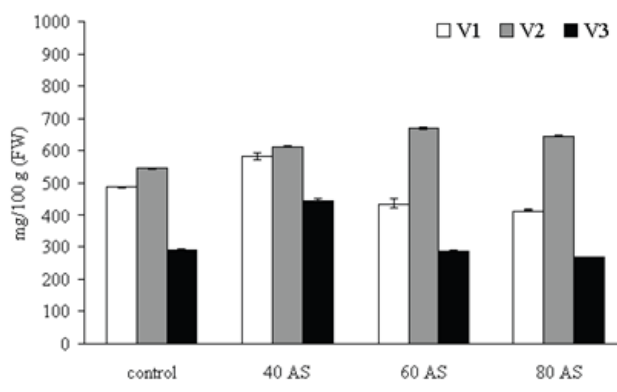


Fig. 2. Experimental results on the total anthocyanin content (mg C3GE / g) of the bilberry calluses on solid WPM medium for the population Arieşeni (V1), Retezat (V2) și Valea Sebeşului (V3)

It was found that, depending on the genotype, the anthocyanin content could transiently increase in the Retezat population (V2) as a function of AS concentration. The analysis of the callus composition and the control samples shows remarkable differences between the Retezat population and Valea Sebeşului, strengthening the belief that the genotype significantly influences the synthesis of anthocyanins. And the concentration of AS favorably influences this character. The Arieşeni and Valea Sebeşului populations had higher values in terms of anthocyanin content on the medium supplemented with 40 mg/l AS, compared to the control. The selected tissue lines produce higher amounts of anthocyanins compared to control samples, in all three populations, as a result of AS intake. The values obtained by us were consistent with those obtained by other researchers for total anthocyanin content expressed as cyanidin 3-glucoside equivalents (C3GE) (Stevenson, Scalzob et al., 2012).

Determination of total protein content by the Lowry method

Selected tissue lines from the three populations were evaluated for total protein content compared to controls (young shoot and leaf blade fragments taken from blueberry plants from the three areas).

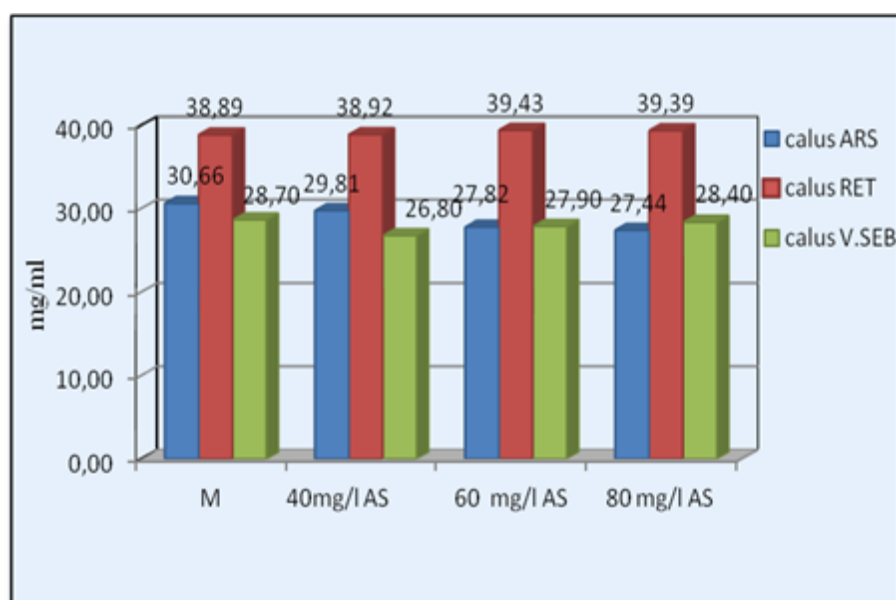


Fig. 3. Total protein content (mg/ml), to the level of the tissues lines selected from the Arieşeni population (V1), Retezat (V2) and Valea Sebeşului (V3), reported to the mator (leaf and shoots fragments)

The tissue lines selected from the Retezat population recorded superior values compared to those obtained from the control, for all three concentrations of AS added to the WPM culture medium with 1.5 mg/l ANA and 1.5 mg/l BAP. For the concentration of 60 mg/l AS applied to the culture medium, the value obtained in terms of protein content was maximum, namely 39.43 mg/ml (fig. 3). These results demonstrate that genotype strongly influences total protein content, and concentrations of 60 mg/l AS and 80 mg/l AS are favorable for protein accumulation.

Experimental results regarding the evaluation of antioxidant capacity using FRAP method.

In the Arieşeni, Retezat and Valea Sebeşului populations, good results were obtained regarding the callus growth capacity in the subculture and the synthesis of anthocyanin pigments (red callus).

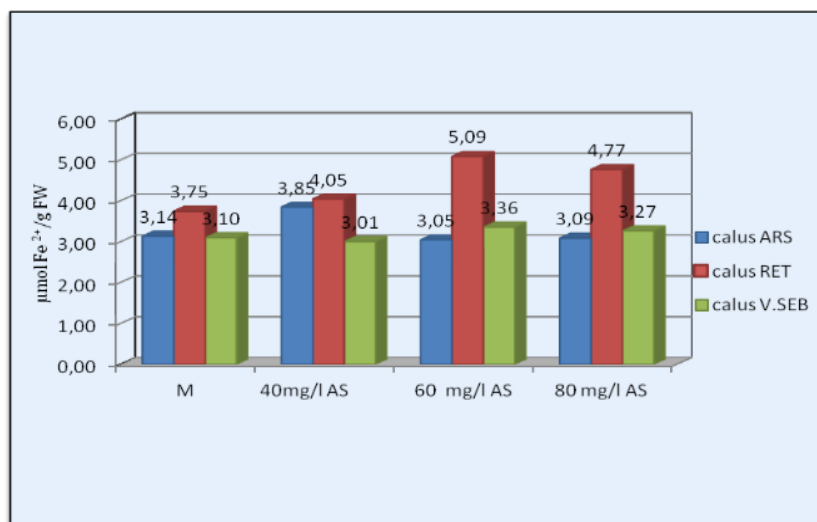


Fig. 4. The antioxidant capacity of tissue lines selected from the population of Ariesen (V1), Retezat (V2) and Valea Sebeşului (V3), compared to the control (mother plant)

Significant differences between populations in terms of antioxidant capacity were recorded in the case of the application of the hormonal variant 60 mg/l AS (Fig. 4). The tissue line from the Retezat population cultivated on WPM medium with 1.5 mg/l ANA + 1.5 mg/l BAP + 60 mg/l AS, presented the highest antioxidant capacity (5.8 µmol Fe²⁺/g) compared with the rest of the population.

In this study, the limits of the values recorded for the antioxidant capacity (3.78-5.8 µmol Fe²⁺/g) were consistent with the values reported by Simões et al. (2012): 7.41-13.69 µmol Fe²⁺/g from fruits and with those reported by other researchers (Bunea et al., 2011).

Conclusions

The antioxidant capacity was higher for all of the cell lines, compared to the cotyledon control, emphasizing the advantages of the cell cultures for the metabolites producing.

The highest antioxidant capacity (TAC) and polyphenols values were identified for the cell lines induced on solid medium supplemented with ANA and BAP.

The cells cultivated on solid medium had a superior biosintetic capacity for the antioxidants and phenolic compounds, compared with the liquid medium.

Blueberry callus culture becomes an alternative method of producing plant material rich in anthocyanins and mineral salts, which can be used as a source of food supplements.

References

1. GARWAL M., KAMAL R., *In vitro* clonal propagation of *Momordica charantia* L. , Indian Journal of Biotechnol., 3, (2004), p.426-430.
2. BASCH, E., GABARDI, S., ULBRICHT, C. 2003, Bitter melon (*Momordica charantia*): A review of efficacy and safety, American Journal of Health-System Rharmacy, 60(15), 356–359.
3. BUNEA A., RUGINĂ D. O., PINTEA A. M., SCONȚA Z., BUNEA C. I., SOCACIU C, Comparative polyphenolic content and antioxidant activities of some wild and cultivated blueberries from Romania. Print ISSN 0255-965X; Electronic 1842-4309. Not Bot Horti Agrobo, 2011, 39(2):70-76.
4. GUO YUYAN, ZHANG HUAN, SHAO SHUANG, SUN SHUANG, YANG DAYU, 2022, Anthocyanin: a review of plant sources, extraction, stability, content determination and modifications, International Journal of Food Science and Technology, vol.57; 12; p. 7573-7591.
5. IANCULOV I., D. BOTĂU, D.-M. BORDEAN, M. CUCU, V. BOLDA, P. PRUNA, Determination of total proteins in gemotherapeutic preparations with the Folin-Ciocalteu reagent; Romanian Biotechnological Letters, 2010, Vol. 15, Nr. 4, pp. 5410- 5416.

6. IANCULOV I., FILIMON M. (2003) - Analiza Biochimică, Ed. Orizonturi Universitare Timisoara.
7. MALIC S., ZIA M., RIAZ-UR-REHMAN., CHAUDHARY F., In vitro plant regeneration from direct and indirect organogenesis of *Momordica charantia* L., Pakistan Journal of Biological Sciences, 2007, ISSN 1028-8880.
8. MARTZ F, JAAKOLA L, JULKUNEN-TIITTO R, STARK S., 2010. Phenolic composition and antioxidant capacity of bilberry (*Vaccinium myrtillus*) leaves in Northern Europe following foliar development and along environmental gradient. J Chem Ecol 36:1017-1028.
9. POIANĂ M.A., BRAGEA M., MOIGRĂDEAN D., STOIN D., GERGEN I. (2008) - Evaluation of antioxidant properties and color structure for some natural concentrates from berries and garden fruits. Bulletin USAVM, Agriculture 65(2)/2008 pISSN 1843-5246; eISSN 1843-5386.
10. SILVA S., COSTA E. M., CALHAU C., MORAIS R. M., PINTADO M. E., Anthocyanin extraction from plant tissues: A review, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2017, vol. 57, no. 14, 3072–3083.
11. SIMÕES CLAUDIA, ALBARELLO NORMA, DE CASTRO TATIANA C, MANSUR ELISABETH, 2012, Production of Anthocyanins by Plant Cell and Tissue Culture Strategies, Biotechnological Production of Plant Secondary Metabolites, p. 67-86, (Ilkay Erdogan Orhan Ed).
12. STEVENSON DAVID, SCALZOB JESSICA, Anthocyanin composition and content of blueberries from around the world, Journal of Berry Research 2 (2012) 179–189.
13. SZŐLLŐSI R, VARGA ISZ., 2002. Total antioxidant power in some species of Labiatae (adaptation of FRAP method). Acta Biol Szeged 46:125–127.
14. STRAIN, J.J., Ferric Reducing/ Antioxidant Power Assay: Direct Measure of Total antioxidant Activity of Biological Fluids and Modified Version for Simultaneous Measurement of Total Antioxidant Power and Ascorbic Acid Concentration. Methods in enzymology. vol. 299: 1999, 15-23. FRAP Assay.

CZU: 574.9:599.735.34"6235"+"624/627"

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p31-34

**UTILIZAREA METODELOR DE ANALIZĂ DATELOR MARI ÎN
STUDII BIOGEOGRAFICE: EXEMPLUL CERBILOR FOSILI DIN ZONA
PALEARCTICĂ DE VEST**

**IMPLICATION OF DATA ANALYTIC METHODS IN BIOGEOGRAPHIC RESEARCH:
THE CASE OF FOSSIL DEER FROM WESTERN PALEARCTIC**

*Roman Croitor, dr., Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova,
Chișinău, Universitatea Aix-Marseille, CNRS, UMR 7269, Aix-en-Provence,*

*Roman Croitor, PhD, Institute of Zoology, State University of Moldova,
Chișinău, Université Aix-Marseille, CNRS, UMR 7269, Aix-en-Provence
ORCID: 0000-0003-4224-1251, roman.croitor@zoology.md*

Rezumat. *Aplicarea metodelor de analiză a datelor la letopiseșul paleontologic a cerbilor de tip modern din zona vestică a Palearcticii oferă o perspectivă mai largă asupra biodiversității cerbilor și pune în lumină istoria evolutivă a familiei Cervidae din această regiune. Miocenul târziu a fost marcat de o bogată radiație evolutivă a subfamiliei Capreolinae, în timp ce etapa pliocenă a fost caracterizată de primele răspândiri a reprezentanților subfamiliei Cervinae și dispariția majorității capreolinelor arhaice. Etapa pleistocenă este caracterizată de o mare diversitate taxonomică și ecomorfologică a subfamiliei Cervinae, datorată dispersărilor multiple din zona est-palearctică și proceselor evolutive locale. În același timp, etapa Pleistocenului din zona vest-palearctică se caracterizează prin prezența a doar câtorva reprezentanți puternic specializați ai subfamiliei Capreolinae, care ocupau nișe ecologice marginale pentru cervide.*

Cuvinte cheie: *Cervidae, biogeografie, biogeografie, Miocen târziu – Pleistocen*

Abstract. *The application of data analytics methods to the paleontological record of fossil crown deer from the western Palearctic area provides a broader perspective on the biodiversity of deer and sheds light on the evolutionary history of the family Cervidae in this region. The late Miocene was marked by a rich evolutionary radiation of the subfamily Capreolinae, whereas the Pliocene stage was characterized by the first dispersals of representatives of the subfamily Cervinae and the disappearance of most of the archaic Capreolinae. The Pleistocene stage in the western Palearctic region is characterized by the significant taxonomical and ecomorphological diversity of Cervinae, along with the presence of a few highly specialized representatives from the subfamily Capreolinae, which occupied marginal ecological niches for cervids.*

Keywords: *Cervidae, biogeography, biogeography, Late Miocene – Pleistocene*

Introduction

Biogeographic research is essential to understanding the past and present distribution of species and the processes that shape them. Fossil records play a critical role in reconstructing biogeographic histories, and data analytic methods are becoming increasingly important for analyzing and interpreting this data. Deer of the modern subfamilies Cervinae and Capreolinae, also known as "crown deer", are a dominant group of herbivores in the Palearctic region, known for their evolutionary plasticity and ecological opportunism [1] that reflect the climate changes that have occurred in the western Palearctic area over the last approximately 10 million years. Body mass and shape of antlers (number of tines and development of palmations) are selected as the primary ecophysiological and ecomorphological features that define a species' ecological niche and reflect the evolutionary radiation of cervids [1, 2]. Data on the geochronological distribution of cervid species,

their body mass estimations, and bibliographic sources are available as supplementary material for the paleobiogeographic study of cervids [3]. The database includes only continental forms of fossil and modern deer and does not take in consideration insular endemics. The data are treated in Jupyter Notebook (Anaconda3) using Python-3 programming language..

Results and discussion

The geochronological distribution of deer species in the western Palearctic area indicates that only representatives of the subfamily Capreolinae (telemetacarpal deer) were present during the Late Miocene (Fig. 1).

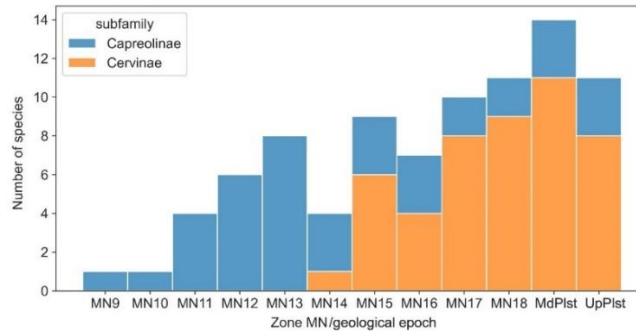


Fig. 1. Geochronological distribution of crown deer species (subfamilies Cervinae and Capreolinae) from Late Miocene to Upper Pleistocene

The gradual increase in the number of Capreolinae species during the late Miocene (MN 9-13) represents a local evolutionary radiation of telemetacarpal deer [4, 5]. The beginning of the Pliocene (MN 14) is marked by the extinction of most genera of telemetacarpal deer [4]. The extinctions of archaic capreolines were followed in the western Palearctic by the first appearance of early representatives of plesiometacarpal deer (subfamily Cervinae) that dispersed from the biogeographic center of their evolutionary radiation in southeastern Asia [6]. Although the early evolution of telemetacarpal deer led to a certain diversity of antler shapes, Late Miocene capreolines showed a relatively consistent pattern of body mass diversification, suggesting limited eco-physiological adaptations (Fig. 2). However, the idea that the subfamily Capreolinae is evolutionarily conservative may be oversimplified. The lack of body size diversity in Late Miocene capreolines could be attributed to the limited time frame and geographic area of their evolutionary radiation, which may have restricted their eco-morphological diversification. Therefore, the observed low diversity of adaptations could reflect a limited number of available adaptation zones.

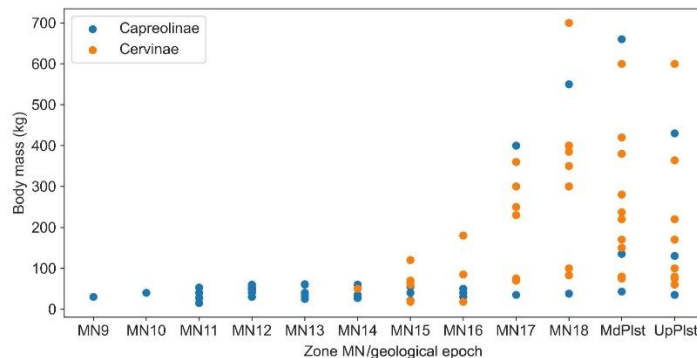


Fig. 2. Geochronological distribution of crown deer species from western Palearctic plotted against their body mass

Plio-Pleistocene representatives of the subfamily Cervinae are characterized by a broader diversity of body mass, signaling a wider range of ecological niches occupied by Cervinae in comparison to Capreolinae. The high diversity of eco-morphological forms in plesiomacarpal deer is likely due to the fact that all cervines in the western Palearctic region are already specialized forms that originated from the evolutionary radiation in Southeast Asia. These cervines dispersed throughout the entire Palearctic realm and subsequently developed local adaptations in the western Palearctic region. In the early Pleistocene, a significant gap can be observed in the body masses of small-sized deer that predominantly evolved in the western Palearctic area and rather large-sized deer that are new faunal elements dispersed from the eastern Palearctic. However, during the Middle Pleistocene, this gap in body mass distribution among cervid species disappeared, suggesting that cervids became the dominant taxonomic group in the community of middle Pleistocene ruminants and occupied most of the available ecological niches. This period witnessed the highest systematic diversity of cervids in the western Palearctic [7, 8].

There is no evidence to suggest that the dispersal of plesiomacarpal deer caused the extinction of archaic capreolines in western Eurasia. This is because during the transitional period (MN14), the fauna of western Eurasia only includes one small-sized species ("*Cervus*" *ruscinensis*), which is closely related to the evolutionary lineage of plesiomacarpal deer. When comparing the frequency of body sizes within each of the crown deer subfamilies, it becomes clear that the body size similar to that of modern roe deer is most commonly found within the subfamily Capreolinae, whereas species with a body mass between 200 and 400 kg are absent. In contrast, among Cervinae, a body mass of around 100 kg is the most frequently observed, but there is also a high frequency of species with a body mass between 200 and 400 kg (Fig. 3).

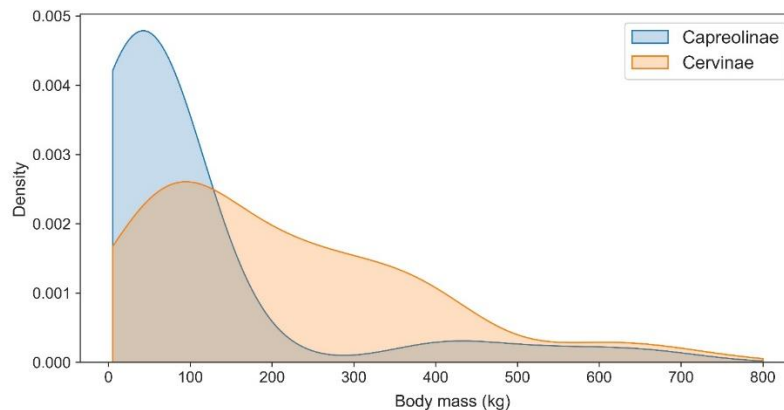


Fig. 3. Body mass distribution within subfamilies Capreolinae and Cervinae from western Palearctic

Available data suggest that antler palmations are more frequent among species of the subfamily Capreolinae, accounting for 28.1% of the total number of recognized telemacarpal deer species in the world. The point-biserial correlation coefficient of 0.566 in the subfamily Capreolinae from the western Palearctic zone indicates a moderate positive correlation between palmation development and an increase in body mass. The extremely low p-value indicates that the obtained correlation coefficient is statistically significant. This correlation is stronger than that in the subfamily Cervinae, whose point-biserial correlation coefficient is only 0.277, and this result is not statistically robust. In general, the subfamily Cervinae has a lower relative number of species that evolved antler palmations (15.7%) due to more complex, diversified, and longer evolutionary processes, resulting in a greater number of eco-evolutionary forms, many of which evolved in tropical latitudes and exhibit

adaptations to forest biomes. This fact explains the low number of species with palmated antlers that serve as an organ of visual communication in open landscapes. Several examples of secondary body size reduction in Cervinae with palmed antlers exist, such as in *Praemegaceros dawkinsi* and *Megacerooides algericus*. The general evolutionary trend of the subfamily Cervinae indicates a moderate and statistically significant correlation between body mass and the number of antler tines (Pearson correlation coefficient is 0.68), which is higher than that of the subfamily Capreolinae (Pearson coefficient is 0.59). Thus, it is difficult to describe the diversified evolution of Cervinae from the western Palearctic by a simple correlation between body mass and the development of antler palmation.

During the Pleistocene, the subfamily Capreolinae was presented by few survived lineages that occupied marginal ecological niches for Palearctic cervids, including the ecological niche of a small-sized forest/woodland dweller (*Capreolus*), the specific ecological niche of gregarious periglacial open-landscape (tundra and dundra-steppe) dweller (*Rangifer*), and the niche of an open wetland giant (*Alces*). These extreme specializations allowed capreolines to avoid direct ecological competition with representatives of the subfamily Cervinae in the Palearctic realm.

Conclusions

The application of data analytics methods to the paleontological record of fossil crown deer from the western Palearctic area allows for a broader view of the biodiversity of deer and reveals the general pattern of the evolution of the Cervidae family in this region. There are three main stages of deer evolution in the study area: 1) the early evolutionary radiation of the subfamily Capreolinae during the Late Miocene (MN 9-13); 2) the Pliocene stage (MN 14-16) marked by the disappearance of most archaic Capreolinae and the arrival of the first lineages of the subfamily Cervinae from the southeast of Eurasia; and 3) the Pleistocene stage characterized by the great ecomorphological diversification of the subfamily Cervinae due to multiple dispersals from the eastern Palearctic area and local evolutionary processes. During the Pleistocene, Capreolinae occupied ecological niches that were marginal for other Cervidae, indicating their extreme specialization and ability to avoid direct ecological competition with representatives of the subfamily Cervinae.

Acknowledgements. The study was performed within the State Program project Nr. 20.80009.7007.02 (Republic of Moldova).

Bibliography

4. GEIST, V. *Deer of the World: Their Evolution, Behaviour, and Ecology*. Stackpole Books: Mechanicsburg, USA, 1998; 421 p. ISBN 9780811704960.
5. KOROTKEVICH, E.L. *Late Neogene deer of the north Black Sea area*. Naukova Dumka: Kyiv, Ukraine, 1970; 196 p.
6. CROITOR, R. Paleobiogeography of Crown Deer. *Earth*. 2022, 3(4), 1138-1160. ISSN 2673-4834.
7. CROITOR, R. Early evolutionary radiation and diversity of the Old World telemetacarpal deer (Capreolinae, Cervidae, Mammalia). *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie – Abhandlungen*. 2021, 300 (1), 33-67. ISSN 0077-7749.
8. AZANZA, B. Los Cervidae (Artiodactyla, Mammalia) del Mioceno de las Cuencas del Duero, Tajo, Calatayud-Teruel y Levante. *Memorias del Museo Paleontológico de la Universidad de Zaragoza*. 2000, 8, 1–376. ISSN 0214-2023, ISBN 84-7753-792-5.
9. DI STEFANO, G., PETRONIO, C. Systematics and evolution of the Eurasian Plio-Pleistocene tribe Cervini (Artiodactyla, Mammalia). *Geologica Romana*. 2002, 36, 311–334.
10. AZZAROLI, A. The deer of the Weybourn Crag and Forest bed of Norfolk. *Bulletin of the British Museum (Natural History)*. 1953, 2 (1), 1-96.
11. VISLOBOKOVA, I.A. Giant Deer: Origin, Evolution, Role in the Biosphere. *Paleontological Journal*. 2012, 46 (7), 643–775. ISSN 0031-0301.

**REALIZĂRI ACTUALE ALE CHIMIEI
ȘI PROTECȚIA MEDIULUI**

**CURRENT ACHIEVEMENTS IN
CHEMISTRY AND ENVIRONMENTAL
PROTECTION**

CZU: 547:547-3[547.477+546.131]

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p36-39

**PREPARAREA MONASTROLULUI CHIRAL BIOACTIV PE BAZA UNUI
PROTOCOL DE SINTEZĂ ECOLOGIC ȘI CONVENABIL**

**PREPARATION OF BIOLOGICALLY ACTIVE CHIRAL MONASTROL BASED ON AN
ENVIRONMENTALLY CONVENIENT SYNTHETIC PROTOCOL**

*Anastasia Verdeș, student, UPS „Ion Creangă” din Chișinău
Elena Gorincioi, dr., conf. univ. UPS „Ion Creangă” din Chișinău; USM, Institutul de Chimie
Fliur Macaev, Dr. hab., Profesor, USM Institutul de chimie*

*Anastasia Verdeș, student, SPU „Ion Creangă” from Chișinău
ORCID: 0000-0002-6673-1055, verdesanastasia536@gmail.com
Elena Gorincioi Ph. D., univ. assoc. prof. SPU „Ion Creangă” from Chișinău;
SUM, Institute of Chemistry
ORCID: 0000-0002-5087-2777
Fliur Macaev, Doctor habilitatus, Professor, SUM, Institute of Chemistry
ORCID: 0000-0002-3094-1990*

Abstract. *The concept of "green chemistry" or "sustainable chemistry" is aimed at obtaining the non-toxic chemical products for humans and environment, but also the use of renewable organic raw materials. Thus, interest in chemical product and process design that reduces or avoids the use/generation of harmful pollutants has grown considerably recently. Analyzing the development trends of the chemical industry in the 21st century, we notice that ecological methods are used to obtain biologically active preparations. Recently, interest in the synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2-(1H)-ones (Biginelli compounds) and their derivatives has increased enormously due to their various therapeutic and pharmacological properties, such as antiviral, antibacterial, and antitumor remedies. Some of them have been successfully used as calcium channel blockers, neuropeptide antagonists, etc. Monastrol –a natural chiral bioactive compound- is an important target molecule for organic chemists due to its remarkable biological properties, for example antitumor activity and inhibition of the motility of the mitotic motor protein kinesin Eg5, thus serving as a useful tool for studying the mechanisms of mitosis. The most useful and smart method actually applied for monastrol synthesis is the Biginelli multicomponent reaction, discovered in 1891 by Pietro Biginelli. This paper presents the results of the efficient preparation with a high yield of monastrol by using an ecologically convenient approach involving the combination of the "green" solvent - ethanol and the "green" catalyst - citric acid.*

Keywords: *dihydropyrimidinones, monastrol, Biginelli reaction, multicomponent reaction, citric acid, hydrochloric acid.*

Introducere

Începând cu secolul al XVIII-lea oamenii de știință și-au pus numeroase întrebări ce țin de substanțele biologice active. Astfel au fost descoperite primele substanțe care au fost utilizate ulterior în diferite domenii cum ar fi farmaceutică sau cosmetologie.

Din numărul mare de 3,4-dihidropirimidin-2(1H)-one (DHMP) se distinge compusul etil 4-(3-hidroxifenil)-6-metil-2-tioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidină-5-carboxilat, în mod trivial numit Monastrol (M) (Figura 1), care este o moleculă-țintă foarte importantă pentru chimiști, datorită activității sale biologice, de ex. activitatea antitumorală [1] și inhibarea motilității proteinei motorii mitotice kinesin Eg5, astfel reprezintă un instrument deosebit de util pentru studiul mecanismelor mitotice [2].

Cea mai eficientă cale sintetică pentru prepararea M este reacția multicomponentă Biginelli (MCR), descoperită de Pietro Biginelli în 1891 [3]. MCR-urile au avantajul de a efectua reacția într-un singur vas, evitând astfel risipa de la purificări în mai multe etape și generarea de reziduuri. În plus, produsele MCR includ în structurile lor aproape toți atomii (economia atomică), subprodusul comun fiind apa.

Pietro Biginelli a propus formarea inelului pirimidinic cu ajutorul compușilor β -dicarboxilici, acest procedeu primind ulterior denumirea de reacția Biginelli [4].

Rezultate și discuții

În ultimii ani au fost analizate detaliat proprietățile biologice active ale DHMP. Unele sunt utilizate în medicină și farmacologie ca blocante a canalelor de calciu, în calitate de preparate antihipertensive și α_{1a} -antagoniști [4]. Alte DHMP posedă activitate antivirală și antitumorală optimizată [4]. Antibioticul natural TAN-1057 A,B a fost creat din DHMP și posedă activitate antistafilococică [5]. Unii alcaloizii izolați din alge marine care posedă inelul dihidropirimidinon-5-carboxilat sunt inhibitori ai virusului HIV, antiepileptice, activitate antituberculară, antimalarie, antimicrobiene, antiinflamatoare, activitate antibacteriană (Figura 1) [5].

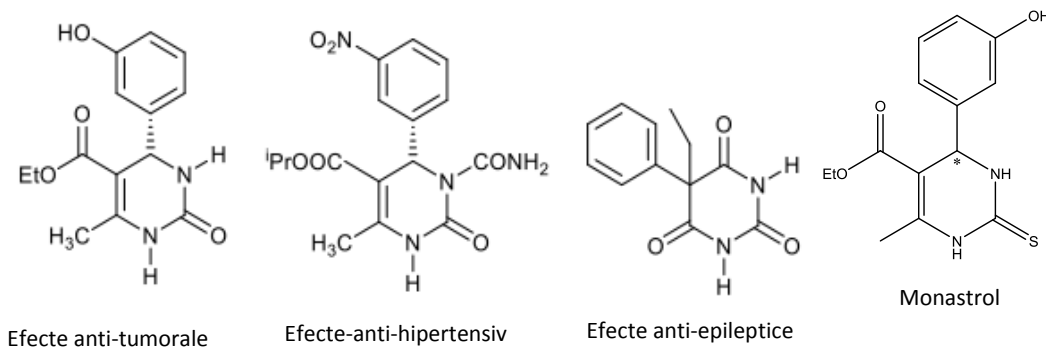


Fig. 1. Structura Monastrolului și a altor compuși bioactivi, care fac parte din DHMP

Procedura simplă raportată de Biginelli în 1891, implică condensarea mono-reactor a acetoacetatului de etil cu aldehida benzoică și tiourea la cataliză acidă (HCl) realizată în etanol la refluxare (Figura 2). Atractivitatea reacției constă în simplitatea grefării substituenților în structura produselor, care ulterior pot fi transformate în diferite grupe funcționale necesare pentru sintezele ulterioare. Cu toate acestea reacția clasică necesită mult timp- 10-12 ore și decurge și cu un randament scăzut (20-50%) [4], deaceia oamenii de știință optează pentru acizii organici care nu sunt toxici și pot oferi randamente net îmbunătățite.

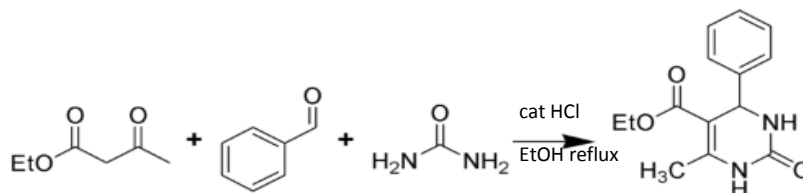


Fig. 2. Reacția clasică Biginelli

Reacția Biginelli este cunoscută de mai bine de un secol dar este ambiguă, de aceea cercetătorii științifici au schimbat catalizatorii de natură anorganică prin cei ai chimiei verzi sau chiar prin realizarea reacției în lipsa acestora. Un exemplu elocvent de obținere a M prin intermediul catalizatorilor organici inofensivi este înlocuirea acizilor Lewis toxici care este folosit ca și catalizator

în reacția clasică, cu sucul de lămâie (*Citrus macroptera*) [6]. Această reacție a fost descrisă ca parcurgând la temperatura camerei timp de 12 ore fără solvent (Figura 3). Produsul obținut a fost filtrat și purificat prin recristalizare cu etanol fierbinte până la obținerea substanței pure cu randament de 83%

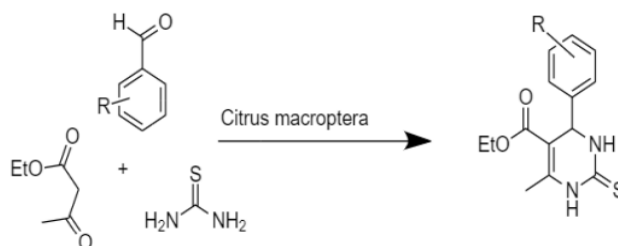


Fig. 3. Sinteza bio a DHMP [6]

Pentru a putea face o comparație între metoda clasică cu utilizarea HCl în calitate de catalizator și metodele chimiei verzi am folosit în cazul reacției clasice: 3-hidroxibenzaldehida – (1.1 mmol), acetoacetat de etil – (1 mmol), tiouree – (1 mmol), catalizator acidul clorhidric (HCl) – 20 mol/%, iar ca solvent am folosit alcoolul etilic, sinteza a durat 8h 30 min reflux. Monitorizarea parcurgerii reacției s-a realizat prin cromatografie în strat subțire pe placă. În urma reacției am obținut un randament de 63% de M pur. Proprietățile fizico-chimice și datele spectrale ale M obținut de noi coincid cu cele descrise în literatură [6]. Aplicând aceeași metodă de sinteză a M, dar folosind acidul citric în calitate de catalizator 20mol/%, 3-hidroxibenzaldehidă – (2.2 mmol), acetoacetat de etil – (2 mmol), tiouree – (2 mmol), alcool etilic 5 ml, la reflux, sinteza a durat 6 ore, M fiind obținut cu un randament de 61%. Deci după cum se poate observa din studiul nostru, randamentele sunt comparabile (condițiile reacției clasice și metoda ecologică).

Câteva progrese recente sunt descrise în literatura de specialitate, în ceea ce privește sinteza convenabilă a M, pe baza metodelor benigne din punct de vedere ecologic în condiții durabile [7,8]. Uleiul de palmier virgin a prezentat efecte clare de solvent, inclusiv solubilitatea îmbunătățită a substraturilor și promovarea tautomerizării ceto-enolului, ceea ce conduce la un randament crescut al reacției, în comparație cu solvenții pe bază biologică publicați anterior, cum ar fi *p*-cimenul și lactatul de etil. Reacțiile Biginelli mono-reactor au fost realizate cu succes folosind uleiuri vegetale ca solvenți bio, netoxici și ecologici. Uleiul de palmier s-a dovedit a fi un solvent foarte eficient mai ecologic în comparație cu solvenții pe bază de petrol, cum ar fi ciclohexanul, cu randamente comparabile pentru reacția Biginelli, utilizând urea, benzaldehida și 3-oxobutanoatul de metil de 74% și respectiv 73% (Fig. 4) [9].



Fig. 4. Sinteza DHMP cu solvent bio

Concluzii

A fost descris un procedeu ecologic inofensiv al reacției Biginelli, eficient și convenabil de obținere a monastrolului optic activ care prezintă importante efecte biologice. Reacția a fost realizată cu implicarea acidului citric în calitate de catalizator organic la reflux în etanol, furnizând un randament de 61%.

Mulțumiri

Această lucrare a fost susținută de programul de stat nr. 20.80009.5007.17 în cadrul Agenției Naționale pentru Cercetare și Dezvoltare a Moldovei.

Bibliografie

1. KAPPE, C.O. Biologically active dihydropyrimidones of the Biginelli-type-a literature survey. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2000, 35, 12, pp. 1043-52. DOI: 10.1016/s0223-5234(00)01189-2.
2. MAYER, T.U.; KAPOOR, T.M.; HAGGARTY ET AL. Small Molecule Inhibitor of Mitotic Spindle Bipolarity Identified in a Phenotype-Based Screen. *Science*, 1999, 286, pp. 971-974. DOI: 10.1126/science.286.5441.971
3. TRON, G.C.; MINASSI, A.; APPENDINO. G. PIETRO BIGINELLI: The Man Behind the Reaction. *European Journal of Organic Chemistry*, 2011, pp. 5541–5550. DOI: 10.1002/ejoc.201100661
4. VDOVINA S V, MAMEDOV V A New potential of the classical Biginelli reaction *Russian Chemical Reviews* 77 (12) pp. 1017-1053 (2008) DOI:10.1070/RC2008v077n12ABEH003894
5. MINA R. O. *Fluorogenic Organocatalytic Reactions* pp 87-98 Disponibil https://pure.uva.nl/ws/files/10080043/Raeisolsadati_Oskouei_Thesis_complete_.pdf
6. DOWARAH, J.; PATEL, D.; MARAK et al. Green synthesis, structural analysis and anticancer activity of dihydropyrimidinone derivatives. *RSC Advances*, 2021, 11, pp. 35737–35753. DOI: 10.1039/d1ra03969e
7. OLIVERIO, M.; COSTANZO, P.; NARDI. Facile ecofriendly synthesis of monastrol and its structural isomers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2, 5, pp. 1228–1233. DOI:10.1021/sc5000682
8. ALVIM, H.G.O.; CORREA, J.R.; MACHADO. Catalyzed and non-catalyzed synthesis of bioactive monastrol. *Quimica Nova*, 2014, 37, 10, pp.1713-1715. DOI:10.5935/0100-4042.20140266
9. NOPPAWAN P., SANGON S. ,SUPANCHAIYAMAT. AND HUNT .A.J Vegetable oil as a highly effective 100% bio-based alternative solvent for the one-pot multicomponent Biginelli reaction. *Green Chem.*, 2021, vol. 23, pp. 5766-5774 DOI:10.1039/D1GC00872B

CZU: 546:548+54-32

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p40-46

INTERACȚIUNI INTERMOLECULARE DIN COCRISTALELE ORGANICE ALE ACIDULUI 2-NITROTERIFITALIC ȘI DIFERIȚI LIGANZI PIRIDINICI

INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN ORGANIC COCRYSTALS OF 2-NITROTERYPHTHALIC ACID AND DIFFERENT PYRIDINIC LIGANDS

*Dumitrița Țapu, studentă, UPS „Ion Creangă” din Chișinău;
Elena Melnic, dr., cerc. șt. coord., Institutul de Fizică Aplicată, USM
Diana Chișca, dr., conf. univ., UPS „Ion Creangă” din Chișinău*

*Dumitrița Țapu, student, UPS „Ion Creangă” from Chișinău,
ORCID: 0009-0009-6072-5111, ms.dumi@inbox.ru
Elena Melnic, PhD., Institute of Applied Physics, MSU
ORCID: 0000-0003-0212-3445
Diana Chisca, PhD., assoc. prof., UPS „Ion Creangă” from Chișinău
ORCID: 0000-0002-2350-8208*

Abstract. *An important role in modern crystal engineering chemistry is played by the analysis of interactions between molecules and ions in crystals, where the relationship between structure and property is primarily studied. Crystal engineering uses the principles of intermolecular interaction in the condition of assembling components into a crystal and using them to design solids with desired physical and chemical properties. In this paper, a brief description of cocrystals is presented, in particular the synthesis and crystal structure of the cocrystal of 2-nitroterephthalic acid (H_2ntp) and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (bpe).*

Keywords: *intermolecular interactions, cocrystals, Hirshfeld surfaces.*

Introducere

Analiza amănunțită a interacțiunilor dintre molecule și ioni din cristale joacă un rol foarte important în chimia modernă a ingineriei cristalelor, unde prioritar este studiată relația dintre structură și proprietate [1].

Între moleculele substanțelor se stabilesc interacțiuni slabe, de natură fizică, numite interacțiuni intermoleculare. Forțele intermoleculare sunt slabe, dar puternice pentru a grupa moleculele în structuri bine organizate. Ele influențează proprietățile fizice ale substanțelor moleculare și sunt modificate prin dizolvarea sau schimbarea stării de agregare.

Prin dorința de a cunoaște modul în care se leagă, se organizează și se mențin în structuri solide moleculele, s-a descoperit o nouă direcție în chimie inițiată de Jean-Marie Lehn (laureat al Premiului Nobel pentru Chimie, 1987), care în 1977 scria: „Așa cum există o chimie moleculară bazată pe legături covalente, există un domeniu al chimiei supramoleculare, chimia ansamblurilor moleculare și a legăturilor intermoleculare” [2]. Cunoașterea acestor interacțiuni intermoleculare este esențială atât în domeniul chimiei cât și în celelalte domenii. Aceste interacțiuni caracterizează în special proprietățile cristalelor.

Cristalochimia reprezintă un domeniu științific care exploatează structura, forma și proprietățile cristalelor, interacțiunile intermoleculare pentru a proiecta și a sintetiza diverse structuri și materiale cristaline.

În cocristale toate componentele se condiționează reciproc prin forțe intermoleculare, cum ar fi legăturile de hidrogen, interacțiuni van der Waals și interacțiunile π - π . Rețeaua cocrystalină este mai solidă prin intermediul acestor interacțiuni care oferă o energie mai stabilă decât a componentelor individuale. Interacțiunile intermoleculare și structurile cristaline obținute pot crea proprietăți fizice și chimice superioare moleculei inițiale pure.

Comparativ cu alte tipuri de interacțiuni intermoleculare, legăturile de hidrogen s-au dovedit a fi cele mai puternice și cele mai direcționale interacțiuni, cu rol dominant în cristalizarea și stabilizarea substanțelor solide organice, astfel analiza acestora reprezintă o temă importantă abordată în ingineria cristalelor .

Forțele van der Waals, sunt unele dintre forțele care țin materia împreună. Caracteristica acestor forțe este că ele încep să funcționeze atunci cand moleculele sunt suficient de apropiate. Energia forțelor van der Waals este mai mică comparativ cu energia legăturilor ionice sau covalente. Apariția acestor forțe între moleculele neutre rezultă datorită tendinței acestora de a constitui dipoli electrici, aliniindu-se între ele și transmițând polarizarea la moleculele învecinate .

Majoritatea sistemelor moleculare, inclusiv sistemele biomoleculare și macromoleculare, cristalizează în grupuri spațiale cu simetrie joasă [3].

De obicei ingineria cristalelor utilizează informații despre interacțiunile intermoleculare din cristalele cu molecule mici pentru proiectarea de noi cristale [4].

Cele mai eficiente modalități de realizare a autoorganizării moleculelor mici s-au dovedit a fi legăturile de hidrogen $N - H \cdots N$, $N - H \cdots O$ și $O - H \cdots N$, care formează rețele unu, doi și trei dimensionale (1-D, 2-D și 3-D) (Figura 1).

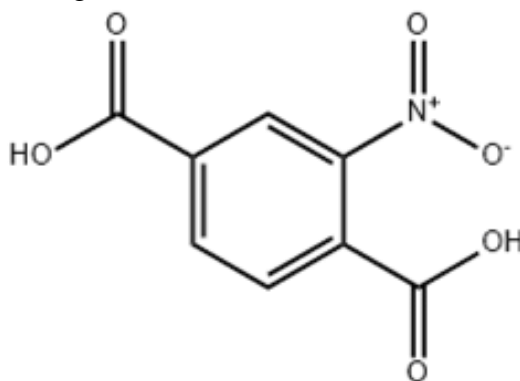


Fig. 1. Structura chimică 2D a ligandului acid 2-nitroterifallic

Pentru a analiza și expune modul în care sunt legate moleculele prin intermediul legăturilor de hidrogen, vom analiza cocristalele obținute cu ligandul acid 2-nitroterifallic.

Rezultate și discuții

Numeroase examinări și cercetări ale structurilor cristaline sunt publicate și înregistrate în baza de date în fiecare zi.

Analizând structurile din rezultatele căutării în Baza de Date Structurale Cambridge (BDSC) , am identificat că compușii coordinați în baza ligandului acid 2-nitroterifallic au fost obținuți și studiați în special, ultimele decenii.

Ligandul acid 2-nitroterifalac are 178 de structuri în baza de date, 173 structuri coordintative metalice (Tabelul 1) și doar 5 structuri organice (Figura 2).

Tabelul 1. Structuri coordintative ale acidului 2-nitroterifalac cu unele metale

Structuri	Metalul	Intervalul de timp
3	Eu	2016-2017
15	Ag	2013-2019
2	Dy	2017
25	Zn	2007-2022
2	Ho	2017
2	Tm	2017
31	Cd	2008-2023

Studiind baza de date, am observat că ingineria cocrystalor a reușit să atragă multă atenție, mai ales în ultima perioadă. Un interes mai mare asupra cercetărilor referitoare la cocrystal ale acidului 2-nitroterifalac s-au pus între anii 2007-2022.

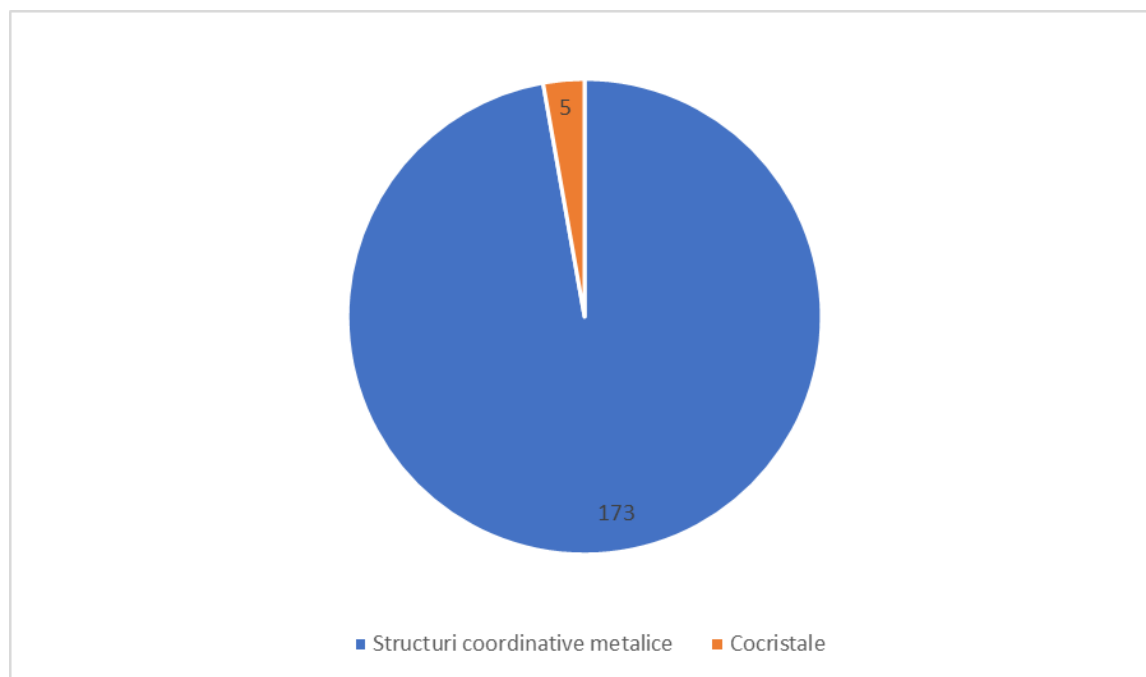


Fig. 2. Numarul de structuri coordintative metalice și structuri organice identificate în Baza de Date Structurale Cambridge (BDSC)

Am constatat că fără o amplă cunoștință despre structurile cristaline, majoritatea fenomenelor fizice nu sunt nici iteligibile, nici modificabile intenționat [5].

Co-cristalele sunt solide ce constau dintr-un material monofazic cristalin din doi sau mai mulți compuși moleculari și / sau ionici diferiți în general într-un raport stoichiometric care nu sunt nici solvați, nici săruri simple [6]. Deci, cuvântul co-cristal reprezintă, rezultatul unui experiment de co-cristalizare în care cristalul final conține cel puțin două structuri distincte legate de forțe intermoleculare.

Formarea co-cristalelor poate fi o alternativă mai simplă pentru obținerea materialelor polimerice funcționalizate, deoarece prezintă o serie de avantaje importante precum: 1) aranjarea

periodică a moleculelor oaspete active; 2) o dispersie mai lentă și/sau agregarea moleculelor oaspete active în interiorul sau pe suprafața materialului; 3) o orientare reglabilă a invitațiilor prin controlul orientării fazei cristalin polimeric gazdă.

Ingineria cristalelor presupune utilizarea principiilor de interacțiune intermoleculară în condiția asamblării componentelor în cristal și utilizarea acestora la designul solidelor cu proprietăți fizice și chimice dorite.

În această lucrare raportăm sinteza și structura cristalină a cocrystalului acidului 2-nitrotereftalic (H_2ntp) și 1,2-bis(4-piridil)etan (bpe).

Studiul structural s-a realizat prin difracția cu raze X pe monocristal, utilizând difractometrul Xcalibur EOS. Determinarea și precizarea coordonatelor atomilor din structura cristalină și stabilirea parametrilor geometrici au fost efectuate cu ajutorul programului SHELXL2014 [7]. Datele cristalografice și detaliile precizării structurilor sunt prezentate în tabelul 2. Informația despre structura co-cristalului în format „cif” (Crystallographic Information File) a fost depozitată în Baza de Date Structurale Cambrede [8] cu numărul de depozitare CCDC 2244907.

Structura cristalină a compusului obținut constă dintr-o moleculă de bpe și o moleculă neutră de H_2ntp unite între ele prin intermediul legăturilor intermoleculare. Compusul cristalizează în sistemul de cristalizare triclinic, grupul spațial de simetrie $P-1$ (Tabelul 2).

În co-cristal, molecula H_2ntp se unește cu molecula de bpe prin intermediul unei puternice legături de hidrogen de tipul $O-H\cdots N$ (2,546(3) Å) (Tabelul 3), formând un sinton liniar. În structura cristalină a aductului creat, unitățile structurale interacționează între ele prin intermediul legăturilor de hidrogen $O-H\cdots N$ dintre moleculele bpe și H_2ntp , formând lanțuri supramoleculare stabile, care la rândul lor conduc la generarea straturilor supramoleculare autoasamblate prin intermediul interacțiunilor $\pi-\pi$ *stacking* între fragmentele de piridină ale moleculelor bpe cu distanța dintre centroizi $Cg1\cdots Cg2$ de 3,702 Å (Figura 3). Împachetarea cristalină relevă crearea arhitecturii supramoleculare 3D, care este stabilizată prin legături de hidrogen de tipul $C-H\cdots O$.

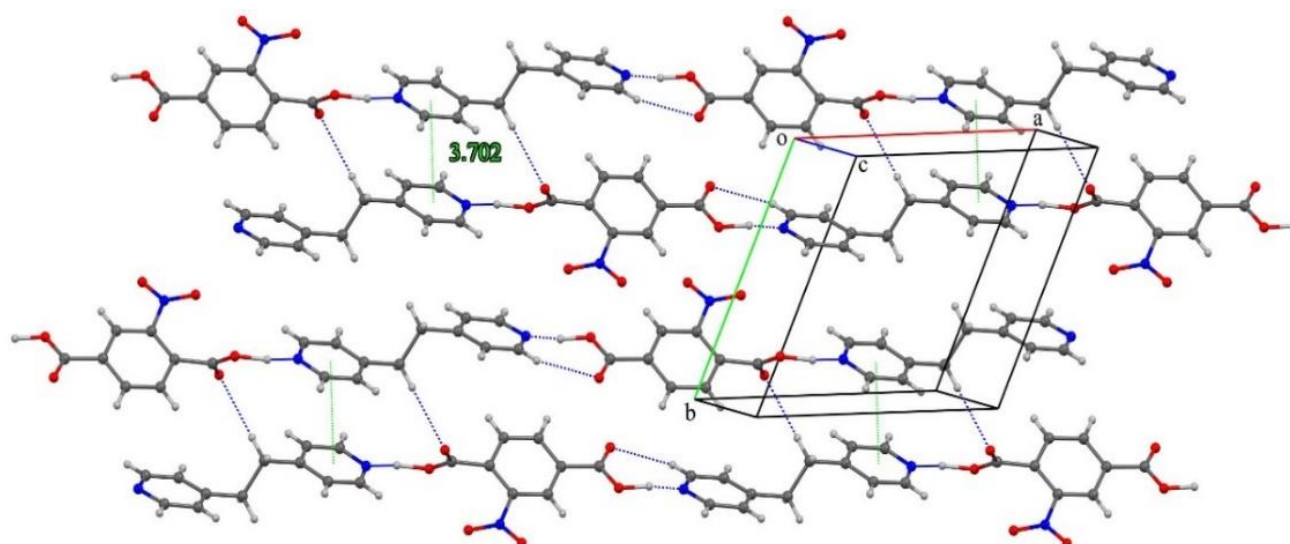


Fig. 3. Reprezentarea straturilor supramoleculare stabilizate prin intermediul legăturilor de hidrogen de tipul $C-H\cdots O$ și a interacțiunilor $\pi-\pi$ *stacking* în cocrystalul caracterizat

Fiabilitatea sintonilor supramoleculari în co-cristale, cuantificarea naturii interacțiunilor intermoleculare, precum și contribuția lor a fost estimată folosind Analiza suprafeței Hirshfeld (SH)

[9]- un instrument rezonabil implementat în programul CrystalExplorer 17.5 [10]. Suprafețele Hirshfeld ale compusului menționat a fost reprezentat grafic în intervalul 0,4-2,4 Å pentru fiecare d_e distanța de la SH până la cel mai apropiat punct din afara suprafeței) și d_i (este distanța de la SH până la cel mai apropiat punct din interiorul suprafeței) (Figura 4).

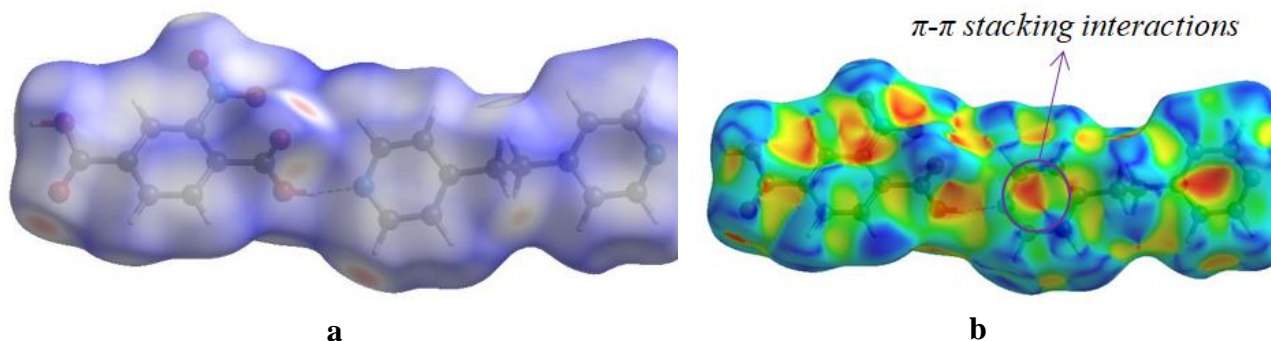


Fig. 4. Reprezentarea suprafeței Hirshfeld pe d_{norm} (a) și indicele de formă (b)

Petele roșii, albe și albastre de pe suprafața Hirshfeld arată contacte intermoleculare cu distanțe mai mici, egale și, respectiv, mai mari decât razele van der Waal. Regiunile roșu-închis indică prezența interacțiunilor N-H...O și C-H...O în împachetarea cristalelor (Figura 4 a). Prin analiza SH, adițional la legăturile de hidrogen, s-au identificat și interacțiuni mai slabe de tipul π - π stacking care implică inelele fenil. Pentru aceasta s-a generat o suprafață caracterizată de indicele de formă, în care zonele de formă triunghiulară de pe SH (Figura 4 b) în jurul inelelor fenil indică faptul că în împachetarea cristalină sunt prezente interacțiuni de tip π - π stacking.

Această analiză și graficele de amprentă 2D [11] arată că o contribuție maximă în suprafețele Hirshfeld (SH) (Figura 5) este atribuită contactelor O...H (35,0%), H...H (27,8%) și H...C (20,0%), ceea ce confirmă dominanța legăturilor de hidrogen. De asemenea, s-a calculat contribuția interacțiunilor C...C (3,2%), care în mare parte corespund interacțiunilor slabe de tip π - π stacking.

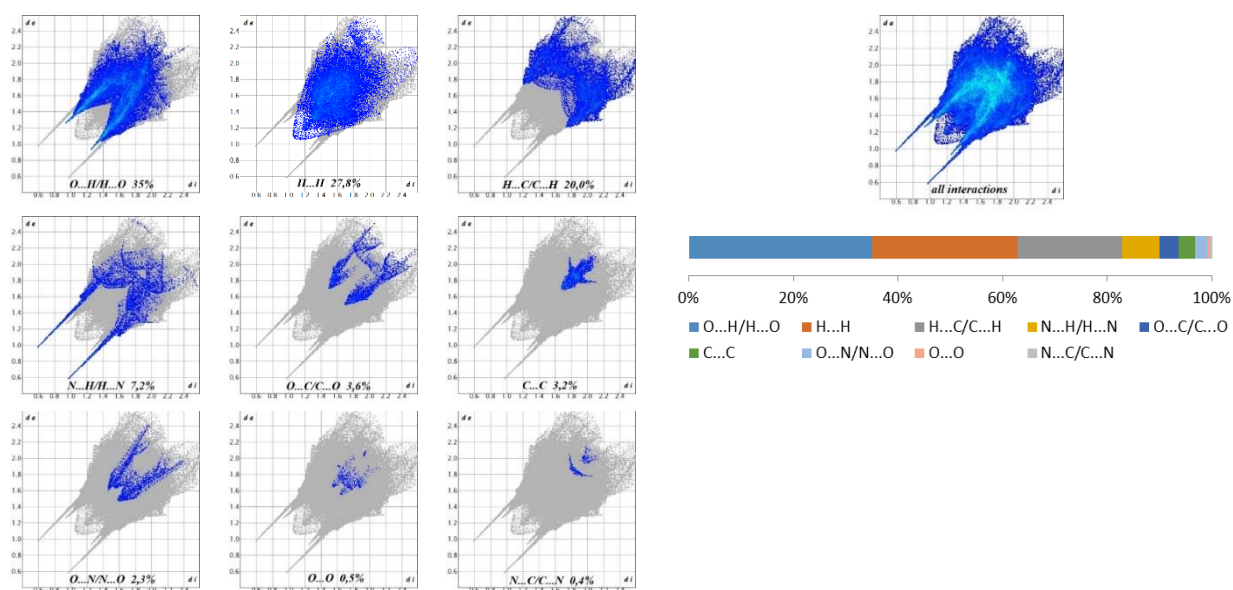


Fig. 5. Graficele de amprentă 2D ce relevă contribuția interacțiunilor generale și a interacțiunilor individuale cu reprezentarea diagramei de contribuție

Tabelul 2. Date cristalografice și parametrii de structură pentru compusul întitulat

Formula chimică	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ O ₆
T, K	293
Mr (g mol ⁻¹)	395.36
Sistem de cristalizare	triclinic
Grupa spațială	P-1
a/Å	9.5957(8)
b/Å	9.7846(8)
c/Å	10.6757(10)
α/deg	96.628(7)
β/deg	94.893(7)
γ/deg	111.821(8)
V/Å ³	915.3(2)
Z	2
D _{calcd} Mg/m ³	1.434
μ/mm ⁻¹	0.108
F(000)	412
Reflecțiile colectate/unice	5470/3407
Reflexe [I>2σ(I)]	2106
Parametrii fițiți	3407 / 0 / 271
GOOF	1.003
R1, wR2 [I>2σ(I)]	0.0522, 0.1050
R1, wR2 (pentru toate datele)	0.0955, 0.1212

Tabelul 3. Parametrii legăturilor de hidrogen din structura compusului întitulat

D-H...A	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)	Transformarea simetrică pentru acceptori (A)
C(13)-H(13)···O(4)	2.35	3.232(3)	157.5	-x, -y+2, -z+1
C(10)-H(10)···O(1)	2.64	3.470(3)	148.6	-x, -y+1, -z+2
C(19)-H(19)···O(4)	2.55	3.213(3)	129.0	x+2, y, z+1
C(20)-H(20)···O(5)	2.42	3.322(3)	164.5	x+1, y, z
C(17)-H(17)···O(1)	2.66	3.486(3)	148.8	-x, -y+1, -z+2
O(3)-H(3)···N(3)	1.38(3)	2.561(2)	173(2)	x-2, y, z-1
O(6)-H(6)···N(2)	1.29(3)	2.546(2)	169(3)	x, y, z
N(2)-H(6)···O(5)	2.54(3)	3.251(2)	112(2)	x, y, z

Concluzii

În rezultatul acestui studiu putem concluda că structura cristalină a acestui compus, precum și Analiza Suprafețelor Hirshfeld ale interacțiunilor intermoleculare indică clar la robustitatea și fiabilitatea sintonilor supramoleculari formați pe baza legăturilor de hidrogen.

Studiul a fost realizat cu suportul proiectelor: ANCD 20.80009.5007.15 și ANCD 20.80009.5007.28

Bibliografie

1. EDWARDS, A. J., MACKENZIE, C. F., SPACKMAN, P. R., JAYATILAKA, D., & SPACKMAN, M. A. Intermolecular interactions in molecular crystals: what's in a name? In: *Faraday Discussions*, 2017, 203, p. 93–112, doi:10.1039/c7fd00072c.
2. VOLOGZHANINA, A. Intermolecular Interactions in Functional Crystalline Materials: From Data to Knowledge. In: *Crystals*, 2019, Vol. 9(9), p. 478. doi:10.3390/cryst9090478
3. DYE, ROBERT CRAIG. Intermolecular interactions in molecular crystals. In: *ETD collection for University of Nebraska - Lincoln*. 1989, AAI8925235.
4. SPACKMAN, P. R., YU, L.-J., MORTON, C. J., PARKER, M. W., BOND, C. S., SPACKMAN, M. A., THOMAS, S. P. Bridging crystal engineering and drug discovery by utilizing intermolecular interactions and molecular shapes in crystals. In: *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 18, 58(7), p.16780-16784. doi: 10.1002/anie.201906602.
5. MULLER-BUSCHBAUM, H. The crystal chemistry of AM₂O₄ oxometallates. In: *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 349(1-2), p. 49–104. doi:10.1016/s0925-8388(02)00925-8
6. VARIANKAVAL, N. et al. Polymorphs, Salts, and Cocrystals: What's in a Name? In: *Crystal Growth & Design*, 2012, Vol. 12(5), p. 2147-2152. doi:10.1021/cg3002948
7. SHELDRIK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. In: *Acta Crystallographica Section C*. 2015, vol. 71, p. 3-8. ISSN: 2053-2296.
8. BATTLE, G.M., FERRENCE, G.M., and ALLEN, F.H. Applications of the Cambridge Structural Database in chemical education. In: *Journal of Applied Crystallography*. 2010, vol. 43, p. 1208–1223. ISSN: 1600-5767
9. SPACKMAN, M.A., JAYATILAKA, D. Hirshfeld surface analysis. In: *CrystEngComm*. 2009, vol. 11, p. 19–32. ISSN 1466-8033
10. W OLFF, M.A., et al. CrystalExplorer 17.5. *University of Western Austr.* 2012.
11. SPACKMAN, M.A., McKINNON, J.J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. In: *CrystEngComm*. 2002, vol. 4, nr. 66, p. 378–392. ISSN 1466-8033.

CZU: 54-386

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p47-49

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A CLUSTERULUI HETEROMETALIC $\{Co_3Yb_3\}$ IZOBUTIRAT ÎN BAZA N-BUTILDIETANOLAMINEI

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF A HETEROMETALLIC $\{Co_3Yb_3\}$ IZOBUTYRATE CLUSTER BASED ON N-BUTYLDIETHANOLAMINE

Dumitru Stati, cercetător științific, Institutul de Fizica Aplicată, USM, Chișinău

*Dumitru Stati, scientific Researcher, Institute of Applied Physics, MSU from Chisinau,
ORCID: 0000-0002-6449-5300, dumitru.stati@ifa.md*

Abstract. *The Co(III) coordination compounds have a special interest due to their practical applications in various fields such as homogeneous and heterogeneous catalytic processes, generators of oxide systems used in electronics, electrotechnics, for enriching the assortment of ceramic pigments, obtaining the physical support for storage and information processing. A new heterometallic $[Co^{III}_3Yb^{III}_3(OH)_4(ib)_6(bdea)_3(H_2O)_3](NO_3)_2 \cdot 3MeCN \cdot 1.5H_2O$ cluster has been synthesized and structurally characterized.*

Keywords: *Coordination compounds, synthesis, X-ray, carboxylic acid, aminopolyalcohol ligand*

Introducere

Obținerea și investigarea clusterilor heterometalici Co-Ln prezintă un mare interes deoarece ei reprezintă materiale magnetice de perspectivă pentru diverse domenii [1-6]. În plus, astfel de clusteri au caracteristici structurale fascinante, inclusiv compuși cu nuclearitate ridicată și topologii metalice fără precedent [5-9]. Printre acestea, clusterul cu 52 atomi de metal $\{Co_{10}Gd_{42}\}$ cu liganzi de acetat care demonstrează cel mai mare efect magnetocaloric dintre toți compușii coordinați 3d-4f cunoscuți [6]. Recent, compusul coordinați heterometalic $[Co^{III}_2Dy^{III}_4(OH)_2(ib)_8(bdea)_2(NO_3)_4(H_2O)_2] \cdot 2MeCN$ obținut în reacția izobutirului (ib) de cobalt(II) cu $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ și N-butildietanolamină (H_2bdea) în MeCN a fost raportat [10]. Clusterul formează un zig-zag plat $\{Co^{III}_2Dy^{III}_4\}$ prezentat de două triunghiuri $\{CoDy_2(\mu_3-OH)\}$ conectate între ele fără întreruperea consecutivității atomilor de Dy. O astfel de aranjare a acestor șase atomi de metal reduce tunelarea cuantică a magnetizării și, prin urmare, duce la un efect semnificativ asupra proprietăților magnetice depistat la 14K. Un cluster nou heterometalic $[Co^{III}_3Yb^{III}_3(OH)_4(ib)_6(bdea)_3(H_2O)_3](NO_3)_2 \cdot 3MeCN \cdot 1.5H_2O$ a fost sintetizat și caracterizat structural.

Rezultate și discuții

Sinteza clusterului heterometalic $[Co_3Yb_3(OH)_4(ib)_6(bdea)_3(H_2O)_3](NO_3)_2 \cdot 3MeCN \cdot 1.5H_2O$ (**1**) a avut loc în urma dizolvării $Co(ib)_2$ ($Hiz =$ acid izobutyric) în MeCN cu N-butildietanolamină (H_2bdea) și $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Compusul **1** se cristalizează în grupa spațială $P2_1/c$ a sistemului monoclinic. Unitatea asimetrică a compusului conține clusterul cationic $[Co_3Yb_3(OH)_4(ib)_6(bdea)_3(H_2O)_3]^{2+}$, doi anioni NO_3^- și cristalizarea a trei molecule MeCN și o moleculă și jumătate de H_2O (Figura 1). Considerarea încărcăturii și distanțele atomice (calcululele BVS, 3,00-3,04 [11]) indică faptul că toți ionii de Co sunt în starea de oxidare +3. Nucleul clusterului

al este compus din trei atomi de Co^{III} și trei Yb^{III} uniți de patru grupări μ_3 -hidroxi și șase fragmente izobutirat și legați suplimentar de trei liganzi bdea²⁻ complet deprotonați. Astfel, aranjarea atomilor de metal în compus **1** poate fi privită ca două triunghiuri: o intersecție a unui triunghi echilateral mai mic definit de trei locuri Yb cu o distanță $\text{Yb}\cdots\text{Yb}$ de 3,8 Å și un triunghi mai mare format din situsuri Co [$\text{Co}\cdots\text{Co}$, 6,1-6,2 Å]. Toți atomii de Co^{III} din această structură sunt șase-coordonate și adoptă o geometrie octaedrică de NO_5 distorsionată care rezultă dintr-un atom de O din grupa μ_3 -OH, doi atomi de O din doi izobutirați, doi atomi de O și un atom de N al ligandului bdea²⁻.

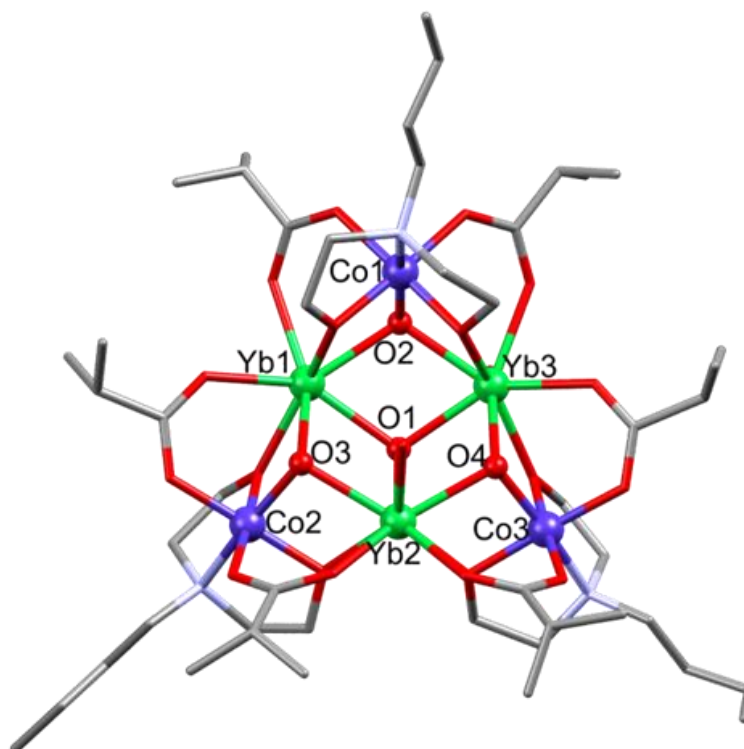


Fig. 1. Structura clusterului cationic $[\text{Co}_3\text{Yb}_3(\text{OH})_4(\text{ib})_6(\text{bdea})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ în **1**

Distanțele legăturilor Co–O și Co–N sunt în intervalul 1,868(6)-1,929(7) și respectiv 1,964(9)-1,975(8) Å. Sfera coordinativă atomilor Yb^{III} este completată de trei grupe OH, doi atomi de O din diferite fragmente ib^- și doi atomi de O din doi liganzi bdea²⁻. O moleculă de H_2O a completat sfera de coordonare a atomilor Yb^{III} . Geometria coordinativă are în jurul atomilor Yb1 și Yb2 este cel mai bine descrisă ca pătrat-antiprismatic distorsionat, în timp ce atomul Yb3 adoptă un dodecaedru triunghiular. Distanțele legăturii Yb–O variază de la 2,255(6) la 2,380(7) Å. Moleculele de apă coordonate și grupările hidroxil (O1, O2, O3, O4) sunt implicate în legăturile H intermoleculare cu ionii NO_3^- și moleculele de solvent pentru a forma o rețea extinsă de legături de hidrogen.

Concluzie

În rezumat, reacția $\text{Co}(\text{ib})_2$ și $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cu N-butildietanolamină în mediul MeCN are ca rezultat un cluster heterometalic $\{\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Yb}^{\text{III}}_3\}$, izolat ca $[\text{Co}_3\text{Yb}_3(\text{OH})_4(\text{ib})_6(\text{bdea})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{MeCN} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Cu ajutorul analizei cu raze X s-a determinat structura compusului care poate fi reprezentativă ca „triunghi-în-triunghi”.

Mulțumiri

Programului de Stat al R. Moldova (proiect ANCD20.80009.5007.15).

Bibliografie

1. KOSTAKIS, G. E.; PERLEPES, S. P.; BLATOV, V. A.; PROSERPIO, D. M.; POWELL, A. K. High-nuclearity cobalt coordination clusters: Synthetic, topological and magnetic aspects. *Coord. Chem. Rev.* 2012, 256, 1246–1278. DOI:10.1016/j.ccr.2012.02.002.
2. MURRIE, M. Cobalt(II) single-molecule magnets. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 1986–1995. DOI:10.1039/b913279c.
3. YANG, E. C.; HENDRICKSON, D. N.; WERNSDORFER, W.; NAKANO, M.; ZAKHAROV, L. N.; SOMMER, R. D.; RHEINGOLD, A. L.; LEDEZMA-GAIRAUD, M.; CHRISTOU, G. Cobalt single-molecule magnet. *J. Appl. Phys.* 2002, 91, 7382–7384. DOI:10.1063/1.1450813.
4. LIU, K.; SHI, W.; CHENG, P. Toward heterometallic single-molecule magnets: Synthetic strategy, structures and properties of 3d-4 discrete complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2015, 289-290, 74-122. DOI:10.1016/j.ccr.2014.10.004.
5. ZHENG, Y.-Z.; EVANGELISTI, M.; TUNA, F.; WINPENNY, R. E. P. Co-Ln Mixed-Metal Phosphonate Rids and Cages as Molecular Magnetic Refrigerants. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 1057-1065. DOI: 10.1021/ja208367k.
6. PENG, J.-B.; ZHANG, Q.-C.; KONG, X.-L.; ZENG, Y.-Z.; REN, Y.-P.; LONG, L.-S.; HUANG, R.; B.; ZHENG, L.-S. ZHENG, Z. High-Nuclearity 3d-4f Clusters as Enhanced Magnetic Coolers and Molecular Magnets. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 3314-3317. DOI:10.1021/ja209752z.
7. PAPATRIANTAYLOPOULOU, C.; MOUSHI, E. E.; CHRISTOU, G.; TASIPOULOS, A. J. Filling the gap between the quantum and classical worlds of nanoscale magnetism: giant molecular aggregates based on paramagnetic 3d metal ions. *Chem. Soc. Rev.* 2016, 45, 1597-1628. DOI: 10.1039/C5CS00590F.
8. BERKOFF, B.; GRIFFITHS, K.; ABDUL-SADA, A.; TIZZARD, G. J.; COLES, S. J.; ESCUER, A.; KOSTAKIS, G. E. A new family of high nuclearity Co^{II}/Dy^{III} coordination clusters possessing robust and unseen topologies. *Dalton Trans.* 2015, 44, 12788-12795. DOI: 10.1039/C5DT01813G.
9. LOUKOPOULOS, E.; BERKOFF, B.; ABDUL-SADA, A.; TIZZARD, G. J.; COLES, S. J.; ESCUER, A.; KOSTAKIS, G. E. A Disk-Like Co^{II}₃Dy^{III}₄ Coordination Cluster Exhibiting Single Molecule Magnet Behavior. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015, 2646-2649. DOI: 10.1002/ejic.201500241.
10. STATI, D.; van LEUSEN, J.; AHMED, N.; KRAVTOV, V. Ch.; KOGERLER, P.; BACA, S. G. A {Co^{III}₂Dy^{III}₄} Single-Molecule Magnet with an Expanded Core Structure. *Cryst. Growth Des.* 2023, 23, 395-402. DOI: 10.1021/acs.cgd.2c01085.
11. WOOD, R. M.; PALENIK, H. J. Bond Valence Sums in Coordination Chemistry. A Simple Method for Calculating the Oxidation State of Cobalt in Complexes Containing Only Co–O Bonds. *Inorg. Chem.* 1998, 16, 4149. DOI : 10.1021/ic980176q.

CZU: 546:54-386

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p50-52

COMPUȘI HETERO-BIMETALICI AI Ba(II) CE CONȚIN LIGAND *O,N,O*-DONOR ȘI ANION $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$

HETERO-BIMETALLIC COMPOUNDS OF Ba(II) CONTAINING *O,N,O*-DONOR LIGAND AND $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ ANION

Dumitru Ureche, doctorand, Institutul de Chimie al USM din Chișinău
Ion Bulhac, dr.hab., conf.cerc., Institutul de Chimie al USM din Chișinău
Pavlina Bouroș, dr., conf.cerc., Institutul de Fizică Aplicată al USM din Chișinău

Dumitru Ureche, PhD Student, Institute of Chemistry of MSU from Chisinau,
ORCID:0000-0001-6511-3426, dumitru.ureche@ichem.md
Ion Bulhac, Dr. Hab., Assoc. Prof., Institute of Chemistry of MSU from Chisinau
ORCID: 0000-0002-2437-2875
Pavlina Bourosh, Dr., Assoc. Prof., Institute of Applied Physics of MSU from Chisinau
ORCID: 0000-0002-3418-531X

Abstract. *The reaction between pyridine-2,6-dicarbonyl dichloride and barium(II) and cobalt(II) thiocyanates in the methanol/ethanol environment result in two hetero-bimetallic compounds were obtained, which differ fundamentally: the compound obtained in methanol is a molecular compound with the formula $[\text{BaCoL}^1_3(\mu\text{-NCS})_2(\text{NCS-}\kappa\text{N})_2]$ (1) (L^1 - dimethylpyridine-2,6-dicarboxylate ester), and the one obtained in ethanol is one of ionic nature with the formula $[\text{BaL}^2_4][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ (2) (L^2 – diethylpyridine-2,6-dicarboxylate ester). The complexes were investigated by X-ray and IR spectroscopy methods.*

Keywords: *hetero-bimetallic compounds, Ba(II), Co(II), dialkylpyridine-2,6-dicarboxylate*

Introducere

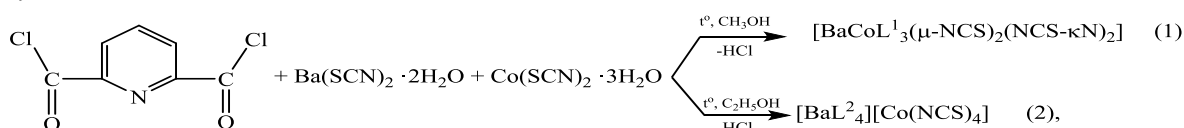
Compușii complecși metalici ce conțin ca liganzi dicarboxilatul sunt de o importanță vădită datorită aplicațiilor acestora în biologie și farmacologie [1]. Din punct de vedere al chimiei, acestor liganzi li se acordă o atenție considerabilă datorită modului de coordinare versatil în funcție atât de natura ionilor metalici, cât și de condițiile de sinteză. Această situație a condus la obținerea noilor arhitecturi coordinative [2].

Piridin-2,6-dicarboxilatul este un proligand frecvent utilizat în sinteza complecșilor, cu mod de coordinare în majoritatea cazurilor tridentat bideprotonat. Cu toate acestea sunt cazuri când acest ligand poate coordina suplimentar cu formarea compușilor inclusiv polinucleari, ori poate coordina atât în stare monodeprotonată, cât și neutră. Spre deosebire de această situație, esterii piridindicarboxilici, având același set de atomi donori de electroni, coordonează doar ca liganzi neutri. Sunt cunoscute cazuri când esterii piridin-2,6-dicarboxilici pot fi potențiali liganzi mono-, bi și tridentați, coordonând la ionii metalici atât printr-un singur atom de azot din ciclul piridinic [3], cât și antrenând la coordinare atomii de oxigen din grupările carboxilat [4, 5].

În această lucrare sunt prezentați doi compuși coordinativi heterometalici ce conțin Ba(II) și Co(II), utilizând ca liganzi alchilpiridin-2,6-dicarboxilații obținuți în mediu de metanol/etanol, pornind de la piridin-2,6-dicarbonil diclorură.

Rezultate și discuții

Compușii hetero-bimetalici ce conțin Ba(II) și Co(II) au fost sintetizați în urma reacției dintre piridin-2,6-dicarbonil diclorură cu tiocianații de bariu(II) și cobalt(II) în raport molar de 3:1:1 și respectiv 4:1:1 în mediu de metanol/etanol cu refluxare timp de 2 ore la o temperatură de 50-60°C. Reacția a decurs conform schemei:



în care: L¹ - esterul dimetilpiridin-2,6-dicarboxilat; L² - esterul dietilpiridin-2,6-dicarboxilat.

Compoziția chimică a compușilor prezentați a fost determinată din datele analizei elementale, iar structura acestora – din datele spectrale IR și metodei difracției razelor X pe monocristal.

În spectrele IR ale complexelor obținute sunt prezente mai multe benzi de absorbție (cm⁻¹): 2987 ν_{as}(CH₃), 2901 ν_s(CH₃), 2062 ν(NCS), 1722 ν(C=O), 1585 ν(C=C)_{arom.}, 1467 δ_{as}(CH₃), 1370 δ_s(CH₃), 1254 ν_{as}(C-O-C)_{ester}, 1020 ν_s(C-O-C)_{ester}, 751 și 697 δ_{nep.}(CH) în inelul aromatic 1,2,3-substituit (3 atomi de hidrogen alăturați), 480 δ(NCS) în cazul coordinării anionului NCS⁻ la metal prin intermediul atomului de azot (Co-NCS) [6].

Studiul cu raze X a stabilit că în funcție de mediul în care a fost realizată sinteza s-au obținut doi compuși ce diferă principial, deosebindu-se atât prin structura lor, cât și după numărul liganzilor organici coordinați la atomii de bariu (Figură). În compusul **1** la atomul central de bariu coordonează trei liganzi tridentăți L¹ cu setul de atomi donori ONO, iar numărul de coordinare 11 este completat de liganzii cu funcție punte NCS⁻ din anionul complex [Co(NCS)₄]²⁻ [7]. Ca urmare, acest complex este un compus molecular cu formula [BaCoL¹₃(μ-NCS)₂(NCS-κN)₂]. Compusul **2** este unul de natură ionică cu formula [BaL²₄][Co(NCS)₄]. Astfel, în cationul complex [BaL²₄]²⁺ la atomul central coordonează patru liganzi tridentăți L² cu același set de atomi donori de electroni ONO. Ca rezultat numărul de coordinare al acestui metal în **2** este 12, iar sarcina cationului este compensată de cea a anionului complex [Co(SCN)₄]²⁻. Aceste componente în cristal se unesc între ele prin legături fine de hidrogen C-H...S.

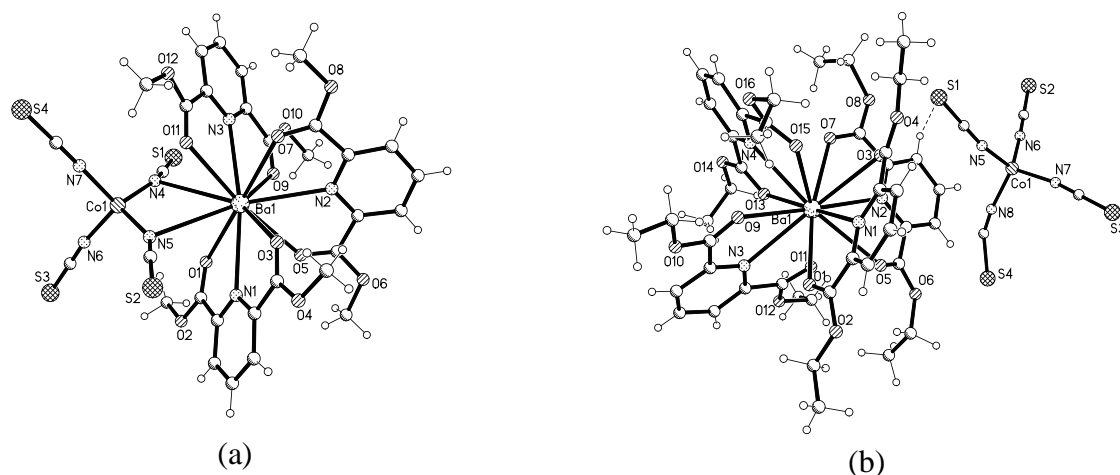


Fig. 1. a) Structura moleculară a compusului complex molecular, b) Structura moleculară a compusului ionic 2

Concluzii

Cationii metalici Ba²⁺ și Co²⁺ în prezența proliganzilor de piridin-2,6-dicarboxilat și izotiocianat formează compuși hetero-bimetalici Ba–Co;

Compoziția și structura compușilor coordinativi cristalini sunt funcție de condițiile de sinteză: în mediul metanolic se obține un compus molecular, în care la atomul de bariu coordinează concomitent 3 liganzi organici și anionul [Co(NCS)₄]²⁻, numărul de coordinare al atomului central fiind 11, iar în mediul etanolic se formează deja un compus ionic, în care cationul complex cu sarcina 2+ conține ionul Ba(II), având numărul de coordinare 12, la care coordinează 4 liganzi tridentati.

Cercetările au fost efectuate în cadrul Programelor de Stat 2020-2023, prin proiectele 20.80009.5007.28 și 20.80009.5007.15 cu finanțarea de către ANCD.

Bibliografie

1. ABDOLMALEKI, S.; GHADERMAZI, M.; FATTAHI, A.; SHOKRAII, S.; ALIMORADI, M.; SHAHBAZI, B.; AZAR, A.R.J. Synthesis, crystallographic and spectroscopic studies, evaluation as antimicrobial and cytotoxic agents of a novel mixed-ligand nickel(II) complex. *Journal of Coordination Chemistry*. 2017, 70(8), 1406-1423. DOI: <https://doi.org/10.1080/00958972.2017.1293821>
2. SHELDRICK, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica*. 2015, C71(1), 3-8. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
3. KUMAR, S.; HUNDAL, M.S.; HUNDAL, G.; KAUR, N.; SINGH, H. Synthetic ionophores 16. Synthesis and association behaviour of bis-pyridine tetramide macrocycles: Role of increased preorganisation on Ag⁺ selectivity. *Tetrahedron*. 1997, 53(31), 10841-10850. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(97\)00691-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(97)00691-1)
4. BUTSCH, K.; SANDLEBEN, A.; DOKOOHAKI, M.H.; ZOLGHARD, A.R.; KLEIN, A. Pyridine-2,6-dicarboxylic acid esters (pydicR₂) as O,N,O-pincered ligands in Cu^{II} complexes. *Inorganics*. 2019, 7(4), 53. DOI: <https://doi.org/10.3390/inorganics7040053>
5. HAKIMI, M.; MARDANI, Z.; MOEINI, K.; MOHR, F. Coordination behavior of dimethyl pyridine-2,6-dicarboxylate towards mercury(II), cadmium(II) and chromium(III) in the solid- and gaseous state supported by CSD studies. *Polyhedron*. 2015, 102, 569-577. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.10.038>
6. BELLAMY, L.J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Wiley: New York, 1954, 590 p.
7. BULHAC, I.; URECHE, D.; KRAVTSOV, V.; BOUROSH, P. Synthesis and structure of heterometallic compounds with 2,6-pyridinedimethylcarboxylate. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2023, 49(2). (în presă).

CZU: 546:54-386+546.711

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p53-55

**SINTEZA ȘI STRUCTURA UNUI COMPUS BINUCLEAR AL Mn(II)
CU DIANILINGLIOXIMA ȘI ACIDUL IZOFTALIC**

**SYNTHESIS AND STRUCTURE OF A Mn(II) BINUCLEAR COMPOUND
WITH DIANILINGLYOXIME AND ISOPHTHALIC ACID**

*Dumitru Ureche, doctorand, Institutul de Chimie al USM din Chișinău
Ion Bulhac, dr.hab., conf. cerc., Institutul de Chimie al USM din Chișinău
Paulina Bouroș, dr., conf. cerc., Institutul de Fizică Aplicată al USM din Chișinău*

*Dumitru Ureche, PhD student, Institute of Chemistry of MSU from Chisinau,
ORCID:0000-0001-6511-3426, dumitru.ureche@ichem.md
Ion Bulhac, Dr. Hab., Assoc. Prof., Institute of Chemistry of MSU from Chisinau
ORCID: 0000-0002-2437-2875
Paulina Bourosh, Dr., Assoc. Prof., Institute of Applied Physics of MSU from Chisinau
ORCID: 0000-0002-3418-531X*

Abstract. As a result of the interaction between manganese(II) acetate tetrahydrate, dianilineglyoxime (DAnH₂) and 1,3-benzenedicarboxylic acid (1,3-bdcH₂) in the molar ratio of 2:1:2 in the medium of ethanol and DMSO, a new complex compound of Mn(II) was obtained. His investigations revealed the formation of the centrosymmetric binuclear complex compound with the formula [Mn₂(DAnH₂)₂(1,3-bdc)₂(DMSO)₄]. The exo-bidentate bideprotonated 1,3-bdc²⁻ ligand is used as a bridging ligand in this compound. The structure is stabilized by intramolecular O–H···O hydrogen bonds between the DAnH₂ and (1,3-bdc) components.

Keywords: Mn(II), dianilineglyoxime, 1,3-benzenedicarboxylic acid.

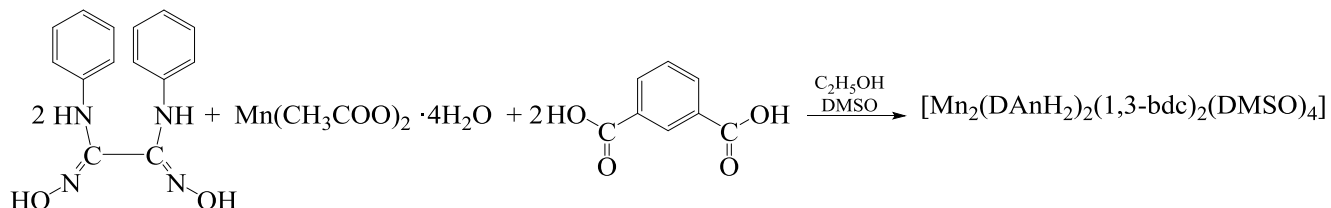
Introducere

Compușii metalici ai liganzilor oximici formează un domeniu aparte în chimia compușilor coordinativi, studiul minuțios al cărora include decenii [1]. Cu toate acestea ei rămân atractivi din punct de vedere structural, așa cum un șir de factori chimici și fizici pot determina structura compușilor finali [2]. Liganzii dioximici în majoritatea cazurilor coordonează la atomul central prin intermediul atomilor N-donori ca liganzi bidentați atât în formă moleculară, cât și mono- sau bideprotonată. Capacitatea coordinativă a acestor liganzi poate mări posibilitatea de a coordina atât prin atomii O-donori ai grupărilor oximice [3], cât și prin introducerea substituenților cu grupări funcționale [4]. Ca rezultat acești liganzi oximici heterofuncționali duc la crearea compușilor cu nuclearitate mai înaltă.

În această lucrare vor fi prezentate rezultatele sintezei și investigațiilor unui nou compus complex binuclear al Mn(II) ce a fost obținut utilizând dianilinglioxima (DanH₂), acidul 1,3-benzenedicarboxilic (1,3-bdcH₂) și dimetilsulfoxidul (DMSO). Rezultatele prezentate completează studiul compușilor complecși bi- și polinucleari ai Zn(II), Mn(II) și Ni(II) folosind ca proliganzi dianilinglioxima și acizii benzenedicarboxilici 1,3- și 1,4-substituiți în diferiți solvenți [5, 6].

Rezultate și discuții

Compusul binuclear de Mn(II) a fost sintetizat în urma reacției dintre acetatul de mangan(II) tetrahidrat, dianilinglioxima și acidul 1,3-benzendicarboxilic în raport molar de 2:1:2 în mediul de etanol și DMSO. Sinteza complexului de mangan(II) a decurs conform schemei:



Compoziția chimică a compusului prezentat a fost determinată din datele analizei elementale, iar structura - din datele spectrelor IR și metodei difracției razelor X pe monocristal.

În spectrul IR al compusului sunt prezente mai multe benzi de absorbție (cm^{-1}): 3201 $\nu(\text{OH})$, 3067 $\nu(\text{NH})$, 1867 $\nu(\text{OH})$ a grupelor oximice care participă la formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare cu anionii carboxilici, de asemenea 1599 $\nu(\text{C}=\text{O})+\nu(\text{C}=\text{N})$, 1534 și 1496 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1011 $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{DMSO}}$ și 693-745 $\delta(\text{CH})$ ale inelelor benzenice mono- și 1,3-substituite [7].

Studiul cu raze X a stabilit că în cristal se conțin doi compuși complecși moleculari binucleari centrisimetrice similari după compoziție, însă cristalografic independenți, în care cei doi atomi de metal sunt legați între ei prin doi liganzi punte exo-bidentați de carboxilat (Figura 1). Poliedrul de coordinare al atomilor de mangan este un octaedru, format din setul de atomi donori N_2O_4 . La fiecare atom de metal coordonează doi liganzi bideprotonați 1,3-bdc²⁻, fiecare prin-un atom de oxigen, câte un ligand neutru DAnH₂ coordonat bidentat-chelat prin doi atomi de azot, iar completează poliedrul de coordinare al atomului central în pozițiile axiale doi liganzi monodentați de DMSO, coordinați prin atomii de oxigen. Compusul complex este stabilizat prin patru legături de hidrogen intramoleculare de tip O–H⋯O dintre liganzii DAnH₂ și 1,3-bdc²⁻ (distanțele O⋯O sunt egale cu 2.561(4) și 2.562(4) Å).

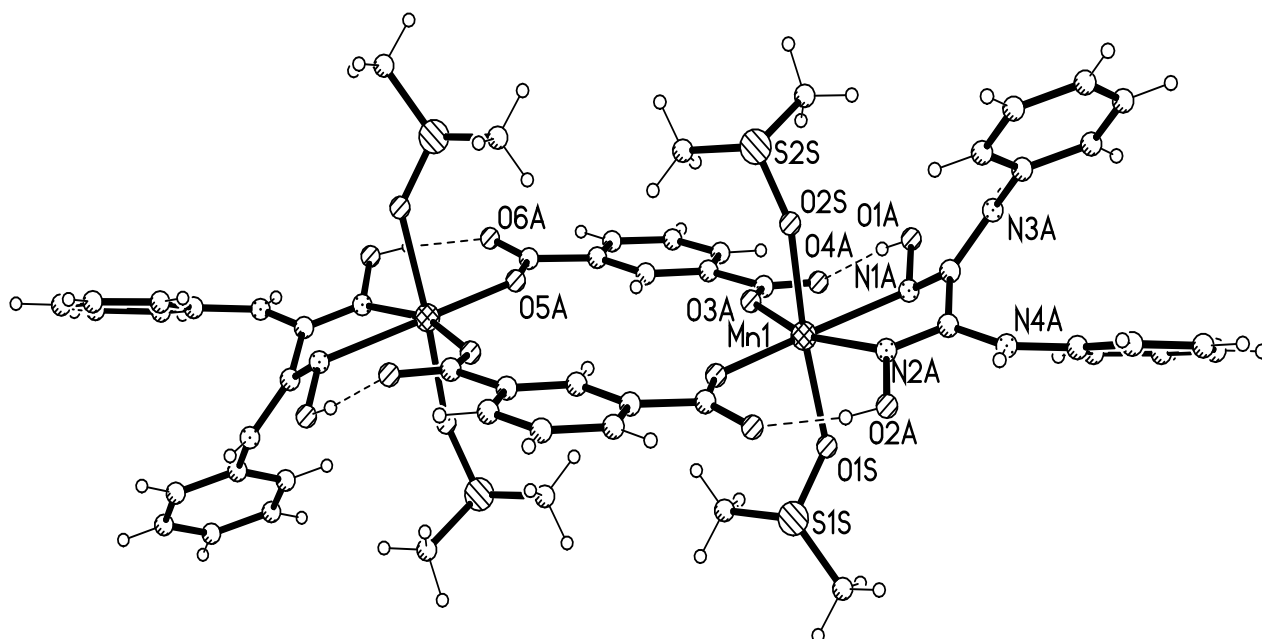


Fig. 1. Structura moleculară a unui din compușii complecși binucleari

Concluzii

Interacțiunea acetatului de mangan (II) tetrahidrat concomitent cu dianilinglioxima și acidul 1,3-benzendicarboxilic în etanol și DMSO a condus la formarea complexului molecular binuclear cu formula $[\text{Mn}_2(\text{DAnH}_2)_2(1,3\text{-bdc})_2(\text{DMSO})_4]$.

Cercetările au fost realizate în cadrul Programelor de Stat 2020-2023, prin proiectele 20.80009.5007.28 și 20.80009.5007.15 cu finanțarea de către ANCD.

BIBLIOGRAFIE

1. CHAKRAVORTY, A. Structural chemistry of transition metal complexes of dioximes. *Coordination Chemistry Reviews*. 1974, 13(1), 1-64. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80250-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80250-7)
2. MOHAN, M.; KUMAR, M. Transition metal chemistry of oxime-containing ligands, Part XXVII; manganese(II) complexes of 2,6-diacetylpyridine dioxime. *Transition Metal Chemistry*. 1985, 10(7), 255-258. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00621081>
3. KILIC, A.; DURAP, F.; BAYSAL, A. The properties of the new Mn(II)-Co(II)-Mn(II)-type heterotrinnuclear oxime metal complexes with N_4 and N_4O_2 ligands. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 2010, 67, 423-429. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10847-009-9724-5>
4. URECHE, D.; RIJA, A.; BULHAC, I.; COROPCEANU, E.; BOUROSH, P. Synthesis and Structural Study of 2D coordination polymers of Zn(II), Cd(II) and Mn(II) based on diaminobenzoylglyoxime. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020, 65(12), 1838—1847. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023620120189>
5. URECHE, D.; BULHAC, I.; RIJA, A.; COROPCEANU, E.; BOUROSH, P. Dianilineglyoxime salt and its binuclear Zn(II) and Mn(II) complexes with 1,3-benzenedicarboxylic acid: synthesis and structures. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2019, 45(12), 843-855. DOI: <https://doi.org/10.1134/S107032841912008X>
6. URECHE, D.; BULHAC, I.; SHOVA, S.; BOUROSH, P. Novel Zn(II) binuclear and Ni(II) 1D polymeric coordination compounds based on dianilineglyoxime and dicarboxylic acids: synthesis and structure. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2022, 17(2), 62-72. DOI: <https://doi.org/10.19261/cjm.2022.954>
7. BELLAMY, L.J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Wiley: New York, 1954, 590 p.

CZU: 54-386:546.73

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p56-60

**EVALUAREA LEGĂTURILOR INTERMOLECULARE DE HIDROGEN ÎN COMPUȘII
MULTICOMPONENTI AI $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ CU ACID 3-SULFOBENZOIC PRIN ANALIZA
SUPRAFETEI HIRSHFELD**

**EVALUATION OF INTERMOLECULAR HYDROGEN BONDS IN MULTICOMPONENT
COMPOUNDS OF $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ WITH 3-SULFOBENZOIC ACID BY HIRSHFELD
SURFACE ANALYSIS**

Ecaterina Beleaev, cercetător științific stagiar, Institutul de Fizică Aplicată, USM, Chișinău

*Ecaterina Beleaev, Stagiary Scientific Researcher, Institute of Applied Physics, MSU from Chisinau
ORCID: 0000-0003-0266-5316, ecatarina.beleaev@ifa.md*

Abstract. Cobalt complexes, especially those of Co(III) play an increasingly significant role due to their therapeutic use as excellent anticancer, antiviral and antibacterial agents. This study analyzes the role of intermolecular bonds and their quantitative and qualitative investigation between organic acids and the cobalt(III) hexaamine complex cation in molecular crystals. Accordingly, a new series of multicomponent compounds containing the complex cation $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ obtained upon interaction with the ligand 3-sulfobenzoic acid (H_2sb) was synthesized and characterized: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{Cl}_2(3\text{-sb})(\text{SO}_4)\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(3\text{-sb})\cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) and $\{\text{Na}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(3\text{-sb})\}_n$ (3). The single crystal X-ray diffraction study reveals that in these compounds the $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ cation serves as the basic element for the incorporation of various anions/molecules and promotes the formation of multicomponent compounds with extensive charge-supported networks between cations and anions and crystallization molecules through H-bonds between both positively and negatively charged components.

Keywords: cobalt, hydrogen bonds, sulfobenzoic acid, Hirshfeld surfaces, two-dimensional fingerprint.

Introducere

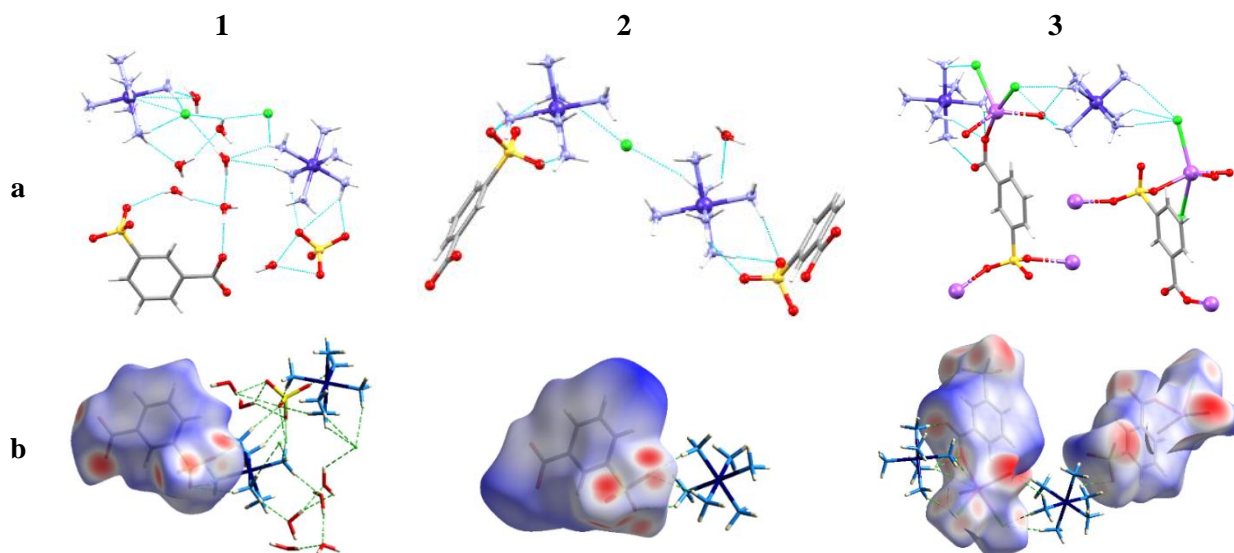
Până în prezent, eforturi semnificative ale comunității științifice s-au concentrat asupra problemei dezvoltării de noi complecși de Co(III) biologic activi cu utilizarea lor terapeutică ca agenți anticancer și antimicrobieni excelenți, ce pot fi utilizați ca preparate antivirale și antibacteriene [1, 2]. Clorura de hexaammincobalt(III), prezintă proprietăți antivirale împotriva virusului *Sindbis*, adenovirusului și, de asemenea, prezintă activități împotriva virusului imunodeficienței umane (HIV) și a tulpinii *Zaire Ebola* (ZEBOV) [3]. Recent, a fost raportat că compușii care cuprind cationi $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ și diferite fragmente ce conțin atomi donori N-, N,O-, S, S,O- și O- pot servi ca potențiali inhibitori împotriva cancerului bacterian la plante [4, 5], *Rhizobium* (*Agrobacterium*) *vitis*, și pot dezvolta o nouă clasă de medicamente împotriva cancerului bacterian la plante. Derivații de acid sulfobenzoic conțin grupări funcționale atractive pentru controlul orientărilor intermoleculare din cristale și pot participa la legarea hidrogenului, unde grupul funcțional carboxilic sau sulfonic este potențialul *site* de interacțiune. Legăturile de hidrogen au un rol important în obținerea compușilor metalorganici, ce le evidențiază pe cele puternice de tipul O–H...O, O–H...N, N–H...O și O–H...S, N–H...Cl și cele fine de tipul C–H...O, C–H...N și C–H...S ca baza unui motiv de împachetare a structurilor cristaline.

La interacțiunea dintre sarea complexă de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ cu sarea de sodiu al acidului 3-sulfobenzoic a fost obținută o serie de compuși multicompenți noi cu formulele $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{Cl}_2(3\text{-sb})(\text{SO}_4)\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(3\text{-sb})\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) și $\{\text{Na}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(3\text{-sb})\}_n$ (**3**), ulterior caracterizați prin analiza suprafeței Hirshfeld și a diagramelor dibimensionale (2D), pentru studiul diferitor interacțiuni moleculare.

Rezultate și discuții

Pentru a cerceta natura, contribuția cantitativă a diferitor interacțiuni intermoleculare și a identifica importanța acestora ce conduce la stabilizarea structurilor cristaline, s-a realizat un studiu intermolecular utilizându-se analiza suprafețelor Hirshfeld (HS) [6] și diagramele bidimensionale (2D) de amprentă digitală [7] generate de *CrystalExplorer17.5* [8] în asamblarea cristalină a compușilor multicompenți obținuți $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{Cl}_2(3\text{-sb})(\text{SO}_4)\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(3\text{-sb})\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) și $\{\text{Na}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(3\text{-sb})\}_n$ (**3**). Cationul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ este întrebuințat ca element de bază pentru încorporarea anionilor sulfobenzoici și contribuie la formarea de compuși multicompenți cu rețele extinse ajustate de sarcina între cationi - anioni și moleculele de cristalizare prin intermediul legăturilor de H între componentele încărcate pozitiv și negativ, evidențindu-se legături donore-acceptore între acestea. Aici, sunt descrise extensiile pentru setul de instrumente ale HS cu scopul de a permite compararea cantitativă între interacțiunile intermoleculare din cristalele moleculare, menținând în același timp o moleculă integrală, pentru identificarea rolului lor în diverse domenii, de la știința materialelor până la biologia moleculară.

Analiza HS mapată asupra proprietăților indicelui de formă, în care distanță de contact, d_{norm} , se combină atât cu d_e , cât și cu d_i , rezultatele sunt normalizate de raza van der Waals pentru atomii implicați în contact strâns uniți cu suprafața. Pentru punctele de pe suprafață, distanțele până la cei mai apropiați atomi din exterior, d_e și interior, d_i , sunt ușor de definit împreună cu identitatea atomilor, pentru a explora tipul interacțiunii, precum și proximitatea contactelor intermoleculare într-un cristal molecular. Pentru contactele specificate există regiuni electropozitive (*albastre*) și electronegative (*roșii*) care sunt electrostatic echivalent complementare. Pentru acești compuși sunt evaluate interacțiunile în cadrul rețelei cristaline cu ajutorul HS care evidențiază în mod ilustrativ interacțiunile intermoleculare și care oferă informații grafice sugestive asupra atomilor implicați în interacțiunile intermoleculare, Figura 1.



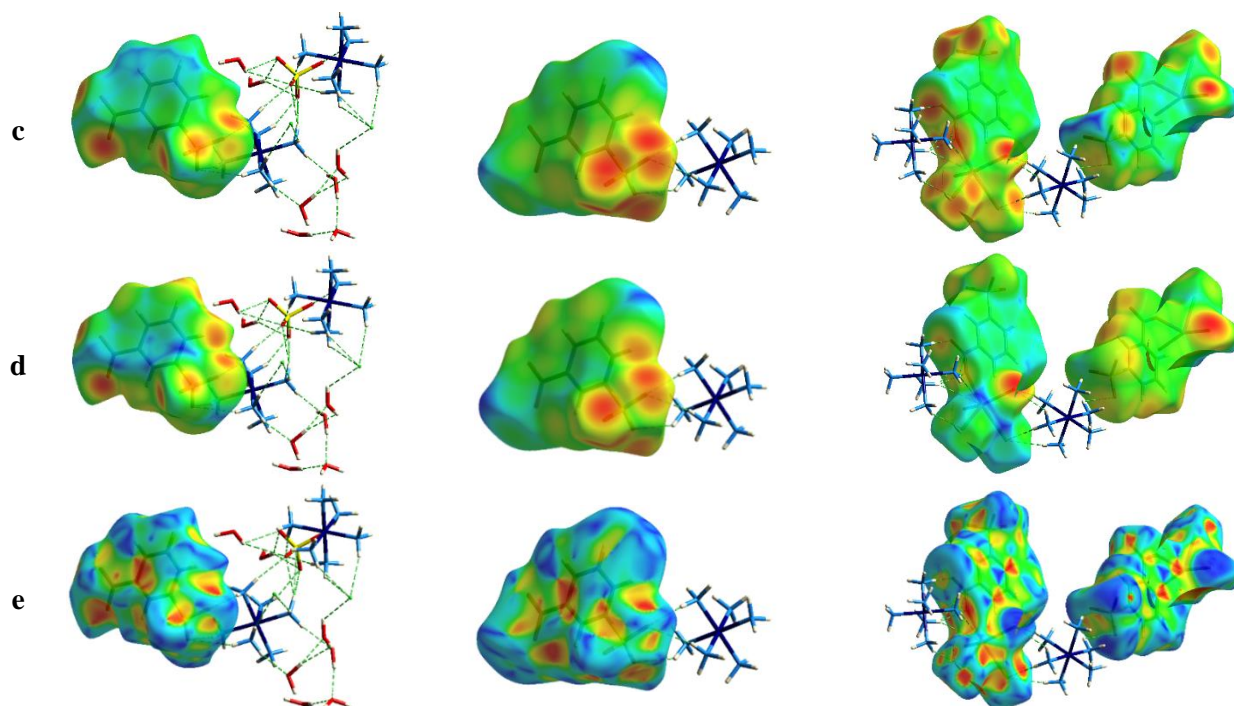
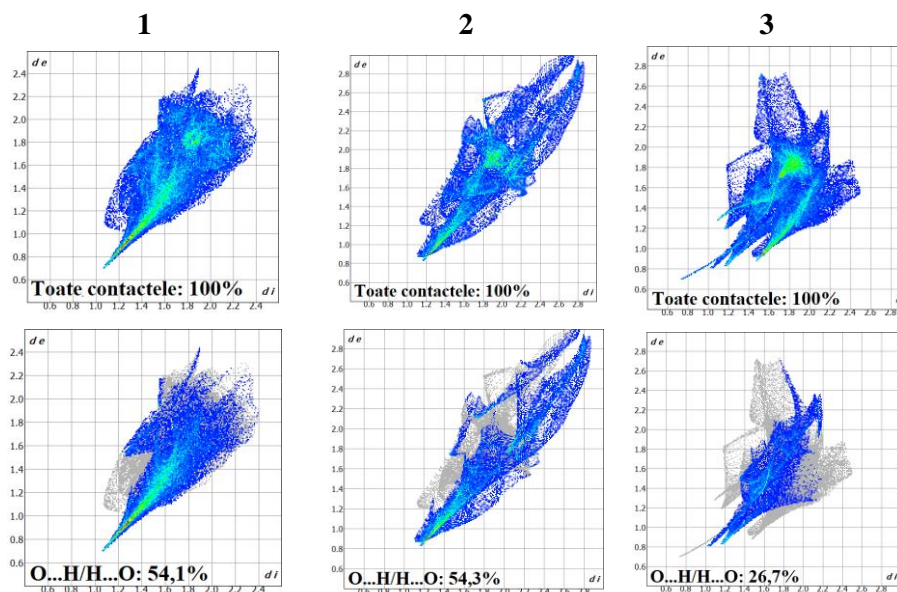


Fig. 1. Structura (a), suprafețele Hirshfeld d_{norm} (b), d_e (c), d_i (d) și indicele de formă (e) pentru 1-3

Ca consecință, conform analizei HS au fost înregistrate toate interacțiunile prezente în complexii noi. În structura acestor compuși contactele apropiate sunt determinate de legăturile H...H, H...O/O...H relativ slabe, N...H/H...N, C...H/H...C și de interacțiuni Cl...H/H...Cl. În Figura 2 sunt date diagramele de amprentă pentru compușii **1-3** cu evidențierea contribuțiilor de la perechile specifice de atomi, unde umbra gri este conturul diagramei complete a amprentei. Diagramele obținute arată modul în care analiza graficului amprentelor digitale poate fi utilizată pentru a identifica modelele asociate cu interacțiuni specifice prezente în cristalele compușilor noi (H...H, N...H, Cl...H, C...O, O...H etc.).



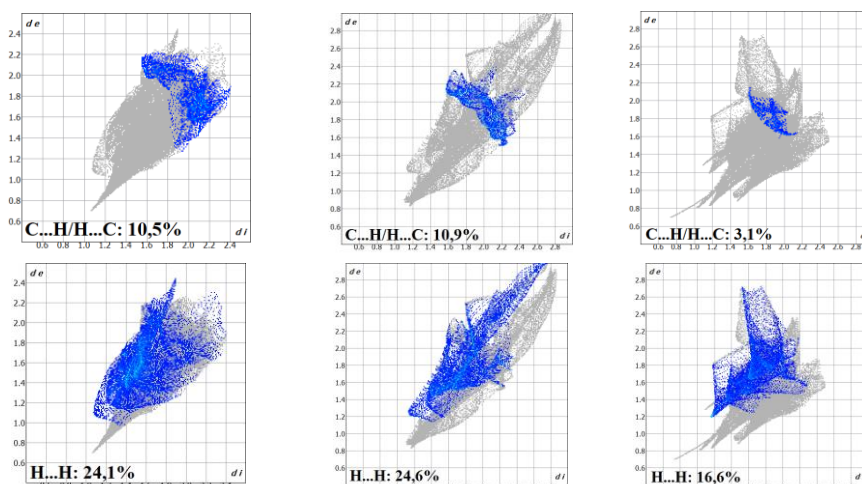


Fig. 2. Graficele de amprentă 2D calculate din analiza HS pentru compușii 1-3

Din analiza graficelor de amprentă se poate deduce că o contribuție majoră a HS provine din două tipuri evidențiate de contacte, acestea fiind de tipul: H...H și O...H cu valorile cuprinse în intervalele 16,6% – 14,6%, și respectiv 26,7% - 54,3%, urmate de cele de tipul Cl...H 0 – 28,9%, care confirmă dominanța legăturilor de hidrogen, acestea contribuind la stabilizarea structurilor cristaline și împachetarea acestor structuri cristaline în cristale. În Figura 3 este dat procentajul pentru principalele contacte din cristalele compușilor **1-3**, ce permit evidențierea importanței lor la construcția diferitelor arhitecturi cristaline supramoleculare.

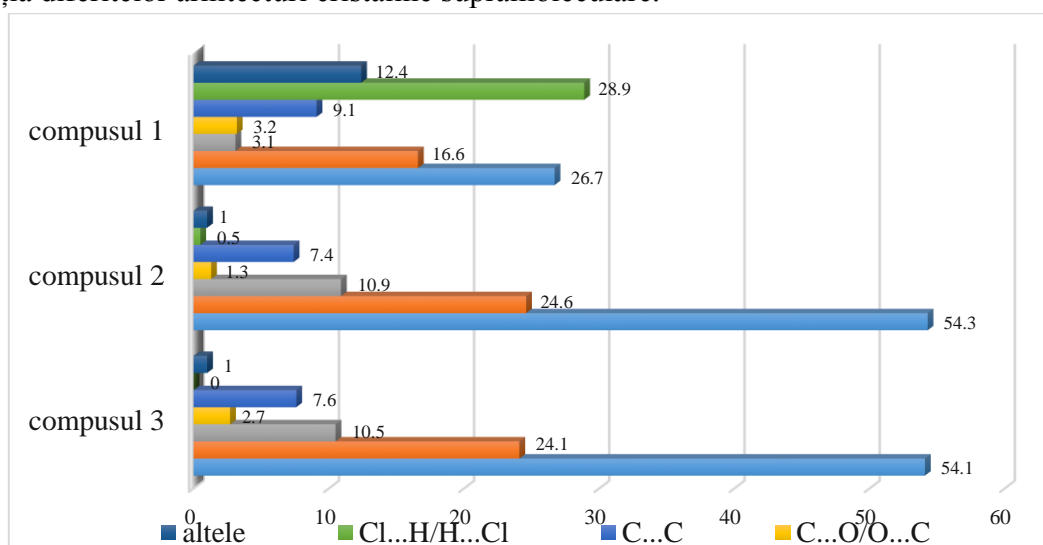


Fig. 3. Contribuțiile procentuale ale suprafețelor HS ale diferitor contacte intermoleculare apropiate pentru compușii obținuți 1-3

Concluzii

A fost sintetizată cu succes o serie de compuși multicompenși noi, cu formulele $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{Cl}_2(3\text{-sb})(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(3\text{-sb}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) și $\{\text{Na}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(3\text{-sb})\}_n$ (**3**), unde cationul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ este antrenat ca element de bază pentru încorporarea anionilor sulfobenzoici la formarea compușilor noi prin intermediul legăturilor de hidrogen. Pentru toți compușii **1-3** în baza analizei HS au fost calculate și identificate contribuțiile diferitor interacțiuni prezente în cristalele acestora, ce permit evidențierea importanței lor la construcția diferitelor arhitecturi cristaline supramoleculare. De asemenea, se propun noi sarcini care sunt derivate din

densitatea de electroni polarizați a componentelor din cristalele compușilor noi pentru a descrie interacțiunile lor electrostatice, intramoleculare pentru sistemele biologice.

Mulțumire proiectului ANCD 20.80009.5007.15 de tip Program de Stat.

Bibliografie

1. CHANG, E. L.; SIMMERS, C.; KNIGHT, D. A. Cobalt complexes as antiviral and antibacterial agents. *Pharmaceuticals*, 2010, 3, 1711-1728. Doi: 10.3390/ph3061711. (IF: 5,677).
2. FERNANDEZ, T; F.SPATARU, T. The nature of the Co-C bond cleavage processes in methylcob(II)alamin and adenosylcob(III)alamin. *In: Chemistry Journal of Moldova*. 2016, nr. 1(11), pp. 10-20. ISSN 1857-1727.10.19261/cjm.2016.11(1).01. Doi: 10.19261/cjm.2016.11(1).01. (IF: 0,95).
3. CHANG, E.L.; OLINGER, G.G.; HENSLEY, L.E.; LEAR, C.M.; SCULLY, C.E.; MANKOWSKI, M.K.; PTAK, R.G.; THACH, D.C.; KNIGHT, D.A. Hexamminecobalt (III) Chloride as a Broad-Spectrum Antiviral Complex, *J Antivir Antiretrovir*, 2011, 3:2. Doi: 10.4172/jaa.1000030. (IF: 3,25).
4. BACA, S.; SULTANOVA, O.; DARII, M.; BOUROȘ, P. Compusul coordinativ hexaamincobalt(III) triclorură bis(1,10-fenantrolină) trihidrat cu proprietăți de inhibitor al dezvoltării cancerului la viță de vie. Brevet de Invenție nr. MD 4725 C1 2021.06.30.
5. DARII, M.; BELEAEV, E.S.; KRAVTSOV, V.CH.; BOUROSH, P.; CHUMAKOV, Y.; HAUSER, J.; DECURTINS, S.; LIU, SH.-X.; SULTANOVA, O.; BACA, S.G. Crystalline multicomponent compounds involving hexaammine cobalt(III) cations, *New J Chem*. 2022, 46(23), 11404—11421. Doi: 10.1039/d2nj01655a. (IF: 3,591).
6. HIRSHFELD, F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities, *Theor. Chim. Acta*, 1977, 44, 129–138. Doi: 10.1007/BF00549096. (IF: 2.164).
7. SPACKMAN, M. A. AND JAYATILAKA, D. Hirshfeld surface analysis, *CrystEngComm*, 2009, 11, 19–32. DOI: 10.1039/B818330A. (IF: 3,545).
8. WOLFF, S. K.; GRIMWOOD, D. J.; MCKINNON, J. J.; TURNER, M. J.; JAYATILAKA, D.; AND SPACKMAN, M. A. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals, *J. Appl. Cryst.* (2021). 54, 1006-1011. Doi: 10.1107/S1600576721002910. (IF: 4,868).

CZU: 550.46:553.065”(498)

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p61-64

CARACTERIZAREA GEOCHIMICĂ A APELOR TERMALE DIN ROMÂNIA GEOCHEMICAL CHARACTERISATION OF ROMANIAN THERMAL WATER

Ioana Băbăruș, Asist. Univ. UMF "Grigore T. Popa" Iași (România)
Ionuț-Iulian Lungu, Conf. Univ. UMF "Grigore T. Popa" Iași (România)
Alina Ștefanache Dr. UMF "Grigore T. Popa" Iași (România)

Ioana Băbăruș, Assist. Prof. University of Medicine and Pharmacy
"Grigore T. Popa", Iasi (Romania)
ORCID: 0009-0002-1727-7252ioanababarus@yahoo.com
Ionuț-Iulian Lungu, Assoc. Prof. University of Medicine and Pharmacy "
Grigore T. Popa", Iasi (Romania)
ORCID: 0009-0005-4803-3746
Alina Ștefanache University of Medicine and Pharmacy
"Grigore T. Popa", Iasi (Romania)
ORCID: 0009-0006-6604-0453

Abstract. *Since the time of the Roman Empire, thermal water has been known for curative effects, becoming more and more used for relaxation, recreation, medical purposes, in the form of aerosols with very good results for local and international patients suffering from a series of affections, especially rheumatic diseases and chronic inflammatory diseases of the skin. All available scientific data are presented regarding the thermal springs in Romania, located in the north-western area of the country, an area with a geological structure for a better understanding of the biological mechanism of action of these waters in terms of composition, physico-chemical properties and its clinical benefits for patients. Seven thermal springs from Romania were analyzed for chemical compositions. Most of the springs release water diluted to slightly saline with sodium bicarbonate, with a neutral to slightly alkaline pH, such as Băile Calacea (Timiș county), Băile Herculane (Caraș-Severin county), Băile Lipova (Arad county), Băile Figa (Bistrița-Năsăud county), Băile Acâș-Mihăieni (Satu Mare county), Băile Felix (Bihor county), Băile Tinca (Bihor county). Most springs are theoretically in thermodynamic equilibrium in relation to calcite and fluorite.*

Key words: *thermal spring water, biological properties, curative use, psoriasis, thermal therapy*

Introducere

Apele termominerale provin din depozite geotermale și sunt principalul factor natural de vindecare, alături de lacuri, nămoluri terapeutice și gaze terapeutice.

Caracterul terapeutic al apelor termominerale din cele 7 locații studiate din nord-vestul României (Băile Calacea - județul Timiș, Băile Herculane - județul Caraș-Severin, Băile Lipova - județul Arad, Băile Figa - județul Bistrița-Năsăud, Băile Acâș-Mihăieni - județul Satu Mare, Băile Felix - județul Bihor, Băile Tinca - județul Bihor) este determinat de efectele biologice ale proprietăților fizico-chimice care contribuie la mecanismele de vindecare. Cele mai frecvente patologii tratate prin proceduri de scăldat sunt afecțiunile reumatismale degenerative, dintre care cele localizate la nivelul genunchilor, urmate de spondilodiscartroză și artroză de șold [1, p.222]. Terapia cu apă termală este o modalitate sigură de a calma durerea, de a îmbunătăți funcția fizică și calitatea vieții la pacienții cu osteoartrită.

Calitatea apei și temperatura acesteia sunt legate de structura geologică a solului în care curge. Apele de izvoare termale pot fi clasificate în cinci categorii majore (bicarbonat, sulfat, sulfură, clorură și urme de metal slab mineralizate) și pot fi reci (sub 20°C), calde (20°C–30°C) sau calde (până la aproximativ 100°C) [6, p.2476]. Sunt utilizate în 12 orientări terapeutice, dar utilizarea curativă a

apelor termale a fost total empirică, iar de ani de zile medicii s-au îndoit în general de valoarea lor medicală [8, p.417]. Utilizarea metodelor științifice moderne a fost obligatorie pentru a evalua cu precizie proprietățile biologice ale acestor ape și beneficiul terapeutic pentru pacienți.

Compoziție și proprietăți fizico-chimice: Mineralele solubile comune includ calciu (Ca^{2+}), bicarbonat (CO_3H), silicați, compuși de sodiu și săruri de magneziu, compuși ai sulfului și metale. Oligoelementele puritatea și pH-ul sunt parametri foarte importanți care trebuie luați în considerare [5, p.2546].

Băile Herculane - Compoziția chimică a apei termale din zona Băile Herculane conține cantități bogate de substanțe active pentru organism: sodiu (725,3 mg /L), clor (245,7 mg /L), bicarbonat (1812,1 mg /L), calciu (22,9 mg/L) și este foarte slabă radioactiv (0,33 milimicroCurie/L). Mineralizarea este de 2806 mg/L și prezintă o temperatură de 45°C.

Deoarece domeniul dermatocosmetic este înconjurat de efectele vaste ale apelor termale, am ales să studiem proprietățile și compoziția apei termale Herculane din produsele Ivatherm®. Conform studiilor efectuate, apa termală Herculane este foarte bogată în minerale și oligoelemente esențiale pentru piele, precum calciu, cupru, zinc, fier, mangan, magneziu și seleniu. Mineralizarea este de 2123.8 mg/L.

Acest produs este benefic pentru pielea sensibilă, cu tendință de uscăciune, prurit, ajungând să fie foarte important la pacienții diagnosticați cu dermatită atopică și psoriazis. Dacă senzația de prospețime nu este legată de conținutul de minerale, în schimb, suplețea și catifelarea pielii este caracteristică. [3, p.125]

Tabelul 1. Analiza fizico-chimică a apei termale Ivatherm

pH	Temperatură	Magneziu	Seleniu	Bicarbonat	Calciu	Zinc	Cupru	Mangan
7.1	16	42.7	1.23	958.1	385.8	69.67	0.153	0.146

Băile Lipova - Este un izvor cu ape termominerale de calciu, magneziu, sodiu, hipertonic. Conform analizei, compoziția chimică a apei este variată, având un conținut bogat de substanțe active necesare organismului: clor (1412,4 mg/L), sulfatați (79,2 mg/L), bicarbonat (2510,1 mg/L), sodiu (878,2 mg/L), potasiu (21,6 mg/L), calciu (19,6 mg/L), magneziu (31,6 mg/L). Mineralizarea acestei ape este de 4952,7 mg/L, iar temperatura apei este de 53°C.

Băile Calacea - Apa minerală din Băile Calacea este foarte concentrată în clor (1122,8 mg/L), potasiu (34,6 mg/L), calciu (32,9 mg/L), magneziu (87,8 mg/L), bicarbonat (2813,5 mg/L), sodiu (782 mg/L) și alte minerale în cantități reduse. De asemenea, este hipotonică (cu o concentrație osmotică sub 325 mOsm) și izotermă. Sunt recomandate în tratarea unor afecțiuni reumatismale degenerative, afecțiuni ortopedico-traumatice, gastrite cronice, enterocolapatii cronice nespecifice, afecțiuni hepatobiliare. [4, p.65]

Băile Felix - Compoziția chimică a apei termale din Băile Felix conține cantități mici de bicarbonat (1174,2 mg/L), sulfatați (15,3 mg/L) și calciu (18,9 mg/L), este slab radioactivă (0,33 milimicroCurie/L) [7, p.11] și hipertermală. În schimb, prezintă cantități mari de sodiu (972,2 mg/L), magneziu (67,8 mg/L), potasiu (39,8 mg/L), cloruri (456.2 mg/L), cupru (32,1 mg/L), seleniu (39,8 mg/L), mangan (22,3 mg/L), cu o temperatură de 41.5°C.

Băile Figa - Apa minerală este foarte concentrată în clor (399,2 mg/L), potasiu (51,1 mg/L), brom (55,5 mg/L), calciu (32,7 mg/L), magneziu (38,2 mg/L), bicarbonat (1965,5 mg/L), sodiu (109,6

mg/L) și alte minerale în cantități mici. De asemenea, este hipotonică și hipertermică, cu o temperatură de 42°C.

Băile Acâș-Mihăieni - Conform raportului de analiză, este un izvor oligomineral, non-radioactiv, cu o mineralizare de 246,6 mg/L. Compoziția chimică a apei termale din Băile Acâș-Mihăieni conține cantități mici de sulfatați (12,1 mg/L), calciu (11,6 mg/L), sodiu (62,2 mg/L), magneziu (21,7 mg/L), potasiu (17,8 mg/L), bicarbonat (121,2 mg/L).

Băile Tinca - Compoziția chimică a apei este variată, având un conținut bogat de substanțe active necesare organismului: clor (454,8 mg/L), sulfatați (18,3 mg/L), bicarbonat (2878.3 mg/L), sodiu (1555,2 mg/L), potasiu (23,7 mg/L), calciu (29,1 mg/L). Mineralizarea acestei ape este de 4959,4 mg/L, iar temperatura apei este de 18°C.

Rezultate și discuții

În urma analizelor fizico-chimice ale celor 7 izvoare termale, am studiat apa termală cu cele mai adaptate valori și efecte biologice în rândul tratării psoriazisului, singura fiind cea de la Băile Herculane. [3, p.54]

Am realizat timp de 3 luni, un studiu clinic cu 110 pacienți cu plăci psoriazice și în curs de balneoterapie la centrul de îngrijire Herculane. Balneoterapia a inclus un duș filiform generalizat de înaltă presiune, timp de 3.5 minute, cu pulverizare la presiune scăzută pe leziunile faciale timp de 5-7 minute și o baie de 20 de minute la 36 °C în fiecare zi, timp de 2 săptămâni și jumătate. Mai mult, pacienții au băut zilnic 550-750 ml de apă de izvor de la Herculane Băi.

Parametrii de evaluare au inclus evaluarea clinică folosind indicele de severitate a zonei psoriazisului (scorul PASI) [7, p.23]. După 2 ½ săptămâni de balneoterapie, PASI a fost redus cu 58% ± 2. În plus, 11% dintre pacienți au fost complet vindecați de psoriazis după 2 săptămâni.

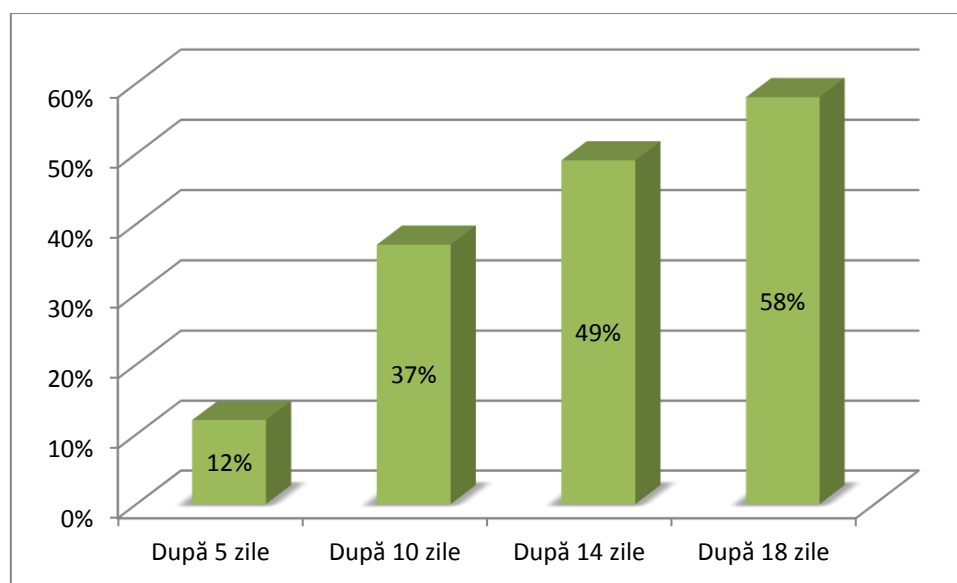


Fig. 1. Evoluția procesului de vindecare la pacienții cu plăci psoriazice

Concluzii

Apele termale sunt folosite de sute de ani atât în scop recreativ, cât și în scop medical cu rezultate foarte bune la pacienții care suferă, în special, de boli reumatice și ale pielii în România.

Deși mai sunt progrese de făcut în îndrumarea pacienților către tratamentele termale și amenajarea izvoarelor termale, cercetările noastre efectuate pe 7 izvoare termale bogate în săruri minerale, ne-au oferit o bună rațiune bazată pe dovezi solide pentru includerea apelor de izvor termale în paleta terapeutică în scop de a îmbunătăți calitatea sănătății pacienților.

Până în prezent, dovezile justifică prezența bogată în minerale în izvoarele termale din nord-vestul țării, cunoscute deja pentru beneficiile aduse în reumatologie. Echipa noastră de cercetare a dorit să accentueze efectele mai puțin cunoscute ale Băilor Herculane asupra psoriazisului, prin studii clinice.

Bibliografie

1. BENDER T., KARAGÜLLE M., BÁLINT G., GUTENBRUNNER C., BÁLINT P., SUKENIK S. (2005), Hydrotherapy, balneotherapy, and spa treatment in pain management. *Rheumatology International*, 25, 220–224.
2. BORODI D., NEMET B. (2016), Radioactivitatea apelor termale din Băile Felix (in translation: Radioactivity of thermal waters in Baile Felix resort), *Medical Physics Magazine*.
3. CACCIAPUOTI, S., LUCIANO, M. A., MEGNA, M., ANNUNZIATA, M. C., NAPOLITANO, M., PATRUNO, C., SCALA, E., COLICCHIO, R., PAGLIUCA, C., SALVATORE, P., & FABBROCINI, G. (2020). The Role of Thermal Water in Chronic Skin Diseases Management: A Review of the Literature. *Journal of clinical medicine*, 9(9), 3047.
4. CHELESCHI S., GALLO I., TENTI S. (2020), A comprehensive analysis to understand the mechanism of action of balneotherapy: why, how, and where they can be used? Evidence from in vitro studies performed on human and animal samples. *Int J Biometeorol*;64(7):1247-1261.
5. GIGGENBACH, W. F., 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 52. pp. 2149-2765.
6. MAGRONE, T., GALANTINO, M., DI BITONTO, N., BORRACCINO, L., CHIAROMONTE, G., & JIRILLO, E. (2016). Effects of thermal water inhalation in chronic upper respiratory tract infections in elderly and young patients. *Immunity & ageing : I & A*, 13, 18.
7. MERIAL-KIENY, C., CASTEX-RIZZI, N., SELAS, B., MERY, S., & GUERRERO, D. (2011). Avène Thermal Spring Water: an active component with specific properties. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology: JEADV*, 25 Suppl 1, 2–5.
8. STANHOPE J, WEINSTEIN P, COOK A. Health effects of natural spring waters: A protocol for systematic reviews with a regional case example. *J Integr Med*. 2015; 13(6): 416–420.

CZU: 547:547.291

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p65-68

PSEUDO EFECTUL JAHN-TELLER ÎN STAREA DE TRANZIȚIE A TRANSFERULUI DUBLU DE PROTONI ÎN DIMERUL ACIDULUI FORMIC

PSEUDO JAHN-TELLER EFECT IN THE TRANZISION STATE OF THE DOUBLE PROTON TRANSFER IN THE FORMIC ACID DIMER

Iolanta Bălan, dr., cercet.șt.superior, lector univ., USM, Institutul de Chimie
Mihail Gorbaciov, dr., cercet.șt.superior, USM, Institutul de Chimie
Natalia Gorincioi, dr., cercet.șt.coord., USM, Institutul de Chimie

Iolanta Balan, PhD, senior scientific researcher, lecturer, MSU, Institute of Chemistry
ORCID: 0000-0002-8704-1344, ibalan02@yahoo.com
Mikhail Gorbachev, PhD, senior scientific researcher, MSU, Institute of Chemistry
Natalia Gorinchoy, PhD, leading scientific researcher, MSU, Institute of Chemistry
ORCID: 0000-0003-4529-9061

Abstract. *This paper reflects a theoretical study of double proton transfer in formic acid dimer (as a model) using the Pseudo Jahn-Teller Effect (PJTE) theory and ab initio calculations of electronic structure and adiabatic potential energy curves. The estimated PJTE parameters demonstrate the instability of the highly symmetric nuclear configuration of the studied dimer with respect to the displacement of the protons from the central position to one of the formic acid molecules. The reason for this instability is the PJT coupling between the ground 1A_g and excited $^1B_{1g}$ electronic states.*

Keywords: *formic acid dimer, Pseudo Jahn-Teller Effect, double proton transfer, vibronic parameters.*

Introducere

Transferul de protoni este una dintre cele mai simple și fundamentale reacții din chimie și biologie. Cel mai obișnuit tip de tautomerism în chimia organică implică structuri care diferă prin punctul de atașare a hidrogenului, iar echilibrul keto-enol implică transferul de protoni între atomii de azot, de carbon și oxigen. Transferul intermolecular de protoni este implicat în reacțiile acizilor cu bazele, care, conform teoriei Lowry–Brønsted, sunt substanțe care sunt donatori și, respectiv, acceptori de protoni. Transferul multiplu de protoni este omniprezent și în organismele vii, cum ar fi în reacțiile de mutație a ADN-ului sau reacțiile de cataliză a enzimei. În acest domeniu, sistemele de transfer dublu de protoni au o importanță extraordinară, deoarece pot servi drept șablon pentru perechile de baze ADN. Dimerii acizilor carboxilici sunt adesea folosiți ca modele pentru transferul mai multor protoni, dintre care dimerul acidului formic (DAF) este cel mai simplu. Prin urmare, sistemul DAF a fost considerat de mult timp ca prototip pentru mai multe studii de transfer de protoni [1-3]. Desigur, trebuie menționat că o simulare realistă a proceselor de transfer de protoni în mediul chimic sau biologic real ar necesita un model mai complex, deoarece așa factori precum moleculele de solvent, moleculele de apă (sfera de hidratare), câmpul electric local, ș.a. joacă roluri importante.

În această lucrare, a fost studiat cuanto-chimic transferul dublu de protoni în dimerul acidului formic prin abordarea Pseudo Efectului Jahn-Teller (PEJT).

Rezultate și discuții

Recunoașterea importanței transferului de protoni în procesele chimice a inspirat o serie de studii experimentale și teoretice asupra sistemelor model simple. După cum s-a demonstrat într-o

serie de lucrări [4-6] determinarea naturii procesului de transfer a protonului în soluții apoase teoretic poate fi descris ca mișcarea protonului prin suprafața energetică a potențialului adiabetic (SEPA) dublu-curbată de-a lungul coordonatei (Q) legăturii de hidrogen. Estimarea parametrilor vibronici (numiți și parametri PEJT) ai curburii K a SEPA a sistemului în direcția Q de la configurația înalt-simetrică va descrie, din punct de vedere a PEJT, stabilitatea sau instabilitatea configurației nucleare pentru sistemul molecular respectiv.

În lucrarea de față, valorile parametrilor PEJT au fost estimate prin fitarea curbelor energetice calculate *ab initio* a DAF de-a lungul coordonatei de instabilitate (echivalentă cu deplasarea protonilor centrali în direcții opuse către o moleculă-monomer de acid formic) la formula generală, obținută din teoria vibronică. În cel mai simplu caz al problemei PEJT cu două niveluri, când doar o stare excitată joasă contribuie în esență la instabilitatea stării fundamentale în configurația de referință, rădăcinile ecuației seculare corespunzătoare sunt:

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{4}(K_{01} + K_{02})Q^2 + \frac{\Delta}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{\left[\frac{1}{2}(K_{01} - K_{02})Q^2 - \Delta\right]^2 + 4F^2Q^2} \quad (1)$$

unde K_{01} și K_{02} sunt constantele de forță primară în starea fundamentală și, respectiv, starea excitată activă, F este constanta de cuplare vibronică, iar Δ_{12} este decalajul de energie dintre stările mixate vibronic, $\Delta_{12} = E_2 - E_1$.

Optimizarea geometriei și calculele structurii electronice a dimerului acidului formic în configurațiile nucleare D_{2h} și C_{2h} au fost efectuate în cadrul metodei RHF SCF și SCF-CI folosind setul de bază 6-311G(p) [7], spațiul activ al CI include trei orbitali moleculari ocupați și cinci inferiori neocupați. Toate calculele au fost efectuate utilizând versiunea PC GAMESS [8] a pachetului QC GAMESS (US).

Configurația nucleară înalt-simetrică D_{2h} a DAF corespunde unei stări de tranziție (T) în care atomii de hidrogen centrali sunt amplasați la distanțe echivalente între moleculele-monomer de acid formic. Optimizarea geometriei în simetria D_{2h} indică o frecvență imagină de $1770,38 \text{ cm}^{-1}$ (a se vedea Tabelul 1) ce corespunde transferului dublu a protonilor centrali către o moleculă-monomer de acid formic (indicată prin săgeți în Fig. 1), considerată coordonată de deformare Q în teoria vibronică.

Tabelul 1. Parametrii geometrici pentru DAF în starea T (D_{2h}) și deformată (C_{2h})

	D_{2h}	C_{2h}
E_{tot}	-377,6361 u.a.e.	-377,6647 u.a.e.
$\omega_i (b_{1g})$	1770,38 cm^{-1}	-
R_{H^*-O}	1,186 Å	0,959 Å
R_{O-O}	2,373 Å	2,803 Å
OCO	126,3 °	125,9 °
q (H*)	0,386	0,322
q (O)	-0,475	-0,373

În Fig. 1 este reprezentat profilul energetic pentru stările fundamentale 1A_g și excitate $^1B_{1g}$ respective, din produsul vibronic al cărora rezultă deformarea de tip b_{1g} , respective coordonata de deformare $Q_{b_{1g}}$. Astfel explicația transferului dublu de protoni în starea de tranziție a DAF studiat, din punct de vedere a teoriei vibronice se reduce la soluționarea problemei PEJT ($A_g + B_{1g}$) \otimes b_{1g} . Starea fundamentală 1A_g are un minim la $Q_{b_{1g}} = 0,15 \text{ Å}$ și indică stabilizarea DAF în configurația deformată de simetria C_{2h} cu o diferență de 3,02 kcal/mol.

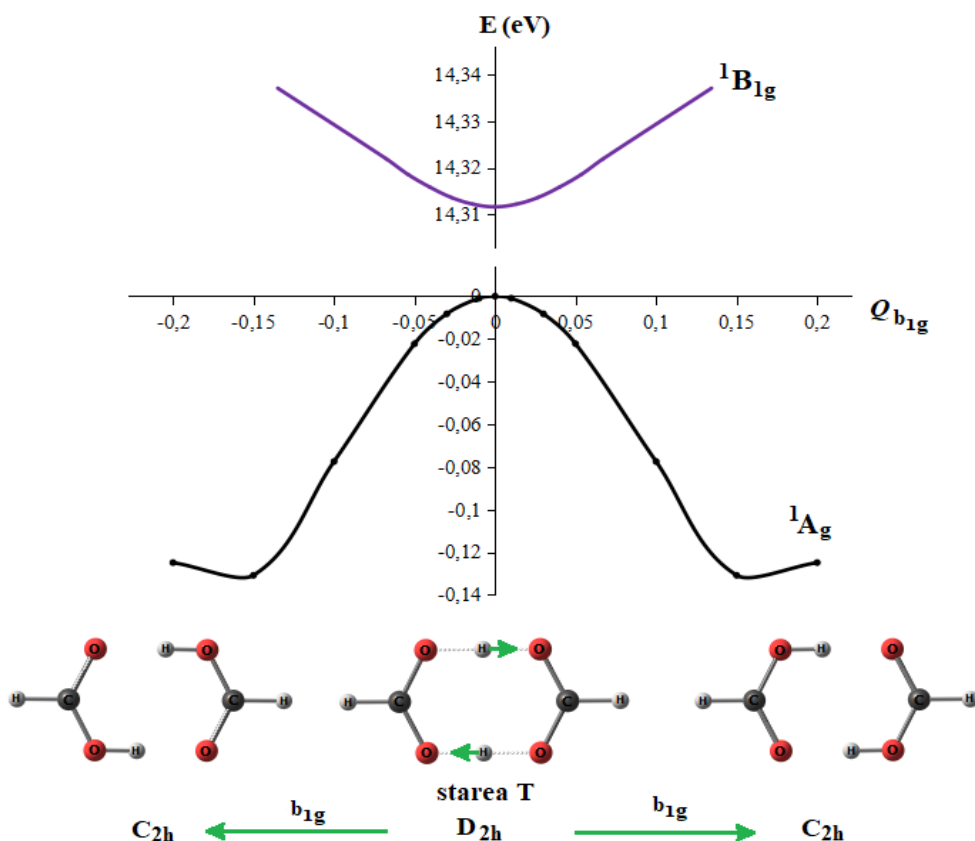


Fig. 1. Secțiunea transversală a SEPA pentru sistemul DAF

Valorile parametrilor PEJT (Tabelul 2) au fost estimate prin fitarea profilurilor energetice calculate *ab initio* a sistemului DAF de-a lungul coordonatei de instabilitate (echivalentă cu deplasarea protonilor centrali către o moleculă-monomer) la formula generală (ecuația 1), obținută din teoria vibronică.

Tabelul 2. Valorile parametrilor vibronici: Constanta de cuplare PEJT F , decalajul de energie Δ , constantele primare de forță K_{01} și K_{02} și constanta de forță K_{gr} în configurația D_{2h} pentru DAF

<i>Parametrii vibronici</i>	$(A_g + B_{1g}) \otimes b_{1g}$
K_{01} (eV/Å ²)	19.429
K_{02} (eV/Å ²)	405.1429
F (eV/Å)	17.0835
Δ (eV)	14.31
$K_{gr} = K_{01} - 2F^2/\Delta$ (eV/Å ²)	-21,36

Din Tabelul 2 se observă că constanta rezultată K_{gr} are valoare negativă, fapt datorat PEJT dintre stările fundamentale și excitate respective.

Concluzii

În această lucrare, folosind sistemul DAF ca exemplu, s-a demonstrat că legăturile de hidrogen din dimerii acizilor carboxilici pot fi descrise în cadrul Pseudo Efectului Jahn-Teller; toate curbele de energie potențială calculate de-a lungul deplasărilor protonilor centrali către o moleculă-monomer coincid în întregime cu cele prezise din teoria generală vibronică. Astfel, dependența funcțională a energiei potențiale de coordonatele de instabilitate $\varepsilon(Q_{b1g})$ care rezultă din teoria PEJT, cu parametrii

estimați folosind calcule cuanto-chimice, poate servi ca model analitic parametrizat al potențialului adiabatic, care poate fi utilizat pentru a simula procesul de transfer dublu de protoni în astfel de sisteme.

Mulțumiri

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului de cercetare (nr.: 20.80009.5007.27) „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

Bibliografie

1. LIU, H.; CAO, J.; BIAN, W. *Double proton transfer in the dimer of formic acid: an efficient quantum mechanical scheme*. *Front. Chem.*, 2019, 7(676), pp. 1-10. DOI: 10.3389/fchem.2019.00676
2. FARFÁN, P.; ECHEVERRI, A.; DIAZ, E.; TAPIA, J.D.; GÓMEZ, S.; RESTREPO, A. *Dimers of formic acid: Structures, stability, and double proton transfer*. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 147, 044312, pp. 1-8. DOI: 10.1063/1.4985880
3. CAMINATI, W.; LI, W.; EVANGELISTI, L.; GOU, Q.; MEYER, M. *Barrier to proton transfer in the dimer of formic acid: a pure rotational study*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 131(3), pp. 869-875. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201812754>
4. GORINCHOY, N.; BALAN, I.; POLINGER, V.; BERSUKER, I. *Pseudo Jahn-Teller origin of the proton-transfer energy barrier in the hydrogen-bonded [FHF] system*. *Chemistry Journal of Moldova*, 2021, 16(1), pp. 115-120. DOI: <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2021.834>
5. GERU, I.I.; GORINCHOY, N.N.; BALAN, I.I. *Pseudo Jahn-Teller origin of the proton tunneling in Zundel cation containing water clusters*. *Ukrainian Journal of Physics*, 2012, 57(11), pp. 1149-1155. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Ukjourph_2012_57_11_9
6. BALAN, I.; GORBACHEV, M.; GORINCHOY, N.; ARSENE, I. *Originea pseudo Jahn-Teller a barierei de energie a transferului de proton în dimerii protonați*. Conferința științifico-practică internațională „Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă” Ediția a-IX-a, 19-20 martie 2022, v.2 chimie, pp. 43-49.
7. HEHRE, W.J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J.A. *Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules*. *The Journal of Chemical Physics*, 1972, 56(5), pp. 2257-2261. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1677527>
8. GRANOVSKY, A.A. *GAMESS - computational chemistry program*. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>

CZU: 547:577.332+541.49

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p69-75

**STUDIUL DFT AL MECANISMULUI REACȚIEI DE CONDENSARE A
3-PIRIDINCARBOXALDEHIDEI CU ACIDUL p-AMINOBENZOIC**

**DFT STUDY OF THE MECHANISM OF THE CONDENSATION REACTION OF 3-
PYRIDINECARBOXALDEHYDE
WITH p-AMINOBENZOIC ACID**

*Ion Arsene, dr., conf. univ. UPS „Ion Creangă” din Chișinău, USM, Institutul de Chimie
Viorica Purcel, student UPS „Ion Creangă” din Chișinău*

*Ion Arsene, PhD, associate professor UPS “Ion Creanga” from Chisinau,
MSU, Institute of Chemistry*

ORCID:0000-0003-3102-3507, arsene.ion@upsc.md

Viorica Purcel, student UPS “Ion Creanga” from Chisinau

ORCID: 0000-0002-2785-6277

Abstract. *Quanto-chemical calculations represent a theoretical means of studying the mechanisms of chemical reactions, which allow the determination of a wide spectrum of molecular properties for the studied systems. In this work, the condensation mechanisms of 3-pyridinecarboxaldehyde (L1) and 4-aminobenzoic acid (L2) were elaborated and theoretically investigated. The main goal was to obtain a more efficient reaction path, in the case of directed synthesis of the Schiff base (3-(pyridin-4-ylmethyleneamino)-benzoic acid), known in the specialized literature as a compound with biologically active properties. As a result of theoretical investigations, the mechanism of the condensation reaction was elaborated and the influence of the solvent on the double proton transfer was shown in reducing the activation energy of the reaction by 22.34 kcal/mol in the gas phase and 20.83 kcal/mol in the solvent at the I stage and in the II step with 9.73 kcal/mol vacuum and 6.96 kcal/mol in solvent.*

Keywords: *DFT calculations, Schiff bases, energy stability, solvent, reaction mechanism, double transfer*

Introducere

Bazele Schiff sunt considerate o clasă foarte importantă de liganzi organici având o gamă largă de aplicații în multe domenii ale biomedicinii [1, 2, 3]. Sunt produșii de condensare a unui compus amino cu un compus carbonil activ și pot fi identificați prin apariția grupării funcționale imină sau azometină ($-C=N-$), care este esențială pentru activitate biologică ale acestora. Din punct de vedere structural, baza Schiff este un analog de azot a unei aldehide sau cetone, în care gruparea carbonil ($C=O$) este înlocuită cu o grupare imină sau azometină. Bazele Schiff ce se obțin prin condensarea unei amine cu o aldehydă alifatică de obicei sunt instabile în natură și se polimerizează cu ușurință, în timp ce bazele Schiff care se obțin prin condensarea unei amine cu o aldehydă aromatică sunt mai stabile datorită sistemului de conjugare [4].

Derivații de piridincarboxaldehydă ai bazelor Schiff sunt extraordinari și prezintă interes datorită rolului lor în chimia organică naturală și sintetică. Se știe că sistemele piridoxal-aminoacizi sunt importante în numeroase reacții metabolice intermediare cu aminoacizi și piridoxal [5]. Până în prezent, izomerii piridincarboxaldehydei fiind determinați de localizarea diferită a grupării carboxaldehyde (2-, 3- sau 4-) în raport cu atomul de azot din ciclul piridinic sunt precursori valoroși

pentru baze Schiff de formare complexă, deoarece pot prezenta efecte fiziologice asemănătoare sistemelor piridoxal-aminoacizi. Astfel, piridincarboxalhidele care conțin baze Schiff prezintă activități biologice îmbunătățite [6].

Acidul p-aminobenzoic (PABA) este un aminoacid ciclic și aparține grupului de vitamine B. PABA este sintetizat de drojdii și unele bacterii și plante. În medicină, este folosit mai ales ca medicament de protecție împotriva radiațiilor UV și în teste de diagnostic pentru starea tractului gastro-intestinal, de asemenea este necesar pentru sinteza acidului folic, o vitamină de neînlocuit din grupa B [7].

Mecanismul teoretic al reacțiilor de condensare cu obținerea bazelor Schiff au fost efectuate în lucrările [8-10], unde autorii au elaborat mecanismul de reacție, vorbesc despre stabilitatea energetică atât în fază gazoasă cât și în metanol, calculează valoarea efectului caloric și de asemenea, descriu dependența stabilității energetice de valoarea descriptorilor de reactivitate.

Scopul principal al acestui studiu a fost elaborarea mecanismului de condensare a acidului 4-aminobenzoic cu 3-piridincarboxaldehydă și obținerea unei căi mai eficiente de reacție, în cazul sintetizării dirijate a bazei Schiff (acidul 3-(piridin-4-ilmetilenamino)-benzoic), cunoscută în literatura de specialitate ca un compus cu proprietăți biologice active.

Metode computaționale

Toate calculele raportate în studiul de față au fost efectuate folosind teoria funcționalei de densitate, în baza pachetului de programe moderne GAUSSIAN 09. Speciile participante la reacție: reactanți, intermediari, stări de tranziție și produși au fost calculate la nivelul teoriei B3LYP/6-31G [11] [12]. Frecvențele vibraționale au fost calculate la același nivel de teorie pentru toate structurile optimizate. Toate calculele au fost efectuate fără a ține cont de simetria spațială.

Rezultate și discuții

Pentru elaborarea mecanismului reacției de condensare a acidului 4-aminobenzoic cu 3-piridincarboxaldehyda, au fost studiate mai multe condiții de reacție cum ar fi: studiul în fază gazoasă, influența solventului (metanol), participarea unei molecule de solvent la transferul de proton. În ceea ce urmează vor fi studiate efectele energetice a acestor factori.

Studiul teoretic al mecanismului de condensare cu transferul direct al protonului. S-a elaborat mecanismul transferului de proton direct de la grupa aminică la grupa aldehydică cu formarea unei legături noi dintre carbon și azot. Trebuie de menționat că această reacție a fost studiată atât în fază gazoasă, cât și în mediu de solvent, în cazul dat metanol. Pe parcursul reacției s-a urmărit dinamica energiilor și variația acestora de la o specie la alta. Pentru reacția care decurge în solvent, energiile speciilor au valoare mai joasă, adică sunt mai stabile din punct de vedere termodinamic. În Figura 1 s-a propus mecanismul desfășurat al reacției indicând toate etapele.

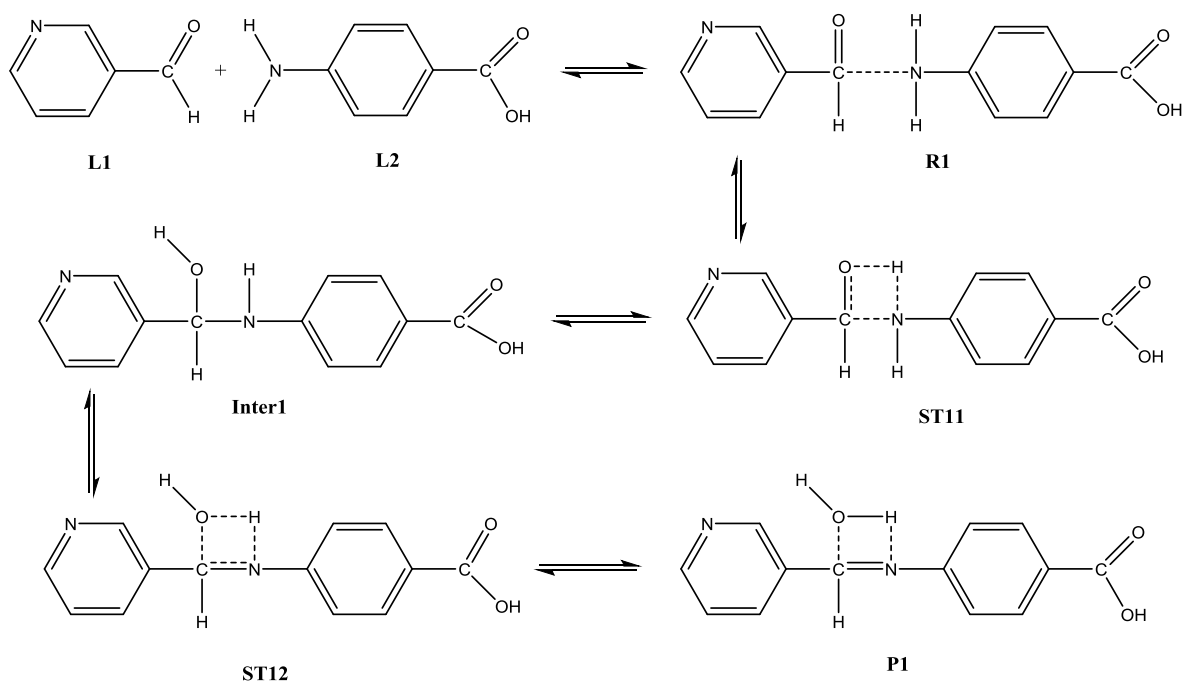


Fig. 1. Mecanismul reacției de condensare a 3-piridincarboxalhidei cu acidul 4-aminobenzoic

Reacția de condensare are loc în două etape. Conform mecanismului reprezentat în Figura 1 la I-a etapă are loc transferul intermolecular al atomului de hidrogen de la gruparea aminică ($-\text{NH}_2$) la oxigenul grupei aldehydice ($\text{HC}=\text{O}$), cu obținerea unui compus intermediar (**Inter1**). Acest intermediar fiind mai puțin stabil din punct de vedere energetic, inițiază etapa a II-a a reacției prin donarea intramoleculară a celui de-al doilea atom de hidrogen grupării ($-\text{OH}$), formând acidul-3-piridin-(4-il-metilen-)-aminobenzoic (**P**), cu eliminarea unei molecule de apă, ambii produși de reacție fiind stabili din punct de vedere energetic. În Tabelul 1 sunt redade valorile numerice a energiilor de activare a reacției studiate.

Tabelul 1. Valorile energiilor de activare și a frecvenței imaginare pentru starea de tranziție din etapa I și II a reacției de condensare cu transferul direct al protonului

Etapa reacției	Mediu de reacție	Energia de activare, kcal/mol	Frecvența imaginară, cm^{-1}
ST11	vid	46,75	-1551,30
	metanol	44,99	-1612,67
ST12	vid	49,20	-643,94
	metanol	49,00	-653,94

Conform datelor din Tabelul 1 etapa I este caracterizată de o stare de tranziție care indică o singură frecvență imaginară, caracterizată de transferul atomului de hidrogen intermolecular, cu formarea unei legături covalente între atomul de azot și carbon, cu obținerea unui compus intermediar stabil. Energia de activare pentru starea de tranziție (**ST11**) este 46,75 kcal/mol în faza gazoasă și 44,99 kcal/mol în solvent (metanol), iar valoarea frecvenței imaginare respectiv este $-1551,30 \text{ cm}^{-1}$ și

-1612,67 cm^{-1} . Etapa a II-a de asemenea este caracterizată de o singură frecvență vibrațională, care poate fi considerată coordonata de transfer a celui de al II-a proton de la grupa iminică, cu eliminarea moleculei de apă.

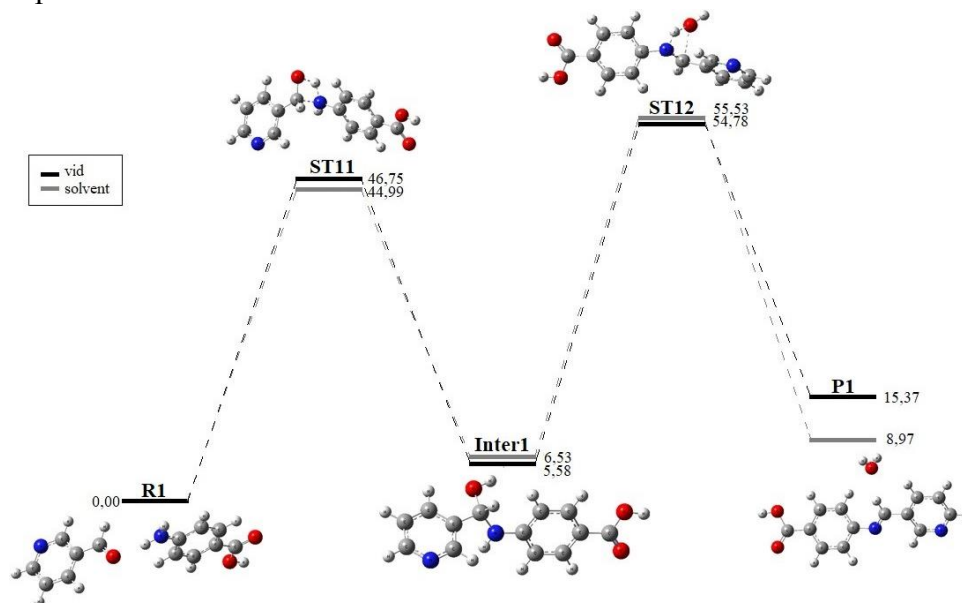


Fig. 2. Profilul energetic al reacției de condensare dintre 3-piridincarboxaldehidă cu acidul 4-aminobenzoic

Energia de activare pentru starea de tranziție **TS12** are valorile 51,36 kcal/mol în faza gazoasă și în metanol de 62,05 kcal/mol, iar valoarea frecvenței imaginare respectiv egale cu -643,94 cm^{-1} și 653,94 cm^{-1} . Analizând această reacție din punct de vedere termodinamic, se poate spune că este una endotermă, iar dacă analizăm influența solventului se vede o stabilizare a produsului cu 6,40 kcal/mol.

Studiul teoretic al mecanismului de condensare prin transfer dublu de protoni. În continuare s-a studiat această reacție cu participarea nemijlocită a solventului, după mecanismul de transfer dublu de protoni (Figura 3). În acest caz viteza de reacție este mai mare datorită energiei de activare mai mici și datorită faptului că molecula de metanol servește drept punte de transfer al hidrogenului. S-au studiat cuanto-chimic toate speciile participante la reacție și s-au calculat energiile de activare atât în forma gazoasă, cât și în solvent (Tabelul 2).

Tabelul 2. Valorile energiilor de activare și a frecvenței imaginare pentru starea de tranziție din etapa I și II a reacției de condensare prin transfer dublu de protoni

Etapa reacției	Mediu de reacție	Energia de activare, kcal/mol	Frecvența imaginară, cm^{-1}
ST21	vid	24,41	-953,16
	metanol	24,16	-914,66
ST22	vid	39,47	-545,16
	metanol	42,04	-566,17

În Figura 3 este prezentat mecanismul general al reacției de condensare a 3-piridincarboxaldehydei cu acidul 4-aminobenzoic cu participarea moleculei de metanol pentru transferul dublu de protoni. Reacția decurge în două etape și în ambele cazuri molecula de metanol are un aport esențial, din punct de vedere energetic, în desfășurarea mai rapidă a procesului datorită faptului că se micșorează energia de activare a reacției chimice.

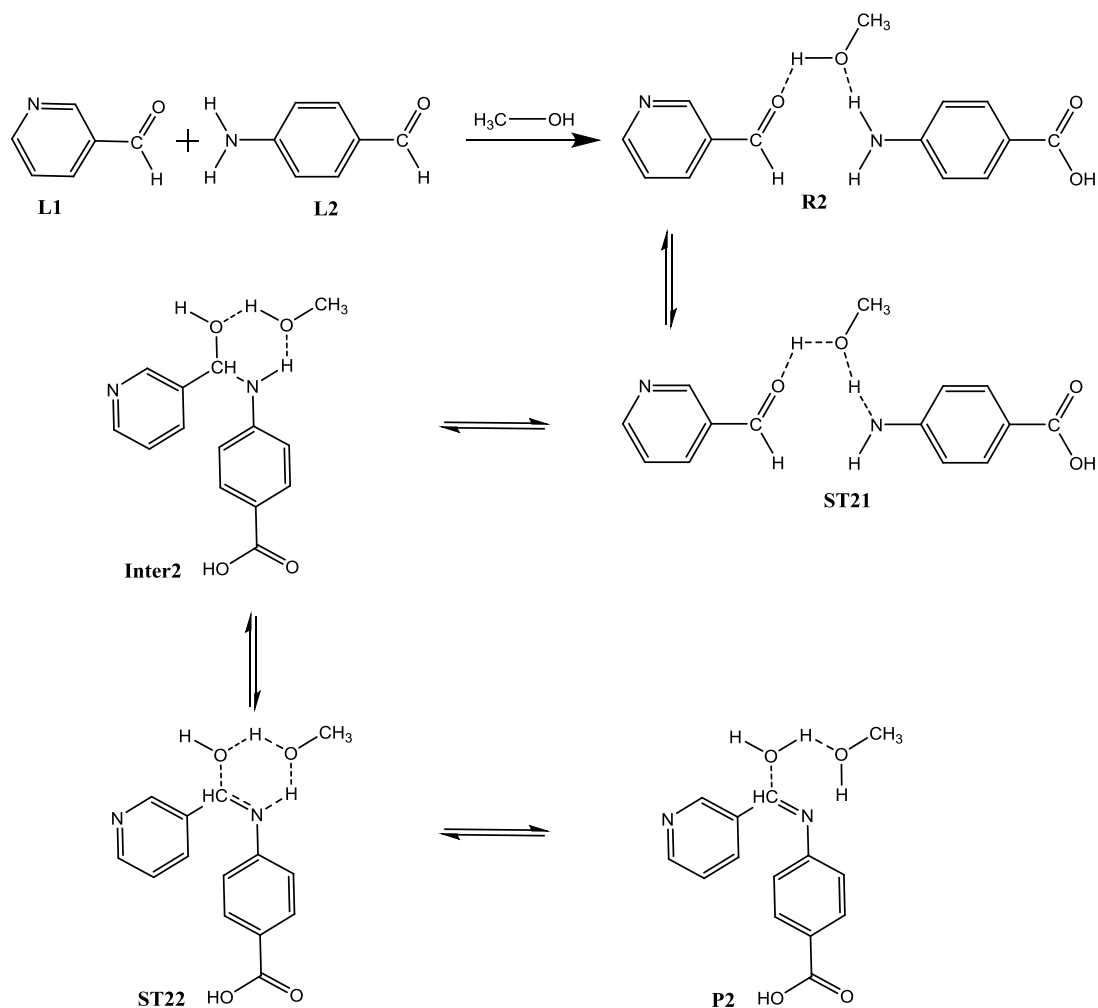


Fig. 3. Mecanismul reacției de condensare prin transfer dublu de protoni a 3-piridincarboxaldehydei cu acidul 4-aminobenzoic

Analizând datele din Tabelul 2, la etapa I este un compus intermediar, care este caracterizat de o singură frecvență imaginară, caracterizată de dublul transfer al atomilor de hidrogen intramolecular. În cazul dat energia de activare la prima etapă (ST21) are valoarea numerică de 24,41 kcal/mol în faza gazoasă și 24,16 kcal/mol în solvent (metanol), iar frecvențele imaginare pentru mișcarea coordonatelor de reacție sunt respectiv -953,16 cm⁻¹ și -914,66 cm⁻¹ (Figura 4).

Stările de tranziție obținute la etapa II-a de asemenea au de o singură frecvență vibrațională, care poate fi considerată coordonată de transfer dublu al protonului de la grupa iminică și în rezultat cu eliminarea unei molecule de apă. Compusul final (P) obținut este unul stabil din punct de vedere chimic.

Bariera de energie pentru starea de tranziție TS12 are valorile 39,47 kcal/mol în faza gazoasă și în metanol de 42,04 kcal/mol, iar frecvențele imaginare sunt -545,16 cm⁻¹ și -566,17 cm⁻¹. Termodinamic vorbind, acest mecanism atât în vid, cât și în solvent este unul endoterm. Solventul în cazul dat stabilizează produsul final cu 0,63 kcal/mol.

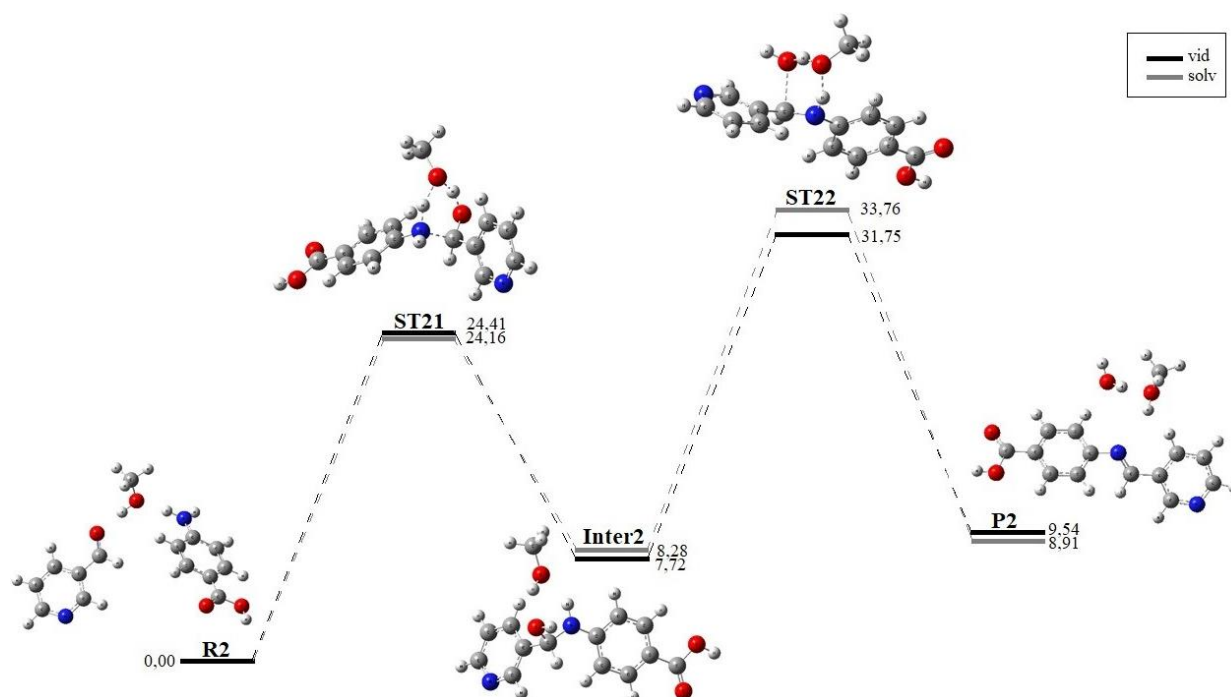


Fig. 4. Profilul energetic al reacției de condensare prin transfer dublu de protoni a 3-piridincarboxalhidei cu acidul 4-aminobenzoic

Comparând rezultatele obținute în această cercetare cu implicarea solventului, în decurgerea reacției de condensare, atât ca mediu de reacție, cât și ca intermediar în dublul transfer de protoni putem observa că are un rol foarte important în micșorarea energiei de activare și mărirea vitezei de reacție. Dacă se compară etapa I-a pentru ambele cazuri, diferența energiei de activare este de 22,34 kcal/mol în fază gazoasă și 20,83 kcal/mol în solvent. La etapa a II-a: 9,73 kcal/mol vid și 6,96 kcal/mol în solvent.

Concluzii

A fost studiat în baza metodei DFT rolul moleculei de solvent care este legat de hidrogenul metanolului mediator în procesul de condensare prin dublul transfer de protoni. Transferurile au o abordare dinamică directă cu teoria variațională a stării de tranziție, inclusiv o tunelare multidimensională, ce ne oferă o modalitate practică de obținere a energiei punctului zero și calculul vitezei de reacție pentru reacții poliatomice.

Transferul dublu de protoni simultan, este dependent de moleculele de solvent legate prin legături de hidrogen cu reactanții. Dacă energia de activare este mai mică, atât pentru etapa I, cât și pentru etapa II, viteza transferului dublu de protoni, este mai mare.

În rezultatul investigațiilor teoretice s-a elaborat mecanismul reacției de condensare și s-a arătat influența solventului la dublul transfer a protonului în micșorarea energiei de activare a reacției cu 22,34 kcal/mol în fază gazoasă și 20,83 kcal/mol în solvent la I-a etapă și la a II-a etapă cu 9,73 kcal/mol vid și 6,96 kcal/mol în solvent.

Mulțumiri

Studiul a fost realizat cu sprijinul financiar al proiectelor 20.80009.5007.27 și 20.80009.5007.28 (Agenția Națională de Cercetare și Dezvoltare a Republicii Moldova).

Bibliografie

1. ZOUBI WAL. Biological Activities of Schiff Bases and Their Complexes: A Review of Recent Works. *Int. J. Org. Chem.* 2013; 3: pp. 73-95, doi: 10.4236/ijoc.2013.33A008
2. ARULMURUGAN S., KAVITHA H.P., VENKATRAMAN B.R. Biological activities of Schiff base and its complexes: A review. *Rasayan J. Chem.* 2010, 3(3), pp. 385-410, ISSN: 0974-1496
3. KAJAL A, BALA S, KAMBOJ S, et al. Schiff Bases: A Versatile Pharmacophore. *J. Catal.* 2013, 2013, pp. 1-14, doi: 10.1155/2013/893512
4. PAUL P. Ruthenium, osmium and rhodium complexes of polypyridyl ligands: Metal-promoted activities, stereochemical aspects and electrochemical properties. *J. Chem. Sci.* 2002, 114(4), pp. 269-276, doi: 10.1007/BF02703819
5. MALAKYAN M., BABAYAN N., GRIGORYAN R., SARKISYAN N., TONOYAN V., TADEVOSYAN D., ARAKELYAN A. Synthesis, characterization and toxicity studies of pyridinecarboxaldehydes and L-tryptophan derived Schiff bases and corresponding copper (II) complexes. *F1000Research*, 5, 1921, doi: 10.12688/f1000research.9226.1
6. MEYER E.A., CASTELLANO R.K., DIEDERICH F. Interactions with aromatic rings in chemical and biological recognition. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2003, 42(11), pp. 1210-50, doi: 10.1002/anie.200390319
7. VAN DRIEL M., VAN LEEUWEN J.P. Vitamin D endocrine system and osteoblasts. *Bonekey Rep.* 2014; 3:493, pp. 1-8, doi: 10.1038/bonekey.2013.227.
8. ARSENE I., COROPCEANU E., PURCEL V. DFT study of condensation mechanisms of 4-pyridinecarboxaldehyde with o-, m-, p-aminobenzoic acids. *Acta et Commentationes, Exact and Natural Sciences.* 2022, nr. 1, pp. 122-132, doi: 10.36120/2587-3644.v13i1
9. ARSENE I., PURCEL V. Theoretical study of the condensation reaction between 4-pyridinecarboxaldehyde and p-aminobenzoic acid. *Conferința științifico-practică internațională „Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă”, 19-20 martie 2022, Vol. II Chimie. Proceedings*, pp. 26-30, ISBN 978-9975-76-391-2.
10. ARSENE I., PURCEL V. DFT study of the reactivity descriptors for o-, m- and p-aminobenzoic acids. *Materialele conferinței științifice naționale cu participare internațională. Învățământ Superior: Tradiții, Valori, Perspective.* Chișinău, UPSC, Republica Moldova. Vol. I, Științe Exacte și ale Naturii. 1-2 Octombrie 2022, pp. 42-49, 978-9975-46-669-1.
11. BECKE A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. In: *J. Chem. Phys.* 1993, 98, pp. 5648-5652, doi: 10.1063/1.464913
12. STEPHENS P. et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, pp. 11623-11627, doi: 10.1021/j100096a001.

CZU: 577:582.231+582.287.23

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p76-79

STUDIUL ADSORBȚIEI BACTERIEI *BACILLUS SUBTILIS* ȘI A FUNGULUI *CANDIDA ALBICANS* PE ENTEROSORBENȚI DE ORIGINE VEGETALĂ DIFERITĂ

STUDY OF THE ADSORPTION OF *BACILLUS SUBTILIS* BACTERIA AND *CANDIDA ALBICANS* FUNGUS ON ENTEROSORBENTS OF DIFFERENT VEGETAL ORIGIN

Lucian Lupascu, dr., USM, Institutul de Chimie

Oleg Petuhov, dr., USM, Institutul de Chimie

Tudor Lupascu, dr. hab., acad., USM, Institutul de Chimie

Lucian Lupascu, PhD, MSU, Institute of Chemistry

ORCID: 0000-0001-5006-5265, lucian.lupascu@ichem.md

Oleg Petuhov, PhD, MSU, Institute of Chemistry

ORCID: 0000-0001-6428-9243

Tudor Lupascu, dr. sci., acad., MSU, Institute of Chemistry

ORCID: 0000-0001-5913-7691

Rezumat. *Lucrarea prezintă rezultatele adsorbției bacteriei *Bacillus subtilis* și fungului *Candida albicans* pe enterosorbenți de diferită origine vegetală. Specia de bacterie a fost cultivată pe agar nutritiv și fungul pe agar Sabouraud pentru acumularea biomasei microbiene. În calitate de adsorbenți în experiențe au fost utilizate diferite fracții de: cărbune activ inițial din lemn de măr (630-800 μm), cărbune reactivat din lemn de măr (630-800 μm), cărbune activ din coji de caise (630-800 μm), cărbune din coji de nuc (800 μm - 2000 μm). Au fost stabilite curbe de calibrare pentru fiecare specie microbiană studiată. Soluțiile preparate au fost apoi puse în contact cu probe de cărbune activ cântărit în prealabil, aproximativ 100 mg fiecare. Densitățile optice ale probelor studiate au fost măsurate la o lungime de undă de 315 nm, ulterior fiind calculate concentrațiile de echilibru și valorile de adsorbție. Izotermele de adsorbție ale bacteriilor au fost măsurate după agitarea soluțiilor bacteriene de diferite concentrații inițiale cu adsorbant carbonici timp de 2 ore la un agitator mecanic. Cele mai mari proprietăți de adsorbție au fost atestate pentru cărbunii activi din lemn de măr, valorile fiind în intervalul 1,25-1,5 McF*10⁸/g, ceea ce poate fi explicat prin faptul că acest adsorbant carbonic conține o cantitate mai mare de macropori.*

Cuvinte-cheie: *bacterie, fung, adsorbție, cărbune active, curbe de calibrare, macropori*

Abstract. *The paper presents the results of the adsorption of *Bacillus subtilis* bacteria and *Candida albicans* fungus on enterosorbents of different vegetal origin. The bacterial species was grown on nutrient agar and the fungus on the Sabouraud agar for the accumulation of the microbial biomass. As adsorbents in the experiments were used different fractions of: initial activated carbon from apple wood (630-800 μm), reactivated carbon from apple wood (630-800 μm), activated carbon from apricot husks (630-800 μm), charcoal from walnut shells (800 μm - 2000 μm). Calibration curves were established for each microbial species studied. The prepared solutions were then contacted with pre-weighed activated carbon, approximately 100 mg each. The optical densities of the studied samples were measured at a wavelength of 315 nm, subsequently calculated the equilibrium concentrations and the adsorption values. Adsorption isotherms of bacteria were measured after stirring the bacterial solutions of different initial concentrations with carbon adsorbents for 2 hours at a mechanical stirrer. The highest adsorption properties were attested for the activated carbons from apple wood, the values being in the range of 1,25-1,5 McF*10⁸/g that can be explained due to the fact that this carbon adsorbent has a larger amount of macropores.*

Keywords. *bacteria, fungus, adsorption, activated carbon, calibration curves, macropores*

Introduction

Activated carbons are complex and heterogeneous material made of wood nutshells, coal, etc. with unique adsorptive characteristics mainly influenced by the porous structure surface area and chemical structure of the surface [5]. Granular activated carbon (GAC) has a very large amount of adsorption surface area; approximately one gram of carbon has a pore surface area of 800 – 2500 m²

and this massive surface area gives it an exceptional ability to adsorb gases, liquids and many kinds of materials on to its surface. This high surface area permits the accumulation of a large number of contaminant [1]. Activated carbon has a high efficiency of adsorption depends on the pore size, the small pore size increased surface area of activated carbon and thus will increase its efficiency of adsorption.

The active carbon pores are classified into 4 classes depending on their size. Micropores have a diameter smaller than 0,6-0,7 nm, supermicropores have a diameter between 0,6-0,7 nm and 1,5-1,6 nm, mesopores have a diameter between 1,5-1,6 nm and 100-200 nm, macropores are larger than 100-200 nm in diameter [6]. Granular activated carbon filters are used as a final polishing step in drinking water treatment to remove compounds that are usually present in the water at high concentrations (algae toxins, microorganisms, pesticides, taste, odors and industrial micro pollutants) [2]. The use of activated carbon to remove pollutants from waters is widely extended, because of their high surface area micro porous character and the chemical nature of their surface [7]. The bacterial species used in the study is a representative of gram-positive group. It occur naturally in soils, at a concentration of up to one million per gram, and are therefore some of the most common bacteria that can be grown in the soil. Also, because of the structure similarity with bacteria from other groups these species can be used as test-models for the evaluation of the adsorptive properties of the activated carbon for bacteria from different species [4]. The fungus species used is one of the most common fungal pathogens of humans and causative agents of superficial and invasive candidiasis. *Candida* colonization is also associated with several intestinal diseases, including Crohn's disease and ulcerative colitis, and reducing the amount of the fungus reduces the severity of the disease. In addition, *Candida* species is an increasing problem in immunocompromised patients [3].

Thus, the aim of our studies was to investigate the adsorption processes of these microorganisms on activated carbons obtained from different raw materials.

Materials and methods

The study used 1 representative of the gram-positive bacteria such as: *Bacillus subtilis* and the fungus *Candida albicans*. The diameter of the bacteria and fungus studied in this work is between 1000-6000 nm. Based on this fact, we can state that the adsorption of bacteria and fungi will only take place in the macropores of carbonic adsorbents. The bacterial species was grown on nutrient agar and the fungus on the Sabouraud agar for the accumulation of the microbial biomass.

In order to carry out research for microbial adsorption on activated carbons, solutions of these microorganisms with an optical density of 0,48 were prepared, in a tub with the length of 10 mm recorded on the KФK-2-YXJI photo colorimeter 4,2 or 1,9 according to the McFarland index, determined by the DEN-1 densimeter (BIOSAN). 5, 10, 15, 50 ml of prepared microbial solution were placed in 10 vials, to which 45, 40, 35,5 ml of distilled water were added to dilute the initial prepared solutions. Subsequently, calibration curves were established for each microbial species studied. The prepared solutions were then contacted with pre-weighed activated carbon samples, approximately 100 mg each. After 90-120 min of contact, the optical densities were measured at a wavelength of 315 nm, of the studied samples, subsequently calculated the equilibrium concentrations and the adsorption values.

As adsorbents in the experiments were used different fractions of: initial activated carbon from apple wood (630-800 μm), reactivated carbon from apple wood (630-800 μm), activated carbon from apricot husks (630-800 μm), charcoal from walnut shells(800 μm - 2000 μm). 2.3. Adsorption

isotherms of bacteria were measured after stirring the bacterial solutions of different initial concentrations with carbon adsorbents for 1-2 hours at a mechanical stirrer with 150 rot/min. For this, 100 mg of adsorbent were passed into flasks of 150 mL. A 50 mL solution of bacteria of different initial concentrations was passed into each flask. The adsorption capacity values for the bacteria were determined by the expression: $a = (C_0 - C_e) \times V / m$ (1) where: a- represents the adsorption capacity of the adsorbent ($\text{McF} \cdot 10^8/\text{g}$); C_0 represents the initial concentration of the adsorbate ($\text{McF} \cdot 10^8/\text{L}$); C_e is the equilibrium concentration of the adsorbate ($\text{McF} \cdot 10^8/\text{L}$); V is the volume of the contact solution (L); m is the mass of the adsorbent (g).

Results and Discussion

The obtained results are presented in the table bellow:

Table 1. The adsorption of the studied microorganisms on different samples of activated carbons

Samples	Microorganisms/Adsorption values					
	<i>B. subtilis</i>			<i>C. albicans</i>		
	60 min	90 min	120 min	60 min	90 min	120 min
Initial activated carbon from apple wood (fraction 630-800 mkm)	0,39	0,45	0,5	0,52	0,57	0,6
Reactivated carbon from apple wood (fraction 630-800 mkm)	1,1	1,18	1,25	1,4	1,46	1,5
Activated carbon from apricot husks	0,4	0,5	0,48	0,9	0,96	1,07
Charcoal from walnut shells	0,75	0,8	0,9	0,63	0,74	0,85

As it can be seen from the table above for the bacteria *B. subtilis* the biggest adsorption properties presented the reactivated carbon from apple wood followed by the charcoals from walnut shells. The initial carbon from apple wood had the lowest adsorption properties. Regarding the *C. albicans* the highest adsorption properties also were attested for the reactivated carbon from apple wood, followed by activated carbon from apricot husks and the charcoals from walnut shells.

The highest adsorption properties attested for the charcoals from apple wood probably are due to the fact that this carbon adsorbent has a larger amount of macropores.

Acknowledgments

The authors are grateful to the National Collection of Non-Pathogenic Microorganisms within the Institute of Microbiology and Biotechnology of the Republic of Moldova for kindly providing microbial strains for testing.

Funding

This article was written with the financial support of the Project "Reducing the impact of toxic chemicals on the environment and health by using adsorbents and catalysts obtained from local raw materials", DISTOX, 20.80009.7007.21.

References

1. BARUTH, E. Water treatment plant design. American Water Works Association, and American Society of Civil Engineers. 4-th ed. New York: McGraw-Hill Handbooks, 2005. 972 p. ISBN 0-07-141872-5
2. CAMPER, A.; LECHEVALLIER, M.; BROADAWAY, S.; MCFETERS G. Bacteria associated with granular activated carbon particles in drinking water. *Applied and Environmental Microbiology*. 1986, 52(3), p. 434-438. ISSN 0099-2240.
doi: 10.1128/aem.52.3.434-438.1986 (IF: 5,005).
3. CHIAN-YONG, L.; ROTSTEIN, C. Emerging fungal infections in immunocompromised patients. *F1000 Medicine Reports*. 2011; 3(14), published online. ISSN (on-line) 1757-5931. doi:10.3410/M3-14. (IF: 2.297).
4. HASHEM, A.; TABASSUM, B.; ELSAYED, F. *Bacillus subtilis*: A plant-growth promoting rhizobacterium that also impacts biotic stress. *Saudi Journal of Biological Science*. 2019, 26(6), p. 1291-1297. ISSN 1319-562X.
doi: 10.1016/j.sjbs.2019.05.004.(IF: 4.052)
5. JUNG, M.; AHN, K.; LEE, Y.; KIM, K.; RHEE, J.; PARK, J.; PAENG, K. Adsorption characteristics of phenols and chlorophenols on granular activated carbons (GAC). *Microchemical Journal*. 2001, 70(2), p. 123-131. ISSN 0026-265X.
doi: 10.1016/S0026-265X(01)00109-6 (IF: 4,821).
6. MUKHIN, V. Activated carbons. Elastic sorbents. Catalysts, desiccants and chemical adsorbents on their base: Catalogue/Edited by V.Mukhin-Moscow "Ore and metals", Publishing House, 2003. 280 p
7. ZHIMANG, G.; JUN, F; BAOLIN, D. Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal. *Environmental Science and Technology*. 2005, 39(10), p. 3833-3843. ISSN 0013-936X. doi: 10.1021/es048179r. (IF: 9,028).

CZU: 577:632.952

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p80-82

UTILIZAREA COMPUȘILOR VINIL-TRIAZOLICI ÎN PROTECȚIA GRĂULUI COMUN DE PUTREGAIUL DE RĂDĂCINĂ

THE USE OF VINYL-TRIAZOLE COMPOUNDS IN THE PROTECTION OF COMMON WHEAT FROM ROOT ROT

Lucian Lupascu, dr., USM, Institutul de Chimie
Fliur Macaev, dr. hab., prof., USM, Institutul de Chimie
Galina Lupașcu, dr. hab., prof., USM, Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor

Lucian Lupascu, PhD, Moldova State University, Institute of Chemistry
ORCID: 0000-0001-5006-5265, lucian.lupascu@ichem.md
Fliur Macaev, Doctor Habilitatus, prof., Moldova State University, Institute of Chemistry
ORCID: 0000-0002-3094-1990
Galina Lupașcu, Doctor Habilitatus, prof., Moldova State University,
Institute of Genetics, Physiology and Plant Protection
ORCID: 0000-0003-3363-3595

Abstract. *The article presents the results of the antifungal activity of the triazole-vinyl bromide derivative of 1-((2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl)methyl)-4-(4-methyl-2-oxopentyl)-1H-1,2,4-triazol-4-ium on phytopathogenic fungi: *Fusarium avenaceum* and *F. oxysporum*. These species of fungi are frequently encountered as pathogens of root rot in wheat and other straw cereal crops. The vinyl-triazole derivative was supplemented to the nutrient medium Potato Dextrose Agar (PDA) in concentrations of 0,01; 0,005; 0,0025; 0,00125%, aseptically autoclaved at a pressure of 0,5 atm for 30 min and poured into Petri dishes. After solidification of the medium, the fungi were seeded – a PDA disc with the fungal mycelium 4 mm in diameter in the center of the Petri dish. The recording of the diameter of the colonies (2 perpendicular diameters, the average of which served as a biometric index) was done on days 5-7 after seeding, depending on the fungal species investigated. According to the results obtained, the increase of the fungitoxic activity of the researched compound compared to the control on the last day of fungi cultivation was by 82,5...87,5% for the *F. avenaceum* fungus and by 69...80% for the *F.oxysporum* fungi in the range of concentrations 0,00125...0,01%, respectively.*

Keywords. *vinyltriazole derivative, *F. oxysporum*, *F. avenaceum*, colony, micelium, nutrient medium.*

Introducere

Putregaiul de rădăcină la plante, inclusiv la culturile cerealiere paioase, este una dintre cele mai răspândite și severe boli, cu manifestări destul de diverse. De exemplu, la grâu, putregaiul de rădăcină se manifestă prin putrezirea cariopselor, a rădăcinilor primare și secundare, coleoptilului, nodului de înfrățire etc [3, 4]. Fungii *Fusarium avenaceum* și *F. oxysporum* sunt agenți patogeni ai putregaiului de rădăcină la grâu și ai maladiilor spicelor la culturile păioase [1].

Conform datelor recente, contaminarea crescută a culturilor de grâu și orz din Europa și Asia cu micotoxine emergente, cum ar fi eniatinele sau bovericina, produse de *F. avenaceum* sugerează că această specie ar putea fi implicată în viitoarele crize de siguranță alimentară [2]. 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.

Pornind de la cele menționate, scopul prezentelor cercetări a constat în elucidarea activității derivatului vinil-triazolic: bromură de 1-((2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl)methyl)-4-(4-methyl-2-oxopentyl)-1H-1,2,4-triazol-4-ium împotriva fitopatogenilor *Fusarium oxysporum* și *F. avenaceum*.

Material și metode

În calitate de material pentru cercetare au servit: 1) fungii *F.avenaceum* și *F. oxysporum*; 2) derivatul vinil-triazolic - MF-EPS-869- bromură de 1-((2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl)methyl)-4-(4-methyl-2-oxopentyl)-1H-1,2,4-triazol-4-ium.

Derivatul vinil-triazolic a fost suplimentat la mediul nutritiv *Potato Dextrose Agar* (PDA) în concentrațiile 0,01; 0,005; 0,0025; 0,00125%, aseptizat prin autoclavare la presiunea de 0,5 atm timp de 30 min și turnat fierbinte în cutii Petri cu diametrul 90 mm, câte 10 ml în fiecare. După solidificarea mediului, fungii au fost însămânțați – un disc PDA cu miceliul fungului de 4 mm în diametru în centrul cutiei Petri. Cutiile au fost menținute în termostat la temperatura de 24°C. Înregistrarea diametrului coloniilor (2 diametre perpendiculare, a căror medie a servit ca indice biometric) s-a făcut după însămânțare în zilele 3-5 pentru ciuperca cu creștere rapidă – *F. avenaceum* și 6-7 – pentru ciuperca cu creștere medie – *F. oxysporum*. Experiențele au fost efectuate în 4 repetiții. Datele au fost prelucrate statistic în pachetul de soft STATISTICA 7.

Rezultate și discuții

Conform datelor obținute, activitatea inhibitorie a compusului testat în raport cu *F. avenaceum* s-a manifestat chiar în prima zi de înregistrare a datelor (ziua 3 de creștere). Cea mai eficientă concentrație s-a dovedit a fi 0,01%, iar mai puțin eficientă – 0,00125% în cazul cărora diametrul coloniilor a constituit 9,5% și 21,4% din martor, respectiv. Această tendință s-a constatat și în următoarea zi, iar în ziua 5 înregistrarea creșterii fungului s-a finalizat din cauza că în varianta martor suprafața mediului a fost complet acoperită cu miceliul fungului.

În ultima zi de cultivare a fungului, s-a constatat că creșterea radială a coloniilor a fost puternic inhibată de acțiunea derivatului vinil-triazolic, diametrul constituind doar 12,5 – 20,6% din martor în intervalul de concentrații 0,01...0,00125%, respectiv (Tabelul 1).

Tabelul 1. Influența derivatului vinil-triazolic asupra creșterii fungului *F. avenaceum*

Variantă	Concentrație, %	Ziua 3		Ziua 4		Ziua 5	
		Diametrul coloniei, mm	% din martor	Diametrul coloniei, mm	% din martor	Diametrul coloniei, mm	% din martor
Martor	-	51,6±1,6	-	79,4±1,6	-	90,0±0	-
MF-EPS-869	0,01%	4,9±0,8*	9,5	6,5±1,2*	8,2	11,3±2,8*	12,5
	0,005	8,4±1,7*	16,3	12,7±1,8*	16,1	18,5±2,0*	20,6
	0,0025	8,0±0,2*	15,5	13,1±1,9*	16,5	16,4±4,2*	18,2
	0,00125	11,0±0,9*	21,4	14,3±1,5*	17,9	15,8±1,8*	17,5

*- diferență de martor statistic semnificativă, p<0,05.

În ceea ce privește ciuperca *F. oxysporum*, de asemenea s-a constatat o acțiune inhibitoare a compusului aflat în studiu. Astfel în zilele 6 și 7 de creștere, diametrul coloniilor a constituit practic aceeași rată din martor: 21,9-31,6% și 20-31%, respectiv.

Tabelul 2. Influența derivatului vinil-triazolic asupra creșterii fungului *F. oxysporum*

Varietă	Concentrație, %	Ziua 6		Ziua 7	
		Diametrul coloniei, mm	% din martor	Diametrul coloniei, mm	% din martor
Martor	-	58,9±2,0	-	66,5±2,4	-
MF-EPS-869	0,01%	12,9±0,7*	21,9	13,4±0,7*	20,0
	0,005	16,8±2,3*	28,4	16,9±1,1*	25,4
	0,0025	16,3±1,4*	27,6	18,6±1,2*	25,0
	0,00125	18,6±1,3*	31,6	20,6±1,1*	31,0

*- diferență de martor statistic semnificativă, $p < 0,05$.

Concluzii

În cazul ambilor fungi, cea mai eficientă concentrație a compusului a fost 0,01%, dar faptul că și concentrația minimală – 0,00125% a manifestat activitate inhibitorie puternică, relevă că compusul vinil triazolic - bromura de 1-((2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl)methyl)-4-(4-methyl-2-oxopentyl)-1H-1,2,4-triazol-4-ium poate fi utilizat cu succes în măsurile de protecție a grâului comun de fuzarioza radiculară, fără a manifesta toxicitate puternică.

Mulțumiri

Cercetările au fost efectuate în cadrul proiectelor Programelor de Stat: 20.80009.5007.17 „Materiale hibridizate funcționalizate cu grupări carboxil pe baza metaboliților vegetali cu acțiune contra patogenilor umani și agricoli” și 20.80009.7007.04 „Biotehnologii și procedee genetice de evaluare, conservare și valorificare a agrobiodiversității finanțate de Agenția Națională pentru Cercetare și Dezvoltare a Republicii Moldova (2020–2023).

Bibliografie:

- LUPAȘCU, G. *Putregaiul de rădăcină la grâul comun de toamnă*. Chișinău: Print-Caro, 2020. 120 p. ISBN 978-9975-56-801-2.
- PONTS, N.; GAUTIER, CH.; GOUZY, J. et al. Evolution of *Fusarium tricinctum* and *Fusarium avenaceum* mitochondrial genomes is driven by mobility of introns and of a new type of palindromic microsatellite repeats. *BMC Genomics*. 2020, 21:358. ISSN 1471-2164 doi: 10.1186/s12864-020-6770-2 (IF: 4.56).
- TUNALI, B.; NICOL, J. .; HODSON, D.; UÇKUN, Z.; BÜYÜK, O.; ERDURMUŞ, D.; HEKIMHAN, H.; AKTAŞ, H.; AKBUDAK, M. AND BAĞCI, S. Root and crown rot fungi associated with spring, facultative, and winter wheat in Turkey. *Plant Disease*. 2008, 92(9), p. 1299-1306. ISSN: 0191-2917 doi:10.1094/PDIS-92-9-1299 (IF:4.438).
- XU, X. et al. Relationship between the fungal complex causing *Fusarium* head blight of wheat and enviromental conditions. *Phytopathology*. 2008, 98(1), p. 69-78. ISSN: 09311785 doi: 10.1094/PHYTO-98-1-0069 (IF: 4.025).

CZU: 54-386:546.74+546.56

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p83-85

**COMPUȘI COORDINATIVI MONONUCLEARI AI NICHELULUI(II) ȘI CUPRULUI(II)
CU LIGANDUL BAZĂ SCHIFF DERIVAT AL S-METILIZOTIOSEMICARBAZONEI
ACETILACETONEI ȘI 8-CHINOLINALDEHIDEI**

**MONONUCLEAR NICKEL(II) AND COPPER(II) COORDINATION COMPOUNDS
WITH SCHIFF BASE LIGAND DERIVED FROM ACETYLACETONE
S-METHYLISOTHIOSEMICARBAZONE AND QUINOLINE-8-CARBALEDEHYDE**

Maria Cocu, dr., Institutul de Chimie, USM, Chișinău
Paulina Bourosh, dr., Institutul de Chimie, USM, Chișinău
Victor Kravtsov, dr., Institutul de Chimie, USM, Chișinău
Olga Danilescu, dr., Institutul de Chimie, USM, Chișinău
Ion Bulhac, dr. hab., Institutul de Chimie, USM, Chișinău

Maria Cocu, PhD, assoc. prof., Institute of Chemistry of MSU from Chisinau
ORCID: 0000-0001-8572-0258, maria.cocu@ichem.md
Paulina Bourosh, PhD, assoc. prof., Institute of Applied Physics of MSU from Chisinau
ORCID: 0000-0002-3418-531X
Victor Kravtsov, PhD, assoc. prof., Institute of Applied Physics of MSU from Chisinau
ORCID: 0000-0002-1955-8480
Olga Danilescu, PhD, assoc. prof., Institute of Chemistry of MSU from Chisinau
ORCID: 0000-0001-9090-7164
Ion Bulhac, dr. hab., assoc.prof., Institute of Chemistry of MSU from Chisinau
ORCID: 0000-0002-2437-2875

Rezumat. *Au fost sintetizați doi compuși coordinativi noi [NiL]I (1) și [CuLI] (2) cu ligandul tetradentat de tip bază Schiff N₃O (HL), obținut prin metoda de condensare templată a S-metilizotiosemicarbazonei acetilacetonei cu 8-chinolinaldehida, în prezența ionilor de metale. Compușii au fost caracterizați utilizând analiza elementală, spectroscopia IR și spectrometria de masă pESI, iar structura cristalină a compușilor a fost determinată prin metoda difracției cu raze X pe monocristal.*

Cuvinte-cheie: *compuși coordinativi, Ni(II), Cu(II), S-metilizotiosemicarbazonă, 8-chinolinaldehida.*

Abstract. *Two new coordination compounds [NiL]I (1) and [CuLI] (2) with tetradentate N₃O Schiff base ligand (HL) were synthesized by direct template condensation of acetylacetone S-methylisothiosemicarbazone and quinoline-8-carbaldehyde in the presence of metal ions. These complexes were characterized by elemental analysis, IR and pESI MS spectroscopies and their crystal structures were determined by the single crystal X-ray diffraction method.*

Key-words: *coordination compounds, Ni(II), Cu(II), S-methylisothiosemicarbazone, quinoline-8-carbaldehyde.*

Introduction

Nitrogen-containing Schiff base ligands and their coordination compounds played an important role due to the wide range of their industrial, biological, analytical, medicinal, pharmaceutical and catalytical applications [1, 2]. Metal complexes of thiosemicarbazone are well known for their pharmacological applications, while quinoline derivatives (in particular, quinoline carbaldehydes) display bactericidal, insecticidal and fungicidal properties [3]. The combination of both active fragments in one molecular complex seems promising for obtaining new biologically active compounds.

Results and discussions

Two new complexes with unsymmetrical tetradentate Schiff base ligand HL resulting from template binding of acetylacetone S-methylisothiosemicarbazone with quinoline-8-carbaldehyde in the presence of Ni^{2+} and Cu^{2+} in CH_3OH solvent with composition $[\text{NiL}]\text{I}$ (**1**) and $[\text{CuLI}]$ (**2**) have been synthesized and investigated. Complexes **1** and **2** were isolated as air-stable, dark brown crystals soluble in chloroform, DMF, DMS, and insoluble in alcohols, acetone, hexane, ether and water.

The IR spectrum of **1** and **2** show no absorption in the $3100\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ region ($\nu(\text{NH}_2)$) and at 1700 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$), indicating the condensation of the terminal amino group of acetylacetone S-methylisothiosemicarbazone with the carbonyl group of quinoline-8-carbaldehyde.

The IR spectra of **1** and **2** complexes contain strong absorption bands at 1550 and 1521 cm^{-1} respectively, which can be attributed to the $\nu(\text{C}=\text{O})$ stretching vibrations of the coordinated organic ligand. The decrease of the vibration frequencies of the carbonyl group in **1** and **2** compared to the frequencies of the carbonyl group in β -diketones (keto form $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ and enolic form $1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) is explained by the resonance between $\text{C}-\text{O}-\text{M}$ and $\text{C}=\text{O}\cdots\text{M}$ bonds during the coordination of carbonyl group of the ligand to the metals [4].

The identity and purity of the complexes with newly prepared tetradentate $[\text{N}_3\text{O}]$ ligands were confirmed by elemental analysis and pESI mass spectrum, which showed the presence of the molecular ion peaks $[\text{M}-\text{I}]^+=383$ and $[\text{M}-\text{I}]^+=388$, for compound **1** and **2**, respectively, that suggests the presence of iodine in complexes. The lack of further fragmentation of $[\text{M}-\text{I}]^+$ ions in the mass-spectra of both studied compound emphasizes their high stability.

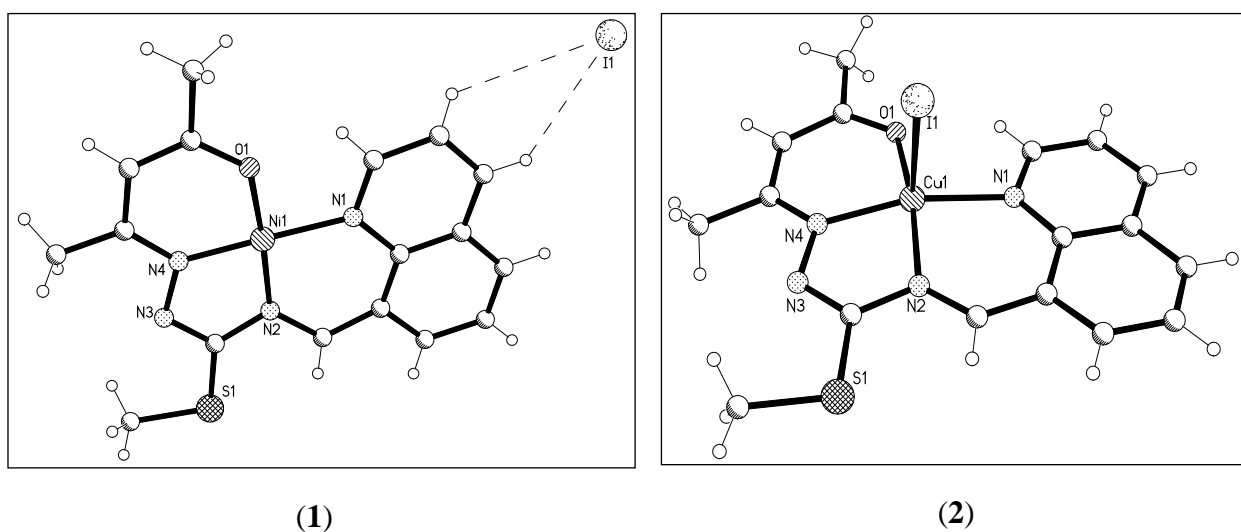


Fig. 1. View of structures 1 and 2

The crystal structures of complexes **1** and **2** were determined by the single crystal X-ray diffraction method. The structural study reveals the formation of the mononuclear ionic coordination compound $[\text{NiL}]\text{I}$ (**1**) and the molecular complex $[\text{CuLI}]$ (**2**) (Figure).

The structure of compound **1** reveals the planar cationic complex in which monodeprotonated tetradentate N_3O ligand forms two six-membered and one five-membered metalocycles and outer-sphere iodide anion. The $\text{Ni}-\text{N}$ distances are in the range $1.788(8) - 1.929(8)\text{ \AA}$, $\text{Ni}-\text{O} = 1.792(6)\text{ \AA}$. In the crystal, the charged components are linked by weak $\text{C}-\text{H}\cdots\text{I}$ hydrogen bonds.

Compound **2** represents a neutral square-pyramidal complex of copper (II) with tetradentate N₃O ligand coordinated in basal plane in the manner similar to **1** and iodide anion in apical position. The Cu–N distances 1.929(8) – 2.052(8) Å, Cu–O = 1.916(7) Å, and Cu–I = 2.906(1) Å. The Cu (1) atom displace from the plane of four donor atoms of the ligand on 0.203 Å in the direction of coordinated iodide anion.

The organic ligand is deprotonated on oxygen atom in both compounds, resulting in bonds delocalization.

Conclusions

The synthetic methods were developed for the preparation of two novel mononuclear nickel(II) and copper(II) coordination compounds with N₃O tetradentate Schiff base ligand derived from acetylacetone S-methylisothiosemicarbazone and quinoline-8-carbaldehyde.

The single crystal X-ray diffraction study revealed the square-planar structure of Ni(II) ionic complex and square-pyramidal molecular complex of Cu(II).

Acknowledgements

The authors are grateful to projects 20.80009.5007.28 of the Institute of Chemistry and 20.80009.5007.15 of the Institute of Applied Physics financed by ANCD.

References

1. GERBELEU, N. V.; ARION, V. B.; BURGESS, J. *Template synthesis of macrocyclic compound*. Wiley-VCH: Weinheim, 1999. 565 p. ISBN 3-527-29559-3.
2. BOUROSH, P. N.; REVENKO, M. D.; STRATULAT, E. F.; WICHER, B.; GDANIEC, M.; KORZHA, I. D. Synthesis and structure of new copper(II) coordination compounds with 8-quinoline aldehyde semicarbazones and thiosemicarbazones. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2014, 59, 545–557. ISSN PRINT: 0036-0236. ISSN ONLINE: 1531-8613. DOI: 10.1134/S0036023614060059.
3. COCU, M.; CILOCI, A.; TIURINA, J.; LABLIUC, S.; CLAPCO, S.; STRATAN, M.; GRADINARU, J.; BULHAC, I. The influence of nickel(II) and copper(II) coordination compounds based on benzoylacetone S-methylisothiosemicarbazone on enzymatic activity of micromycete *Aspergillus niger* CNMN FD 10. *Revue Roumaine de Chimie (Roumanian Journal of Chemistry)*. 2012, 57(1), 23-27. ISSN: 0035-3930. DOI: https://revroum.lew.ro/wp-content/uploads/2012/RRCh_1_2012/Art%2003.pdf.
4. БЕЛЛЯМИ, Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. Изд-во ЕЁ Медия, 2012, 588 с. ISBN: 978-5-458-44461-3.

CZU: 504.45:556.5:543.3(478)

DOI: 10.46727/C.V1.18-19-03-2023.P86-88

INDICELE DE CALITATE A APEI DIN AFLUENȚII DE DREAPTA AI FLUVIULUI NISTRU

THE WATER QUALITY INDEX FROM THE RIGHT TRIBUTARIES OF THE DNISTRO RIVER

Maria Sandu, dr., cerc. șt. coord., conf. cerc., Institutul de Ecologie și Geografie, USM
Anatol Tariță, dr., conf. cerc., șef de lab., Institutul de Ecologie și Geografie, USM
Elena Moșanu, dr., cerc. șt. super., Institutul de Ecologie și Geografie, USM

Maria Sandu, dr., coord. scient. research., assoc. research, Institute of Ecology and Geography
ORCID: 0000-0001-6617-7747, sandu_mr@yahoo.com

Anatol Tariță, dr., assoc. research., head of lab., Institute of Ecology and Geography, USM.
ORCID: 0000-0002-7152-3023

Elena Moșanu, dr., senior scient. research., Institute of Ecology and Geography, USM.
ORCID: 0000-00030215-951X

Abstract. *According to the water quality Index calculated in different sections of the Dniester River tributaries the water was from medium pollution to polluted state, in Botna river (Căușeni town) in 1995 and 2004 being very polluted. The water in Răut river in 2015 was of average pollution, at Balti town being polluted. A detailed study was carried out for the water from Bâc river, Chisinau municipality, in 2009, through the calculated ICAcc, it was demonstrated that the water entering the territory of Chisinau municipality was already polluted, reaching very polluted downstream of the sewage treatment plant from the municipality.*

Keywords: *Water quality index, tributaries of Dniester river, sources of pollution.*

Introducere

Rețeaua hidrografică a bazinului Nistru este reprezentată de 1591 de râuri, cele mai lungi râuri fiind Răut, Bâc și Botna. Influența factorului antropic și poluarea provocată schimbă componența apei lor, afectează fauna și flora din mediul acvatic. Sursele de poluare a apelor de suprafață în republică sunt evacuările de ape uzate insuficient epurate sau neepurate provenite din sectorul menajer și industrial, scurgerile apelor meteorice, de la diferite depozite de deșeuri, din câmpuri agricole, șeptelul casnic, etc [1]. Practic toți afluenții au apa cu clasa de calitate V, ceea ce denotă că afluenții de dreapta ai fluviului Nistru sunt foarte poluați [5].

Astfel studiile privind calitatea apelor au un rol important.

Indicele de calitate a apei este o valoare pentru a reflecta influența diferitor parametri asupra calității apei, transformând cantități mari de date într-un singur număr, ce reprezintă nivelul de calitate a apei. O sinteză a indicilor de calitate a apei a fost realizată de Couillard D., etc. (1985) [2] pentru a transforma datele privind calitatea apei într-un format unic.

Scopul prezentului studiu constă în evaluarea stării ecologice a apei din afluenții de dreapta ai fluviului Nistru, folosind Indicele de calitate a apei de suprafață (ICA_{cc}), care fost calculat folosind Standardul SM 354: 2021 [8].

Rezultate și discuții

Pentru evaluarea ICA_{cc} în apa din afluenții de dreapta ai fluviului Nistru în diferiți ani (1995-2015) a fost utilizată informația din publicațiile științifice [3, 4, 6, 7, 9, 10], fiind calculat reieșind din

duritatea și mineralizarea apei, concentrația ionilor NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ + K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , a valorilor CBO_5 și CCO-Cr .

Studiul denotă că calitatea apei afluenților în toți anii a fost de la poluare medie până la starea poluată, în râul Botna (orașul Căușeni) în 1995 și 2004 fiind foarte poluată. În Fig. 1 este demonstrat că apa din râul Răut (orașele Florești și Orhei) în anul 2015 era cu poluare medie, la orașul Bălți fiind poluată. Unul din motivele creșterii nivelului de poluare este deversarea continuă a apelor uzate insuficient epurate sau neepurate [1].

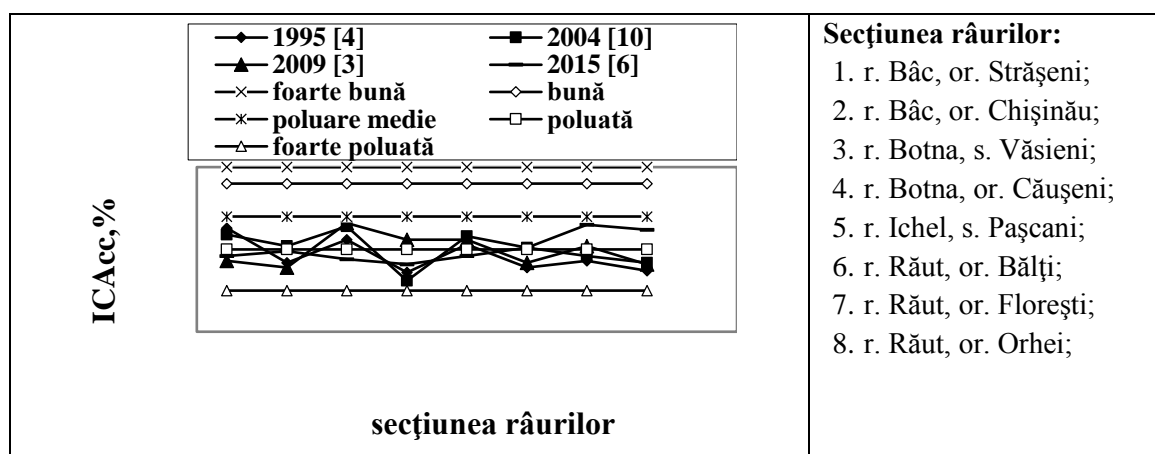


Fig. 1. Dinamica indicelui de calitate și starea apei din afluenții de dreapta ai fl. Nistru

Un studiu detaliat a fost realizat pentru apa din r. Bâc, mun. Chișinău, în Planul local de acțiuni pentru mediu al municipiului Chișinău, anul 2009 [7]. Prin Indicele de calitate a apei, menționat în Fig. 2, calculat în baza componentei fizico-chimice a apei din textul Planului se specifică că apa din r. Bâc la intrare pe teritoriul mun. Chișinău era deja poluată, ajungând la foarte poluată aval de Stația de Epurare a apelor uzate (SEB) municipale.

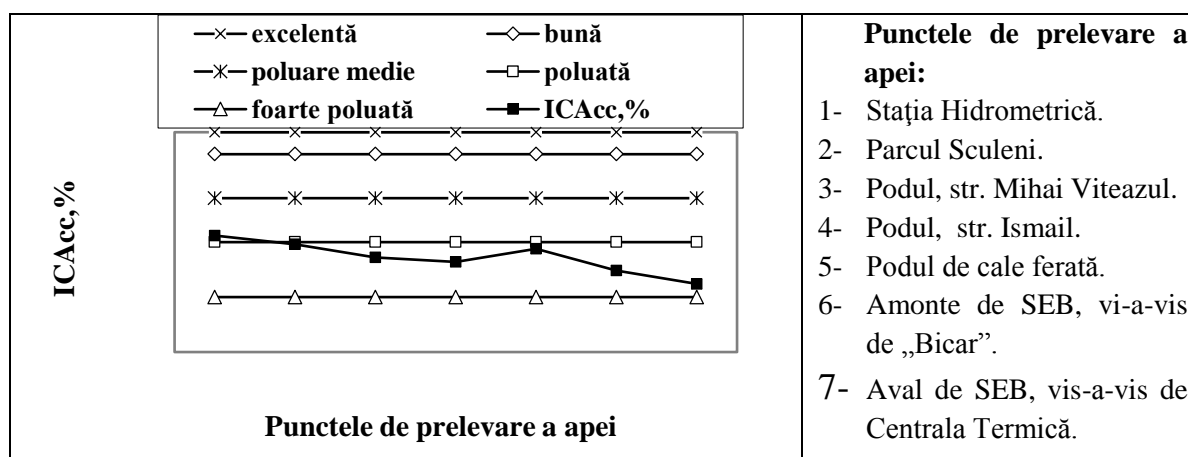


Fig. 2. Dinamica indicelui de calitate a apei din r. Bâc, mun. Chișinău, a. 2009

ICAcc (%) al apei afluenților la revărsarea în fluviul Nistru, calculat în baza informației din publicația Viorica Gladchi, etc (2013) [9], reieșind din media anuală din anii 2009-2010, este mai mare la apa din râul Răut (65%), ce corespunde categoriei poluare medie. În râurile Ichel (58%), Botna (55,5%) și Bâc (46%) apa era de starea poluată.

Nivelul înalt de poluare a apei din afluenții de dreapta ai fl. Nistru este din cauza existenței surselor de poluare menționate în Anuarul IPM – 2020 „Protecția mediului în Republica Moldova”[1]: evacuările de ape uzate insuficient epurate sau neepurate, scurgerile apelor meteorice, de la diferite depozite de deșeuri, din câmpuri agricole și șeptelul casnic.

Concluzii

Calitatea apei afluenților de dreapta ai fluviului Nistru în toți anii de studiu (1995-2015) a fost de la poluare medie până la starea foarte poluată. Pentru a îmbunătăți calitatea apei râurilor mici este necesar de utilizat stații eficiente de epurare a apelor uzate, de gestionare a deșeurilor menajere și din toate domeniile de activitate economică în conformitate cu legislația națională.

Bibliografie

1. ANUARUL IPM – 2020 „Protecția mediului în Republica Moldova”. Chișinău, 2021, 380 p. ISBN 978-9975-72-565-1.
2. COUILLARD, D. AND LEFEBVRE, Y. Analysis of water quality indices. *J. Environ. Manage.* 1985, 21, p. 161-179. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dib.2017.11.003>.
3. GHEORGHE, DUCA; VIORICA, GLADCHI; NELLY, GOREACEVA; ELENA, BUNDUCHI; RUSLAN, BORODAEV; ANGELA, LIS; LILIA, ANGHEL; OLGA, ȘURÎGHINA; LIDIA ROMANCIUC. Impactul afluenților din dreapta asupra calității apelor fluviului Nistru în perioada de primăvară a anului 2009. *STUDIA UNIVERSITATIS. Revistă științifică a Universității de Stat din Moldova. Seria “Științe ale naturii”*. 2010, 1(31), 146-154. ISSN 1857-1735.
4. GOREACEVA, N. V. The small rivers quality and their self-purification capacity in the anthropogenic loads conditions. In: *Self-purification processes in natural waters*. Chișinău, 1995, pp. 53-68.
5. Hotărârea Guvernului nr. 814 din 17 octombrie 2017 cu privire la aprobarea Planului de gestionare a districtului bazinului hidrografic Nistru. *Monitorul Oficial* nr. 371-382 din 27.10.2017, art. 942.
6. LOZAN, RAISA; TĂRÎȚĂ, ANATOL; SANDU, MARIA; GAIDĂU, ANA; ZLOTEA, ALEXANDRU; SIDOREN, IULIA; ANDRIUCA, VALENTINA. Starea Geoecologică a apelor de suprafață și subterane în bazinul hidrografic al Mării Negre (în limitele Republicii Moldova). Chișinău, 2015, 326 p. ISBN 978-9975-9611-2-7.
7. Planul local de acțiuni pentru mediu al municipiului Chișinău, Chișinău, 2010, 10 p. www.chisinau.md/public/files/subdiviziuni.../Dir_socio_ecologica.doc. (vizitat 15 ianuarie 2023).
8. SM 354:2021 „Calitatea apei. Determinarea Indicelui de Calitate a Apelor de suprafață. Metodă de calcul”.
9. VIORICA, GLADCHI; GHEORGHE, DUCA; NELLI, GOREACEVA; ELENA, BUNDUCHI; ANGELA, LIS. The chemical composition of the waters from the Dniester river tributaries. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2013, 8(1), 23-32. ISSN: 1857-1727. DOI: [dx.doi.org/10.19261/cjm.2013.08\(1\).03](https://doi.org/10.19261/cjm.2013.08(1).03).
10. ГОРЯЧЕВА, Н. В.; ДУКА, Г. Г. Гидрохимия малых рек Республики Молдова. Кишинэу, 2004, 288 с. ISBN 9975-70-471-9.

CZU: 547:547-3:547.21

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p89-94

UNELE PROPRIETĂȚI FIZICO-CHIMICE ALE *n*-ALCANII CU LANȚ SCURT CAUZATE DE ORBITALII LOR MOLECULARI SPECIFICI

SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SHORT CHAIN *n*-ALKANES CAUSED BY THEIR SPECIFIC MOLECULAR ORBITALS

Mihail Gorbaciov, dr., cercet. șt. superior, USM, Institutul de Chimie
Natalia Gorincioi, dr., cercet. șt. coord., USM, Institutul de Chimie
Iolanta Bălan, dr., cercet. șt. superior, lector univ., USM, Institutul de Chimie
Ion Arsene, dr., cercet. șt. superior, USM, Institutul de Chimie
conferențiar universitar, UPS „Ion Creangă” din Chișinău

Mikhail Gorbachev, PhD, senior researcher, MSU, Institute of Chemistry
ORCID: 0009-0005-3058-5497, mikhailgorbaciov778@gmail.com
Natalia Gorinchoy, PhD, leading researcher, MSU, Institute of Chemistry
ORCID: 0000-0003-4529-9061
Iolanta Balan, PhD, senior researcher, lecturer, MSU, Institute of Chemistry
ORCID: 0000-0002-8704-1344
Ion Arsene, PhD, senior scientific researcher, MSU, Institute of Chemistry
associate professor UPS “Ion Creanga” from Chisinau
ORCID:0000-0003-3102-3507

Rezumat. *Se arată că diferite proprietăți fizico-chimice ale n-alkanilor cu lanț scurt (tensiunea lor superficială și solubilitatea lor în apă) pot fi descrise în mod adecvat pe baza așa-numiților „orbitali moleculari specifici” identificați prin metoda DFT. Valorile energetice ale acestor orbitali sunt incluse în ecuațiile de corelație găsite, care fac posibilă descrierea cantitativă a proprietăților lor menționate mai sus.*

Cuvinte cheie: *tensiune de suprafață, solubilitate în apă, n-alcani, proprietăți orbitale controlate, calcule DFT*

Abstract. *It is shown that various physicochemical properties of short-chain n-alkanes (their surface tension and their solubility in water) can be adequately described on the basis of the so-called “specific molecular orbitals” identified by the DFT method. The energy values of these orbitals are included in the found correlation equations, which make it possible to quantitatively describe their above-mentioned properties.*

Keywords: *surface tension, solubility in water, n-alkanes, orbital controlled properties, DFT calculations.*

Introduction

Basing on the DFT calculations, it has been shown in our previous work [1] that the surface tension σ of various organic near-boiling liquids, whose molecules possess the $\pi\sigma^*$ -hyperconjugation between their π -electronic systems and the antibonding σ^* -type molecular orbitals of methyl groups depends linearly on the specific molecular parameter of these liquids which includes the one-particle binding energy as a multiplier. This energy is proportional to both the sum of all p_z - and σ^* -orbitals taking part in the one-particle $\pi\sigma^*$ -hyperconjugation phenomenon and the energy E_{orb} of the occupied molecular orbital which enters the surface supramolecular electron $\pi\sigma^*$ -system. The found in [1] linear regression equation allows one to calculate the surface tension of the above liquids. In the connection with the above-mentioned it seems to us very interesting to try to expend the main results (ideas) received in the work [1] for the case of some short chain n-alkanes.

Computational details

The electronic and geometrical structures of all the considered n-alkanes (C1-C10) have been investigated by means of the DFT method, including Becke's three-parameter non local-exchange functional [2] with the correlation functional of Lee, Yang and Parr (B3LYP) [3]. For each of the compounds considered, a full geometry optimization was carried out using the 6-31G* basis sets including polarization functions for all the atoms in the systems [4]. The calculations were performed with the GAUSSIAN 09 program package [5].

Results and Discussion

Surface tension of the boiling C2- C10 n-alkanes

It is to be noted here, that we have considered monomolecular surface layers of the studied boiling n-alkanes (from ethane to n-decane) as the systems whose properties determine their surface tension (see the work [9]). This choice was done on the basis of the fact that in boiling liquids the molecules of their surface layers practically do not interact with the molecules in their bulk [9]). In addition, the structure of the surface layers of the studied n-alkanes, used in theoretical calculations, was considered by us on the basis of known experimental data (see Refs. [6, 7]). So, for the wide temperature range of liquid n-alkanes it has been shown experimentally [6, 7] that the hydrocarbon chains of their molecules, forming these monolayers, are oriented normal to their planes.

Also, we have considered that the intermolecular interaction, existing between the molecules of the surface layers of the boiling n-alkanes under study, is being realized by means of the intermolecular dispersion attraction, which involves all the hydrogen atoms, entering the structures of their molecules. In its turn, the energy of the given attraction is directly proportional [8] to the value (the module) of $|E_{orb}|$, where E_{orb} is the energy of those MOs which contribute essentially to dispersion attraction. Usually, the given MOs are the HOMOs or the nearest to the HOMOs occupied molecular orbitals [8]. Moreover, as was shown in Ref. [9], the atoms participating in the dispersion interaction under consideration enter, with large values of the coefficients of their atomic orbitals, into these MOs (usually with the same "+" or "-" sign).

Further, using the above particularities of the considered physicochemical models (the surface layers of the boiling n-alkanes), the following equation, describing their surface tension σ , was obtained in [9]:

$$\sigma \times 10^3 = 0.0448G + 0.8333, \quad (1)$$

($n = 9, R^2 = 0.983$)

where the quantity G has the following form:

$$G = |E_{orb}|(1 - T_b/T_c). \quad (2)$$

In Eq. (2) T_b and T_c are respectively the boiling and critical temperatures of the n-alkane under study. Table 1 (taken from [9]) contains the values of σ calculated by means of Eqs. (1) and (2). The last column of Table 1 contains the values of σ calculated by means of the so-called "Leave-one-out" Cross-Validation Scheme (LOOCV).

Table 1. The usage of Eqs. (1) and (2) for the calculation of σ of the studied boiling n-alkanes.

No	n-Alkane	T_b (°K)	T_c (°K)	$ E_{orb} $ (kJ/mol)	G (kJ/mol)	$\sigma \times 10^3$ (N/m)		
						Exper.	Calc.	LOOCV
1	Ethane	184.55	305.32	893.58	353.4580	16.31	16.67	16.99
2	Propane	231.11	369.83	873.56	327.6656	15.50	15.51	15.53
3	Butane	272.65	425.12	863.34	309.6393	14.93	14.71	14.67
4	Pentane	309.22	469.70	845.16	288.7624	14.07	13.77	13.72
5	Hexane	341.88	507.60	841.27	274.6572	13.41	13.14	13.12
6	Heptane	371.58	540.20	837.02	261.2699	12.45	12.54	12.57
7	Octane	398.83	568.70	835.47	249.5532	12.09	12.01	11.99
8	Nonane	423.97	594.60	833.73	239.2533	11.53	11.55	11.56
9	Decane	447.30	617.70	833.00	229.7927	10.75	11.13	11.29

The clear view of the specific molecular orbitals SMOs responsible for the dispersive attraction between n-alkane molecules, belonging to their surface liquid layers, is shown in Figure 1. It is easy to see that for any of the investigated n-alkanes the atomic 1s-orbitals of all its hydrogen atoms, entering the LCAO of its SMO, have the same sign.

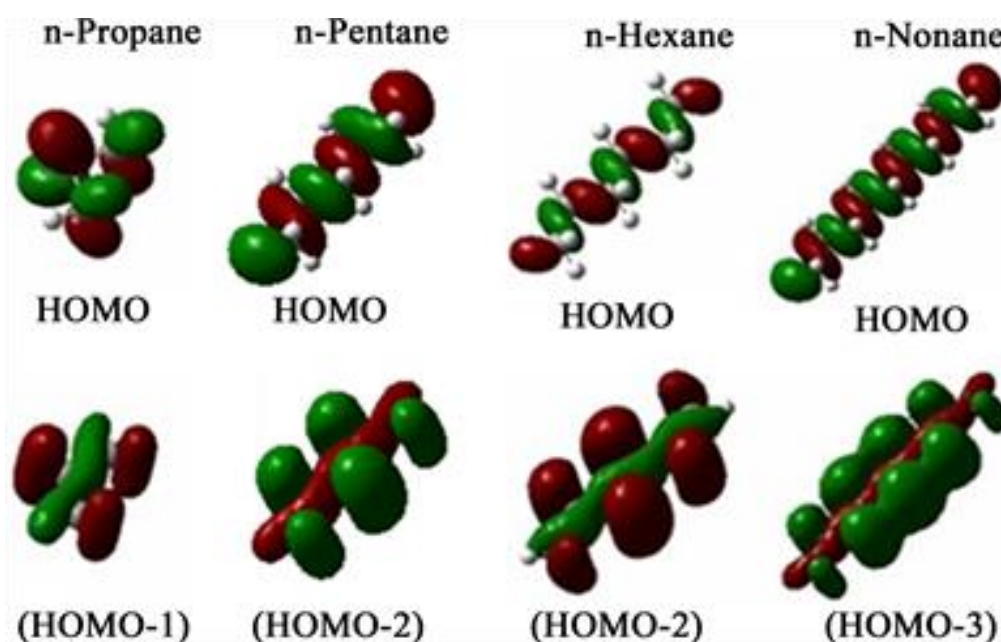


Fig. 1. The view of the HOMOs (the upper row) and the SMOs (the lower row) for some of the studied n-alkanes

Thus, taking into account the specific molecular orbitals (their energies) of the studied n-alkanes really allows one the adequate description of their surface tension.

Solubility of the C1-C10 n-alkanes in water

In order to consider the above property of the studied n-alkanes (from CH_4 to $\text{n-C}_{10}\text{H}_{22}$) we have used the van't Hoff isochore equation written in its logarithmic form:

$$\log_{10}S = A + B\Delta H/RT = A + B'\Delta H \quad (3)$$

Here S is solubility of a chemical compound (in our case any of the considered n-alkanes). The quantity S is usually expressed in molar fraction. ΔH is the partial molar enthalpy connected with formation of a saturated aqueous solution for each of the studied n-alkanes. R is the gas constant. A , and B' are some constant quantities depending on the nature of the considered n-alkane. T is the absolute temperature at that the dissolution of the n-alkanes takes place. Further, basing on Equation (3), we have received (see the work [10]) the following final equation for the quantity $\log_{10}S$:

$$\log_{10}S = A + \zeta \cdot n_m + \mu E_{\text{orb}} \cdot n_m \cdot n_H \quad (4)$$

In Equation (4), the constants ζ and μ do not depend on the nature of the n-alkanes under study. For any of the studied n-alkanes, n_m is the number of its methylene groups and n_H is the number of its hydrogen atoms.

In order to verify Equation (4) we have investigated the n-alkanes presented in Table 2.

Table 2. The data necessary to obtain Equation (5) and the subsequent calculation of $-\log_{10}S$.

No	Alkane	n_m	n_H	E_{orb} (kJ/mol)	$-\log_{10}S$		LOOCV
					Exp.	Calc.	
1	Methane	1	4	309.63	0.90	0.89	0.89
2	Ethane	2	6	275.17	1.36	1.40	1.42
3	Propane	3	8	252.37	1.94	1.94	1.94
4	n-Butane	4	10	249.27	2.57	2.53	2.52
5	n-Pentane	5	12	246.01	3.18	3.15	3.15
6	n-Hexane	6	14	243.72	3.84	3.82	3.81
7	n-Heptane	7	16	241.63	4.53	4.52	4.52
8	n-Octane	8	18	240.06	5.24	5.26	5.27
9	n-Nonane	9	20	238.80	5.88	6.04	6.10
10	n-Decane	10	22	237.84	6.98	6.86	6.67

Beginning from ethane, all these compounds possess linear hydrocarbon chains. The geometry optimization of all the considered systems shows that their molecules have the planar carbon chains in which any four consecutive carbon atoms are in the trans-configuration. The subsequent analysis of the virtual MOs of the given n-alkanes (see Ref. [10]) shows that namely their LUMOs satisfy all the above-mentioned in Section 3.1 criteria for their consideration as the sought SMOs. Indeed, these LUMOs contain 1s-AOs of all the hydrogen atoms and, moreover, with one common sign (“+” or “-”) of the corresponding MO coefficients. For the case of methane, propane, n-pentane, and n-octane their LUMOs (i.e. their SMOs) are shown in Figure 2.

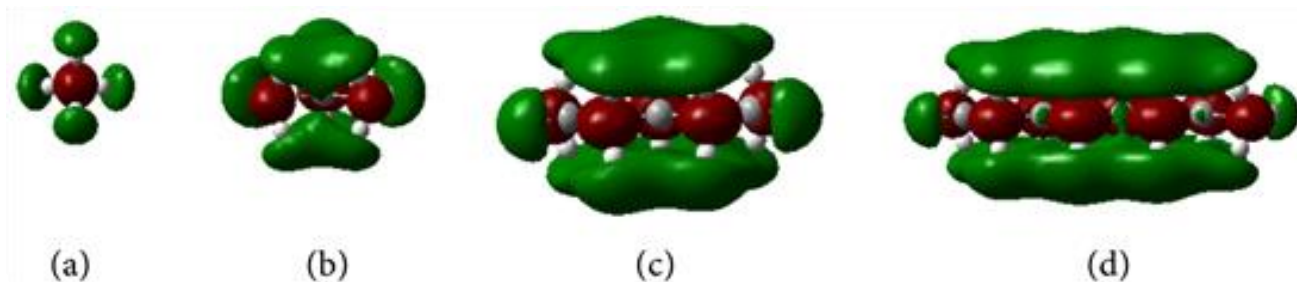


Fig. 2. The SMOs (the LUMOs) of some studied n-alkanes responsible for their solubility S : methane (a), propane (b), n-pentane (c), and n-octane (d)

In order to demonstrate that namely the considered virtual orbitals are responsible for the interaction of n-alkanes with neighboring water molecules, we have calculated the interaction between the two molecules: n-pentane and water. The results of this DFT calculation are presented in Figure 3. One can see that there is a clear-cut interaction between the lone electronic pairs of the oxygen atom of the water molecule and the SMO (the LUMO) of the n-pentane one. For each of the studied n-alkanes, Table 2 contains the quantities: n_m , n_H , and E_{orb} , along with the experimental values $-\log_{10}S$ at $T = 298.15$ K (see the work [10]).

Further, the numerical values of the constants A , ζ , and μ (see Equation (4)) were defined by means of the least square method applied to the data set in Table 2. The usage of the found values of A , ζ , and μ in Equation (4) allows one to write it in the following final form:

$$-\log_{10}S = 0.4220 + 0.4198n_m + 4.28287 \times 10^{-5} E_{orb} \cdot n_m \cdot n_H \quad (5)$$

The last but one column of Table 2 contains the values of $-\log_{10}S$ of the studied n-alkanes calculated by means of Equation (5). The comparison of the values of $-\log_{10}S$ presented in the last three columns of Table 2 shows that these values are very close to each other and to the corresponding experimental ones. It means that Equation (5) (and, therefore, Equation (4)) describes the solubility of the studied n-alkanes in water adequately.

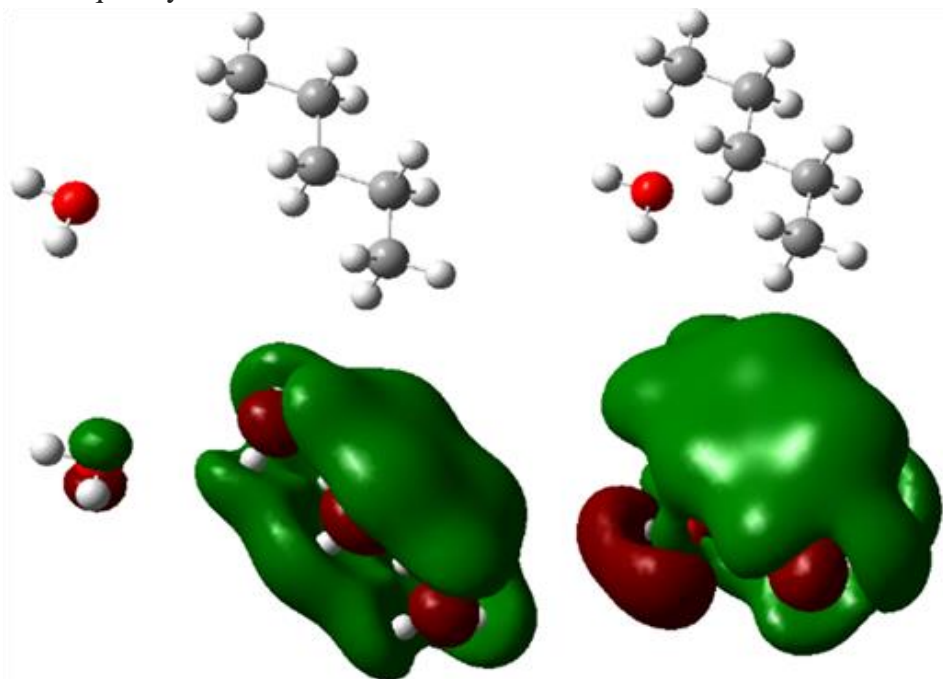


Fig. 3. The interaction of the lone electronic pair of a molecule of water with the virtual SMO (the LUMO) of n-pentane

Conclusions

Thus, the following conclusions can be drawn. Various specific molecular orbitals of the studied n-alkanes are responsible for their various physicochemical properties. For a quantitative description of the properties studied in this work (surface tension and solubility in water), the energies of these orbitals are of fundamental importance. The numerical values of the energies of these orbitals calculated by the DFT method can be used in the corresponding correlation equations that quantitatively describe the above properties.

Acknowledgment

This work was carried out within the research project (no: 20.80009.5007.27) "Physico-chemical mechanisms of redox processes with electron transfer involved in vital, technological and environmental systems".

References

1. GORBACHEV, M.Yu.; GORINCHOY, N.N.; ARSENE, I. *Surface tension of near-boiling liquids with intramolecular $\pi\sigma^*$ -hyperconjugation: DFT calculations*. J. Molecular Liquids, 2017, 237, pp. 108-112.
2. KOHN, W.; BECKE, A.D. PARR, R.G. *Density functional theory of electronic structure*. Journal of Physical Chemistry, 1996,
3. LEE, C. ; YANG, W.; PARR, R.G. *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Physical Review B, 1988, 37, pp. 785-789.
4. HEHRE, W.J.; RADOM, L.; SCHLEYER, P.V.R.; POPLE, J.A. *Ab Initio molecular orbital theory*. Wiley: New York, 1986, 548 p.
5. FRISCH, M.J.; TRUCKS, G.W.; SCHLEGEL, H.B.; et al. Gaussian 09, Revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
6. ESENTURK, O.; WALKER, R.A. *Surface vibrational structure at alkane liquid/vapor interface*, Journal of Chemical Physics, 2006, 125, Article ID: 174701.
7. WU, X.Z.; SIROTA, E.B.; SINHA, S.K.; OCKO, B.M. *Surface crystallization of liquid normal-alkanes*. Physical Review Letters, 1993, 70, pp. 958-961.
8. GAVEZZOTTI, A. *Supramolecular interactions: Energetic consideration*. In: Braga, D. and Grepioni, F., Eds., Making Crystals by Design: Methods, Techniques and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007, pp. 1-24.
9. GORBACHEV, M.Yu.; GORINCHOY, N.N.; ARSENE, I. *Key role of some specific occupied molecular orbitals of short chain n-alkanes in their surface tension and reaction rate constants with hydroxyl radicals: DFT study*, Int. J. Org. Chem., 2021, 11, pp. 1-13.
10. GORBACHEV, M.Yu.; GORINCHOY, N.N. *Molecular orbital nature of solubility of shot chain n-alkanes in water and their reaction rate constants with nitronium cations: a DFT study*. Int. J. Org. Chem., 2022, 12, pp. 92-101.

CZU: 544.12:547.022

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p95-101

STUDIUL TEORETIC AL CEI MAI STABILI IZOMERI AI MOLECULELOR IO_3^- ȘI HIO_3

THEORETICAL STUDY OF THE MOST STABLE ISOMERS OF THE IO_3^- AND HIO_3 MOLECULES

*Natalia Gorincioi, dr., cercet. șt. coord., USM, Institutul de Chimie
Iolanta Bălan, dr., cercet. șt. superior, lector univ., USM, Institutul de Chimie
Ion Arsene, dr., cercet. șt. superior, USM, Institutul de Chimie
conferențiar universitar, UPS „Ion Creangă” din Chișinău*

*Natalia Gorinchoy, PhD, leading researcher, MSU, Institute of Chemistry
ORCID: 0000-0003-4529-9061, ngorinchoy@yahoo.com
Iolanta Balan, PhD, senior researcher, lecturer, MSU, Institute of Chemistry
ORCID: 0000-0002-8704-1344
Ion Arsene, PhD, senior scientific researcher, MSU, Institute of Chemistry
associate professor UPS “Ion Creanga” from Chisinau
ORCID:0000-0003-3102-3507*

Rezumat. În lucrarea de față, caracteristicile calitative ale structurii electronice a moleculelor XO_3^- și HXO_3 , posibilele structuri spațiale și forma suprafețelor de energie potențială adiabatică (SEPA) ale acestor sisteme în vecinătatea configurațiilor nucleare cu simetriile înalte D_{3h} și C_{3v} sunt considerate din punctul de vedere al teoriei vibronice. Calculele structurii electronice au fost efectuate prin metoda ab initio SCF CI cu utilizarea seturilor de baze extinse. Parametrii pseudo-efectului Jahn-Teller au fost estimați prin fitarea datelor calculate ab initio pentru SEPA ale XO_3^- și HXO_3 la formula generală a teoriei vibronice. S-a arătat că cauza instabilității configurațiilor lor nucleare cu simetrie înaltă este cuplarea PEJT între stările lor de bază și potrivite prin simetrie stările electronice excitate.

Cuvinte cheie: Izomerii ale XO_3^- și HXO_3 , Pseudo Efectul Jahn-Teller, suprafețe de energie potențială adiabatică, parametrii interacțiunii vibronice.

Abstract. In the present work the qualitative features of the electronic structure of the XO_3^- and HXO_3 molecules, their possible spatial structures and the form of the adiabatic potential energy surfaces (APES) of these systems in the neighborhood of their high-symmetry D_{3h} and C_{3v} nuclear configurations are considered from the vibronic theory point of view. The electronic structure calculations were carried out by ab initio SCF CI method with the use of the extended basis sets. Parameters of the pseudo Jahn-Teller effect were estimated by fitting the ab initio calculated data for the APES of the XO_3^- and HXO_3 to the general formula of the vibronic theory. It is shown that the reason of the instability of their high-symmetry nuclear configurations is the PJT coupling between the ground and appropriate by symmetry excited electronic states.

Keywords: XO_3^- and HXO_3 isomers, Pseudo Jahn-Teller Effect, adiabatic potential energy surfaces, parameters of the vibronic interaction.

Introduction

It is known that halogens can participate in numerous gas-phase ozone-depleting catalytic cycles. These cycles have been shown to involve the formation of bound (HXO_3) isomeric forms, which, through cyclic-type transition state configurations, proceed to different pathways of formation.

A number of experimental and theoretical studies have been devoted to the detection of these particles, finding their most stable isomers, and their possible participation in various reaction channels [1-4]. However, the question of the origin of the stability or instability of one or another nuclear configuration of the compounds under consideration remains out of consideration.

In the present work the qualitative features of the electronic structure of the XO_3^- and HXO_3 molecules, their possible spatial structures and the form of the adiabatic potential energy surfaces (APES) of these systems in the neighborhood of their high-symmetry D_{3h} and C_{3v} nuclear configurations are considered from the vibronic theory point of view. Electronic structure calculations of all the considered systems were performed using the GAMESS quantum chemistry package [5], and the TZV and MIDI basis sets. The geometry optimization was carried out in the frame of the *ab initio* SCF-HFR method.

The potential energy profiles along the normal distortion coordinates for the molecules in their ground and lowest excited states as the functions of corresponding low-symmetry displacements were calculated taking into consideration configuration interaction with single and double excitations (CISD). The numerical values of the parameters of the PJTE: vibronic coupling constants F , the primary force constants K_0 , and the resulting force constants for the curvature of the ground-state adiabatic potential K_{gr} were calculated by numerical fitting of the calculated energy profiles to the general Equation (1) for the energy obtained from the vibronic theory (see, for example, Refs. [6-9], and references herein):

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{4}(K_0)Q^2 + \frac{\Delta}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{\left[\frac{1}{2}(K_{01})Q^2 - \Delta\right]^2 + 4F^2Q^2}, \quad (1)$$

where

$$F_{\Gamma\Gamma'} = \langle \Gamma | (\partial H / \partial Q)_0 | \Gamma' \rangle \quad (2)$$

is the vibronic coupling constant,

$$K_0 = \langle \Gamma | (\partial^2 H / \partial Q^2)_0 | \Gamma \rangle \quad (3)$$

is the primary force constant, H is the adiabatic electronic Hamiltonian of the system.

Results and discussion

The stereochemistry of molecular systems is determined by their electronic structure and the permutation symmetry of identical atoms. The latter means that from the viewpoint of symmetry any molecule must possess the spatial structure with the highest possible symmetry.

Therefore, we began the study of considered XO_3^- and HXO_3 molecules with their high-symmetry nuclear configurations, namely, the planar configuration of D_{3h} symmetry for XO_3^- anions and bipyramidal structures of C_{3v} symmetry for HXO_3 molecules.

The geometry optimization and vibration frequencies analysis of planar XO_3^- anions indicate the presence of one imaginary frequency corresponding to distortion of the system of a_2'' -symmetry which transforms the planar nuclear configuration into the pyramidal one of C_{3v} symmetry (Figure 1).

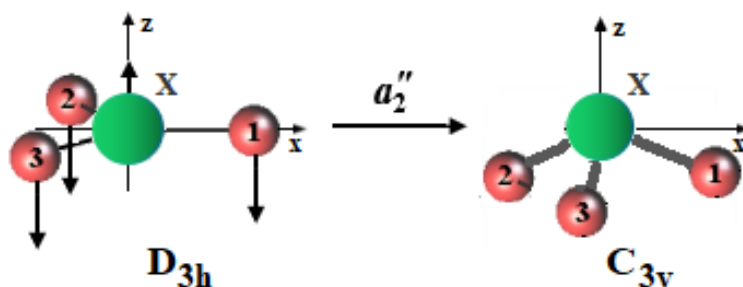


Fig. 1. Low-symmetry a_2'' -type distortion of the XO_3^- systems, which transforms the symmetric D_{3h} nuclear configuration into the C_{3v} one

The corresponding values of geometry parameters of XO_3^- compounds in both the planar (D_{3h}) and equilibrium pyramidal (C_{3v}) structures and the values of imaginary frequencies in the reference nuclear configurations are presented in Table 1.

Table 1. Optimized geometry parameters in the planar D_{3h} and pyramidal (equilibrium) C_{3v} configurations of XO_3^- compounds and the imaginary (a_2'') frequency in their planar geometry

Geometry parameters	Molecules					
	ClO_3^-		BrO_3^-		IO_3^-	
	D_{3h}	C_{3v}	D_{3h}	C_{3v}	D_{3h}	C_{3v}
R_{X-O} (Å)	1.92	1.90	1.99	1.87	1.97	1.91
R_{O-O} (Å)	3.33	3.07	3.45	3.07	3.30	3.17
$R_{X-O_3 \text{ plane}}$ (Å)	0.00	0.70	0.00	0.68	0.00	0.74
imaginary frequency a_2'' (cm^{-1})	160.71	-	173.12	-	220.87	-

As a reference nuclear configuration of XHO_3 molecules, a trigonal-bipyramidal (TBP) structure was taken, the base of which is formed by three oxygen atoms and the hydrogen and halogen atoms are located at the pyramid vertices (Figure 2). Calculations have shown that such a configuration is unstable with respect to the e-type distortion of the system, which mainly corresponds to the displacement of the hydrogen atom towards one of the oxygen atoms, thus leading to a structure of C_s -symmetry (Figure 2).

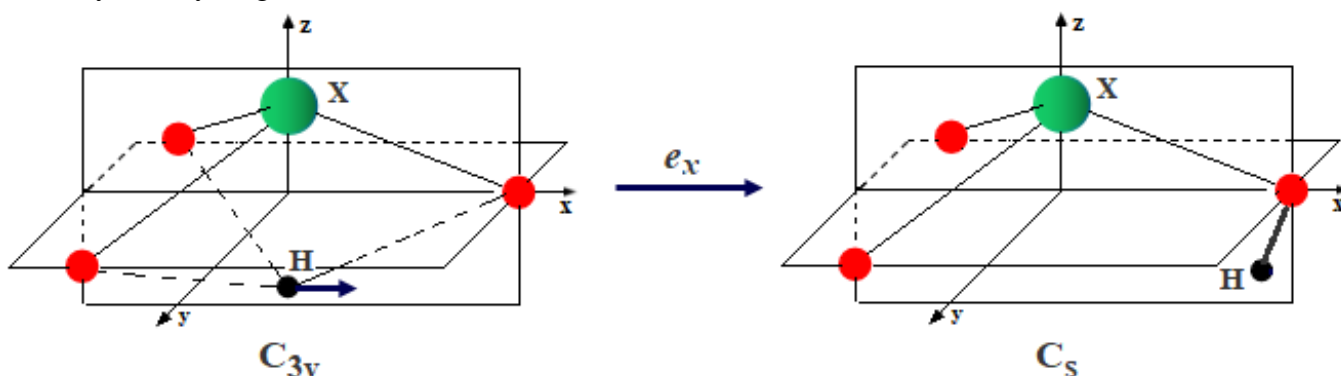


Fig. 2. Low-symmetry e_x -type distortion of the HXO_3 system, which transforms the symmetric C_{3v} nuclear configuration into the C_s one

Table 2 lists the corresponding values of the geometry parameters of HXO_3 molecules in both TBP (C_{3v}) and equilibrium (C_s) structures, as well as the values of imaginary frequencies in the reference C_{3v} nuclear configurations.

Table 2. Selected optimized structural parameters (Å) of the HXO₃ molecules in their bipyramidal C_{3v} and equilibrium C_s nuclear configurations and the imaginary *e*-type frequency in the C_{3v} structure

Parameters	Molecules					
	HClO ₃		HBrO ₃		HIO ₃	
	C _{3v}	C _s	C _{3v}	C _s	C _{3v}	C _s
R (X-O ₁)	1.97	1.75	1.95	1.89	2.05	1.95
R (O ₁ -H)	1.49	0.96	1.53	0.96	1.55	0.96
imaginary frequency <i>e</i> (cm ⁻¹)	1851.81	-	1884.55	-	1910.89	-

The ground electronic state wave function of XO₃⁻ anions transforms according the ¹A₁' representation of D_{3h} symmetry point group. Since the distortion is of the a₂'-symmetry, only the excited states of ¹A₂' symmetry are involved in the vibronic mixing with the ground state. In the case of HXO₃ molecules the ground state wave function is the ¹A₁ one. The instability coordinate is of *e*-symmetry. Therefore, the vibronic coupling only with the excited states of ¹E symmetry can contribute to the instability of the ground state TBP nuclear configurations. The main electronic configurations, total energies E (hartree) and relative energies ΔE (eV) of the ground and excited electronic terms of all the considered compounds in their optimized nuclear configurations are presented in Table 3.

Table 3. Main electronic configurations, total energies E (hartree) and relative energies ΔE (eV) of the ground and excited electronic terms of the XO₃⁻ and HXO₃ molecules in their optimized nuclear configurations

Symmetry		State	E	ΔE	Electronic configuration
ClO ₃ ⁻	D _{3h}	¹ A ₁ '	-683.75	0	[... (e') ⁴ (a ₂ '') ² (a ₁ ') ⁰ (e') ⁰ ...]
		¹ A ₂ '	-683.60	4.24	[... (e') ⁴ (a ₂ '') ¹ (a ₁ ') ¹ (e') ⁰ ...]
	C _{3v}	A ₁	-683.76	0	[... (e) ⁴ (a ₁) ² (a ₁) ⁰ (e) ⁰ ...]
HClO ₃	C _{3v}	A ₁	-684.16	0	[... (a ₁) ² (e) ⁴ (e) ⁰ (a ₁) ⁰ ...]
		E	-683.96	5.59	[... (a ₁) ² (e) ³ (e) ¹ (a ₁) ⁰ ...]
	C _s	A'	-684.25	0	
BrO ₃ ⁻	D _{3h}	¹ A ₁ '	-2786.53	0	[... (e') ⁴ (a ₂ '') ² (a ₁ ') ⁰ (e') ⁰ ...]
		¹ A ₂ '	-2786.40	3.38	[... (e') ⁴ (a ₂ '') ¹ (a ₁ ') ¹ (e') ⁰ ...]
	C _{3v}	¹ A ₁	-2786.55	0	[... (e) ⁴ (a ₁) ² (a ₁) ⁰ (e) ⁰ ...]
HBrO ₃	C _{3v}	A ₁	-2786.93	0	[... (a ₁) ² (e) ⁴ (e) ⁰ (a ₁) ⁰ ...]
		E	-2786.73	5.55	[... (a ₁) ² (e) ³ (e) ¹ (a ₁) ⁰ ...]
	C _s	A'	-2787.04	0	
IO ₃ ⁻	D _{3h}	¹ A ₁ '	-7120.37	0	[... (e') ⁴ (a ₂ '') ² (a ₁ ') ⁰ (e') ⁰ ...]
		¹ A ₂ '	-7120.25	3.03	[... (e') ⁴ (a ₂ '') ¹ (a ₁ ') ¹ (e') ⁰ ...]
	C _{3v}	A ₁	-7120.38	0	[... (e) ⁴ (a ₁) ² (a ₁) ⁰ (e) ⁰ ...]
HIO ₃	C _{3v}	A ₂	-7120.78	0	[... (a ₁) ² (e) ⁴ (e) ⁰ (a ₁) ⁰ ...]
		E	-7120.59	5.05	[... (a ₁) ² (e) ³ (e) ¹ (a ₁) ⁰ ...]
	C _s	¹ A ₁	-7120.91	0	

Figures 3 and 4 show the molecular orbitals diagram for XO₃⁻ ions and HXO₃ molecules in their ground electronic states in the optimized D_{3h} and C_{3v} configurations, respectively, and the cross-sections of the adiabatic potential energy surfaces (APES) for their ground and corresponding excited states.

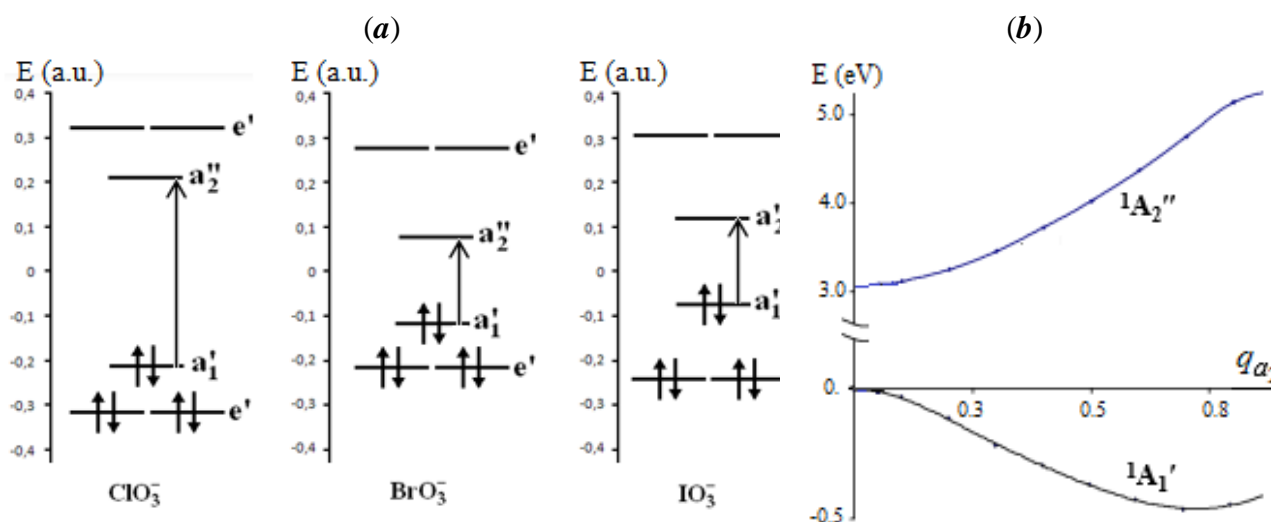


Fig. 3. (a) The MO energy level scheme for XO_3^- systems in their ground $^1\text{A}_1'$ electronic states in optimized D_{3h} nuclear configurations with indication of the one-electron excitations to the excited $^1\text{A}_2''$ terms; (b) APES cross-sections along the a_2'' -coordinate of instability for the IO_3^- anion.

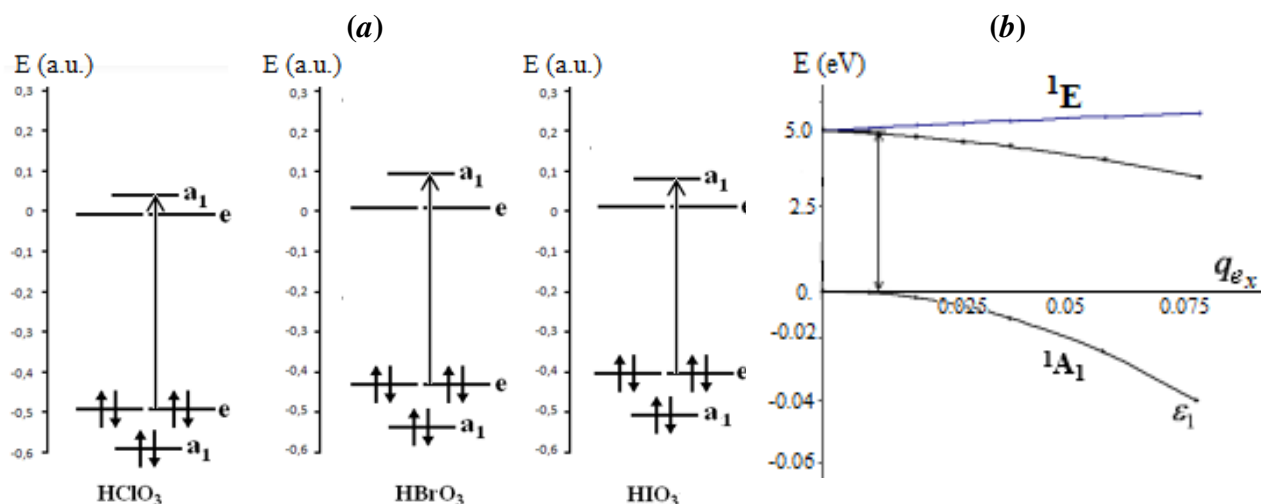


Fig. 4. (a) The MO energy level scheme for HXO_3 systems in their ground $^1\text{A}_1$ electronic states in the optimized C_{3v} nuclear configuration with indication of the one-electron excitations to the excited ^1E terms; (b) APES cross-sections along the e_x -coordinate of instability for HIO_3 molecule

The calculated two-dimensional and three-dimensional ground-state surfaces for the HXO_3 molecules as the functions of $\mathbf{r}(\text{H})$ are presented in Figure 5. It is seen that there are three type of extreme points on the surface: point 1 (C_{3v} configuration) is a maximum on the APES, three equivalent minima of C_s symmetry (points 3) correspond to the bonding of the hydrogen atom with one of the oxygen atoms, and three saddle points of C_s symmetry (points 2) between the minima. Calculated energies of the systems in these extreme points are in Table 4. Obtained data demonstrate that the TBP configuration of all HXO_3 molecules is unstable with respect to the e -type displacement corresponding to the motion of the H atom towards one of the oxygens.

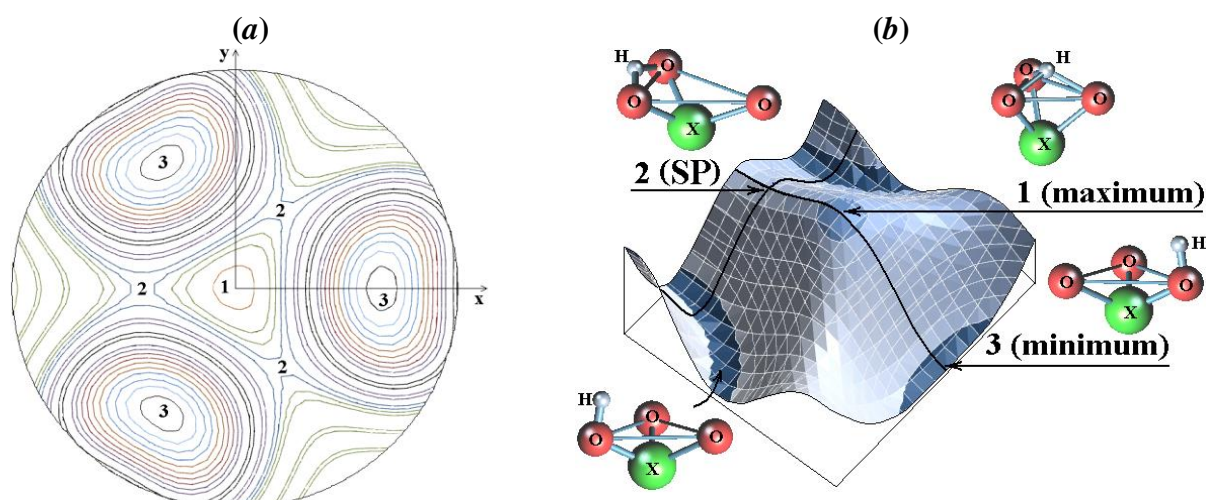


Fig. 5. Two-dimensional (a) and three-dimensional (b) ground-state surfaces for the HXO₃ molecules as a function of r(H)

Table 4. Energies (kcal/mol) of the HXO₃ molecules in the extreme points of their APESes

X	1	2	3
Cl	70.88	25.03	0
Br	79.17	27.85	0
I	89.13	32.62	0

The parameters of the PJTE: coupling constants F_{0i} , the primary force constants K_0 , and the resulting force constants for the curvature of the ground-state adiabatic potential K_{gr} were calculated by numerical fitting of the calculated energy profiles to the general equation (1) for the energy obtained from the vibronic theory:

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{4}(K_0)Q^2 + \frac{\Delta}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{\left[\frac{1}{2}(K_{01})Q^2 - \Delta\right]^2 + 4F^2Q^2} \quad (1)$$

The obtained values of parameters K_0 , F and $K = K_0 - 2F^2/\Delta$ are presented in Table 5.

Table 5. Values of the PJTE parameters K_0 , F and $K_{\Gamma} = K_0^{\Gamma} - 2F_{\Gamma}^2/\Delta_{\Gamma}$

q_{Γ}	Δ_{Γ} (eV)	ΔE_{PJTE} (eV)	K_0^{Γ} (eV/Å ²)	F_{Γ} (eV/Å)	K_{Γ} (eV/Å ²)
ClO ₃ ⁻ $q_{a_2^g}$ (D _{3h} →C _{3v})	4.24	0.14	4.48	3.68	-1.91
BrO ₃ ⁻ $q_{a_2^g}$ (D _{3h} →C _{3v})	3.38	0.51	6.80	4.93	-7.58
IO ₃ ⁻ $q_{a_2^g}$ (D _{3h} →C _{3v})	3.03	0.40	4.87	3.95	-8.19
HClO ₃ q_e (C _{3v} →C _s)	5.59	0.11	1.78	5.61	-5.65
HBrO ₃ q_e (C _{3v} →C _s)	5.55	0.25	3,23	4,87	-5.32
HIO ₃ q_e (C _{3v} →C _s)	5.05	2.70	2.11	5.73	-10.89

It can be seen from Table 5 that the resulting values of the curvature of the adiabatic potential energy curves K_{Γ} are negative for all the studied compounds. It confirms that the symmetrical nuclear configurations (D_{3h} for XO₃⁻ and C_{3v} for HXO₃) for all the investigated systems are energetically unstable due to the PJT effect.

Conclusions

It is shown that the theory of the pseudo Jahn-Teller Effect is instrumental in the search for the most stable conformations of molecular systems.

On the base of the ab initio calculations of the electronic structure and the potential energy surfaces it was demonstrated that the only reason of instability of the most symmetrical planar equilateral (D_{3h}) configuration of XO_3^- anions and trigonal-bipyramidal C_{3v} geometry of HXO_3 molecules is the pseudo Jahn-Teller effect.

References

1. FRANCISCO, J. S.; SANDER, S. P. Structures, relative stabilities, and vibrational spectra of isomers of $HClO_3$. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1996, 100(2), p. 573-579. <https://doi.org/10.1021/jp950950k>
2. GUHA, S.; FRANCISCO, J.S. Structures, Vibrational Spectra, and Relative Energetics of $HBrO_3$ Isomers. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, 102(11), p. 2072-2079. <https://doi.org/10.1021/jp980299w>
3. DROUGAS, E., KOSMAS, A. M. Computational Studies of (HIO_3) Isomers and the $HO_2 + IO$ Reaction Pathways. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109, 17, p. 3887–3892. <https://doi.org/10.1021/jp044197j>
4. SUN, Q.; LI, Z.; ZENG, X.; GE, M.; WANG, D. Studies on the structural properties of iodine-containing complexes: DFT calculations for $IO-H_2O$ and $HOI-H_2O$ systems. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2005, 724, 1-3, p. 155-161.
5. SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; et al. *J. Comput. Chem.* 1993, 14, 1347.
6. BERSUKER, I. B. *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 2006.
7. POLINGER, V. Z.; GORINCHOY, N. N; BERSUKER, I. B. *Chem. Phys.*, 1992, 159, 75-87.
8. BERSUKER, I. B.; GORINCHOY, N. N; POLINGER, V. Z. On the origin of dynamic instability of molecular systems. *Theor. Chim. Acta*, 1984, 66, p. 161-172.
9. ILKHANI, A. R.; GORINCHOY, N. N; BERSUKER, I. B. Pseudo Jahn–Teller effect in distortion and restoration of planar configurations of tetra-heterocyclic 1,2-diazetes $C_2N_2E_4$, $E = H, F, Cl, Br$. *Chemical Physics*, 2015, 460, p. 106–110.

CZU: 548:54-386

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p102-105

**ANALIZA SUPRAFETEI HIRSHFELD. INVESTIGAREA INTERACȚIUNILOR
INTERMOLECULARE ÎN CRISTALUL COMPUSULUI IONIC DE 2,4-DIAMINO-6-
FENIL-1,3,5-TRIAZINĂ ȘI ACID MALONIC**

**HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS. THE INVESTIGATION OF INTERMOLECULAR
INTERACTIONS IN A CRYSTAL OF IONIC COMPOUND OF 2,4-DIAMINO-6-PHENYL-
1,3,5-TRIAZINE AND MALONIC ACID**

*Nicoleta Craciun, studentă, UPS „Ion Creangă” din Chișinău, Institutul de Fizică Aplicată, USM
Elena Melnic, dr., cerc. șt. coord., Institutul de Fizică Aplicată, USM
Diana Chișca, dr., conf. univ., UPS „Ion Creangă” din Chișinău*

*Nicoleta Craciun, student, UPS „Ion Creangă” from Chișinău, Institute of Applied Physics, MSU,
ORCID: 0000-0001-9918-0678, nicoleta.craciun@ifa.md
Elena Melnic, PhD., Institute of Applied Physics, MSU
ORCID: 0000-0003-0212-3445
Diana Chisca, PhD., assoc. prof., UPS „Ion Creangă” from Chișinău
ORCID: 0000-0002-2350-8208*

Abstract. *In this paper, Hirshfeld Surface Analysis - a convenient and accessible tool, implemented in the Crystal Explorer 17.5 program is highlighted. This method allows for the estimation of the contribution of intermolecular interactions in the formation and stabilization of supramolecular structures. Furthermore, hirshfeld surface analysis and two-dimensional fingerprint plots were used to quantify the percentage contributions of the intermolecular interactions present in the co-crystal of 2,4-diamino-6-phenyl-1,3,5-triazine and malonic acid.*

Key-words: *co-crystal, supramolecular structure, intermolecular interactions, Hirshfeld surface analysis.*

Introducere

Materialele cristaline joacă un rol cheie în diverse domenii, de aceea necesitatea de a obține astfel de materiale noi avansate cu proprietăți funcționale dorite și potențiale aplicații, este în continuă creștere. Pentru satisfacerea acestor necesități și pentru dezvoltarea noilor tehnologii, oamenii de știință caută în mod constant tehnici avansate, cum ar fi: calcule, metode de creare direcționată a materialelor și experimente cu randament ridicat. Acest fapt impune determinarea structurii atomice și cristaline a acestora, studierea aprofundată a factorilor, forțelor intra- și intermoleculare ce influențează proprietățile materialelor.

Proiectarea rațională a materialelor funcționale depinde de capacitatea de a înțelege forțele motrice ale legăturilor în material, precum și mecanismul care dictează proprietățile dorite ale materialului. Forța, direcționalitatea și dependența de distanță ale interacțiunilor intermoleculare nu numai că dictează structurile primare, dar și joacă un rol important la edificarea arhitecturilor finale. Prepararea rațională a materialelor noi cristaline implică selectarea celor mai bune grupuri funcționale capabile să optimizeze o proprietate dorită și aranjarea lor în mod adecvat într-o rețea periodică. În contextul cristalelor moleculare, această problemă se reduce efectiv la înțelegerea puterii și naturii interacțiunilor intermoleculare și a rolului lor în împachetarea cristalină. Pentru identificarea naturii și cuantificarea contribuțiilor diferitor interacțiuni intermoleculare, în împachetările cristaline,

cercetătorii care activează în domeniul ingineriei cristalelor utilizează activ Analiza Suprafețelor Hirshfeld [1-4] – un instrument apreciabil implementat în programul CrystalExplorer 17.5 [5]. Analiza suprafeței Hirshfeld a fost inițiată de descoperirea accidentală a suprafețelor Hirshfeld (HS) ca un nou mijloc de partiționare a spațiului din cristale moleculare în entități moleculare, care nu se suprapun. Suprafețele Hirshfeld au fost denumite în cinstea lui F.L. Hirshfeld, care a creat schema de „partiționare” pentru definirea atomilor în molecule [6]. Acest fapt l-a motivat pe Spackman să generalizeze conceptul pentru definirea unei molecule dintr-un cristal și l-a numit suprafață Hirshfeld [4]. Evoluțiile ulterioare au condus la inventarea diagramei de amprentă SH. Diagramele de amprentă reprezintă o modalitate convenabilă de a rezuma contactele intermoleculare prezente în cristale, descompunând această diagramă digitală în funcții pentru a identifica interacțiuni specifice [8]. Afișarea proprietăților scalare folosind o scară de culori pe SH, s-a dovedit, de asemenea, a fi o abordare puternică pentru a obține rapid și ușor informații despre mediul molecular într-o stare cristalină.

Analiza suprafețelor Hirshfeld și diagramele de amprentă 2D

Analiza SH a devenit un instrument foarte util și se bucură de o atenție sporită atât din partea cristalografilor, cât și a inginerilor chimiști, oferind informații unice despre toate interacțiunile existente în structură și o perspectivă suplimentară asupra acestora. Suprafața moleculară Hirshfeld se crează în baza distribuției electronice din moleculă și se calculează ca suma densităților electronice ale atomului sferic. Pentru o structură cristalină dată și un set de densități electronice sferice ale atomilor, suprafața Hirshfeld este unică.

Suprafețele Hirshfeld sunt generate prin repartiția spațiului din interiorul unui cristal, unde raportul dintre densitatea electronică a promoleculei și densitatea electronului procrystalin este de 0,5 și sunt prezentate prin distanța de contact normalizată (d_{norm}). Funcția d_{norm} este definită ca funcțiile distanțelor normalizate d_e (distanța de la SH până la cel mai apropiat punct din afara suprafeței) și d_i (este distanța de la SH până la cel mai apropiat punct din interiorul suprafeței), precum și de razele van der Waals (vdW) ale atomilor [1-3]. Această funcție are următoarea formulă:

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}}$$

Dacă atomii formează contacte intermoleculare mai apropiate decât suma razelor lor van der Waals, adică valoarea a d_{norm} este negativă, atunci aceste contacte vor fi evidențiate cu roșu pe SH. Porțiunile de culoare albă indică distanțe intermoleculare apropiate de contactele van der Waals cu d_{norm} egale cu zero, în timp ce contactele mai lungi decât suma razelor van der Waals cu valori pozitive ale d_{norm} sunt de culoare albastră (Fig. 1b). Suprafețele Hirshfeld pot fi mapate cu alte proprietăți, cum ar fi indicele de formă (shape index), curbarea (curvedness) și fragmentarea în zone unice (fragment patch), care permit descrierea efectului interacțiunilor intermoleculare slabe într-un cristal (Fig. 1e, f). Ca exemplu pentru reprezentarea SH s-a luat molecula 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazina, care este o moleculă utilizată pe scară largă atât în chimia coordinativă, cât și în chimia supramoleculară, datorită grupărilor donator-acceptoare.

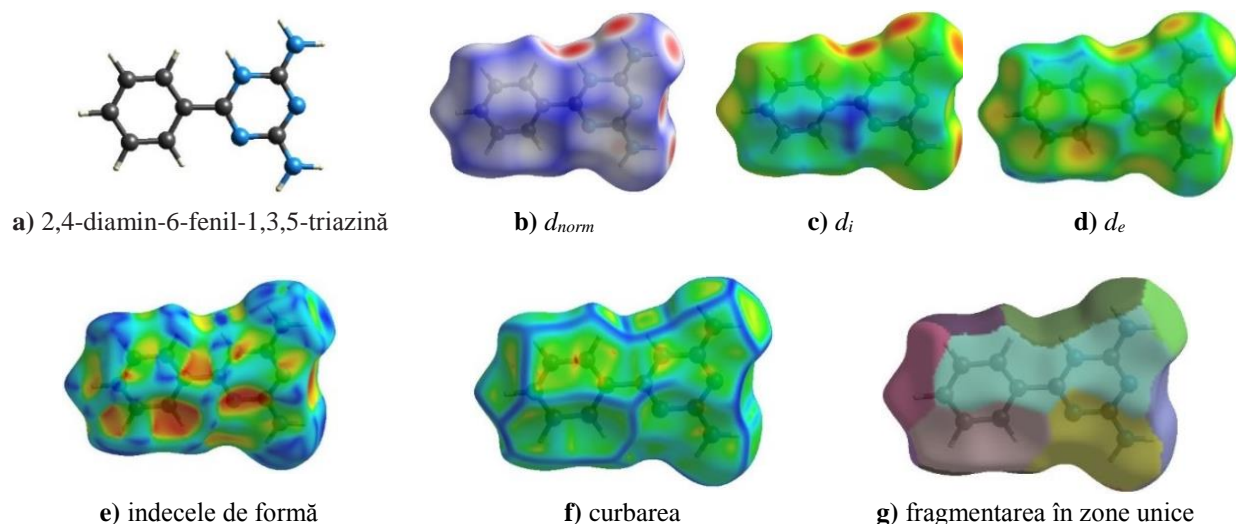
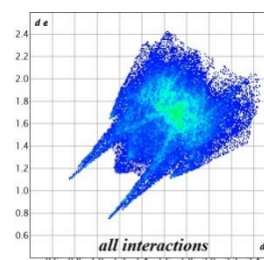
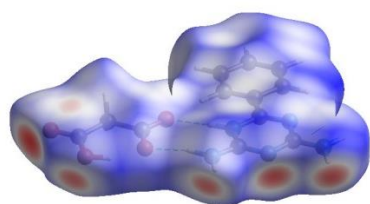


Fig. 1. (a) Structura moleculară a proligandului 2,4-diamin-6-fenil-1,3,5-triazină; Suprafețele Hirshfeld mapate pe (b) d_{norm} , (c) d_i , (d) d_e , (e) indicele de formă, (f) curbarea și (g) fragmentarea în zone unice

Pentru analiza cantitativă a suprafeței Hirshfeld a unei molecule, deasemenea, se folosesc diagramele de amprentă 2D, care cuprind toate contactele intermoleculare cu specificarea contribuției fiecărui tip de interacțiuni.

În continuare acest instrument - *Analiza suprafețelor Hirshfeld* a fost utilizat pentru evaluarea interacțiunilor intermoleculare în co-cristalul nou obținut în rezultatul interacțiunii 2,4-diamin-6-fenil-1,3,5-triazină cu acid malonic (H_2mal) în amestecul de solvenți CH_3OH/CH_3CN . Investigarea interacțiunilor intermoleculare în co-cristalul menționat, utilizând Analiza suprafeței Hirshfeld, precum și diagramele de amprentă bidimensionale au relevat că interacțiunile $H\cdots H$ (34,5%), $O\cdots H/H\cdots O$ (21,5%), $C\cdots H/H\cdots C$ (17,8%) și $N\cdots H/H\cdots N$ (11,6%) au cele mai mari contribuții la suprafața Hirshfeld. Punctele roșii de pe SH (Fig. 2), care implică atomii de oxigen acceptori ai acidului malonic și atomii de azot ai dpt, sunt atribuite legăturilor de hidrogen $N-H\cdots O$ și $N-H\cdots N$. Identificarea celor mai tipice interacțiuni intermoleculare este foarte importantă pentru evidențierea formării sintonilor supramoleculari și motivelor supramoleculare stabile. Studiul energetic estimativ (conform modelului CE-B3LYP cu setul de baze 6-311G (d,p)) al interacțiunilor intermoleculare ce au condus la crearea sintonilor supramoleculari a relevat că legăturile de hidrogen $N-H\cdots N$ din homosinton sunt mai eficiente, având o valoare energetică mai mare (-39,4 kJ/mol) comparativ cu legăturile de hidrogen $N-H\cdots O$ din heterosinton (-18,9 kJ/mol și -7,4 kJ/mol), confirmând astfel importanța unor astfel de interacțiuni pentru stabilizarea arhitecturii supramoleculare. Rezultatele obținute vor fi utile la predicția structurilor materialelor solide cristaline noi pe baza 2,4-diamin-6-fenil-1,3,5-triazinei și acizilor carboxilici.



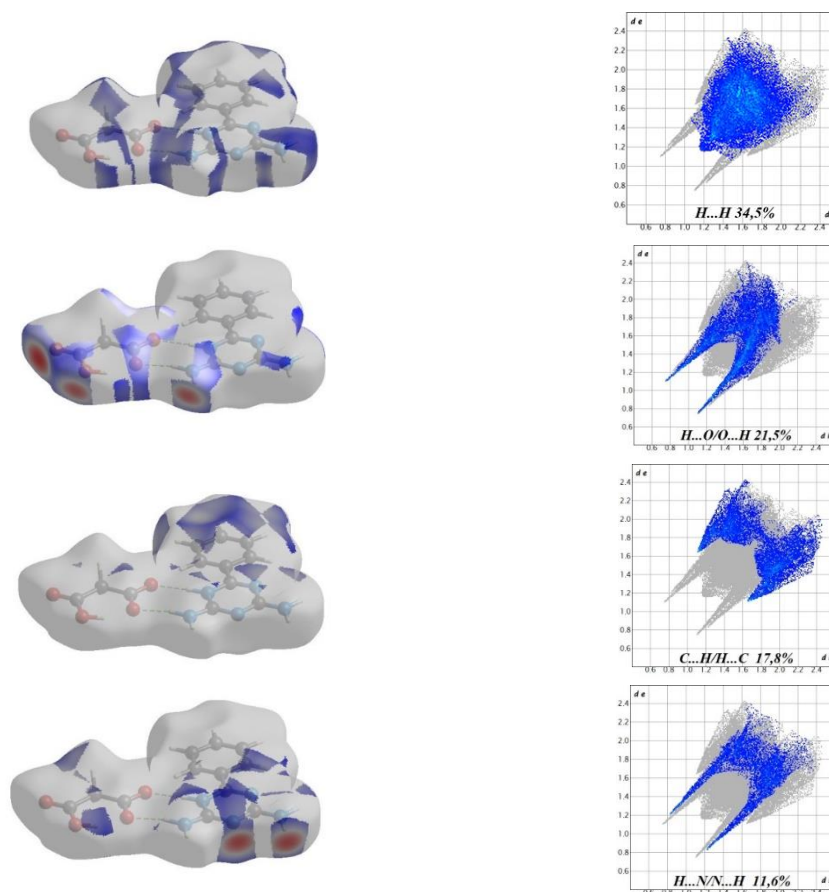


Fig. 2. Graficele de amprentă 2D pentru compusul din titlu care relevă contribuțiile tipurilor individuale de interacțiuni și suprafețele SH (la stânga) care evidențiază zonele de suprafață relevante asociate cu contactele specifice pe d_{norm} .

Studiul a fost realizat cu suportul proiectelor: ANCD 20.80009.5007.15 și ANCD 20.80009.5007.28

Bibliografie

1. MCKINNON, J.J.; JAYATILAKA, D.; SPACKMAN, M. A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. *Chemical Communications*. 2007, pp. 3814-3816. ISSN 1364-548X. doi: 10.1039/b704980c.
2. SPACKMAN, M.A.; JAYATILAKA, D. Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*. 2009, vol. 11, pp. 19–32. ISSN 1466-8033. doi: 10.1039/b818330a.
3. HIRSHFELD, F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica Chimica Acta*. 1977, vol. 44, pp. 129–138. ISSN: 0040-5744.
4. SPACKMAN, M.A.; BYROM, P. G. A novel definition of a molecule in a crystal. *Chemical Physics Letters*. 1997, vol. 267, nr. 3-4, pp. 215–220. ISSN 0009-2614. doi: 10.1016/S0009-2614(97)00100-0.
5. SPACKMAN P.R.; TURNER M.J.; MCKINNON J.J.; WOLFF S.K.; GRIMWOOD D.J.; JAYATILAKA D.; SPACKMAN M.A. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. *Appl. Cryst.* 2021, vol. 54, nr. 3, pp. 1006-1011. ISSN 1006-1011 doi: 10.1107/S1600576721002910
6. HIRSHFELD, F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica Chimica Acta*. 1977, vol. 44, pp. 129–138. ISSN: 0040-5744. Doi: 10.1007/BF00549096
7. SPACKMAN, M.A.; MCKINNON, J.J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm*. 2002, vol. 4, nr. 66, pp. 378–392. ISSN 1466-8033. doi: 10.1039/B203191B.

CZU: 54-386:547.94

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p106-108

LIGANZI DIHIDRAZONICI AI 2,6-DIACETILPIRIDINEI – CHEMOSENZORI ÎN DETECTAREA Cd²⁺

2,6-DIACETILPYRIDINE DIHYDRAZONE LIGANDS – CHEMOSENSORS FOR Cd²⁺ DETECTION

Olga Danilescu, dr., conf. univ., Institutul de Fizică Aplicată, USM, Chişinău
Lilia Croitor, dr., Institutul de Fizică Aplicată, USM, Chişinău
Ion Bulhac, dr. hab., conf. cerc., Institutul de Chimie, USM, Chişinău
Paulina Bouroş, dr., conf. univ., Institutul de Fizică Aplicată, USM, Chişinău
Olga Kulikova, dr., Institutul de Fizică Aplicată, USM, Chişinău

Olga Danilescu, PhD, assoc. prof., Institute of Chemistry, MSU from Chişinău
Technical University of Moldova
ORCID: 0000-0001-9090-7164, olga.danilescu@chim.utm.md
Lilia Croitor, PhD, Institute of Applied Physics, MSU from Chişinău
ORCID: 0000-0003-0757-7358
Ion Bulhac, dr. hab., assoc. prof., Institute of Chemistry, MSU from Chişinău,
ORCID: 0000-0002-2437-2875
Paulina Bourosh, PhD, assoc. prof., Institute of Applied Physics, MSU from Chişinău
ORCID: 0000-0002-3418-531X
Olga Kulikova, PhD, Institute of Applied Physics, MSU from Chişinău
ORCID: 0000-0002-1457-0878

Abstract. *Three dihydrazone Schiff base ligands, H₂L¹ = 2,6-diacetylpyridine bis(isonicotinoylhydrazone), H₂L² = 2,6-diacetylpyridine bis(nicotinoylhydrazone) and H₂L³ = 2,6-diacetilpiridină bis(picolinoylhydrazone), have been used as promising chemosensors for Cd(II) detection using photoluminescence and UV-vis spectroscopy. In addition, mononuclear coordination compounds of Cd(II) with these ligands have been prepared.*

Key-words: *Schiff base, Cd(II), chemosensor, photoluminescence, UV-vis spectroscopy.*

Introducere

Poluarea reprezintă degradarea calităţii mediului înconjurător. Degradarea mediului cu poluanţi precum metalele grele (Pb, Cd, Hg) pot cauza probleme grave, un motiv fiind toxicitatea sporită a acestora, capacitatea de bioacumulare în organisme, precum şi incapacitatea de biodegradare. Dintre ionii de metale grele periculoşi, Cd²⁺ este unul dintre cei mai toxici poluanţi ai mediului, deoarece se acumulează şi se deplasează cu uşurinţă prin lanţul alimentar şi inhalare, dăunând omului şi animalelor. Astfel, detectarea Cd²⁺ este o sarcină esenţială şi nemijlocită, precum şi stabilirea metodelor practice, economice şi eficiente în realizarea acestor testări.

În acest studiu prezentăm proprietatea chemosenzorială a liganzilor dihidrazonici H₂L¹, H₂L² şi H₂L³ în detectarea Cd²⁺, ca rezultat al complexării la aceşti ioni.

Rezultate şi discuţii

Sinteza templată dintre Cd(NO₃)₂·4H₂O, 2-diacetilpiridina şi hidrazidele acizilor izonicotinic/nicotinic/picolinic în mediu etanolic a generat trei compuşi coordinaivi mononucleari [Cd(H₂L¹)(NO₃)₂] (1), [Cd(H₂L²)(NO₃)(EtOH)]NO₃·2H₂O (2) şi [Cd(H₂L³)(NO₃)(H₂O)]NO₃·H₂O (3) [1].

Studiul cu raze X pe monocristale a stabilit modul de coordinare al ligandului la Cd^{2+} în complexii **1-3**, iar sfera coordinativă a ionului metalic prezentând o bipiramida pentagonală, planul ecuatorial al căreia îl formează liganzii organici (H_2L^1 , H_2L^2 și H_2L^3) pentadentați (N_3O_2), cu pozițiile apicale ocupate de anionii NO_3^- în **1**, un anion NO_3^- și o moleculă de etanol în **2**, și de un anion NO_3^- și o moleculă de apă în **3**.

Spectrele de absorbție UV-vis ale liganzilor și compușilor **1-3** au fost înregistrate în soluție etanolică ($2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Profilurile spectrelor UV-vis complex-ligand pentru perechile **1**- H_2L^1 (277 și 309 nm), **2**- H_2L^2 (272 și 311 nm) și **3**- H_2L^3 (278 și 316 nm) sunt similare, dar variate după intensitate. Pentru a studia complexarea liganzilor cu ionii Cd^{2+} , a fost efectuată titrarea spectrofotometrică a liganzilor în prezența Cd^{2+} . După adăugarea unor concentrații crescătoare de Cd^{2+} (10-100 μL) la soluțiile etanolice de liganzi s-a observat că benzile de absorbție 277 și 309 nm în spectrul H_2L^1 , 293 și 311 nm în cazul H_2L^2 și 278 și 316 nm în H_2L^3 descresc și sunt însoțite de apariția umărului în regiunea 350-400 nm în H_2L^1 și creșterii intensității benzilor la 403 nm în H_2L^2 și 400 nm în H_2L^3 . Modificarea culorii amestecurilor analizate în rezultatul adăugării a cel puțin 40 μL de Cd^{2+} la soluțiile liganzilor (H_2L^1 , H_2L^2 și H_2L^3) demonstrează formarea compușilor coordinativi stabili ai $\text{Cd}(\text{II})$. Limita de detecție a Cd^{2+} pentru liganzii H_2L^1 , H_2L^2 și H_2L^3 constituie $5,05 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $4,66 \cdot 10^{-5}$ mol/L și respectiv $8,5 \cdot 10^{-6}$ mol/L, care ne indică o sensibilitate sporită a agenților de coordinare studiați.

Ulterior a fost efectuat studiul proprietăților fotoluminescente (FL) ale liganzilor de tip baze Schiff și complexilor **1-3**, realizat în stare solidă la temperatura camerei, $\lambda_{\text{ex}} = 337,1$ nm, în regiunea cu valorile lungimii de undă cuprinse între 350-750 nm. Profilurile spectrelor FL ale liganzilor H_2L^1 și H_2L^2 sunt similare conform intensității maximului de emisie, iar profilul spectrului FL al bazei Schiff H_2L^3 este de 50 de ori mai inferior comparativ cu cele ale liganzilor 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). Acest studiu a demonstrat că coordonarea bazelor Schiff H_2L^1 și H_2L^2 la ionii de $\text{Cd}(\text{II})$ indică o stingere a FL, iar complexarea ligandului H_2L^3 relevă o intensificare majoră a FL. Intensitatea FL a liganzilor organici H_2L^1 și H_2L^2 este de cca 10 ori mai intensă comparativ cu intensitatea FL a complexilor cercetați **1** și **2**, iar complexul **3** manifestă activitate fotoluminescentă, de cca 300 ori mai intensă comparativ cu FL agentului de coordinare H_2L^3 (Figura 1). Dacă spectrul FL ligandului H_2L^3 prezintă o bandă foarte slabă, cu maximul la 2,75 eV (450 nm), atunci complexul **3** emite fluorescență albastră cu maximul la 2,8 eV (440 nm).

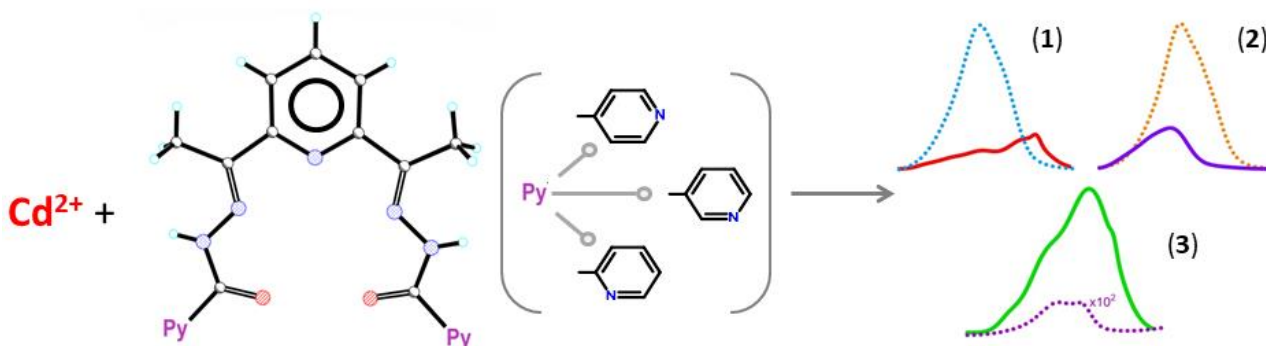


Fig. 1. Schema schimbării efectului FL H_2L^1 , H_2L^2 și H_2L^3 (linii întrerupte) și a complexilor $\text{Cd}(\text{II})$ respectivi (linii continue)

Proprietățile fotoluminescente pot servi ca bază pentru aplicare în variate domenii tehnologice și științifice, de exemplu, în chimia analitică – fluorescența pronunțată a complexului metalic comparativ cu cea a ligandului organic poate fi aplicată pentru detectarea acestui ion metalic.

Concluzii

Trei liganzi de tip bază Schiff dihidrazonici au fost investigați în calitate de potențiali chemosenzori sensibili în detectarea Cd(II). Liganzii organici (H_2L^1 , H_2L^2 și H_2L^3) coordonează în mod similar la Cd(II), conducând la obținerea unui complex mononuclear molecular (**1**) și doi compuși coordinativi mononucleari cu structură ionică (**2** și **3**), care manifestă variate proprietăți fotoluminescente. Liganzii H_2L^1 și H_2L^2 reprezintă chemosenzori care sting efectul FL în prezența Cd(II), în timp ce H_2L^3 este un exemplu excelent de chemosenzor, care intensifică efectul FL prin complexare la Cd^{2+} .

Mulțumiri

Rezultatele incluse în acest studiu au fost realizate în cadrul a trei proiecte din "Programul de stat (2020-2023)", finanțate de ANCD: 20.80009.5007.28, 20.80009.5007.15 și 20.80009.5007.19, precum și în cadrul Programului Național de Burse oferit de Federația Mondială a Savanților (FMS).

Bibliografie

1. DANILESCU, O., BOUROSH, P., KULIKOVA, O.V., CHUMAKOV, Y.M., BULHAC, I., CROITOR, L. Dihydrazone Schiff base ligands – appropriate chemosensors for Cd(II) detection. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, vol. 146, p. 110199. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110199> (IF: 3.428).

CZU: 543.275.3:543.3:504.3.054

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p109-112

INTERRELAȚIA CALITATEA AERULUI ȘI CEA A DEPUNERILOR ATMOSFERICE SOLIDE (STUDIUL DE CAZ)

INTERRELATION AIR QUALITY AND SOLID ATMOSPHERIC DEPOSITS (CASE STUDY)

Raisa Lozan, dr. cerc. conf., USM din Chișinău
Anatolie Tăriță, dr., cerc. conf., USM din Chișinău
Maria Sandu, dr., cerc. conf., USM din Chișinău
Elena Moșanu, dr. USM din Chișinău
Anna Comarnițchi, cercetător științific stagiar, USM din Chișinău

Raisa Lozan, PhD, research associate, MSU from Chisinau
ORCID 0000-0001-5305-1934, raicalozan@gmail.com
Anatolie Tarita, PhD, associate prof., MSU from Chisinau
ORCID 0000-0002-7152-3023
Maria Sandu, PhD, associate prof, MSU from Chisinau
ORCID 0000-0001-6617-7747
Elena Mosanu, PhD, MSU from Chisinau
ORCID 0000-0003-0215-951X
Anna Comarnitchi, trainee scientific researcher, MSU from Chisinau
ORCID 0000-0002-6759-4339

Abstract. The qualitative monitoring of solid atmospheric deposits (snow and snow showers, hail, vetches, hoar frost) and the interdependence between the content of pollutants in the air and the establishment of the regularities for the formation of the chemical composition of the water coming from the solid deposits are the main objective of this study. The total mineralization of the water coming from the fallen solid deposits varied between 19 and 55 mg/dm³, the minimum value (single sample) recorded was 8 mg/dm³, and the maximum 55 mg/dm³. Rainfall water prices reached 0.2 to 0.55 mval/dm³.

The sulphate ion is one of the basic constituents in the snow water, and its content is between 0.6 and 5.0 mg/dm³. The chemical characteristics obtained for the waters from the studied solid atmospheric deposits denote that they do not have a significant impact on the quality of the environmental components.

Keywords: solid atmospheric deposits; quality and chemical composition of water; air quality.

Introducere

Circuitul apei în natură este influențat de o serie de factori care condiționează anumite procese fizice și chimice din atmosferă, determinând umiditatea atmosferică și chiar climatul zonei respective. Acești factori ar fi: evaporația, condensarea, conținutul și încărcătura chimică a precipitațiilor [1-3].

Precipitațiile atmosferice cuprind totalitatea produselor de condensare și cristalizare a vaporilor de apă din atmosferă, care cad, și ajung la suprafața pământului sub formă *lichidă* (ploaie și averse de ploaie, burniță), *solidă* (ninsoare și averse de zăpadă, grindină, măzărice, chiciură), sau sub ambele forme în același timp (lapovită și averse de lapoviță). Repartiția precipitațiilor este condiționată de un complex de factori, dintre: temperatura, vânturile, apropierea sau depărtarea de bazinele maritime, relieful, expoziția reliefului, curenții maritimi, precum și învelișul vegetal [4, 5].

În funcție de starea lor de agregare, poluanții atmosferici pot fi divizați în: *poluanți gazoși*, care reprezintă 90% din masa totală de poluanți și *particule solide*, care constituie 10% din masa totală de poluanți atmosferici.

Odată evacuați în mediu, substanțele poluante nu rămân în locurile unde sunt produse, ci prin intermediul unor factori sunt deplasate pe distanțe mai scurte sau mai lungi.[6, 7]. Chiar și cei solizi

pot fi surse de poluare a mediului la distanțe mari de la sursa emitentă. Pe măsură ce se îndepărtează se împrăștie și datorită unor fenomene fizice sau chimice, în anumite zone ele cad pe pământ sau se descompun. Principalii factori care contribuie la mișcarea poluanților în atmosferă sunt: temperatura, umiditatea, vântul, turbulența și fenomenele meteorologice.

Obiectivele studiului:

- Monitorizarea cantitativă și calitativă a depunerilor atmosferice solide;
- Interdependența dintre conținutul poluanților din aer și stabilirea legăturilor de formare a compoziției chimice a apei provenite din depunerilor solide;
- Evaluarea impactului surselor de poluare a aerului atmosferic asupra componenței chimice a apelor din depunerile solide.

Metode de evaluare, metodologia de lucru

Metodica de cercetare și de calcul, precum și metodele de analiză sunt conforme prevederilor legislației europene, utilizând metodologiile recomandate de Agenția Europeană de Mediu (EAA) și de Convenția asupra poluării transfrontiere pe distanțe lungi (EMEP).

Pentru realizarea studiului au fost colectate probe de depuneri solide (zăpadă proaspătă, chiciură), conform cerințelor normative [8, 9], respectând tipul de veselă și condițiile de conservare.

Analiza componenților chimici s-a realizat conform standardelor în vigoare [10-12] prin utilizarea metodelor chimice și fizice clasice.

Rezultate și discuții

Apele în general, cât și cele din precipitații, în special, joacă un rol esențial în circulația și distribuția poluanților în mediu. Activitatea umană contribuie direct sau indirect la înrăutățirea calității mediului înconjurător printr-o diversitate mare de surse de poluare antropică.

Precipitațiile atmosferice, inclusiv cele solide, sunt deosebit de eficiente în mobilizarea și înlăturarea poluanților din atmosferă. Parametrii de calitate ai precipitațiilor constituie indici prețioși pentru evaluarea impactului generat de sursele de poluare a atmosferei, de aceea s-a procedat la monitorizarea calității apelor din depunerile atmosferice solide. Colectarea probelor s-a efectuat în regim manual. În cele 15 probe de depuneri solide (zăpadă, chiciură) colectate au fost analizați 14 indicatori de calitate (pH, alcalinitate, aciditate, NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , HCO_3^- , mineralizare).

Mineralizarea totală a apelor provenite din depunerile solide căzute a variat între 19 și 55 mg/dm^3 , valoarea minimă (proba unică) înregistrată a constituit 8 mg/dm^3 , iar cea maximă 55 mg/dm^3 (tab-le 1 și 2).

Ionii de calciu (Ca^{2+}) și **magneziu** (Mg^{2+}) determină duritatea apelor din precipitații. Conținutul lor a fost între 0,2 și 0,55 mval/dm^3 .

Ionul sulfat (SO_4^{2-}) este unul din constituenții de bază din apa zăpezilor, iar conținutul lui este cuprins între 0,6 și 5,0 mg/dm^3 . În atmosferă sulfații derivă din particulele de praf care conțin minerale cu sulf, din oxidarea bioxidului de sulf și a hidrogenului sulfurat. De asemenea, ionul sulfat se poate forma și pe cale organică prin intermediul proceselor biochimice din care rezultă hidrogen sulfurat, iar oxidarea acestuia duce la apariția ionului sulfat.

Tabelul 1. Evoluția comparativă (anii 2020-2023) a calității apei provenite din depunerile solide (zăpada), (or. Chișinău, sector Telecentru, scuar)

Indicatori de calitate	Valoarea/data recoltării			
	19.01.20 (0-15 cm)	18.01.21 (0-2 cm)	27.01.21 (0-8 cm)	12.01.23 (0-1 cm)
pH	6,31	7,21	6,61	7,65
Duritatea, me/dm^3	0,35	0,47	0,08	0,25

Ca ²⁺ , mg/dm ³	6,51	8,23	1,31	4,21
Mg ²⁺ , mg/dm ³	0,36	0,48	0,22	0,52
Cl ⁻ , mg/dm ³	0,74	11,2	2,41	8,83
SO ₄ ²⁻ , mg/dm ³	0,67	4,43	1,23	0,78
HCO ₃ ⁻ , mg/dm ³	44,2	29,3	11,0	23,2
NH ₄ ⁺ , mg/dm ³	0,11	3,47	0,84	1,47
NO ₂ ⁻ , mg/dm ³	0,034	0,084	0,11	0,25
NO ₃ ⁻ , mg/dm ³	1,42	4,88	2,75	3,02
Mineralizarea, mg/dm ³	36,9	55,1	19,1	41,6

Tabelul 2. Evoluția comparativă (anii 2020-2023) a calității apei provenite din depunerile solide sub formă de chiciură, (proba 1 - or. Chișinău, Telecentru, scuar; proba 2 – ecosistem silvic, Hăncești)

Indicatori de calitate	Proba 1	Proba 2
pH	6,10	5,94
Duritatea, me/dm ³	0,27	0,26
Ca ²⁺ , mg/dm ³	2,88	2,10
Mg ²⁺ , mg/dm ³	1,34	1,83
Cl ⁻ , mg/dm ³	2,82	2,68
SO ₄ ²⁻ , mg/dm ³	1,92	1,72
HCO ₃ ⁻ , mg/dm ³	7,64	5,86
NH ₄ ⁺ , mg/dm ³	0,24	0,21
NO ₂ ⁻ , mg/dm ³	0,00	0,00
NO ₃ ⁻ , mg/dm ³	0,64	0,43
Mineralizarea, mg/dm ³	29,6	26,8

Cea mai mare cantitate a *ionilor de bicarbonat* provine din bioxidul de carbon din atmosferă și cel format în sol. Când pH-ul are valori sub 4,5, cea mai mare parte a ionilor de bicarbonat se transformă în molecule de acid carbonic. Ca urmare alcalinitatea apei se determină prin cantitatea de acid tare necesar substituirii anionilor acizilor slabi. Consumul de acid tare fiind direct proporțional cu conținutul total al HCO₃⁻, care variază între 5 și 44 mg/dm³.

Compușii azotului (*ionii de amoniu, azotat și azotiți*) sunt depistați în apele din zăpadă în cantități variabile. Pentru ionii de amoniu se înregistrează concentrații medii de până la 0,5 mg/dm³; pentru azotați – până la 0,7 mg/dm³; pentru azotiți – 0,05 mg/dm³. Acești ioni apar în urma descompunerii substanțelor organice ce conțin azot (amoniu); azotitul ca produs intermediar al oxidării microbiene a amoniacului sau a reducerii bacteriene a azotaților; azotatul reprezentând gradul cel mai mare de oxidare în ciclul natural al azotului: materia organică (proteine complexe) - aminoacizi – amoniac - azotiți-azotați.

Tabelul 3. Conținutul elementelor biogene în probele de zăpadă (mg/dm³)

Punct de colectare	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	P _{total}
or. Chișinău, sector Telecentru	0,42	0,63	0,044	0,035
Ecosistem silvic, Hăncești, Staționarul Ecologic al IEG.	0,34	0,52	0,036	0,031

Concentrația ionilor de hidrogen variază, deoarece *pH-ul* atinge valori cuprinse între 6,3 și 7,7. Valorile pH-ului indică cantitatea substanțelor ce provoacă aciditatea sau alcalinitatea apelor din depunerile atmosferice solide și poate caracteriza proprietățile agresive ale apei asupra factorilor de

mediu (ape naturale, sol, vegetație). În funcție de pH-ul apei din depunerile atmosferice solide analizate pot fi clasificate ca neutre.

Concluzii:

1. Depunerile solide căzute în zonele din studiu însumează cantități mici într-un număr mare de zile.
2. Reacția activă a probelor de zăpadă și chiciură se înscrie în categoriile *slab acidă* și *neutră* după valorile medii ale pH-lui.
3. Duritatea apei provenite din topirea depunerilor solide este cuprinsă între de 0,25 și 0,55 me/dm³, iar mineralizarea lor a variat între 19 și 55 mg/dm³. Conținutul compușilor azotului este variabil de la probă la probă, însă valoarea medie pentru ionii de amoniu atinge 0,5 mg/dm³, pentru azotiți cu 0,05 mg/dm³ și pentru azotați 0,7 mg/dm³.
4. Caracteristicile chimice obținute pentru apele din depunerile atmosferice solide studiate denotă, că acestea nu prezintă un impact semnificativ asupra calității componentelor de mediu.

Bibliografie

1. LOGAN B.E. *Environmental Transport Processes*. New York, 1999, 240 pag. ISBN 0471188719, 9780471188711
2. ЛАСЦЕ Г.Ф. *Климат Молдовы*. Л., Гидрометеиздат, 1989, 372 с.
3. ХРОМОВ С.П. *Метеорологический словарь*. Л., 1985, 456 с.
4. ATKINSON B. Mesoscale atmospheric circulations. *In Journal of Climatology*. N-J, 1981, pp. 496 <https://doi.org/10.1002/joc.3370020313>
5. *Справочник по климату рм - Атмосферные осадки*. Л., 1979, 24 с.
6. COJOCARU I. *Surse, procese și produse de poluare*. Iași, Junimea, 1995, 190 p.
7. GAVRILESCU M., ș.a. *Reducerea poluanților la sursă și minimizarea deșeurilor*. Iași, ed. Ecozone, 2004, 220 p.
8. *Наставление гидрометеорологическим станциям и постам*. Ч.І, Л, Гидрометеиздат, 1985. 299 с.
9. *Методы и технические средства оперативного мониторинга качества поверхностных вод*. Гидрохимические материалы. 1991, т.100, с.311.
10. *Унифицированные методы исследования качества вод*. ч.1. *Методы анализа вод*. М., Наука, 1983
11. *Руководство по контролю загрязнения атмосферы*. РД 52.04.182-896 М., 1991, 683 с.
12. MIHĂILESCU C., LATIF M.A., OVERCENCO A. *Moldova Water Quality Monitoring Program*. Chișinău, 2006, 40 p. ISBN 9789975982528

CZU: 54-386:547-3-38

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p113-116

STUDIUL DFT AL SPECIAȚIEI AQUA-CLORO-COMPLECȘILOR Cr(III)

7

DFT STUDY OF THE SPECIATION OF AQUA CHLORO COMPLEXES OF Cr(III)

Victor Ciornea, dr., lect. univ., UPS „Ion Creangă” din Chișinău
Ion Arsene, dr., conf. univ., UPS „Ion Creangă” din Chișinău
Iolanta Bălan, dr., lect. univ., Institutul de Chimie, USM
Corneliu Cojocaru, dr., Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași, Romania;
Institutul de Cercetare, Inovare și Transfer Tehnologic, UPS „Ion Creangă” din Chișinău

Victor Ciornea, PhD, lecturer, UPS “Ion Creanga” from Chisinau,
ORCID: 0009-0000-6704-8728, ciornea.victor@upsc.md
Ion Arsene, dr., conf. univ., UPS „Ion Creanga” from Chisinau
ORCID: 0000-0003-3102-3507

Iolanta Balan, PhD, lecturer, Institute of Chemistry, USM
ORCID: 0000-0002-8704-1344

Corneliu Cojocaru, PhD, Institute of Macromolecular Chemistry „Petru Poni” from Iasi, Romania;
Institute for Research, Innovation and Technology Transfer, UPS “Ion Creanga” from Chisinau,
ORCID: 0000-0002-3651-6178

Abstract. In this study, the density functional theory (DFT) was applied to analyze 10 complex species of chromium chloride hexahydrate. The DFT computations were performed using the unrestricted UB3LYP/6-31 model, in the aqueous solvent, with spin $S=3/2$ and symmetry conditions. It was possible to identify a new species $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})_2]^+$ which has a tetragonal pyramidal configuration of $3\text{H}_2\text{O}+2\text{Cl}^-$ ligands. The energetic stability for complex species increases in the following order $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl})_3]^0$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Cl})]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, *cis*- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})_2]^+$, *fac*- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})_3]^0$, *mer*- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})_3]^0$ and *trans*- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})_2]^+$, and the energy values, in u.a.e., ranges from -2883.638387 to -2883.488280.

Keywords: *speciation, complexes, Cr(III), DFT, energy stability*

Introducere

În manualele de chimie coordinativă sarea $\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, ce conține aquaclorocomplecși ai cromului(III), reprezintă un exemplu clasic pentru reprezentarea izomeriei de hidratare întâlnită la compușii coordinativi [1, 2]. Astăzi sunt cunoscute mai multe lucrări ce descriu mecanismele de izomerizare și aquație a complecșilor în soluție [3, 4]. Structurile în stare cristalină a unor din acești izomeri sunt prezentați în [5, 6].

Autorii [3] au prezentat constantele cinetice, termodinamice și energia de activare a mecanismului de izomerizare și reacțiile aquație a complecșilor în soluția acidului percloric și au prezentat finalizarea acestor transformări la complexul $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, conform schemei prezentate în fig. 1.

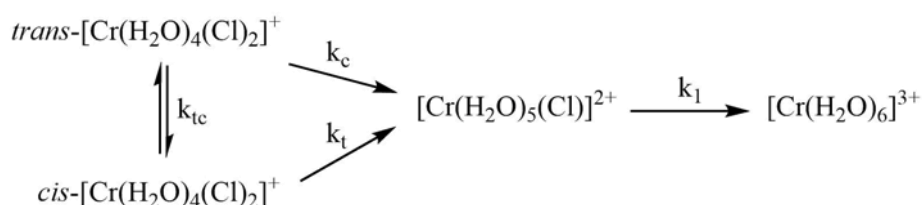


Fig. 1. Mecanismul de izomerizare și reacțiile aquație a complecșilor Cr(III)

Totuși în aceeași lucrare, conform rezultatelor analizelor UV-Vis [3] aproximativ după 8 ore, în soluție, speciile existente se transformă în specia $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Cl})]^{2+}$. Datorită acestor informații, foarte mulți cercetători astăzi presupun existența în soluție doar a speciilor complexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ și $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Cl})]^{2+}$, în care poliedru de coordinare al ionului generator de complex Cr^{3+} se află într-o înconjurare octaedrică al liganzilor H_2O și Cl^- .

Pentru a aduce mai multă explicitate, recent (anul 2022) Masahito Uchikoshi și coautorii au realizat un studiu UV-Vis/X-ray la pH=1 în soluție HCl [4]. Rezultatele acestora indică, la prima etapă, disociația complecșilor (ce rezultă la dizolvarea sării $\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) cu formarea cationului plan-pătrat $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$. Odată cu mărirea concentrației ionilor de clorură se amplifică procesele de anahție și formarea complecșilor tetraedru deformat $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})]^{2+}$, apoi complexul bipiramidă trigonală $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl})_3]^0$ și în final octaedru distorsionat $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl})_4]^-$.

Dacă rezultatele cercetărilor lui Masahito Uchikoshi (și coautorilor) vin cu multe dovezi cantitative și calitative, în literatura de specialitate lipsesc studiile *ab initio* sau *DFT* al acestor complecși. Astfel, noi aducem în prezenta lucrarea rezultatele preventive ale unui studiu DFT al tuturor izomerilor cunoscuți ce derivă din $\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Cl})]^{2+}$, *cis*- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})_2]^+$, *trans*- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})_2]^+$, inclusiv al izomerilor electroneutri $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl})_3]^0$, *mer*- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})_3]^0$ și *fac*- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})_3]^0$. Prezenta lucrare de asemenea vine cu prezentarea unei specii $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})_2]^+$, care nu a fost descrisă până acum în literatura de specialitate.

Metode computaționale și software

Analiza DFT a implicat folosirea programului GAUSSIAN 09 [7, 8]. Pentru optimizarea structurilor geometrice ale speciilor complexe selectate s-a utilizat modelul nerestricționat UB3LYP/6-31, în solventul apă, cu spin sumar $S = 3/2$ și condițiile de simetrie conform datelor din Tabelul 1.

Rezultate și discuții

Pentru studiu DFT au fost selectate și analizate 9 specii complexe, derivați cunoscuți, ce apar la dizolvare în apă ai $\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, descriși în literatura de specialitate [3-6]. Utilizarea metodei DFT a făcut posibilă identificarea unei specii necunoscute, nedescrise până acum, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})_2]^+$ (G) cu configurație piramidal tetragonală, unde atomul central de Cr(III) are numărul de coordinare 5 în înconjurarea liganzilor $3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^-$.

Rezultatele DFT sunt prezentate în Tabelul 1. Calculele au presupus un mediu neutru, în solventul apă. Nu s-a luat în considerație tăria ionică și hidroliza complecșilor. (Energia, în u.a.e., pentru medii cu solvent (apă) a ionului Cl^- este -460,365922, iar a moleculei H_2O de -76,395475).

Tabelul 1. Specii complexe și date ale studiului DFT

Număr de coordinare		Specia complexă	Abrev.	Config. geom.	Simetria	Energia, u.a.e.	Energia totală, u.a.e.
Cl^-	H_2O						
0	6	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	A	octaedru	T_h	-1502,528762	-2883,626528
	4	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	B	plan-pătrat	D_{2h}	-1349,599564	-2883,488280
1	5	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Cl})]^{2+}$	C	octaedru	C_{2v}	-1886,469305	-2883,596624
	3	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})]^{2+}$	D	tetraedru	C_{3v}	-1733,597173	-2883,515442

2	4	<i>cis</i> -[Cr(H ₂ O) ₄ (Cl) ₂] ⁺	E	octaedru	C _{2v}	-2270,474088	-2883,630960
		<i>trans</i> -[Cr(H ₂ O) ₄ (Cl) ₂] ⁺	F	octaedru	D _{2h}	-2270,481515	-2883,638387
2	3	[Cr(H ₂ O) ₃ (Cl) ₂] ⁺	G	piramidă tetragonală	C _s	-2194,038808	-2883,591155
3	2	[Cr(H ₂ O) ₂ (Cl) ₃] ⁰	H	bipiramidă trigonală	C _{2v}	-2578,009183	-2883,591083
3	3	<i>mer</i> -[Cr(H ₂ O) ₃ (Cl) ₃] ⁰	I	octaedru	C _{2v}	-2654,451276	-2883,637701
		<i>fac</i> -[Cr(H ₂ O) ₃ (Cl) ₃] ⁰	K	octaedru	C _{3v}	-2654,445538	-2883,631963

Conform acestor rezultate este posibilă aprecierea stabilității energetice pentru speciile A-K. Stabilitatea speciilor, conform abreviatului din Tabelul 1, crește în seria următoare: B, D, H, G, C, A, E, K, I și F. Utilizând aceste valori și datele din literatură, putem presupune speciația formelor cloro- și aqua- complecșilor Cr(III) care ar implica mai multe etape, dependență de specificul acestuia, diluția în mediu acid, diluția în apă și concentrarea (Figura 2).

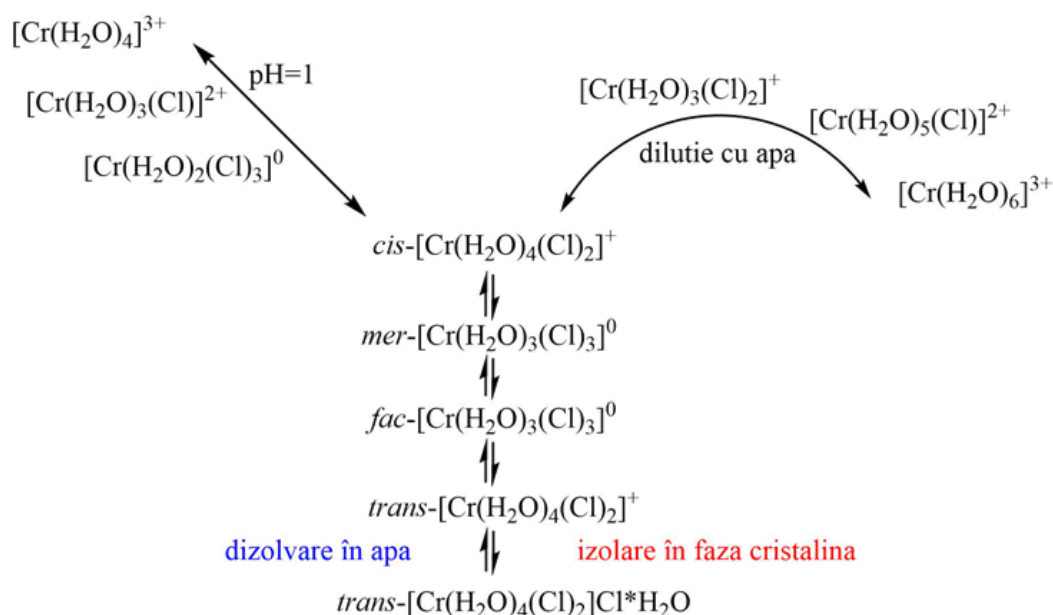


Fig. 2. Speciația formelor cloro- și aqua- complecșilor Cr(III)

Conform datelor [5, 6] în fază cristalină clorurii de crom(III) este prezentă sub formă complexului clorură de *trans*-tetraaquadichlorocrom(III). Dizolvarea în apă a clorurii de crom(III), produce în soluție ionul complex *trans*-[Cr(H₂O)₄(Cl)₂]⁺ care ulterior poate participa la reacții de anafie cu ionul clorură și formează complexul *fac*-[Cr(H₂O)₃(Cl)₃]⁰ și *mer*-[Cr(H₂O)₃(Cl)₃]⁰. Următorul proces, diluția, presupune reacția de aquație cu formarea speciilor *cis*-[Cr(H₂O)₄(Cl)₂]⁺, iar diluția cu apă conduce la formarea intermediarului [Cr(H₂O)₃(Cl)₂]⁺ și a formei cu o stabilitate mai mică [Cr(H₂O)₅(Cl)]²⁺. Dacă diluția continue, procesul de aquație se oprește la forma [Cr(H₂O)₆]³⁺ (Figura 2) [3]. Această formă se poate obține și în medii acide HNO₃ și HClO₄, deoarece ionii NO₃⁻ și ClO₄⁻ au o mică predispunere spre formarea de complecși.

Dacă diluția se petrece în mediu HCl, atunci speciile *trans*-[Cr(H₂O)₄(Cl)₂]⁺ *cis*-[Cr(H₂O)₄(Cl)₂]⁺ participă în reacție de anafie cu ionii clorură, iar specia *fac*-[Cr(H₂O)₃(Cl)₃]⁰ și *mer*-[Cr(H₂O)₃(Cl)₃]⁰ doar în reacții de disociație complexă cu eliminarea unei molecule de apă, toate

formând specia neutră $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl})_3]^0$. La concentrații mai exprimate a ionilor $[\text{H}_3\text{O}]^+$ transformarea continuă fiind urmat de o reacție de aquație formând specia $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})]^{2+}$, care poate disocia, în astfel de condiții $\text{pH}=1$, la specia cea mai nestabilă plan-pătrată $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$.

Concluzii

Au fost analizate 10 specii complexe ce apar la dizolvarea în apă a clorurii de crom(III) prin metoda DFT cu modelul nerestricționat UB3LYP/6-31, în solvent apă, cu spin sumar $S = 3/2$ și condiții de simetrie.

Pentru speciile complexe studiate stabilitatea energetică crește în următoarea ordine: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl})_3]^0$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Cl})]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, *cis*- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})_2]^+$, *fac*- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})_3]^0$, *mer*- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})_3]^0$ și *trans*- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})_2]^+$, cu identificarea unei specii complexe noi $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})_2]^+$ care are o configurație piramidal tetragonală a liganzilor $3\text{H}_2\text{O}+2\text{Cl}^-$; valorile energiilor variază de la -2883,638387 u.a.e. până la -2883,488280 u.a.e.

S-a efectuat o presupune preventivă a speciației formelor cloro- și aqua- complecșilor Cr(III). Această se petrece în mai multe etape care decurg diferit. În soluții diluate au loc reacții de disociație complexă sau aquație de la izomerul *trans*- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})_2]^+$ spre specia $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. În soluții acide formele complexe participă în reacții de anație formând $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl})_3]^0$ care ulterior se transformă în specia $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})]^{2+}$, la specia cea mai nestabilă plan-pătrată $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$.

Mulțumiri

Studiul a fost realizat cu sprijinul financiar al proiectelor 20.80009.5007.27 și 20.80009.5007.28 (Agenția Națională de Cercetare și Dezvoltare a Republicii Moldova).

Bibliografie

1. COTOVAIA A. Combinații coordinative: Prelegeri, Chișinău: „Bons Offices”, 2013, p. 68.
2. IORDAN A., PALAMARU M., CECAL A. Introducere în chimia compușilor de coordinație, Iași: Tehnopress, 1997, p. 271.
3. MONSTED L., MONSTED O. Reaction Rate Studies of the Acid Hydrolysis of Some Chromium(III) Complexes. *Acta Chem. Scand.*, 1978, vol. A 32, nr. 1, pp. 19-24.
4. MASAHITO U. et al. Speciation of chromium aqua and chloro complexes in hydrochloric acid solutions at 298 K. *RSC Adv.*, 2022, vol. 15, no. 50, p. 32722–32736.
5. DANCE G. I., FREEMAN C. H. The Crystal Structure of Dichlorotetraaquo chromium(III) Chloride Dihydrate: Primary and Secondary Metal Ion Hydration. *Inorg. Chem.*, 1965, vol. 4, nr. 11, pp. 1555-1561.
6. MOROSIN B. The crystal structure of $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\times 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.*, 1966, vol. 21, pp. 280-284.
7. BECKE D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, nr. 2, pp. 1372-1377.
8. STEPHENS P., et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, vol. 98, nr. 45, pp. 11623-11627.

CZU: 547.625:544.12

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p117-119

**STUDIUL SPECTROSCOPIC AL IZOMERIZĂRII TERMICE A
[4-(4-CLOROBENZILOXI)-3-METILFENIL](*p*-TOLIL)DIAZENA**

**THE SPECTROSCOPICAL STUDY OF THERMAL ISOMERIZATION OF
[4-(4-CHLOROBENZYLOXY)-3-METHYLPHENYL](*p*-TOLYL)DIAZENE**

Vily Marius Cimpoiășu, dr., prof. univ., drd., Universitatea din Craiova
Ion Pălărie, dr., lect. univ., Universitatea din Craiova
George Brătulescu, dr., prof. univ., Universitatea din Craiova

Vily Marius Cimpoiășu, PhD, professor, PhD student, University of Craiova
ORCID: 0000-0002-5643-0013, vilycimpoiasu@yahoo.com
Ion Pălărie, phd, lecturer, University of Craiova
ORCID: 0000-0002-9032-3748
George Brătulescu, phd, professor, University of Craiova
ORCID: 0000-0002-4059-454X

Abstract. *In this paper we report spectroscopic studies with which we evaluated the kinetics of the reverse spontaneous thermal isomerization process in the dark cis→trans for [4-(4-chlorobenzoyloxy)-3-methylphenyl] (*p*-tolyl)diazene. We calculated the rates of the primary thermal isomerization process and estimated the activation energy. We highlighted the fact that several spontaneous thermal processes are present, each address a specific isomerization pathway.*

Key-words: *azo compounds, isomerization, cis, trans, activation energy*

Introducere

Izomerizarea termică spontană a izomerilor *cis* și *trans* a compușilor azo este studiată intens, aceștia având diverse și interesante aplicații tehnologice [3]. Compusul studiat de noi are caracteristică de cristal lichid și prezintă birefringență optică într-un interval de temperatură [2].

Materiale și metode

Formula structurală, spectrul de absorbție al [4-(4-clorbenziloxi)-3-metilfenil](*p*-tolil)diazena

Compusul azoic [4-(4-clorbenziloxi)-3-metilfenil](*p*-tolil)diazena a fost sintetizat anterior [1] și caracterizat din punct de vedere al analizei termice și al cineticii chimice. În Figura 1A am prezentat formula sa structurală și geometria optimizată a izomerului *trans*. În lucrarea [2] am determinat spectrul de absorbție UV-Vis al acestui compus azoic dizolvat în 1,4-dioxan (solvent transparent în UV) cu un spectrometru de înaltă rezoluție Ocean Optics HR4000. Remarcăm trei benzi de absorbție, două în domeniul UV: prima bandă compusă din sub-benzi la $\lambda_1 = 258,93$ nm și $\lambda_2 = 340,13$ nm (tranziție $\pi - \pi^*$), a doua bandă $\lambda_3 = 369,06$ nm și a treia în domeniul vizibil $\lambda_4 = 444,84$ nm ($n - \pi^*$). În lucrarea de față folosim ca solvent acetona din considerente de toxicitate și de stabilitate temporală (măsurătorile durează zeci de ore). Spectrul UV este similar cu cel obținut în dioxan, fără contribuțiile primei benzi și parțial din a doua (vezi Figura 1B). Folosim ultima bandă, centrată pe 450 nm, pentru calculele ulterioare (este banda caracteristică pentru izomerul *cis*) [4].

Mai întâi am generat izomeri *cis* în soluțiile *trans* prin pompaj optic cu lumină UV provenită de la o lampă de Hg (500 W) cu filtru UV îngust de 350 nm timp de cel puțin 30 de minute. Apoi am înregistrat serii de spectre de absorbție la interval de aprox. 60 sec., timp suficient pentru a evidenția procesul invers de izomerizare spontană termică. Măsurătorile au fost realizate la întuneric și la temperaturi constante: 15, 30, 40 și 50°C.

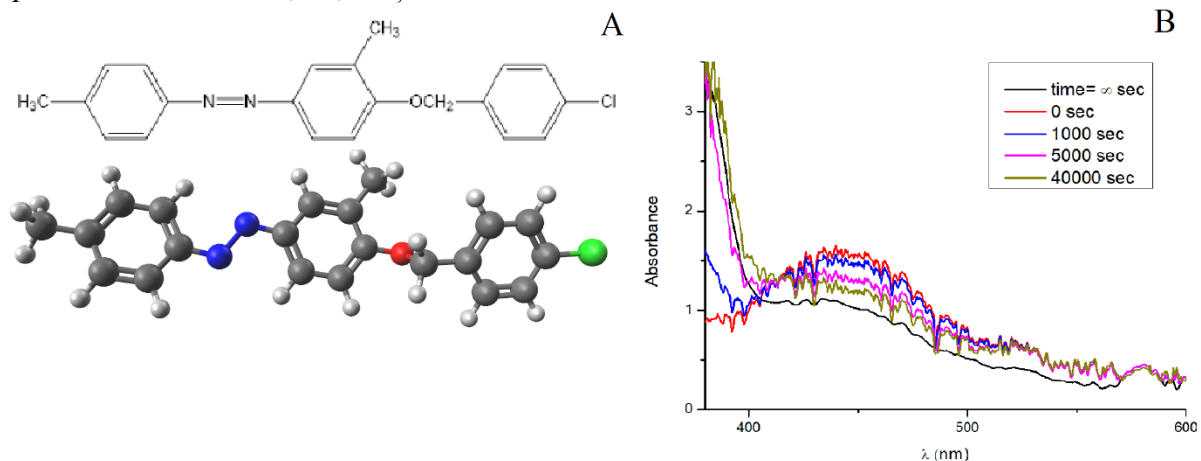


Fig. 1. A. Structura chimică a [4-(4-clorbenziloxi)-3-metilfenil](*p*-tolil)diazena și geometria optimizată a izomerului *trans* obținută prin minimizarea energiei în câmp de forțe de tip MMFF94 realizată cu softul Avogadro 1.2.0. B. Spectrele UV-Vis înregistrate la diverși timpi experimentali (la temperatura de 50°C)

Cinetica procesului de izomerizare termică spontană

Se arată relativ simplu că dependența concentrației izomerului *cis* în funcție de timp este dată de relația:

$$\frac{c_{cis}(t)}{c_{cis}(0)} = \frac{A(\lambda, \infty) - A(\lambda, t)}{A(\lambda, \infty) - A(\lambda, 0)} = \sum_{i=1}^n p_i e^{-k_i t} \quad , \quad (1)$$

unde k_i – sunt constantele de viteză, p_i sunt populațiile caracteristice, în scenariul cel mai general de procese exponențiale suprapuse, $A(\lambda, 0)$ este absorbanta pentru forma *cis*, $A(\lambda, \infty)$ este cea pentru izomerul *trans* iar $A(\lambda, t)$ sunt înregistrate la diverși timpi (vezi exemplele din Figura 1B).

Rezultate, discuții și concluzii

În Figura 2A, se observă că evoluția concentrației de izomer *cis* cu timpul este o multi-exponențială, cu mențiunea că este evidentă comportarea doar pentru temperaturile de 40 și 50°C. Cu toate acestea, se poate realiza fitarea cu o multi-exponențială și reține pentru calculul constantei de viteză k doar exponențiala cea mai rapidă (proces primar)[5]. Aspectul multi-exponențial arată că sunt prezente simultan mai multe procese de izomerizare termică, fiecare cu calea sa specifică. Căile specifice implică existența formelor intermediare între *cis* și *trans*, metastabile, cu timpi de viață diferiți. Formele intermediare implică modificări specifice ale unghiurilor/planelor implicate în legătura azo.

În Figura 2B este prezentată curba caracteristică Arrhenius cu care, din dependența liniară a $\ln(k)=f(1/T)$ obținem energia de activare E_a a procesului primar termic primar de izomerizare spontană *cis* → *trans* la întuneric. Valoarea calculată este de $72,79 \pm 2,18$ kJ/mol, în bună concordanță cu datele din literatură.

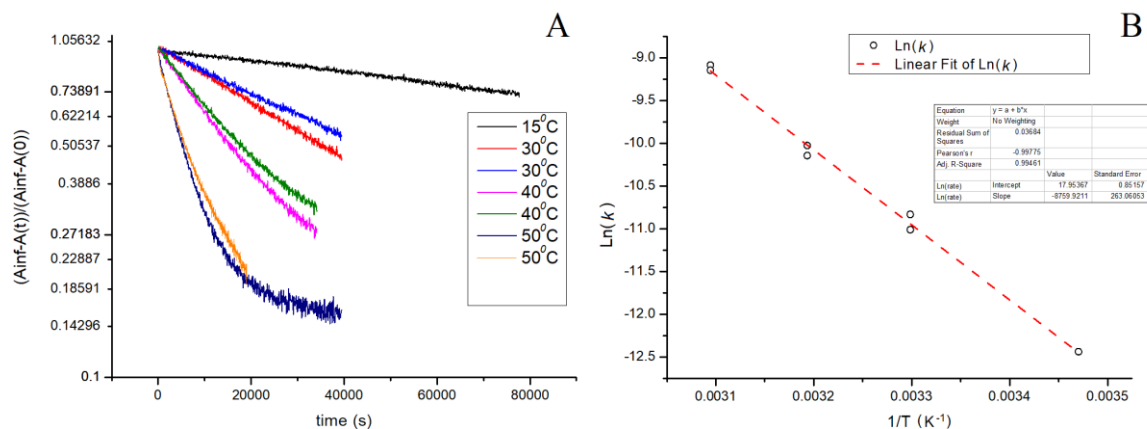


Fig. 2. A. Măsurătorile de cinetică termică a procesului *cis*→*trans* (reacția la întuneric) a [4-(4-clorbenziloxi)-3-metilfenil](p-tolil)diazena în acetonă. B. Curba de tip Arrhenius și fitarea liniară cu parametrii asociați

Mulțumiri: Această lucrare a fost susținută de grantul POCU/993/6/13 -153178, cofinanțat de Fondul Social European în cadrul Programului Operațional Sectorial Capital Uman 2014–2020.

Bibliografie

- BRĂTULESCU, G.; LE BIGOT, Y.; DELMAS, M. Use of electromagnetic micro-waves without solvent or absorbent support: application to the synthesis of aromatic azoethers, *Synthetic Commun.*, 1997, 27, p. 1037–1042, doi: 10.1080/00397919708003048 (IF 1,937).
- CIMPOIAȘU, V. M.; PĂLĂRIE, I.; BRĂTULESCU, G.; DASCĂLU, C.; ROTARU, P. The optical birefringence study of [4-(4-chlorobenzoyloxy)-3-methylphenyl](p-tolyl)diazene dye, *U.P.B. Sci. Bull., Series A*, 2021, 83(4), p. 205-216. (IF 1,16).
- MARTURANO, V.; AMBROGI, V.; BANDEIRA, N. A. G.; TYLKOWSKI, B.; GIAMBERINI, M.; CERRUTI, P. Modeling of Azobenzene-Based Compounds, *DE GRUYTER Physical Sciences Reviews*. 2017, p. 1-11, doi: 10.1515/psr-2017-0138.
- PĂLĂRIE, I. Spectroscopic investigations of cis-trans transitions in new synthesized aromatic monoazoethers. *Phys. AUC*, 2002, 12, p. 98–101.
- STEINBRECHER, GY.; SCOREI, R.; CIMPOIASU, V. M.; PETRISOR, I. Stable Reconstruction of the T2 Distribution by Low-Resolution NMR Measurements and the Classical Markov and Hausdorff Momentum Problem. *Journal of Magnetic Resonance*, 146 (2), 2000, p. 321–334, doi: 10.1006/jmre.2000.2150 (IF 2,734).

BIODIVERSITATE ȘI ECOLOGIE

BIODIVERSITY AND ECOLOGY

CZU: 551.586"(498)

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p121-128

CARACTERISTICI BIOCLIMATICE ALE JUDEȚULUI BRĂILA

BIOCLIMATIC CHARACTERISTICS OF BRĂILA COUNTY

Alina-Adriana Tudor, profesor de biologie
Școala Gimnazială "Vasile Alecsandri", Brăila, România

Alina-Adriana Tudor, biology teacher
Vasile Alecsandri Secondary School, Braila, Romania
ORCID: 0009-0007-0486-0402, alina.tudor@vasilealecsandribraila.ro

Abstract. *Bioclimatic indices are designed to highlight the influence of climate on the human body. The analysis of the SSI bioclimatic index for the period 2000-2012 for Braila county shows that the values of the bioclimatic indices are dependent on the variation of the values of meteorological parameters measured at climatological observation times (air temperature and air humidity). The SSI index also showed that in Braila county there are predispositions for a wide range of bioclimate types.*

Keywords: *bioclimatology, SIMMER index SSI, discomfort, weather-sensitive population*

Introducere

Analiza indicilor bioclimatici reprezintă un punct de plecare pentru stabilirea nivelului de confort sau disconfort al unei regiuni. Clima și procesele climatice controlează în mare măsură atât distribuția, mărimea, forma cât și proprietățile dar și comportamentul organismelor vii. Circulația generală a atmosferei, la scară planetară, determină, repartitia arealelor deșertice sau cu exces de precipitații, obligând viețuitoarele să se adapteze atât genetic cât și comportamental la situații extreme.

Începutul bioclimatologiei ca știință este legat de elaborarea formulelor de calcul ale indicelui Scharlau (Scharlau K., 1950) și a indicelui de confort Thom (Thom, Bosen, 1959), a indicelui Terjung (1966) și a indicelui HUMIDEX (Masterson, Richardson, 1979).

Cercetările bioclimatice reprezintă puncte de atracție și interconexiune în momentul de față. Aspecte relevante privind analiza indicilor bioclimatici a fost realizată de cercetători de la diverse școli geografice germane și poloneze Andreas Matzarakis, Krzysztof Blazejczyk, Robert Twardosz (Long-Term changes of bioclimatic Conditions în Cracow- Poland – 2010). Cele mai importante realizări cu caracter bioclimatic din România sunt datorate activității de cercetare susținute de Elena Teodoreanu (Bioclima stațiilor balneoclimaterice din România-1984; Bioclimatologia umană - 2002; Geografia medicală -2004) și Nicoleta Ionac (Clima și comportamentul uman-1998; Mic tratat de geografie medicală -2000). Cea mai amplă și recentă lucrare în domeniul cercetării bioclimatice publicată în anul 2008 este Atlasul bioclimatic al României (Nicoleta Ionac și Sterie Ciulache) fiind prima lucrare de acest gen în literatura de specialitate din România. Pe lângă aceste lucrări științifice există o paletă largă de articole și studii care au avut în vedere aspectele influenței condițiilor meteorologice asupra organismului uman. Cercetările în domeniul bioclimatologiei sunt în momentul de față destul de ample și într-o continuă dezvoltare.

De asemenea, semnificative sunt și articolele care au ca obiectiv analiza diferiților indici bioclimatici din Dobrogea, litoralul Mării Negre (Grigore, 2010), arealul munților Parâng (Merciu, 2010), zona Moldovei, a Podișul Sucevei (Teodoreanu, Mihăilă, 2012), a județului Iași (Dragotă, Runcanu, 1993-1994), particularități privind analiza fractală a unor parametri climatici din Parcul

Natural Balta Mică a Brăilei (Andronache, 2011; Andronache, Ciobotaru, 2012), sau din Municipiul Focșani (Ciobotaru și colab., 2019), precum și raportul dintre indici bioclimatici, climă și cultura viței-de-vie din zona Sardiniei (Cossu et al., 2004).

BAZA DE DATE, METODE ȘI MIJLOACE TEHNICE UTILIZATE ÎN CERCETARE

Pentru realizarea comunicării am utilizat un fond de date diversificat care a fost analizat și prelucrat prin metode și tehnici specifice studiilor geografice.

1. Baza de date

Suportul principal a fost reprezentat de baza de date care a cuprins mai multe tipuri de informații preluate din mai multe surse și a fost alcătuită din:

- Date climatice obținute de la Administrația Națională de Meteorologie, Stația Meteorologică Brăila și de la The National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) (<https://www.ncdc.noaa.gov/>) (Fig. nr. 1);

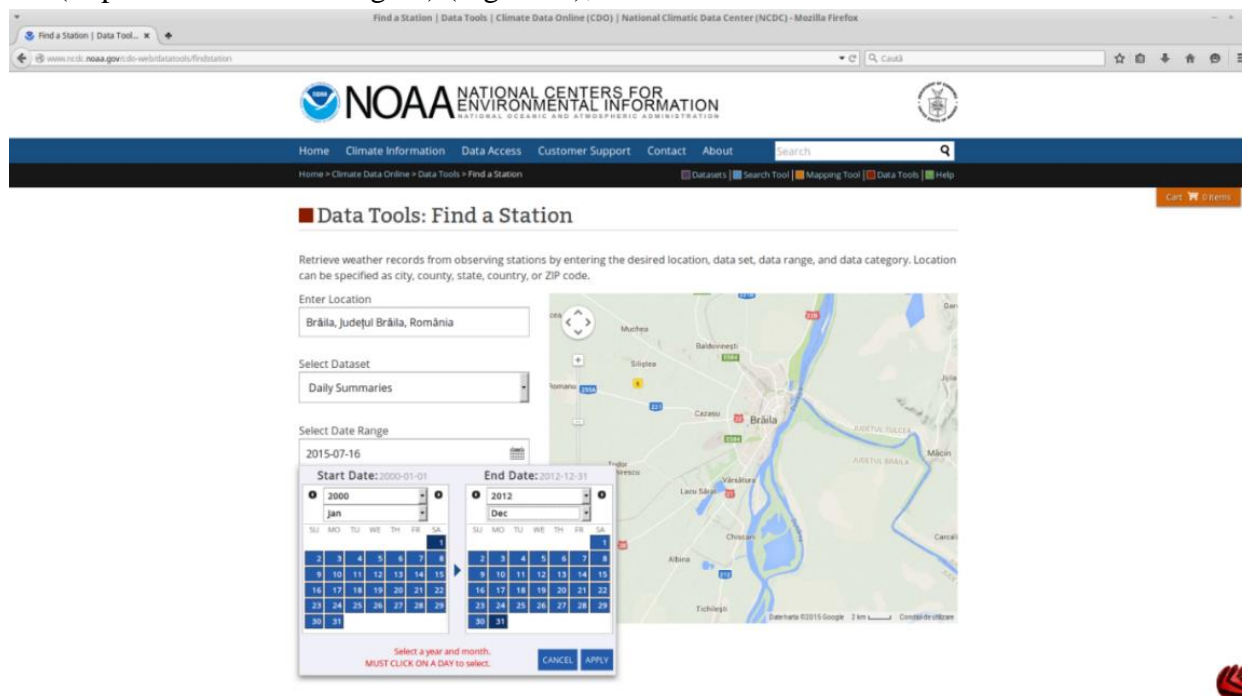


Fig. 1. Extragerea datelor climatice brute de pe serverul NOAA
(<http://www.ncdc.noaa.gov/cdo-web/datatools/findstation>)

- Lucrări științifice publicate, articole și studii relevante pentru acest studiu.

2. Metode de cercetare

În realizarea lucrării au fost utilizate atât metode clasice ale cercetării în știință (analiza, sinteza, inducția, deducția, metoda comparativă), metode specifice cercetării geografice (metoda cartografică, metoda analizei spațiale), cât și metode moderne precum:

- analiza indicilor bioclimatici – prin determinarea acestora cu ajutorul formulelor de calcul specifice.

3. Mijloacele tehnice utilizate

În etapele de editare, prelucrare și analiză a datelor s-a utilizat platforma bioclimatică a Universității din Milano (<http://www.naturmed.unimi.it/>). Pentru operații de tehnoredactare și

formatare a datelor climatice, întocmirea tabelelor privind indicii bioclimatici cât și pentru realizarea graficelor s-a utilizat programul Microsoft Excel 2007 Home and Student.

4. Determinarea Indicelui SIMMER de vară - SSI

Indicele SIMMER de vară - SSI descrie condițiile de stres caloric din semestrul cald al anului (lunile mai - septembrie). Acest recent indice de disconfort bioclimatic, prezentat la cea de-a 80-a conferință a Asociației Americane de Meteorologie, care a avut loc la Long Beach, California, în 11 iunie 2000, reprezintă o nouă versiune a Indicelui SIMMER de vară, care a fost calculat de John W. Pepi și publicat într-un număr estival al revistei *Weatherwise* din 1987 (Pepi, 1987).

Acest indice a fost calculat pe baza unor modele fiziologice și a unor teste umane efectuate pe parcursul a 75 de ani, de către Societatea Americană de Ingineria Sistemelor de Încălzire și Răcire (ASHRAE), în cadrul Universității statului Kansas. Indicele SIMMER de vară a fost, așadar, testat din punct de vedere fiziologic și confirmat prin legi științifice obiective, fiind un indicator complex al stării de confort/disconfort bioclimatic (Pepi, 2000).

The image shows a web interface for calculating the Summer Simmer Index (SSI). At the top, there is a header for the University of Milan (Università degli Studi di Milano) with the website address www.naturmed.unimi.it and a logo. Below the header, the text reads 'Centro di Ricerche in Bioclimatologia Medica, Biotecnologie e Medicine Naturali'. The main content area is titled 'Indici biometeoclimatici' and contains a section for 'Summer Simmer Index' with the subtitle 'Calcolo del Summer Simmer Index.'. There are two input fields: 'Inserire T° (°C)' and 'Inserire Umidità (%)'. Below these fields are two buttons: 'ESEGUI' and 'ANNULLA'. At the bottom, there is a label 'Valore Indice' followed by an empty output field. On the left side, there is a navigation menu with links: 'Biometeolab', 'Home', and 'Ritorna a Indici'.

Fig. 2. Modalitatea de calcul al indicelui bioclimatic SSI
(http://www.naturmed.unimi.it/m_indice_SumSim.html)

Formula de calcul a acestui indice include valoarea temperaturii aerului (măsurată la termometrul uscat), exprimată în ° Fahrenheit și valoarea umezelii relative a aerului. Indicele SSI se poate calcula însă numai pentru valori ale temperaturii aerului cuprinse între +22°C și +53°C, în afara acestui interval, indicele dobândind numai valori corespunzătoare clasei superioare a scării de clasificare: „extrem de cald” (Fig. nr. 2).

$$(\text{SSI}) = 1.98 \times (\text{T}_{\text{usc}} - (0.55 - 0.0055 \times (\text{UR})) \times (\text{T}_{\text{usc}} - 58)) - 56.83$$

în care: T_{usc} (°F) = temperatura termometrului uscat (°F) și UR = umezeala relativă a aerului (%).
Pentru transformarea temperaturii aerului din (°F) în (°C) se folosește formula :

$$\text{T}_{\text{usc}}(\text{°F}) = (9 / 5) \cdot \text{T}_{\text{usc}}(\text{°C}) + 32$$

5. Zona de studiu

Județul Brăila este situat în sud-estul României, ocupând o parte din Lunca Siretului inferior, o parte din Câmpia Bărăganului, mici porțiuni din Câmpia Sălcioara și Câmpia Buzăului. În est, județul Brăila cuprinde Balta Brăilei. Poziția pe harta României este data de următoarea coordonate:

- 28° și 10' longitudine estică, punct extrem fiind comuna Frecatei;
- 27° și 5' longitudine estică, punct extrem fiind comuna Galbenu;
- 45° și 28' latitudine nordică, punct extrem fiind comuna Măxineni;
- 44° și 44' latitudine nordică, punct extrem fiind comuna Ciocile.

Clima județului Brăila este temperat de tranziție cu nuanțe continentale. Situat în apropierea Mării Negre, județul Brăila are temperaturi medii mai ridicate cu 0,5 – 1 °C, față de restul Câmpiei Române.

Temperatura medie anuală este de 11,1°C, maxima absolută înregistrată în anul 1951, ajungând la 44,5°C, minima absolută scăzând până la – 30°C, în anul 1942. Temperaturile medii lunare variază pe un ecart destul de mare, de la luna cea mai rece (ianuarie- 3,1°C) la luna cea mai caldă (iulie 23,1°C). Umiditatea aerului se datorează advecțiilor aerului maritim tropical și mediteranean cald, sau cald și umed, care se produc în general iarna, ca și a celor oceanice, mai frecvente vara. Marea Neagră constituie și ea o sursă de umezire a aerului în condițiile traversării ei de ciclonii mediteraneeni cu evoluție retrogradă. Sursă principală de umezire a aerului o constituie evaporația apei la care se adaugă evapotranspirația plantelor și a solului. Umiditatea relativă anuală a aerului ajunge la peste 72%, iarna depășind 80%, în timp ce vara reprezintă 65%. Precipitațiile anuale sunt reduse (în medie 456 mm) și au caracter torențial vara. Cantitatea anuală de precipitații nu acoperă necesitățile obținerii unor producții agricole mari, *deficitul de apă (peste 350 mm anual)* fiind acoperit prin irigații (Sandu și colab., 2008).

Rezultate și discuții

Județul Brăila se încadrează climatului temperat de tranziție cu nuanțe continentale, cu veri călduroase și uscate și ierni reci, precipitații reduse și perioade de secetă, cu maxim de precipitații la sfârșitul primăverii și minimum de precipitații în timpul iernii.

Bioclimatul județului Brăila este **excitant-solicitant** și se caracterizează prin:

- veri fierbinți, ierni relativ reci, umezeală moderată, nebulozitatea și precipitațiile reduse, viteza vântului relativ redusă, presiunea atmosferică mare și durata de strălucire a soarelui crescută;
- stres cutanat, pulmonar și global crescut, confort termic moderat (chiar scăzut - prin încălzire);
- solicitarea brutală și accentuată a termolizei, a sistemului nervos central și vegetativ, a glandelor endocrine
- prezintă însă și avantaje: datorită gradului crescut de însorire, se produc ameliorarea proceselor imunobiologice de apărare nespecifică și îmbunătățirea metabolismului calciului cu favorizarea depunerii în os (Vasilescu și Cintează, 2007).

Analiza indicelui bioclimatic SSI se bazează pe datele meteorologice înregistrate pe o perioadă de 12 ani (2000– 2012) existente în arhiva A.N.M. (Administrația Națională de Meteorologie), a Stației Meteorologice Brăila și din prelucrarea bazei de date pusă la dispoziție online de *The National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)*. Pentru a descrie indicele

bioclimatic SSI au fost prelucrate (conform metodologiei descrise) valorile minime și maxime ale temperaturii și umezelii relative.

Indicele SIMMER de vară - SSI descrie condițiile de stres caloric din semestrul cald al anului (lunile mai - septembrie). În Tabelul nr. 1 sunt redată clasele de valori ale indicelui SSI (°C) corespunzătoare diferitelor clase de disconfort și efectele resimțite de populație.

Tabelul 1. Clasele de valori ale indicelui SSI (°C) corespunzătoare diferitelor clase de disconfort și efectele resimțite de populație

Senzație bioclimatică	Indice SSI	Efectele resimțite
Răcoros	$20.9^{\circ}\text{C} \leq \text{SSI} < 24.7^{\circ}\text{C}$	Cea mai mare parte a populației resimte o ușoară stare de disconfort prin răcire
Confort	$24.7^{\circ}\text{C} \leq \text{SSI} < 28.0^{\circ}\text{C}$	Stare de confort pentru toată populația
Destul de cald	$28.0^{\circ}\text{C} \leq \text{SSI} < 32.4^{\circ}\text{C}$	Cea mai mare parte a populației resimte o ușoară stare de disconfort prin încălzire
Cald	$32.4^{\circ}\text{C} \leq \text{SSI} < 37.4^{\circ}\text{C}$	Accentuarea stării de disconfort prin încălzire
Moderat de cald	$37.4^{\circ}\text{C} \leq \text{SSI} < 44.0^{\circ}\text{C}$	Disconfort accentuat prin încălzire. Risc de insolație în condiții de expunere prelungită și/sau activitate fizică
Foarte cald	$44.0^{\circ}\text{C} \leq \text{SSI} < 51.1^{\circ}\text{C}$	Toată populația resimte o acută stare de disconfort prin încălzire. Risc de șoc caloric.
Sufocant	$51.1^{\circ}\text{C} \leq \text{SSI} < 64.9^{\circ}\text{C}$	Disconfort maxim prin încălzire. Risc maxim de șoc caloric, mai ales pentru persoanele sensibile (bătrâni și copii).

Indicele SSI a putut fi calculat, la stația meteorologică Brăila, pentru intervalul *mai – septembrie* (59 luni din totalul de 156, adică aproximativ 38%) (Tabelul nr. 2) remarcându-se pentru perioada analizată prezența *disconfortului bioclimatic foarte cald* (1 luna, valoarea maximă: $44,53^{\circ}\text{C}$ - iulie 2012), *moderat cald* (21 luni, toate vara), *cald* (21 luni, din care 15 luni vara), *destul de cald* (13 luni, din care doar 2 luni vara) dar și prezența *confortului termic* (3 luni, în afara verii – valoarea minima fiind de $26,52^{\circ}\text{C}$ în septembrie 2003). Luna iunie este caracterizată prin prezența *disconfortului bioclimatic prin încălzire de tipul cald*, lunile iulie și august de tipul *moderat cald*, iar lunile mai și septembrie tipul *destul de cald*. Aceste ultime două luni prezintă treceri foarte bruște de la un tip bioclimatic la altul în așa fel încât analiza valorilor indicelui SSI nu este pe deplin concludentă.

Tabelul 2. Valorile maximelor lunare anuale ale indicelui SSI (2000-2012) (Sursă date: date prelucrate după ANM – Stația Meteorologică Brăila și NOAA - <https://www.ncdc.noaa.gov>)

Luna/an	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
2000					28.98	34.52	38.57	41.65				
2001						32.01	43.78	44.37	30.75			
2002					32.61	35.02	39.15	37.39	26.66			
2003					35.48	36.42	37.12	41.15	26.52			
2004						31.75	37.01	36.34	28.59			
2005						32.75	37.42	36.39	31.72			
2006						33.95	38.02	40.98	31.14			
2007					32.71	37.93	42.42	39.97	28.11			
2008						36.15	37.12	42.56	27.38			
2009					29.07	36.74	40.19	38.94	32.55			
2010					31.32	34.78	40.03	43.87	29.07			
2011					28.75	34.12	40.15	39.14	36.13			
2012					29.52	39.51	44.53	40.69	36.31			

La nivelul întregii perioade analizate (Fig. nr 3a), cele mai mari ponderi le au *disconfortul termic moderat de cald* (36%) și *cald* (35%). În 22 % din totalul perioadei analizate (13 luni) populația resimte o *ușoară stare de disconfort prin încălzire*. *Confortul termic* este specific doar pentru 5% din lunile perioadei analizate (3 luni).

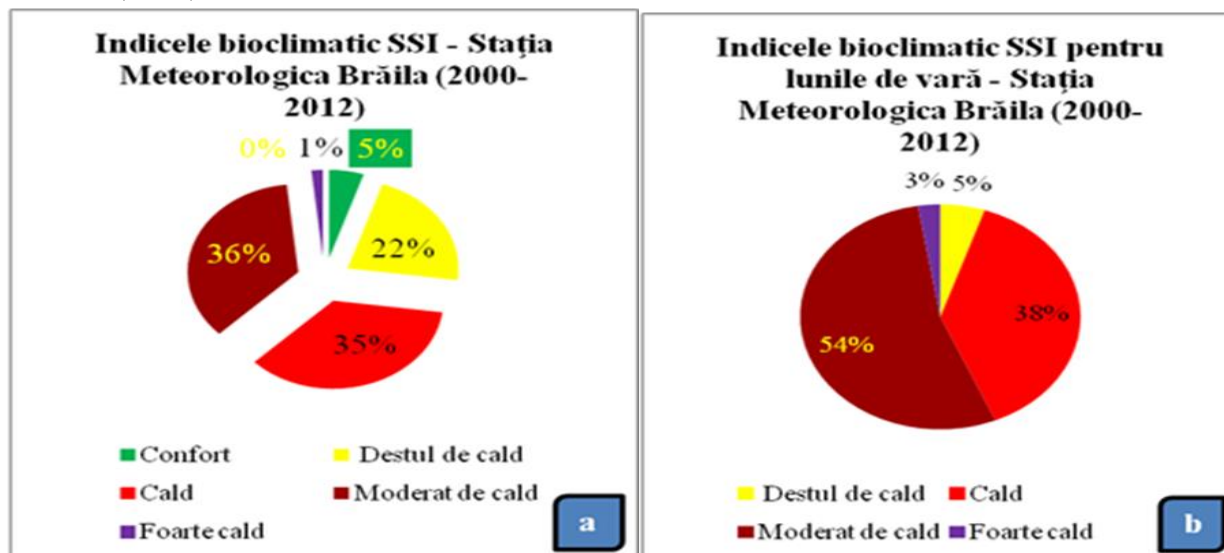


Fig. 3. Ponderea claselor de senzație bioclimatică resimțită de populație conform indicelui bioclimatic SSI, la Stația Meteorologică Brăila (2000-2012) [a. întreaga perioadă analizată; b. lunile de vară]

(Sursă date: date prelucrate după ANM – Stația Meteorologică Brăila și NOAA - <https://www.ncdc.noaa.gov/>)

În timpul verii (fig. 3b), disconfortul termic este mai accentuat (implicit crește presiunea asupra fiziologiei și comportamentului uman). Cele mai mari ponderi le au *disconfortul termic moderat de cald* (54%) și *cald* (38%), populația județului Brăila fiind supusă *unui risc și mai accentuat de insolație* în condiții de expunere prelungită și/sau activitate fizică. În 5 % din perioada verii (2 luni) populația resimte o *ușoară stare de disconfort prin încălzire*. *Confortul termic* nu s-a manifestat în nici o luna de vară analizată.

Senzația de foarte cald, atunci când populația întreaga resimte o acută stare de *disconfort prin încălzire*, cu risc de *șoc caloric*, s-a înregistrat doar în luna iulie 2012 (Tabelul nr. 2).

Concluzii

Clima are implicații în confortul și în starea de sănătate a populației. În aceste condiții, analiza detaliată a indicilor bioclimatici este utilă în studiul variației lor în spațiu și timp pe o scară unică de referință în scopul evidențierii principalelor arii și perioade de confort și disconfort / risc bioclimatic la care sunt expuși locuitorii regiunii analizate.

Analiza indicelui bioclimatic SSI din perioada 2000-2012, pentru județul Brăila, reliefează faptul că valorile indicilor bioclimatici sunt dependenți de variația valorilor parametrilor meteorologici măsurați la orele de observație climatologică (temperatura aerului și umezeala aerului).

Indicii bioclimatici au rolul de a evidenția influența exercitată de climă asupra organismului uman. Climatul excitant-solicitant de stepă, specific județului Brăila, forțează organismele vii să se adapteze la precipitații scăzute și temperaturi excesive, la veri călduroase și secetoase și ierni geroase.

Disconfortul bioclimatic se reflectă în prevalența din ce în ce mai crescândă a bolilor cardiovasculare și respiratorii.

Considerăm că oscilația confort – disconfort, specifică bioclimatului excitant-solicitant imprimă o amprentă asupra aspectelor comportamentale, o mare parte a brăilenilor având un comportament caracterizat prin intoleranță, violență non-verbală sau verbală, indiferență, lipsa inițiativei comunitare, interacțiuni dominant informale și impulsivitate (Vasilescu și Cintează, 2007).

În concluzie, indicele SSI a arătat că în județul Brăila există predispoziții pentru o paletă variată de tipuri de bioclimat. În aceste condiții rezultatele obținute din analiza acestor indici bioclimatici ar putea fi corelate, în studii ulterioare, cu patologia umană, știindu-se ca în cazul unor extreme climatice, populația meteosenzibilă poate prezenta riscul de producere a unor boli cardio-respiratorii până la șoc caloric.

Bibliografie

1. ANDRONACHE I., 2011, Fractal analysis of Balta Brăilei, The Annals of Valahia University of Târgoviște, Geographical Series, Tome 11, p.175-185.
2. ANDRONACHE I., CIOBOTARU A-M., 2012, Fractal analysis of certain climatic, hydrologic and geomorphologic parameters within the Balta Mica of Brăila Natural Park (Romania), Journal of Wetlands Biodiversity, II, p. 81-94.
3. CANCIU C., 2004, Considerații asupra loessurilor din Câmpia Brăilei, Analele Universității „Ștefan cel Mare” Suceava, secțiunea Geografie, anul XIII, p. 71-76.
4. CIOBOTARU, AM., ANDRONACHE, I., DEY, N. *ET AL.* Temperature-Humidity Index described by fractal Higuchi Dimension affects tourism activity in the urban environment of Focșani City (Romania). *Theor Appl Climatol*, 136, p. 1009–1019 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00704-018-2501-x>
5. COSSU Q.A. ET ALL., 2004, Indici bioclimatici e curva di maturazione del Cannonau, *L'Informatore Agrario* nr. 21
(http://www.sardegnaagricoltura.it/documenti/14_43_20070718120838.pdf).
6. DRAGOTA C., RUNCANU T., 1997, Particularități ale stresului climatic cutanat în zona Municipiului Iași, *Lucrările Seminarului Geografic „Dimitrie Cantemir”*, nr 13-14, 1993-1994, Iași.
(http://www.seminarcantemir.uaic.ro/doc/PGSDC_No_13-14_p_091.pdf).
7. GÂȘTESCU P., GRUESCU I. S. (1974), *Județul Brăila*, Editura Academiei, București
8. GRIGORE E., 2010, Analiza indicelui bioclimatic de disconfort Thom pe litoralul sudic al Mării Negre, *Universitas Geographica*, I, 1, p. 83-88.
9. GRIGORE E., 2011, Potențialul bioclimatic al Dobrogei de Sud, *Universitatea din București, Facultatea de Geografie (rezumatul tezei de doctorat)*.
10. IONAC N., CIULACHE S., (2008), *Atlasul bioclimatic al României*, Editura Ars Docenti Publishing House, Bucharest.
11. KONTOVA S., CHARALAMPOPOULOS I., CHRONOPOULOU S. A., 2006, Investigation of HUMIDEX bioclimatic index spatial pattern using geostatistical methods and GIS: The case of a green area in Nea Smyrni, *Sustainable Management and Development of Mountainous and Island Areas*, vol. II, p. 257-260.
(http://www.academia.edu/1140835/Investigation_of_HUMIDEX_bioclimatic_index_spatial_pattern_using_geostatistical_methods_and_GIS_The_case_of_a_green_area_in_Nea_Smyrni)
12. KYLE W.J., 1994, The human bioclimate of Hong Kong, Brazdil R, Kolář M. (eds.) *Proceedings of the Contemporary Climatology Conference*, Brno. TISK LITERA, Brno, p. 345-350.
13. MASTERTON J.M, RICHARDSON F.A., 1979 - HUMIDEX, a method of quantifying human discomfort due to excessive heat and humidity, CLI 1-79. Environment Canada, Atmospheric Environment Service, Downsview, Ontario.
14. MERCIU G. L., 2010, Analiza indicatorilor bioclimatici în spațiul montan de dominanță albă. *Studiu de*

- caz: sectorul nordic al Munților Parâng, *Analele Universității din Craiova, seria Geografie*, vol. 13, p. 47-54. (<http://analegeo.ro/wp-content/uploads/2010/12/3.-MERCIU-George-Laurentiu.pdf>).
15. PEPI W.J. (1987) - The Summer Simmer Index, *Weatherwise*, Vol 40, No. 3, June.
 16. PEPI W.J. (2000) - The New Summer Simmer Index. International audience at the 80th annual meeting of the AMS at Long Beach, California, on January 11.
 17. SANDU I. et al., 2008, *Clima României*, Editura Academiei Române, București.
 18. SCHARLAU K. (1950) - Einführung eines Schwülemasstabes und Abgrenzung von Schwüleazonen durch Isohygrothermen, *Erdkunde*, v.4, pp.188-201.
 19. TEODOREANU E., MIHAILA D., 2012, Is the bioclimate of Suceava plateau comfortable or uncomfortable? Analysis based on TEE and THI, *PESD*, vol6, nr1 (<http://pesd.ro/articole/nr.6/20IBSPCUABTT02062012205218.pdf>).
 20. TERJUNG W.H., 1966, Physiological climates of the conterminous United States: A bioclimate classification based on man, *Ann. Ass. Am. Geogr.*, 56, 1, p. 141-179.
 21. THOM E.C., BOSEN J.F. 1959, The discomfort index, *Weatherwise*, 12, p. 57-60.
 22. VASILESCU, O, CINTEZĂ, D. (2007); Bioclima României ca factor terapeutic, Simpozionul „Bioclimatologie și sănătate - aspecte actuale”, Institutul Național de Recuperare Medicină Fizică și Balneoclimatologie, București.
 23. http://www.naturmed.unimi.it/m_indice_SumSim.html (vizitat 7.11.2022).
 24. <https://www.ncdc.noaa.gov/> (vizitat 2.11.2022).

CZU: 502.4:633.88(478)

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p129-131

**APRECIEREA STĂRII ECOLOGICE A REZERVAȚIEI NATURALE DE PLANTE
MEDICINALE „RĂDOAIA” ÎN BAZA SPECIILOR ERBACEE**

**ASSESSMENT OF THE ECOLOGICAL STATUS OF THE "RADOAIA"
MEDICINAL PLANTS NATURAL RESERVE BASED OF HERBACEOUS SPECIES**

Anastasiia Portarescu, drd., Institutul de Ecologie și Geografie, USM
Corina Certan, dr., Institutul de Ecologie și Geografie, USM
Nadejda Grabco, dr., conf. univ., Institutul de Ecologie și Geografie, USM

Anastasiia Portarescu, drd., State University of Moldova, Institute of Ecology and Geography
ORCID: 0000-0001-7620-7049, portarescu.anastasiia@gmail.com
Corina Certan, dr., State University of Moldova, Institute of Ecology and Geography
ORCID: 0000-0002-2278-2475
Nadejda Grabco, dr., associate. prof., State University of Moldova, Institute of Ecology and
Geography
ORCID: 0000-0002-3138-3548

Abstract. *Within the researched resort, 82 herbaceous species were recorded, grouped in 72 genres and 33 families. The results of our research demonstrate the presence of species with a high degree of spread: in the study area, both the presence of species specific to forests, the edges of forests, bushes, and the presence of species that are not specific to forests, segetal and ruderal, were attested. The presence of the invasive species *Rubus caesius* L. and *Erigeron annuus* (L.) Pers. they reveal to us that they present a threat to the studied ecosystem, which is at risk of degradation.*

Keywords: *herbaceous species, invasive species, ruderal species.*

Introducere

Rezervația naturală de plante medicinale „Rădoia” – „o oază pe fundalul terenurilor agricole”, după cum o dezmiardă acad. Ursu A., este menționată în lucrările [7, 8] unde au fost efectuate cercetări asupra solului. Despre vegetația acestui ecosistem se menționează doar faptul, că pe culmea dealului deasupra satului Rădoia, unde este situată rezervația naturală, cândva creștea o vegetație hidrofilă. Referitor la vegetația forestieră lemnoasă, se menționează, că aceasta este constituită preponderent din stejărișuri cu amestec de cireș, tei, arțar etc. cu multiple poienițe în interior.

Este cunoscut faptul, că un ecosistem își poate păstra durabilitatea numai dacă acesta deține în mod echilibrat numărul de specii și este lipsit de specii invazive. Lipsa datelor referitoare la studiul floristic al rezervației a condus la necesitatea studiului componentei floristice, în special a speciilor erbacee, pentru a prognoza viitorul rezervației „Rădoia”, luând în considerație faptul, că aceasta este, totuși, o rezervație naturală de plante medicinale.

Prezentul articol a fost realizat în cadrul Proiectului: Evaluarea stabilității ecosistemelor urbane și rurale în scopul asigurării dezvoltării durabile 20.80009.7007.11 (2020-2023).

Materiale și metode

Cercetările au fost efectuate în teren pe parcursul perioadei de vegetație (mai – septembrie) a anilor 2021 – 2022. Evaluarea stării diversității floristice a fost realizată prin metoda transectelor lineare.

Drept materiale au servit fișele de lucru, în care au fost înregistrate speciile de plante întâlnite, determinatoarele autorilor Negru A., Gheideman T., Ciocîrlan V. [2, 5, 9] și ierbarul de la

Universitatea de Stat din Moldova, în baza căroră a fost stabilită apartenența sistematică a speciilor necunoscute.

Rezultate și discuții

Scopul cercetării a vizat aprecierea stării de homeostazie a rezervației naturale de plante medicinale „Rădoaia” în baza speciilor erbacee. Starea de homeostazie a ecosistemului rezervației prezintă interes științific major, întrucât prezența anumitor specii poate conduce la perpetuarea, sau din contra – la degradarea ecosistemului.

În limita stațiunii cercetate (cca 1 km de la intrarea în rezervație) au fost înregistrate 82 specii erbacee, grupate în 72 genuri și 33 familii.

Deși, rezervația este ocrotită de către stat, totuși, în interiorul acesteia sunt prezente urmele antropice, fapt pe care ni-l demonstrează atât drumurile din cadrul pădurii, cât și prezența unor specii, care nu sunt specifice ecosistemelor silvice, dar au pătruns prin intermediul antropocoriei. Chiar dacă ponderea speciilor invazive (*Rubus caesius* L. și *Erigeron annuus* (L.)) este mai mică de 2%, ele prezintă o amenințare pentru ecosistemul studiat, deoarece acestea creează concurență agresivă cu speciile native pentru apă, lumină, spațiu și nutrienți. Totodată, speciile invazive modifică ecosistemele naturale prin degradarea caracteristicilor cantitative și calitative ale covorului vegetal, reducerea fertilității și modificarea proprietăților fizico-chimice ale solului [1, 4, 6].

Pentru un studiu mai amplu, a fost efectuată analiza spectrului bioecologic al diversității plantelor erbacee din cadrul ecosistemului rezervației naturale de plante medicinale „Rădoaia”.

Analiza spectrului biomorfelor. Analiza spectrului biomorfelor, indică prezența următoarelor specii erbacee: hemicriptofite – 44 %, geofite – 21%, terofite – 9%, fanerofite și hemicriptofite – câte 5%.

Analiza spectrului grupelor ecologice în raport cu umiditatea. În raport cu condițiile de umiditate, cea mai mare diversitate a florei este reprezentată de mezofite – 45 %, cele care necesită condiții moderate față de umiditate, xeromexofit - mezofite – 24%, mezofit – mezohigrofit – 10%, precum și de xeromezofite – 8%. Ponderea grupelor ce necesită regim sporit de umiditate este destul de mică. Astfel, flora este dominată de plante adaptate condițiilor de umiditate mică și medie a solului.

Analiza spectrului indicator în raport cu troficitatea. În raport cu troficitatea substratului au fost identificate 21 specii indicatoare: eutrofe – 11 specii (52% din total); mezotrofe – 7 specii (33% din total); megatrote, oligotrofe și oligotrof - mezotrof câte o singură specie (5% din total).

Analiza spectrului geobotanic. Analiza spectrului geobotanic demonstrează că speciile din această stațiune au diverse centre de origine. Cei mai reprezentanți sunt taxonii de origine Eurasiatică, căror le revine 36%, European – 13% și Cosmopolit – 10% aceștia fiind reprezentați de către 14, 5 și 4 specii. Centrele de origine: Circumpolar, America de Nord, Mediteranean și Mediteranean Eurasiatic sunt reprezentate de către 2 specii fiecare, constituind câte 5% . Restul speciilor constituie câte 2%, întrucât acestora le revin câte o singură specie.

Rezultatele cercetării noastre ne demonstrează prezența speciilor cu grad înalt de răspândire. Astfel, în aria de studiu, a fost atestată atât prezența speciilor specifice pădurilor, marginilor de păduri, tufișuri, cât și prezența speciilor care nu sunt specifice pădurilor – cele segetale și ruderaie (*Chelidonium majus* L., *Polygonum aviculare* L., *Chenopodium album* L., *Geum urbanum* L., *Ballota nigra* L., etc.).

Spre regret, seceta din vara anului 2022 și-a pus amprenta și asupra dezvoltării vegetației din rezervația „Rădoaia”. Astfel, la sfârșitul lunii iulie, în pădure vegetația erbacee era practic absentă, iar dintre speciile care au rezistat vegetau *Asparagus tenuifolius* Lam. *Carex contigua* Hoppe, *C. pilosa* Scop. și *C. brevicollis* DC.

Concluzii

În limita rezervației naturale de plante medicinale „Rădoaia” în lunile mai-septembrie a anilor 2021-2022 au fost înregistrate 82 specii erbacee, ce aparțin la 72 genuri, grupate în 33 familii. Au fost identificate speciile ruderaie: *Chelidonium majus* L., *Chenopodium album* L., *Geum urbanum* L., *Ballota nigra* L., etc.

Prezența speciilor invazive *Rubus caesius* L. și *Erigeron annuus* (L.) Pers. deși în număr mic (2% din total) prezintă o amenințare pentru stabilitatea ecosistemului.

Referințe bibliografice

1. CERTAN, C., GRABCO, N., PORTARESCU, A. Structura taxonomică și impactul speciilor de plante invazive asupra ecosistemului urban Bălți, *Știința în Nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective, Ediția 6. 2022. Balti, Republic of Moldova, 2022*, pp. 338 - 340.
2. CIOCĂRLAN, V. Flora ilustrată a României. Pteridophyta et Spermatophyta. București: Ed. a II-a, Ceres, 2000, 1141 p.
3. CRISTEA, V., GAFTA, D., PEDROTTI, F. Fitosociologie. Ed. Presa universitară Clujeană, Cluj–Napoca, 2004. 394 p.
4. HAPCA, I. A. Rezumatul tezei de doctorat. Influența speciilor de plante invazive asupra biodiversității ariilor protejate Studiu de caz: *Reynoutria japonica* în Parcul Natural Munții Maramureșului. Cluj-Napoca, 2014. 15 p.
5. NEGRU, A. Determinator de plante din flora Republicii Moldova. Ch.: Universul, 2007. 391 p.
6. SÎRBU, C. Impactul invaziei plantelor adventive asupra biodiversității naturale, economiei și sănătății umane: considerații generale. Iași, 2011. 17 p.
7. URSU, A. Solurile pădurii Rădoaia. Revista *Mediul Ambient*, Nr. 4 (28), Chișinău, 2006, pp. 1-4.
8. URSU, A., MARCOV, I., KRAVCIUC, I. Pădurea Rădoaiei – o «oază» în stepa Bălților, *Buletinul Științific al Muzeului Național de Etnografie și Istorie Naturală a Moldovei Volumul 4 (17)*, pp. 30-36.
9. ГЕЙДЕМАН, Т. Определитель высших растений Молдавской ССР. Кишинёв: 1986, 638 с.

CZU: 574.9:574:502.3

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p132-138

BIODIVERSITATE ȘI ECOLOGIE, IERI, AZI ȘI MÂINE

BIODIVERSITY AND ECOLOGY, YESTERDAY, TODAY AND TOMORROW

Elena Ilina, profesor, Școala Gimnazială Nr. 1 din Valea Danului, Argeș

Elena Ilina, professor, Școala Gimnazială Nr. 1 from Valea Danului, Argeș
ORCID: 0009-0003-9390-7356, ilinaelena2001@gmail.com

Abstract. This article addresses the topic of biodiversity and ecology, yesterday, today and tomorrow among children, youth and adults in the community from the perspective of the very rapid development of the world economy in balance with efforts to protect and conserve biodiversity especially in rural areas where people live closely related to nature and its resources. For children and young people, biodiversity and ecology can be important in developing an understanding of how the world around them works and how they can exercise their role as responsible citizens of the planet through the conservation of biodiversity and the sustainable management of natural resources. For adults, biodiversity and ecology can have direct implications for their environment and their quality of life. They can be affected by climate change, biodiversity loss and environmental pollution. Understanding how these phenomena affect their lives can help adults make informed decisions about energy, food and natural resource consumption. Biodiversity and ecology are important concepts that mark the lives of children, young people and adults. They can help develop a deeper understanding of the environment and promote a responsible attitude towards the conservation of natural resources for future generations.

Key-words: biodiversity, ecology, conservation, environment, natural resources.

Biodiversitatea reprezintă varietatea vieții de pe Pământ, adică totalitatea speciilor de plante, animale, fungi, bacterii și alte organisme, precum și diversitatea genetică a ecosistemelor în care acestea trăiesc.

Studiul și înțelegerea biodiversității au apărut în secolul al XIX-lea, odată cu dezvoltarea științelor naturale și a taxonomiei. De atunci, studiarea biodiversității a devenit o ramură importantă a biologiei și este din ce în ce mai importantă în contextul conservării speciilor și a ecosistemelor.

Biodiversitatea este un termen folosit pentru a descrie mulțimea formelor de viață de pe Pământ, inclusiv specii de animale, plante și organisme microscopice. Această varietate este esențială pentru funcționarea sistemelor ecologice și are o importanță majoră în menținerea echilibrului ecologic al planetei noastre.

Biodiversitatea este esențială pentru menținerea funcționării ecosistemelor, inclusiv pentru furnizarea de alimente, medicamente și alte produse esențiale pentru viață. De asemenea, biodiversitatea are o valoare estetică și culturală, fiind esențială pentru dezvoltarea turismului și a recreării în aer liber.

Cu toate acestea, biodiversitatea este în pericol în prezent, din cauza activităților umane, cum ar fi defrișările, poluarea, urbanizarea și schimbările climatice. În ultimele decenii, pierderea biodiversității a devenit o problemă majoră la nivel mondial, deoarece milioane de specii sunt amenințate cu dispariția.

În ultimii ani, s-au făcut eforturi pentru a proteja și conserva biodiversitatea. Guvernele și organizațiile internaționale au luat măsuri pentru a proteja habitatul natural al animalelor și plantelor, precum și pentru a controla activitățile umane care amenință biodiversitatea.

În plus, oamenii de știință și cercetătorii au făcut eforturi pentru a înțelege mai bine biodiversitatea și pentru a descoperi noi specii. Aceștia folosesc tehnologii avansate și instrumente de cercetare pentru a monitoriza schimbările în habitatul natural și pentru a identifica noi specii.

Deși aceste eforturi sunt importante și utile, este necesar să se continue eforturile de conservare a biodiversității pentru a preveni pierderea și extincția speciilor. Oamenii de pretutindeni pot contribui la acest efort prin adoptarea de practici de mediu durabile și prin sprijinirea eforturilor de conservare a mediului înconjurător.

Astfel, biodiversitatea este un element esențial al vieții de pe Pământ și este responsabilitatea noastră să o protejăm și să o conservăm. Prin conștientizarea impactului activităților noastre asupra mediului înconjurător și prin adoptarea de practici durabile, putem contribui la protejarea și menținerea biodiversității pentru generațiile viitoare.

Biodiversitatea a existat încă de la începutul vieții pe Pământ, acum aproximativ 3,5 miliarde de ani. Cu toate acestea, oamenii au început să înțeleagă importanța biodiversității abia în secolul al XVIII-lea. În acea perioadă, exploratorii au început să colecteze și să aducă la muzeu animale, plante și alte organisme din toată lumea, determinând o creștere semnificativă a cunoștințelor despre biodiversitate.

În secolul al XIX-lea, Charles Darwin a dezvoltat teoria evoluției, care a fost cheia pentru înțelegerea modului în care viața se adaptează la diferite medii și schimbări. Această teorie a încurajat oamenii de știință să studieze diversitatea vieții și să înțeleagă relațiile dintre diferite specii.

În timpul secolului al XX-lea, biodiversitatea a devenit o preocupare globală. În 1968, Uniunea Internațională pentru Conservarea Naturii a lansat Lista Roșie a Speciilor Amenințate, care a fost prima evaluare globală a stării de conservare a speciilor. În 1992, la Conferința Națiunilor Unite asupra Mediului și Dezvoltării, s-a adoptat Convenția privind Diversitatea Biologică, care a recunoscut importanța conservării și utilizării durabile a biodiversității.

În ultimele decenii, preocuparea pentru conservarea biodiversității a crescut semnificativ. Astăzi, biodiversitatea este studiată în toată lumea, iar eforturile pentru conservarea și gestionarea resurselor naturale sunt coordonate de organizații internaționale precum Convenția privind Diversitatea Biologică și Uniunea Internațională pentru Conservarea Naturii.

Biodiversitatea a fost întotdeauna o caracteristică esențială a vieții pe Pământ, dar importanța sa a fost recunoscută abia relativ recent. Astăzi, protejarea și conservarea biodiversității sunt esențiale pentru menținerea funcționării ecosistemelor și pentru asigurarea unei planete sănătoase și sustenabile pentru toate formele de viață.

Una dintre modalitățile prin care se încearcă protejarea biodiversității în viitor este crearea de arii protejate și conservarea habitatelor naturale. În plus, există numeroase programe de conservare a speciilor pe cale de dispariție, cum ar fi programele de reproducere în captivitate și de repopulare.

Biodiversitatea în viitor reprezintă o preocupare majoră pentru comunitatea internațională. Schimbările climatice, urbanizarea, distrugerea habitatelor naturale și poluarea sunt factori care au un impact semnificativ asupra biodiversității. Acești factori ar putea duce la o scădere semnificativă a numărului de specii de plante și animale în viitorul apropiat.

De asemenea, cercetătorii din întreaga lume lucrează pentru a găsi noi modalități de a reduce impactul activităților umane asupra biodiversității. Aceștia caută modalități de a reduce poluarea și de a încuraja practicile agricole durabile și gestionarea responsabilă a resurselor naturale.

În același timp, educația este un factor important în protejarea biodiversității. Oamenii trebuie să înțeleagă importanța diversității biologice și să învețe să respecte natura și să-și însușească practici ecologice responsabile.

Protejarea biodiversității în viitor este esențială pentru menținerea unui mediu sănătos și echilibrat pentru toate speciile de plante și animale. Este nevoie de o abordare holistică și de eforturi colective din partea guvernelor, cercetătorilor și a publicului larg pentru a asigura un viitor durabil pentru toate ființele vii de pe Pământ.

Biodiversitatea este o temă importantă pentru copii, deoarece ei sunt viitorul planetei noastre și trebuie să înțeleagă importanța menținerii diversității biologice. Învățarea despre biodiversitate îi poate ajuta să dezvolte o apreciere pentru toate formele de viață, să înțeleagă interdependențele dintre plante și animale, să devină mai conștienți de propriile acțiuni și să înțeleagă rolul lor în protejarea mediului înconjurător.

Copiii pot învăța despre biodiversitate prin activități practice, cum ar fi vizite la grădinile botanice sau la parcurile naturale, excursii în natură sau prin participarea la activități de voluntariat în cadrul proiectelor de conservare a naturii. Ei pot învăța să identifice diferite specii de plante și animale, să înțeleagă impactul pe care îl au factorii umani asupra mediului și să identifice modalități prin care pot ajuta la protejarea mediului.

În plus, educația privind biodiversitatea poate ajuta la dezvoltarea unor abilități precum gândirea critică, analiza, cercetarea și comunicarea. Copiii pot să învețe cum să gândească critic despre informațiile referitoare la mediu, să analizeze problemele legate de biodiversitate și să comunice idei și soluții cu colegii și comunitatea lor.

Învățarea despre biodiversitate poate avea un impact pozitiv asupra dezvoltării copiilor, îi poate ajuta să devină cetățeni responsabili și să înțeleagă importanța protejării mediului înconjurător. Este important ca părinții și educatorii să încurajeze copiii să exploreze natura și să își dezvolte abilitățile și cunoștințele legate de biodiversitate.

Biodiversitatea este o resursă esențială pentru supraviețuirea și bunăstarea comunităților. Ea poate furniza hrană, materiale de construcție, medicamente și o serie de alte resurse valoroase. În plus, biodiversitatea are un rol crucial în menținerea funcționării ecosistemelor și în furnizarea de servicii ecosistemice, cum ar fi reglarea climatului, polenizarea plantelor sau purificarea aerului și a apei.

Comunitățile locale pot fi direct dependente de biodiversitate, în special în zonele rurale, unde oamenii trăiesc în strânsă legătură cu natura și resursele sale. Pentru aceste comunități, pierderea biodiversității poate avea consecințe grave asupra sănătății, alimentației și nivelului de trai. De aceea, este important ca și comunitățile să fie implicate în protejarea și conservarea biodiversității.

În plus, biodiversitatea poate reprezenta o sursă de venit și de dezvoltare economică pentru comunități, prin promovarea turismului ecologic sau prin valorificarea resurselor locale. Totuși, este important să se asigure că aceste activități economice nu pun în pericol biodiversitatea și ecosistemele locale.

De asemenea, educația și conștientizarea comunității sunt esențiale pentru protejarea biodiversității. Oamenii trebuie să înțeleagă importanța conservării biodiversității și să își asume un rol activ în această direcție. În acest sens, programele de educație și conștientizare a comunității sunt esențiale pentru a promova o mai bună înțelegere a biodiversității și pentru a crește gradul de implicare și acțiune a comunității.

Biodiversitatea joacă un rol crucial în viața comunităților, furnizând resurse valoroase, servicii ecosistemice și contribuind la dezvoltarea economică și socială. Este important ca și comunitățile să fie implicate activ în protejarea și conservarea biodiversității și să se promoveze educația și conștientizarea comunității în această direcție.

Ecologia este o ramură a biologiei care se concentrează pe studiul interacțiunilor dintre organisme și mediul lor înconjurător. Ecologii investighează structurile, funcțiile și relațiile din ecosisteme, precum și impactul diverselor activități umane asupra mediului înconjurător. Ecologia poate fi aplicată la nivel individual, de populație, de comunitate sau de ecosistem, și poate fi utilizată pentru a înțelege probleme de mediu și pentru a dezvolta soluții pentru a conserva și proteja mediul.

Ecologia este o știință interdisciplinară, care implică studii asupra sistemelor ecologice din punct de vedere al relațiilor dintre plante, animale, oameni și factorii fizici și chimici ai mediului înconjurător.

Ecologia este una dintre cele mai importante discipline științifice din zilele noastre, deoarece ne ajută să înțelegem modul în care sistemele naturale funcționează și cum interacționează cu activitățile umane. De asemenea, ecologia ne oferă informații despre cum putem proteja și conserva natura și biodiversitatea în lumea noastră în continuă schimbare.

Studiul ecologic se concentrează pe diverse niveluri de organizare a sistemelor ecologice, începând de la interacțiunile dintre specii la nivelul ecosistemelor și biosferei. Ecologia este, de asemenea, împărțită în subdomenii precum ecologia populației, ecologia comunității, ecologia peisajelor și ecologia globală.

O mare parte a ecologiei este dedicată studiilor asupra impactului activităților umane asupra sistemelor ecologice. Activități precum defrișarea, poluarea, schimbările climatice și supraexploatarea resurselor naturale au efecte semnificative asupra biodiversității și a sistemelor ecologice.

În ultimii ani, ecologia a început să devină mai mult decât o știință, ci și un mod de viață și un set de valori. Acest lucru se datorează creșterii preocupării oamenilor pentru problemele mediului și a eforturilor de a găsi soluții sustenabile pentru protejarea naturii și a resurselor naturale.

Ecologia este o disciplină importantă în lumea modernă, care ne ajută să înțelegem și să protejăm natura și biodiversitatea. Prin adoptarea unui stil de viață sustenabil și prin gestionarea responsabilă a resurselor naturale, putem contribui la conservarea planetei noastre pentru generațiile viitoare.

Conceptul de ecologie nu exista în lumea antică, dar multe culturi din trecut au practicat o formă de ecologie fără să o denumească astfel. De exemplu, triburile indigene din America de Nord au trăit în armonie cu natura timp de mii de ani, folosind resursele naturale cu înțelepciune și fără a le epuiza. În China antică, oamenii au învățat să folosească solurile și să planteze culturi în moduri care să respecte echilibrul natural, astfel încât să poată cultiva pământul timp de secole.

Cu toate acestea, este important de menționat că impactul uman asupra mediului a crescut semnificativ odată cu Revoluția Industrială din secolul al XIX-lea. Oamenii au început să folosească mașinile și tehnologiile pentru a extrage și a utiliza resursele naturale într-un mod mai eficient, dar adesea în detrimentul mediului și a sănătății umane.

În secolul al XX-lea, conceptul modern de ecologie a fost dezvoltat și a început să primească o mai mare atenție din partea oamenilor de știință, guvernelor și societății în general. Astăzi, ecologia este o disciplină științifică complexă care implică studiul interacțiunilor dintre organisme și mediul lor, precum și modul în care aceste interacțiuni sunt afectate de activitățile umane.

Ecologia în ziua de mâine este o preocupare majoră pentru oamenii din întreaga lume, deoarece oamenii încearcă să găsească soluții pentru problemele de mediu existente și pentru a preveni problemele viitoare. Într-o lume în care schimbările climatice, poluarea și distrugerea habitatelor naturale sunt din ce în ce mai mari, ecologia este mai importantă ca niciodată.

O tendință puternică în ecologie este dezvoltarea sustenabilității, adică asigurarea că activitățile noastre nu consumă mai multe resurse decât pot fi înlocuite și că nu au un impact negativ asupra mediului. Aceasta implică utilizarea de energie regenerabilă, îmbunătățirea eficienței energetice, reducerea emisiilor de dioxid de carbon și reciclarea.

În plus, ecologia din viitor va implica mai multă colaborare între țări și regiuni, deoarece problemele de mediu au un impact global. De asemenea, va fi nevoie de implicarea activă a societății civile în problemele de mediu și de educarea generațiilor viitoare despre importanța conservării și protejării mediului.

Ecologia în ziua de mâine este o problemă majoră și necesită implicarea tuturor pentru a proteja și conserva mediul înconjurător. Este important să fim conștienți de impactul activităților noastre asupra mediului și să luăm măsuri pentru a preveni problemele viitoare.

Copiii sunt o componentă importantă în ceea ce privește conservarea mediului înconjurător și protejarea biodiversității. Educarea copiilor în privința importanței protejării naturii și a impactului pe care îl au activitățile umane asupra acesteia reprezintă o investiție pentru viitor și un pas important către un viitor mai sustenabil.

De la o vârstă fragedă, copiii pot învăța să aibă grijă de natură prin activități simple și prin implicarea în diferite proiecte de mediu. Acestea pot include activități în aer liber, precum plimbări în natură, observarea păsărilor și a altor viețuitoare, reciclarea deșeurilor sau plantarea de copaci. Astfel de activități nu numai că îi învață pe copii să aibă grijă de mediul înconjurător, dar și să își dezvolte compasiunea și empatia față de natură și față de ceilalți oameni care depind de aceasta pentru supraviețuire.

De asemenea, copiii pot fi implicați în activități de voluntariat în cadrul organizațiilor non-guvernamentale care se ocupă de protejarea mediului și conservarea biodiversității. Acestea le pot oferi oportunități de a învăța mai multe despre mediul înconjurător și despre modul în care pot contribui la protejarea acestuia prin acțiuni concrete.

Educația în privința ecologiei ar trebui să fie integrată în sistemul educațional, astfel încât copiii să învețe despre importanța conservării mediului înconjurător și despre cum pot contribui la acest efort. Aceasta poate include atât activități practice, cât și lecții teoretice despre diferitele aspecte ale ecologiei, precum ciclurile naturale, poluarea și schimbările climatice.

Implicarea copiilor în protejarea mediului înconjurător și conservarea biodiversității este crucială pentru un viitor mai durabil. Educația și implicarea acestora în diferite activități în aer liber, voluntariat și integrarea ecologiei în sistemul educațional sunt câteva modalități prin care aceștia pot fi învățați să aibă grijă de natură și să contribuie la un viitor mai sustenabil.

Ecologia în comunitate se referă la eforturile depuse de comunități pentru a îmbunătăți starea mediului lor înconjurător. Aceste eforturi includ adesea dezvoltarea unor programe de gestionare a deșeurilor, apei și energiei, conservarea habitatelor naturale și educarea publicului cu privire la problemele de mediu.

Comunitățile pot implica oameni din diferite sectoare, cum ar fi organizații non-guvernamentale, companii locale, autorități locale și locuitori individuali. Împreună, acești actori pot

colabora pentru a dezvolta proiecte sustenabile și pentru a spori gradul de conștientizare cu privire la problemele de mediu din zona lor.

De asemenea, ecologia în comunitate poate fi utilizată pentru a dezvolta o economie verde, care se concentrează pe utilizarea resurselor naturale într-un mod durabil și pe promovarea dezvoltării economice durabile. Aceasta poate include dezvoltarea de programe de eficiență energetică, producția de alimente organice și promovarea turismului ecologic.

Este important ca comunitățile să fie implicate în eforturile de protejare a mediului înconjurător, deoarece acestea pot oferi o perspectivă locală și pot dezvolta soluții adaptate la nevoile lor specifice. De asemenea, prin implicarea lor, comunitățile pot contribui la promovarea schimbărilor la nivel regional sau național.

Biodiversitatea și ecologia sunt două domenii interconectate ale științelor biologice care se ocupă de studiul vieții și mediului înconjurător. Împreună, ele au un impact major asupra vieții umane și a altor forme de viață de pe Pământ.

În trecut, biodiversitatea și ecologia erau în mare parte ignorate și nedocumentate, dar oamenii de știință din trecut au început să înțeleagă importanța acestora. În secolul al XIX-lea, s-a schimbat fundamental modul în care oamenii de știință înțelegeau biodiversitatea. În acest timp, ecologia a fost în continuare în stadiul său incipient, iar cercetătorii au început să studieze legăturile dintre organismele vii și mediul înconjurător.

În prezent, biodiversitatea și ecologia sunt subiecte de studiu majore în știința biologică și sunt văzute ca esențiale pentru supraviețuirea umanității. În prezent, oamenii de știință se concentrează pe înțelegerea modului în care schimbările climatice și alte activități umane afectează biodiversitatea și ecologia, în special în ceea ce privește pierderea biodiversității și degradarea mediului înconjurător. În acest sens, biodiversitatea și ecologia sunt considerate probleme globale care necesită soluții globale.

În viitor, biodiversitatea și ecologia vor fi mai importante decât oricând, deoarece oamenii de știință prevăd că schimbările climatice și activitățile umane vor avea un impact tot mai mare asupra biodiversității și ecologiei. În acest context, educația și conștientizarea publică vor fi esențiale pentru a încuraja oamenii să ia măsuri pentru protejarea biodiversității și a mediului înconjurător.

În ceea ce privește legătura dintre copii și biodiversitate și ecologie, este important să îi educăm despre importanța conservării biodiversității și a protejării mediului înconjurător, pentru ca aceștia să poată lua decizii informate și să devină cetățeni responsabili și conștienți de mediu. În acest scop, programele școlare ar trebui să includă informații despre biodiversitate și ecologie, astfel încât copiii să înțeleagă importanța acestor subiecte și să fie capabili să ia măsuri pentru protejarea lor.

Astfel, biodiversitatea și ecologia sunt două subiecte majore în știința biologică care vor fi tot mai importante pentru lumea de mâine.

Biodiversitatea și ecologia au fost subiecte importante în trecut și continuă să fie la fel de relevante și astăzi, cu un impact semnificativ asupra viitorului nostru. În trecut, biodiversitatea a fost considerată un fenomen natural, iar ecologia a fost studiată într-un mod informal de oameni care depindeau de natură pentru supraviețuire. Oamenii din trecut erau mai conștienți de interacțiunea lor cu mediul și au dezvoltat anumite practici pentru a-și asigura supraviețuirea într-un mod sustenabil.

Cu toate acestea, odată cu dezvoltarea tehnologiei și cu creșterea populației umane, natura a început să fie supusă unei presiuni crescute. Ecosistemele au fost afectate într-un mod semnificativ, iar multe specii au dispărut în urma activităților umane, cum ar fi defrișările, poluarea și schimbările

climatică. În aceste condiții, importanța biodiversității și a ecologiei în societatea noastră a crescut semnificativ.

Astăzi, oamenii sunt mai conștienți de interdependența lor cu natura și de impactul activităților lor asupra acesteia. În acest sens, s-au dezvoltat multe organizații și inițiative care își propun să protejeze biodiversitatea și să promoveze practici ecologice sustenabile. De asemenea, educația ecologică este o prioritate în multe țări, astfel încât tinerii să fie conștienți de importanța protejării mediului înconjurător.

În viitor, se preconizează că biodiversitatea și ecologia vor juca un rol și mai important în societatea noastră. Cu o creștere continuă a populației și o presiune tot mai mare asupra ecosistemelor, va fi esențial să găsim soluții sustenabile pentru a proteja natura și pentru a preveni schimbările climatice. În același timp, tehnologia și inovația ar putea juca un rol important în protejarea biodiversității și în promovarea unor practici ecologice mai durabile.

Biodiversitatea și ecologia au fost subiecte importante în trecut și continuă să fie la fel de relevante și astăzi. În lumina schimbărilor climatice și a presiunii tot mai mari asupra mediului înconjurător, este important să ne concentrăm asupra protejării naturii și să promovăm practici ecologice sustenabile, pentru a asigura un viitor mai bun pentru toți.

Bibliografie:

1. ROȘCOVAN, D. Universitatea de Stat din Moldova. Facultatea de Biologie și Pedologie, *Ecologia și protecția mediului: prelegeri*, Editura Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, 2004. 315 p. ISBN 9975703518, 9789975703512
2. PUMNEA, C.; GRIGORIU, G. *Protecția mediului ambiant*, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1994. 140 p. ISBN 973-30-3484
3. MILEA, OANA MARIA. *Ecologia și protecția mediului: manual de studiu individual Pământul - casa noastră*, București, Editura Universitară, 2012, 91 p. ISBN 6065914428, 9786065914421
4. HEREA-BUZATU, CONSTANȚA. *Ecologia și tehnologia protecției mediului*, București, Editura Proxima, 2007, 183 p. ISBN 9737636473, 9789737636478

CZU: 549:549.08

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p139-142

MIRIFICA LUME A MINERALELOR
STUDIUL ASUPRA DIVERSITĂȚII ȘI PROPRIETĂȚILOR MINERALELOR

THE WONDERFUL WORLD OF MINERALS
STUDY ON DIVERSITY AND PROPERTIES OF MINERALS

Gabriela Adriana Popescu, Profesor chimie
Liceul Matasari Gorj (Romania)

Gabriela Adriana Popescu, Chemistry teacher
Matasari Gorj High School (Romania)

ORCHID: 0000-0003-3614-7242, chimiematasari@gmail.com

Abstract. *At the base of the Universe is the atom. Although some atoms can exist independently, most atoms combine with other atoms to form molecules. It seems complicated, but atoms and molecules are part of our daily life through the multitude of substances around us. Almost all solids are made up of crystals. These crystals can have various shapes such as: cubes, columns, pyramids, etc.*

Minerals are natural crystals found in nature and should not be confused with man-made crystals. In all minerals, the atoms are arranged regularly in a crystalline network that cannot be observed with the naked eye, nor with a magnifying glass, nor with a simple microscope, but only with the help of Roentgen rays. Each mineral has a typical shape, determined by its internal structure, the crystal lattice. Even if they have different shapes, the crystals of the same substance have the same basic structure.

Mineral colors range from transparent to black and are a way to identify them precisely based on their colors. Minerals can reflect light and have a wide range of light refractive index values.

Key-words: *minerals, color, hardness, crystallization, etc.*

La baza Universului stă atomul. Deși unii atomi pot exista și independent, cei mai mulți atomi se combină cu alți atomi, formând molecule. Pare complicat, dar atomii și moleculele fac parte din viața noastră cotidiană prin multitudinea substanțelor din jurul nostru.

Aproape toate substanțele solide sunt alcătuite din cristale. Aceste cristale pot avea forme variate precum: cuburi, coloane, piramide, etc. De exemplu, sarea de bucătărie (clorură de sodiu) este formată din cristale cubice, în timp ce fluorina se întâlnește sub formă de octaedru sau de cub, iar grafitul are la baza paturi de hexagoane întrepesute [1.8].

Mineralele sunt cristale naturale, ce se găsesc în natură și nu trebuie confundate cu cristalele realizate în mod artificial. În toate mineralele, atomii sunt ordonați regulat într-o rețea cristalină ce nu poate fi observată nici cu ochiul liber, nici cu lupa și nici cu microscopul simplu ci doar cu ajutorul razelor Roentgen.

Fiecare mineral are o formă tipică, determinată de structura sa internă, rețeaua cristalină. Chiar dacă au forme diferite, cristalele aceleași substanțe au aceeași structura de bază. De exemplu, calcitul are întregul cristal înclinat pentru că la baza are un patrulater de tip paralelogram, iar cuarțul se găsește sub formă de cristale prismatice hexagonale completate la capete cu forme piramidale.

În ciuda acestei varietăți toate formele cristaline se pot reduce la câteva tipuri de baza, numite sisteme de cristalizare.

Culorile mineralelor variază de la transparent la negru și reprezintă o modalitate de a le identifica tocmai pe baza culorilor lor. Astfel, în grupa mineralelor din care face parte mică, există

mică argintie – albă numită muscovit ce se deosebește de biotitul ce are culoarea neagră, iar mineralele din clasa minereurilor prezintă un anumit luciu.



Fig. 1. Calcopirită

În acest sens se poate indica, de exemplu, calcopirită, ce are o strălucire metalică. Aceste minerale sunt ușor de recunoscut după culoare pentru că au o culoare proprie, dată de substanțele din care sunt alcătuite. De multe ori sunt denumite „cristale cu culoare proprie”.

Culoarea neagră a mineralelor este determinată de faptul că lumina vizibilă are destulă energie pentru a face ca electronii din mineral să treacă la un nivel mai înalt și prin urmare mineralul poate absorbi complet lumina, ceea ce îi conferă mineralului culoarea neagră.

Există și minerale ce pot apărea în culori diferite deși ele sunt, de regulă, transparente. Acest aspect este conferit de existența unor cantități foarte mici de impurități ce duc la colorarea intensă a cristalelor. În acest sens se poate indica, de exemplu, cuarțul și corindonul. Există cuarțul transparent când este cristal de stancă dar se mai cunosc și varietățile: lăptos (alb), fumuriu (gri), trandafiriu (roz), citrina (galben), ametist (violet). În cazul corindonului, acesta apare ca rubin (roșu) sau ca safir (albastru). Acest tip de minerale au culori dobândite.



Fig. 2. Cuarț transparent



Fig. 3. Cuarț roz

O altă proprietate importantă a mineralelor este duritatea lor. În funcție de valoarea acestei proprietăți se poate contura și importantă practică a acestora. Minerale precum: cuarțul, topazul, corindonul și diamantul au duritatea cuprinsă între 7 (cuarț) și 10 (diamant) pe scară lui Mohs, ceea ce înseamnă că aceste minerale zgârie geamul de sticlă.

Mineralele pot reflecta lumina și au o paletă variată de valori a indicelui de refracție al luminii.

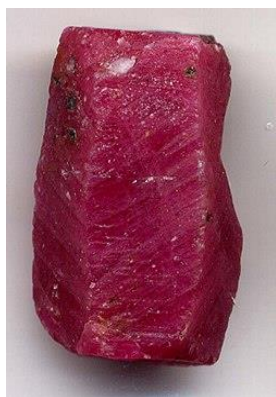


Fig. 4. Rubin



Fig. 5. Safir

Există și minerale la care rază de lumina ce cade pe ele nu este doar frântă la trecerea prin cristal, ci este descompusă în două raze, adică refracție dublă. Calcitul este unul din ele și prezintă o refracție dublă deosebit de puternică.

Datorită acestei proprietăți, cristalele transparente de calcit se mai numesc și spaț dublu de Islanda. Dublă refracție e un indiciu important când se analizează compoziția unei roci cu ajutorul microscopului [2, 7].

Din cauza varietății și multitudinii lor mineralele au fost dificil de clasificat. Au fost realizate clasificări pe baza sistemelor de cristalizare, a elementelor chimice ce se regăsesc în structura mineralelor sau a elementelor din care sunt alcătuite. De exemplu, grupa de minerale a silicaților e formată din combinații de oxigen și de siliciu. În cazul sulfatilor, sulfurul este combinat cu alte elemente.

Mineralele de tipul halogenurilor sunt combinații ale elementelor ce formează săruri cu halogenii: fluor, clor, brom și iod.

Există însă și minerale ce nu sunt formate din combinații, ci numai dintr-un singur element, cum este aurul [3,12].



Fig. 6. Calcit

În țară noastră cea mai bogată zona în minerale (flori de mină) se află în nordul țării (Baia Mare) de unde s-au extras minunate eșantioane de cuarț, calcit, siderit, baritina, galena, pirita, pirotină (renumiții „trandafiri” de pirită de Herja), calcopirită, etc. [4.224].



Fig. 7. Aur

Muzeele din România ce adăpostesc aceste eşantioane alături de alte eşantioane de aur nativ și chiar de cristale de aur (ce reprezintă o raritate) extrase din Munții Metaliferi de o vreme permit să vedem și să admirăm o parte înfimă din ceea ce numim minerale.

Bibliografie

1. BUGGISCH W, BUGGISCH C. – *Mineralien und Gesteine*, Verlag, 2004, ISBN-13: 9783788628505.
2. MUNTEAN G. – *Ce și cum?* București, 2006, ISBN 973-697-758-7.
3. PERIODICE DEAGOSTINI – *Comorile Pământului*, Deagostini, 2010, ISBN/Cod: 1792-144-9.
4. NEGOIU ION – *Chimie Anorganică*, București, 1980, VOL I, ISBN 978-606-600-589

CZU: 630:504.73.05”(498)

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p143-148

UTILIZAREA ENTROPIEI ȘI A LACUNARITĂȚII ÎN ANALIZA DINAMICII SUPRAFETELOR FORESTIERE – STUDIU DE CAZ JUDEȚUL BRĂILA

THE USE OF ENTROPY AND LACUNARITY IN THE ANALYSIS OF FOREST AREA DYNAMICS - CASE STUDY BRĂILA COUNTY

*Ion Andronache, cercetător științific, dr. în geografie
Centrul de Analiză Integrată și Management Teritorial (CAIMT),
Universitatea din București, România
Școala Gimnazială "Vasile Alecsandri", Brăila, România*

*Ion Andronache, research scientist, PhD in geography
Research Center for Integrated Analysis and Territorial Management - CAIMT (CAIMT),
University of Bucharest, Romania
Vasile Alecsandri Secondary School, Braila, Romania
ORCID: 0000-0001-7693-9098, ion.andronache@geo.unibuc.ro*

Abstract. *Forests are fragmented, irregular and discontinuous. Therefore, complexity metrics can be used to analyse spatio-temporal dynamics. In this study, the degree of homogeneity or heterogeneity of forests was analysed using lacunarity and the degree of disorder using imaging entropy. The entropy results showed that as deforestation expanded, the entropy of the summed deforested areas increased slightly, indicating that deforestation was taking place in very small areas and mostly along flowing waters. The entropy of the regenerated area was lower than that of the deforested area, indicating that regeneration was relatively more compact and orderly (dominated by plantations). Lacunarity results showed that there was a tendency for heterogeneity to decrease due to clustering of deforestation, but also that regeneration was more heterogeneous than deforestation, with regeneration occurring where deforestation had not occurred. These findings have implications for future forest planning and sustainable management.*

Keywords: *forests, deforestation, complexity, entropy, lacunarity.*

Introducere

Pădurile din ce în ce sunt mai intens exploatare, din cauza extinderii culturilor agricole și a creșterii cererii de masă lemnoasă [1].

Defrișarea suprafețelor forestiere afectează în mod direct sistemele teritoriale și necesită adoptarea unor politici publice care să echilibreze acest proces, pentru a păstra biodiversitatea și funcțiile recreative [2].

La nivel mondial, principala cauză a reducerii suprafețelor forestiere este transformarea terenurilor forestiere în terenuri agricole și pășuni [3]. În ultimul secol, deși suprafața forestieră a scăzut, rata netă de defrișare la nivel mondial a încetinit, cu peste 50 %, ca urmare a implementării de către unele state, a unui management forestier specific. La nivel global, pădurile găzduiesc mai mult de 75% din biodiversitatea terestră și sunt deosebit de importante pentru populația rurală [4].

Analiza entropiei și a lacunarității oferă o abordare complementară evaluării tradiționale pe bază analiza imaginilor satelitare a defrișărilor și a disturbărilor forestiere [5-6]

În această lucrare am folosit o abordare texturală a resurselor forestiere prin analiza dinamicii heterogenității și a gradului de dezordine impus de defrișare. Am aplicat această abordare pentru resursele forestiere din Unitățile Administrativ Teritoriale ale județului Brăila, pentru a obține informații despre distribuția defrișărilor și reîmpăduririlor. Acest tip de analiza oferă o cuantificare a gradului de fragmentare, heterogenitate și dezordine a suprafețelor forestiere și indirect poate fi o bază pentru asistarea intervențiilor instituționale.

Materiale și metode

Suportul principal a fost reprezentat de baza de date care a cuprins mai multe tipuri de informații preluate din mai multe surse:

- Imagini digitale obținute din baza de date GFC (Global Forest Change) 2000-2014, de la Departamentul de Științe Geografice din cadrul Universității Maryland. Această bază de date este rezultatul analizării datelor zonelor forestiere din Landsat 7 ETM + (rezoluția spațială de 30 m) în perioada 2000-2012 [7], reprezentând informații globale privind modificările forestiere cu cea mai mare rezoluție spațială disponibilă în prezent.

- Date geospațiale:

- o Tip vector obținute prin vectorizare manuală și interpolare, a diverselor materiale cartografice sau prin descărcare de pe web site-uri (<http://earth.unibuc.ro/>) și de la <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/clc-2006-vector-data-version> - date de tip land Corine, pentru utilizarea terenurilor;
- o Tip raster (date de tip DEM), derivate, preluate de pe web site-uri (<http://earth.unibuc.ro/>).

Determinarea Entropiei. Entropia imagistică măsoară dezordinea sau complexitatea unei imagini. Entropia este mare, atunci când imaginea nu este uniformă textural și multe elemente GLCM au valori foarte mici. Astfel, texturi complexe tind să aibă entropie înaltă. Entropia este mică când imaginea este uniformă textural. GLCM (gray-level co-occurrence matrix; matricea de co-apariție a nivelului de gri) este o metodă statistică de examinare a texturii care ia în considerare relația spațială a pixelilor.

Entropia se calculează utilizând formula:

$$Entropy = \sum_i \sum_j p(i, j) \log p(i, j) \quad (1)$$

unde, i, j sunt coordonatele matricei GLCM [8].

Determinarea lacunarității. Lacunaritatea cuantifică modul în care spațiul este ocupat și discriminează distribuția spațială a lacunelor în textura, la scări multiple, nefiind sensibilă la marginile imaginilor. În general, o mai mare dispersia a mărimii lacunelor în textura imaginii capturate generează o valoare mai mare a lacunarității și invers.

Lacunaritatea măsoară gradul de eterogenitate a unei imagini analizând variația distribuției pixelilor (arealul ocupate de pădure) și se calculează folosind ecuația: $\Lambda_{FG2DL} = (CV_{\Lambda})^2$ (2) unde CV_{Λ} este coeficientul de variație [9].

Atât lacunaritatea cât și entropia au fost calculate utilizând software IQM 3.5 [10].

Zona de studiu. Județul Brăila este situată în câmpie, în sud-estul României, ocupând o parte din Lunca Șiretului inferior, o parte din Câmpia Bărăganului, mici porțiuni din Câmpia Sălcioara și Câmpia Buzăului. În est, județul Brăila cuprinde Balta Brăilei. Județul Brăila reprezintă 2% din suprafața întregii țări. Poziția pe harta României este data de următoarea coordonate:

- 28° si 10' long. E (comuna Frecaței);
- 27° si 5' long. E (comuna Galbenu);
- 45° si 28' lat. N (comuna Măxineni);
- 44° si 44' lat N (comuna Ciocile).

Județul Brăila are o vegetație caracteristică zonei de câmpie (95% culturi și suprafețe restrânse de pajiști). Vegetația arborescentă este relativ puțin reprezentată (Fig. 1).

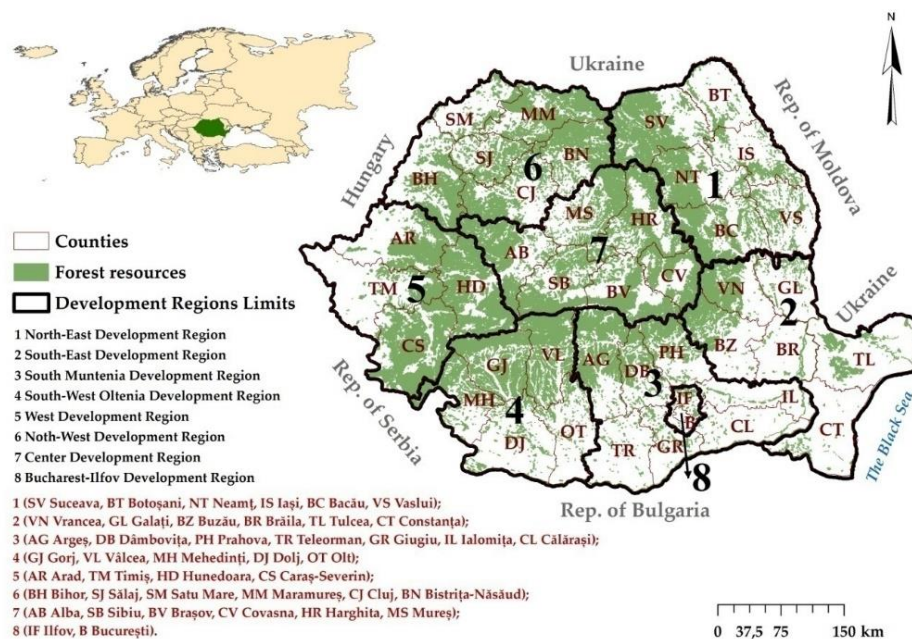


Fig. 1. Resursele forestiere din România [11]

Rezultate și discuții

Analiza morfo-structurală și texturală a suprafețelor forestiere din județul Brăila a fost analizată pentru perioada 2000-2014. Au fost folosite imagini satelitare pentru determinarea valorilor și tendinței de evoluție a entropiei și a lacunarității, cu scopul de a evidenția efectele defrișărilor asupra resurselor forestiere (Fig. 2; Fig. 3).

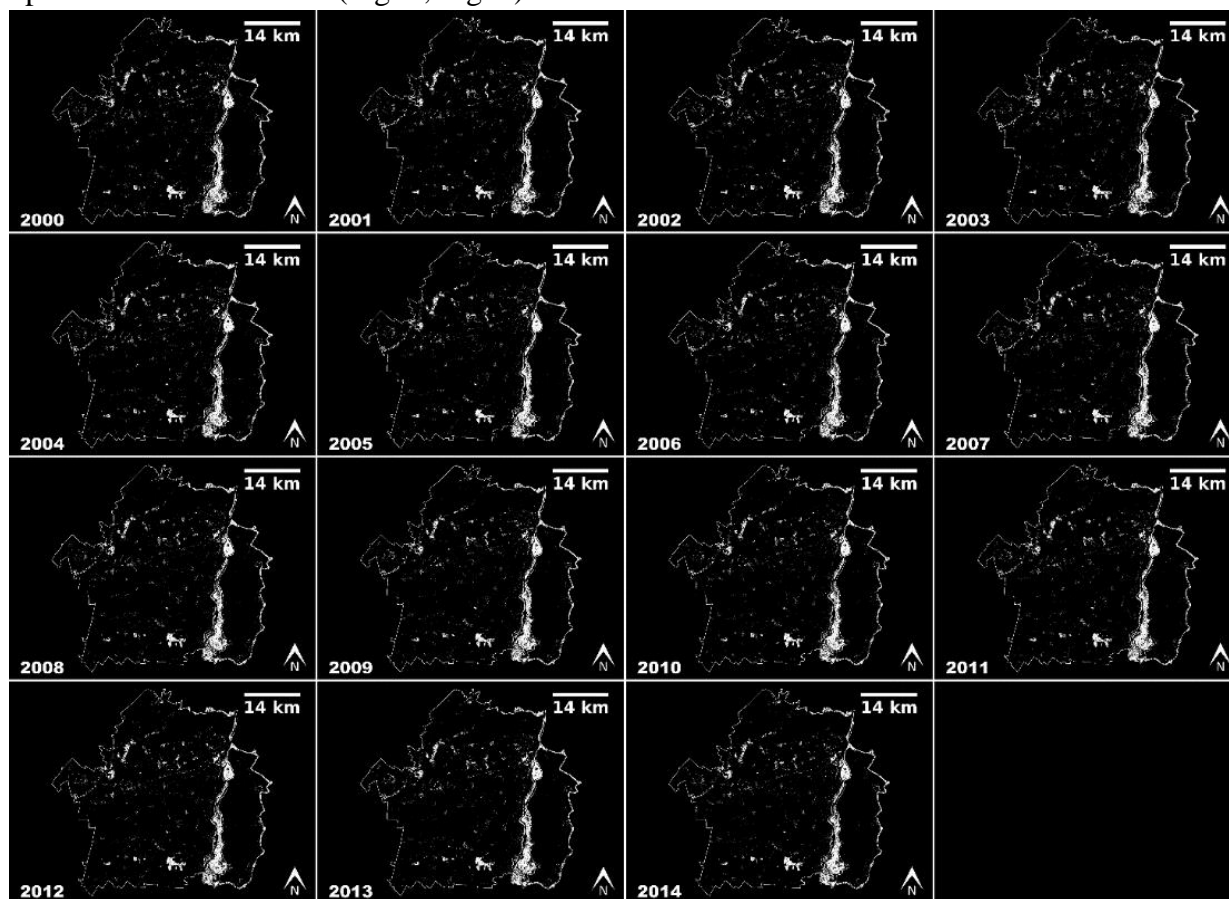


Fig. 2. Evoluția suprafețelor împădurite din Județul Brăila (2000-2014)

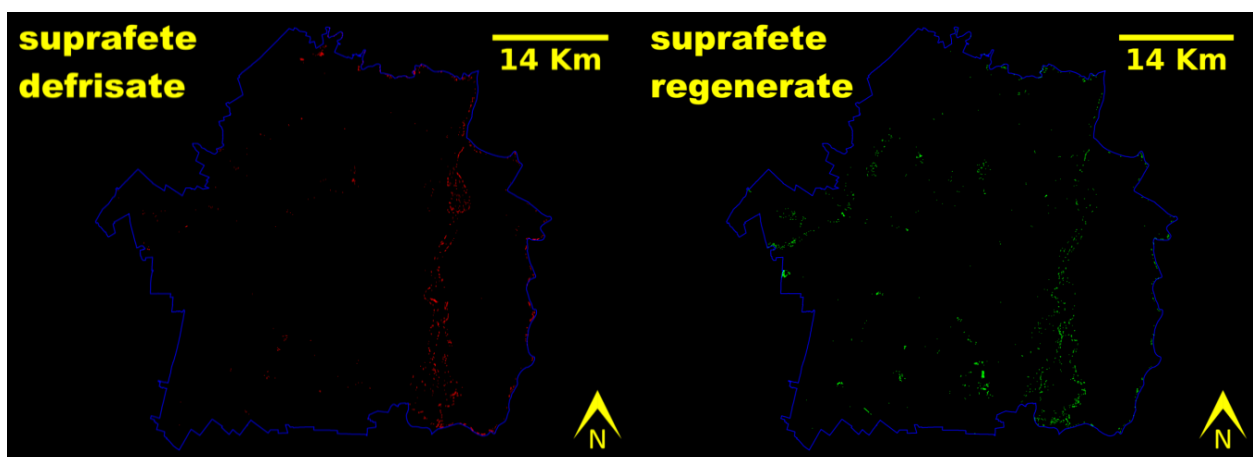


Fig. 3. Repartiția spațială a suprafețelor defrișate din Județul Brăila în perioada 2001-2014

Entropia imagistică

Analiza entropiei permisă cuantificarea gradului de uniformitate / dezordine texturală impus de defrișările efectuate asupra suprafețelor forestiere. În perioada analizată, ca urmare a defrișărilor efectuate entropia a scăzut continuu de la 0,1656 (2000) la 0,1652 (2014). Valorile reduse ale entropiei indică că suprafețele împădurite nu "creează" o mare dezordine la nivelul județului Brăila, nu din cauza compactării lor ci din cauza suprafețelor foarte mici pe care le ocupă și a aspectului mai mult liniar. Evoluția entropiei a confirmat evoluția suprafețelor împădurite. Astfel începând cu anul 2008 s-a accentuat procesul fragmentare a pădurilor prin declusterizarea suprafețelor împădurite (Fig. 4).

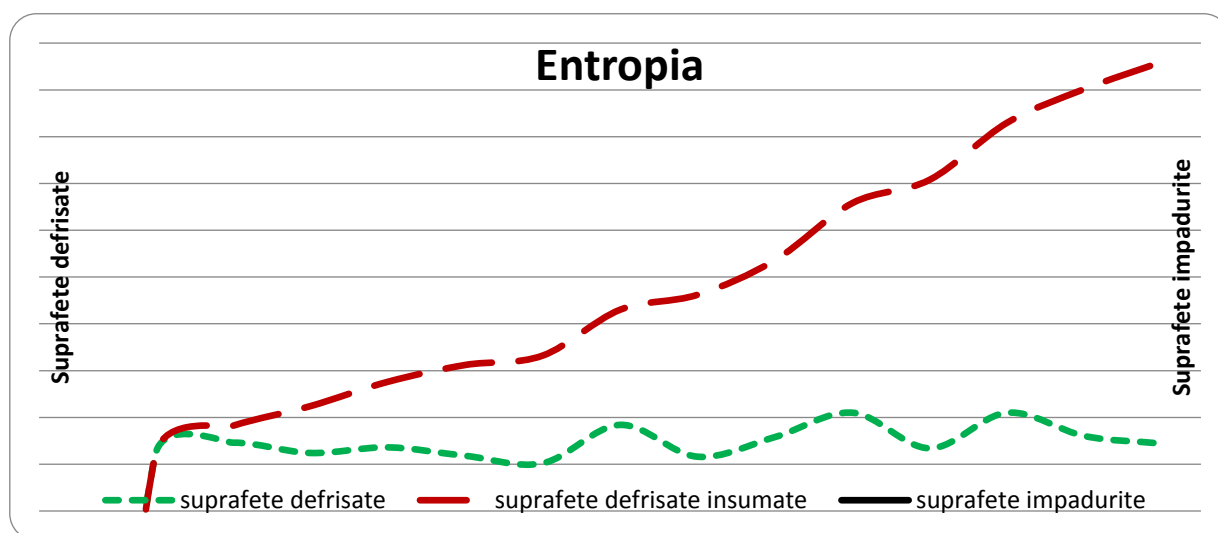


Fig. 4. Dinamica entropiei suprafețelor forestiere din județul Brăila, în perioada 2001-2014

Pe măsura extinderii defrișărilor, în perioada analizată, entropia suprafețelor defrișate însumate a crescut ușor cu 0,032 de la 0,008 (2001) la 0,012 (2014) indicând că defrișările s-au efectuat în suprafețe foarte mici și mai ales de-a lungul apelor curgătoare. Entropia suprafeței forestiere regenerate, pentru perioada 2001-2014, a fost mai mică (0,005) decât a suprafeței defrișate (0,012), ceea ce confirmă că regenerarea s-a făcut relativ mai compact și ordonat (dominant prin plantații).

Lacunaritatea (Λ_{FG2DL})

Analiza lacunarității a permis cuantificarea gradului de heterogenitate a suprafețelor forestiere, evidențiind cât de omogen sau heterogen au fost realizate defrișările. Deși în mod normal lacunaritatea ar fi trebuit să crească, pe fondul defrișărilor reduse, aceasta a scăzut cu 0,001 de la 0,4701 în 2000 la 0,47 în 2014. În 2003 și 2009 datorita gradului mare de compactare al suprafețelor defrișate, chiar daca acestea au fost mici, lacunaritatea a crescut ușor (Fig. 5).

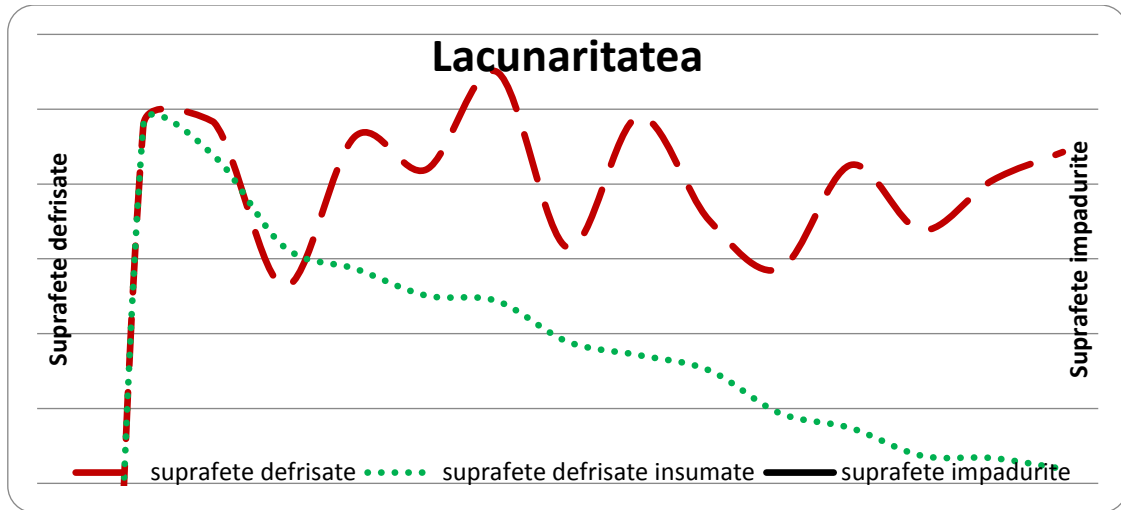


Fig. 5. Evoluția spatio-temporală a lacunarității suprafețelor forestiere din județul Brăila în perioada 2001-2014

La nivelul suprafețelor defrișate, cele mai heterogene defrișări s-au realizat atunci când acestea au fost făcute haotic și în suprafețe foarte mici, adică 2002, 2006 și 2003 ($A_{FG2DL} > 1.19$), pe când cele mai omogene defrișări s-au realizat atunci când acestea au fost mai compacte (2003) și mai mari ($A_{FG2DL} < 1.12$), în 2007, 2010 și 2012.

În privința însumării suprafețelor defrișate se observă o tendință de scădere a heterogenității prin clusterizarea defrișărilor (Fig. 5) de la 1,19 la 0,96.

A_{FG2DL} suprafeței regenerată pentru perioada 2001-2014 a fost mai mare cu 0,09 decât a suprafeței defrișate (1,05 versus 0,96), ceea ce confirmă că regenerarea s-a făcut mult mai împrăștiat decât defrișarea, existând regenerări acolo unde nu s-au produs defrișări.

Concluzii

Defrișarea este un fenomen important care poate crea dezechilibre majore la nivelul unităților administrativ-teritoriale. Aceste dezechilibre pot provoca dificultăți de dezvoltare prin multiplicarea efectelor lor negative, care pot afecta mediul și componentele socio-economice (forța de muncă). Identificarea și cercetarea cauzelor care determină extinderea zonelor defrișate reprezintă o preocupare majoră atât pentru cercetători, cât și pentru factorii de decizie, datorită relațiilor complexe stabilite între păduri și celelalte componente ale sistemelor teritoriale.

Județul Brăila deși este un județ cu un grad foarte redus de împădurire (5,7%) suprafața împădurită a acestuia în ultimii 15 ani a crescut cu 0,45% fiind depășită doar de județele Dolj, Constanta, Covasna, Harghita și Sibiu. Acest fapt s-a datorat atât suprafețelor foarte mici defrișate, de ordinul hectarelor pe an, a dispunerii dominante a pădurii de-a lungul rețelei hidrografice și de amplele campanii de reîmpădurire efectuate cu precădere în Bălțile Mici ale Brăilei.

Bibliografie

1. PINTILII, Radu-Daniel et al. Using fractal analysis in modeling the dynamics of forest areas and economic impact assessment: Maramures, County, Romania, as a case study. *Forests* [on-line]. 2017, Vol. 8, nr. 1. DOI 10.3390/f8010025 (IF: 3.282).
2. ANDRONACHE, Ion et al. Dynamics of Forest Fragmentation and Connectivity Using Particle and Fractal Analysis. *Scientific Reports* [on-line]. August 2019, Vol. 9, nr. 1, p. 12228. DOI 10.1038/s41598-019-48277-z (IF: 4.996).
3. FAO. State of the World's forests. Forest and Agriculture: Land -Use challenge and opportunities [on-line]. Rome, Italy : Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2016 [accesat la 14 ianuarie 2023]. Disponibil la: <http://www.fao.org/3/a-i5588e.pdf>.
4. FAO. The State of Food and Agriculture. Innovation in family farming [on-line]. Rome, Italy : Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2014 [accesat la 14 ianuarie 2023]. Disponibil la: <http://www.fao.org/3/a-i4040e.pdf>.
5. CIOBOTARU, Ana-Maria et al. Application of Fractal and Gray-Level Co-Occurrence Matrix Indices to Assess the Forest Dynamics in the Curvature Carpathians—Romania. *Sustainability* [on-line]. 2019, Vol. 11, nr. 24. DOI 10.3390/su11246927 (IF: 3.889).
6. ANDRONACHE, Ion C. et al. Fractal analysis for studying the evolution of forests. *Chaos, Solitons & Fractals* [on-line]. Octombrie 2016, Vol. 91, p. 310–318. DOI 10.1016/j.chaos.2016.06.013 (IF: 9.922).
7. HANSEN M. C. et al. High-Resolution Global Maps of 21st-Century Forest Cover Change. *Science* [on-line]. American Association for the Advancement of Science, Noiembrie 2013, Vol. 342, nr. 6160, p. 850–853. DOI 10.1126/science.1244693 (IF: 63.714).
8. HARALICK, Robert M., SHANMUGAM, K. și DINSTEIN, Its'Hak. Textural Features for Image Classification. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics* [on-line]. 1973, Vol. SMC-3, nr. 6, p. 610–621. DOI 10.1109/TSMC.1973.4309314 (IF: 11.471).
9. KARPERIEN, Audrey, AHAMMER, Helmut și JELINEK, Herbert. Quantitating the subtleties of microglial morphology with fractal analysis. *Frontiers in Cellular Neuroscience* [on-line]. 2013, Vol. 7, nr. 3, p. 1–18. DOI 10.3389/fncel.2013.00003 (IF: 6.147).
10. KAINZ, Philipp, MAYRHOFER-REINHARTSHUBER, Michael și AHAMMER, Helmut. IQM: an extensible and portable open source application for image and signal analysis in Java. *PLoS One* [on-line]. 2015, Vol. 10, nr. 1, p. e0116329. DOI 10.1371/journal.pone.0116329 (IF: 3.752).
11. ANDRONACHE, Ion et al. Assessment of Textural Differentiations in Forest Resources in Romania Using Fractal Analysis. *Forests* [on-line]. 2017, Vol. 8, nr. 3. DOI 10.3390/f8030054 (IF: 3.282).

CZU: 582.675.3:581.1

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p149-152

**MOBILIZAREA ȘI CONSERVAREA DIVERSITĂȚII INTRASPECIFICE A DRACILEI
JAPONEZE (*BERBERIS THUNBERGII* DC.) ÎN CADRUL GRĂDINII BOTANICE
NAȚIONALE (INSTITUT) „ALEXANDRU CIUBOTARU”**

**THE MOBILIZATION AND CONSERVATION OF THE INTRASPECIFIC DIVERSITY
OF THE JAPANESE DRACHILLA (*BERBERIS THUNBERGII* DC.) WITHIN THE
NATIONAL BOTANICAL GARDEN (INSTITUTE) "ALEXANDRU CIUBOTARU"**

Ion Roșca, dr., Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”

Tatiana Tanachi, Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”

Elisaveta Onica, dr., Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”

Alina Cutcovschi-Muștuc, dr., Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”

Ion Roșca, PhD, National Botanical Garden (Institute) „Alexandru Ciubotaru”

ORCID: 0000-0002-1304-8033

Tatiana Tanachi, National Botanical Garden (Institute) „Alexandru Ciubotaru”

ORCID: 0000-0002-4711-1053

Elisaveta Onica, PhD, National Botanical Garden (Institute) „Alexandru Ciubotaru”

ORCID: 0000-0001-6075-5518

Alina Cutcovschi-Muștuc, PhD, National Botanical Garden (Institute) „Alexandru Ciubotaru”

ORCID: 0000-0002-9005-6977, alinacutcovschi@mail.ru

Abstract. *The special characters of 8 new taxa of japanese drachilla are described. The researched introducers, representatives of the species *Berberis thunbergii* DC., cultivars 'Kobold', 'Erecta', 'Red Pillar', 'Silver Pillar', 'Tiny Gold', 'Maria', 'Green Cloud', 'Red Torch', are resistant to drought, frost, noxious, do not require special care, only pruning and training in compliance with agrotechnical rules for the entire vegetation period. The plant material studied shows a high degree of decorativeness in early spring, through the intense yellow color of the flowers, the abundance of flowering, the density of flowers per 20 cm long stalk, as well as in early summer, autumn through the shade of the foliage, the shape and size of the habitus, fruit size, diverse fruit color (red, light red, purple-red), abundance of fruiting, long flowering period and fruit storage period on the plant.*

It is recommended to be used in landscaping in green spaces, in the foreground, in small groups, mixed with other species at the edge of parks and for hedges of different heights.

Key-words: *Berberis thunbergii* DC., taxa, special decorative characters, growth, development.

Introducere

Spațiile verzi înfrumusețează locul de viață și de muncă, îmbracă într-o haină vegetală plăcută cadrul arhitectural al orașelor, contribuind la ameliorarea microclimatului, purificând atmosfera de praf și substanțe nocive, furnizează oxigenul pentru necesitățile vieții, și, constituie în același timp medii favorabile și estetice pentru recrearea fizică și psihică a populației [1]. Reprezentanții genului *Berberis* L. sunt meliferi prețioși, fructiferi, decorativi. Se manifestă primăvara prin perioada îndelungată de înflorire, vara prin foliajul specific și culoarea diversă a fructelor, precum și, păstrarea fructelor pe plantă. Taxonii amplasați în prim plan înfrumusețează aspectul clădirilor, parcurilor, fortifică expresivitatea ansamblurilor arhitectonice.

Genul *Berberis* L. aparține familiei *Berberidaceae* Juss., include cca 175 de specii și o diversitate foarte largă de cultivaruri și hibrizi, răspândiți în zona temperată din Europa, Asia, America de Nord. În Rusia spontan cresc 12 specii, introduse 45 de specii și diverse cultivaruri, hibrizi [4]. În Republica Moldova sunt răspândite 31 de specii și mai multe varietăți, hibrizi [2]. În ultimii ani (2018-prezent) în Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciobotaru” (în continuare GBNI) au fost introduși 24 de taxoni noi de dracilă din pepinierele de origine poloneză, care necesită cercetați, apreciați în condițiile noi de cultură, multiplicați și valorificați [3].

Scopul acestei lucrări a inclus cercetarea particularităților decorative deosebite în condiții noi *ex-situ* a 8 taxoni de *Berberis thunbergii* DC. ('Kobold', 'Erecta', 'Red Pillar', 'Silver Pillar', 'Tiny Gold', 'Maria', 'Green Cloud', 'Red Torch') și aprecierea perspectivei de utilizare a acestora în amenajările peisagistice.

Investigațiile s-au efectuat în anii 2019-2022 în pepiniera de introducere a laboratorului de dendrologie în cadrul proiectului de cercetare 20.80009.7007.19 „Introducerea și elaborarea tehnologiilor de multiplicare și cultivare prin tehnici convenționale și culturi *in vitro* a speciilor de plante lemnoase noi”. În calitate de material de studiu au servit 8 taxoni de *Berberis thunbergii* DC. în perioadă a IV-a și a V - a de vegetație, care cresc și se dezvoltă în colecția GBNI. Parametrii morfologici au fost stabiliți la 10 plante, precum și 100 de flori, fructe, semințe și lujeri. Observațiile fenologice au fost realizate după metodele elaborate de Grădina Botanică din Moscova [5] și perfectată de dr. hab. A. Palancean [2].

Rezultate și discuții

Contribuția Grădinilor Botanice la implementarea Strategiei Globale de Conservare a Biodiversității vizează o serie de direcții de importanță prioritară, una din ele fiind majorarea și diversificarea genofondului de colecții de plante vii, precum și pentru amenajarea spațiilor verzi urbane și rurale.

Speciile, cultivarurile genului *Berberis* L. sunt plante valoroase pentru amenajarea spațiilor verzi, însă insuficient cercetate și valorificate în condițiile țării noastre din cauza absenței materialului săditor calitativ cu indici specifici de decorativitate. Majoritatea taxonilor din genul *Berberis* L. posedă indici deosebiți de decorativitate și se disting printr-o gamă largă de culori a fructelor, foliajului, abundența și perioada înfloririi, păstrării fructelor pe plantă, precum forma și mărimea habitusului. În GBNI în perioada anilor au fost introduse 5 specii din genul *Berberis*, diverse cultivaruri și forme hibride din diferite Grădini Botanice ale Europei. Colecția genului *Berberis* L. a fost completată și diversificată cu 24 de taxoni de perspectivă cu o perioadă îndelungată de înflorire, fructificare, distingându-se prin culoarea foliajului, fructelor, forma și dimensiunile fructelor, habitusului. Ca rezultat al completării colecției, se diversifică spectrul cercetărilor științifice, se efectuează investigații ecobiologice ale speciilor și taxonilor noi în condiții *ex-situ*, întru elaborarea tehnologiilor de multiplicare, cultivare, a sortimentului pentru amenajarea spațiilor verzi, conservarea taxonilor mai puțin răspândiți și evidențierea celor de perspectivă pentru economia națională.

Taxonii noi investigați se disting semnificativ după înălțimea plantei, diametrul, forma coroanei, densitatea florilor per lujer de 20 cm, valoarea randamentului legării fructelor. Culoarea foliajului, fructelor, alte caractere decorative specifice corelează atât cu biotipul, precum și cu condițiile climatice în perioada procesului de ontomorfogeneză. Armonizarea plantelor, alternanța dinamică a taxonilor cu grad deosebit de decorativitate prin flori, foliaj viu colorat duce la realizarea

estetică valoroasă a amenajării peisagistice, dacă cunoaștem calitățile ornamentale specifice ale introducenților noi în condiții ex-situ (Tabelul 1).

Tabelul 1. Calitățile decorative specifice la taxonii de *Berberis thunbergii* DC

	Taxonii	Calități decorative specifice
1.	<i>Berberis thunbergii</i> 'Kobold'	Arbust pitic. Creștere lentă. Coroana de formă sferică, regulată, compactă, suportă bine tunderea. Vara, foliaj verde-intens. Toamna deosebit prin frunzele roșii-ruginii, pe alocuri portocalii.
2.	<i>Berberis thunbergii</i> 'Erecta'	Arbust impresionant de talie înaltă. Coroana îngustă cu creșterea anuală medie, orientată vertical, viguroasă, densă. Frunze verzi deschise vara, iar toamna devin roșii-portocalii.
3.	<i>Berberis thunbergii</i> 'Red Pillar'	Port mediu până la înalt. Coroana cilindrică cu creșteri direct orientate vertical. La începutul vegetației frunzele sunt verzi închis la baza laminei, iar partea apicală are nuanță roșiatică. Arătos prin densitatea mare a florilor, fructelor per lujer care amplifică decorativitatea pe toată perioada de vegetație.
4.	<i>Berberis thunbergii</i> 'Silver Pillar'	Habitus mediu până la înalt. Frunzișul mărunț verde cu striatii și pete crem, roze sau argintii. Creșterea anuală medie spre viguroasă. La începutul toamnei frunzele capătă culori intense de roșu-roz cu nuanțe argintii.
5.	<i>Berberis thunbergii</i> 'Tiny Gold'	Habitus pitic. Coroana ovată. Foliajul galben lămâi pe timp de vară, toamna frunzele devin portocaliu, vârful lujerilor este galben.
6.	<i>Berberis thunbergii</i> 'Maria'	Coroana alungit-ovată, regulată, densă. Frunzele deosebite, galben-aurii cu marginea de nuanță roză. Partea apicală a lujerilor anuali cu nuanță roșiatică. Frunzișul la sfârșitul sezonului de vegetație este galben, roșu-portocaliu.
7.	<i>Berberis thunbergii</i> 'Green Cloud'	Talie pitică. Creștere lentă. Coroana compact globulară, densă. Foliaj roșu intens, iar toamna devine ruginiu-portocaliu. Multitudine de fructe roșii, pe ramuri în perioada iernii.
8.	<i>Berberis thunbergii</i> 'Red Torch'	Talie medie. Coroana îngust-piramidală spre vârf ușor răsfirată. Frunzele roșii-purpurii la periferia coroanei, iar în interiorul arbustului verzi. Toamna total se colorează în roșu aprins.

Concluzii

Plantele materne cu indici deosebiți de decorativitate investigate 'Kobold', 'Erecta', 'Red Pillar', 'Silver Pillar', 'Tiny Gold', 'Maria', 'Green Cloud', 'Red Torch' se disting semnificativ prin următorii parametri morfologici: înălțimea plantei, diametrul, forma coroanei, randamentul legării fructelor, culoarea foliajului, fructelor. Majoritatea caracterelor ornamentale specifice, randamentul legării fructelor, dimensiunile, culoarea, masa acestora corelează atât cu biotipul, precum și cu condițiile climatice în perioada procesului de ontomorfogeneză.

Arbuștii cercetați sunt decorativi primăvara timpuriu prin culoarea galbenă a florilor, abundența înfloririi, densitatea florilor per lujer de 20 cm lungime, precum și la începutul verii, toamnei – prin nuanța foliajului specific de la verde-deschis până la purpuriu, forma și mărimea habitusului,

fructelor, culoarea diversă a fructelor (roșie, roșu-deschisă, roșu-purpurie), abundența fructificării, perioada îndelungată de înflorire și păstrare a fructelor pe plantă.

Majoritatea taxonilor pot fi întrebuințați ca plante fructifere, melifere, sursă de materie primă pentru industria alimentară și farmaceutică.

Introducenții studiați din genul *Berberis* L. sunt rezistenți la secetă, ger, noxe, boli și dăunători, nu cer îngrijiri speciale, doar curățarea ramurilor deteriorate și tăieri de formare. Sunt recomandați pentru cultivare în toate raioanele dendrologice ale Moldovei în grupuri pure sau în amestec cu alte specii pe gazon. Pot fi cultivași la margini de masive și garduri vii libere sau tunse, de diferite înălțimi în amenajările peisagistice.

Bibliografie

1. ILIESCU A.-F. Cultura arborilor și arbuștilor ornamentali. București. Editura Ceres. 2002. 423 p. ISBN 973-40-0582.
2. PALANCEAN A., COMANICI I. Dendrologie (Asortimentul de arbori, arbuști și liane pentru împăduriri și spații verzi). Chișinău: Tipografia Centrală. 2009. 519p. ISBN 978-9975-78-727-7.
3. TANACHI T., ROȘCA I., ONICA E., CUTCOVSCHI-MUȘTUC A. Colecția genului *Berberis* L. în Grădina Botanică Națională (Institut) "Alexandru Ciubotaru". Revista Botanică. 2022, vol. XIV Nr. 1 (24), p. 52-58. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/164886.
4. Деревья и кустарники СССР. М.-Л. Изд-во АН СССР, 1954. Т.3. С. 53-71.
5. Методика фенологических наблюдений в ботанических садах СССР. –Бюлл. ГБС. АН СССР.-М. Наука. -1979. - Вып.113. с. 3-8.

CZU: [581.96:581.9]:620.952

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p153-155

SOME ASPECTS OF *HERACLEUM MANTEGAZZIANUM* BIOMASS APPLICABILITY FOR DENSIFIED BIOFUELS PRODUCING

Kseniia Paramonova, Department of Sustainable Technologies, Faculty of Tropical AgriSciences,
Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 00 Prague - Suchdol, Czech Republic
ORCID: 0000-0002-8970-4340, E-mail: paramonova@ftz.czu.cz

Tatiana Alexiou Ivanova, Department of Sustainable Technologies, Faculty of Tropical
AgriSciences, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 00 Prague - Suchdol,
Czech Republic
ORCID: 0000-0002-9831-4969

Musa Bappah, Department of Sustainable Technologies, Faculty of Tropical AgriSciences, Czech
University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 00 Prague - Suchdol, Czech Republic
ORCID: 0000-0002-4378-5413

Abstract. The invasion of giant hogweed (*Heracleum mantegazzianum* Sommier & Levier) is problematic for Europe due to the negative impact on biodiversity and risks to public health. When mechanical methods are used to eradicate this tall plant (with a height of up to 3 m), potentially useful biomass can be derived for solid biofuels production. This type of landscape residue management can be utilized in the same way as energy crops and agricultural residues usually used, i.e., as a material for biofuels in the forms of pellets and briquettes. The present study aimed to determine the initial moisture content of above-ground plant biomass at different periods. Some complications that can occur in biomass preparation for densification were briefly described, and it is pointed out that energy for drying will be required.

Keywords: invasive plant, giant hogweed, pellets, briquettes, plant biomass.

Introduction

Heracleum mantegazzianum Sommier & Levier has spread far away from the native habitat range (Caucasus). This plant species was intentionally introduced as an ornamental plant for gardens around 1817 in Europe, and later it became an invasive plant accidentally [1]. Nowadays, it is the subject of research in various scientific fields. The issue of potential vegetal biomass usage appeared to be very controversial. Several researchers are discovering different beneficial properties of the plant on the lab scale level (e.g., the content of the plant's essential oils [2],[3]). At the same time, specialists in applied ecology and practitioners are claiming that the total eradication of *H. mantegazzianum* in invaded areas is necessary as soon as possible. A negative impact on biodiversity and ecosystems was proved [4].

Special guidelines for the management and control of an invasive weed in Europe [5] exist, describing effective methods for plant eradication. The application of herbicides is considered the most effective method so far. Nevertheless, the usage of chemicals could be restricted in some areas (e.g., protected natural parks). In order to avoid the use of herbicides, mechanical techniques can help to eradicate invasive plants with a generation of biomass as a feedstock for solid biofuels. For the final pressed bioenergy products (briquettes and pellets), the following typical process is included: biomass collection, drying, grinding (chopping), mixing and pressing. The present study focuses on some important aspects of biomass collecting for further handling.

Methods

Available for public online Species Occurrence Database (developed by the Nature Conservation Agency of the Czech Republic) [6] was used for the search for a suitable location. A small plot with thickets of *H. mantegazzianum* was found. Plants have been cut regularly (only 1 random plant per month within the observation period) at different stages of plant development for initial moisture content measurement to identify the optimal period of biomass collecting. Loppers were used for cutting and chopping. Seed dispersal during cutting was prevented, and health safety measures were taken.

Moisture content (MC) determination was carried out at the Laboratory of biofuels (Faculty of Tropical AgriSciences, Czech University of Life Sciences, Prague). Biomass was chopped for the dehydration process. The moisture content was determined by heating the whole plant (chopped) in laboratory glass beakers (600 ml) at 105 ± 2 °C until a constant weight was achieved. Laboratory oven Memmert UFE 500 and precision balance KERN KB 2400-2 N (accuracy: 0.01 g, precision: ± 0.03 g) were used. The following equation was used for calculation:

$$MC = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

where:

MC – moisture content, %;

m_1 – mass of plant before drying, g;

m_2 – mass of plant after drying, g.

Results and discussion

Dimensions of the selected plot were measured, and they were 16.5 m x 19.5 m (321.75 m²). For experiments conducted in 2022, 62 plants (*H. mantegazzianum*) with developed stems and inflorescences were identified in the plot; these plants were found to be suitable due to the fact that plants in their generative growth stage have maximal available potential above-ground biomass for harvesting.

Table 1 represents the results of the plant's moisture content determination (monthly) within the period of observations.

Table 1. Giant hogweed moisture content

Month	July	August	September	October	November
MC (%)	88.45	70.87	26.95	34.54	50.47

The optimum moisture content for producing solid biofuels is approximately 8 to 10% [7]. Thus, additional energy and equipment for drying are needed to prepare biomass of *H. mantegazzianum* when the moisture content is high. The moisture content of the above-ground part of plants could be affected by the weather and climate conditions of the location very strongly. Biomass with optimum moisture content is not affected by biological processes like molding.

At the end of the observations period (in November 2022), the total number of manually harvested plants was 62, including plants collected for drying (stems with umbels, without leaves). These harvested plants were weighed and further processed. Nearly 28.88 kg of *H. mantegazzianum* above-ground biomass (with initial moisture content around 50.47%, see Table 1 above) was obtained; thus, the biomass dry matter yield was calculated to be 14.53 kg (0.044 kg per m² of the studied plot or 0.44 t per ha).

Estimation of biomass yield can be complicated due to varying plant density. Advanced technologies such as satellite imagery and other spatial analysis tools enable the detection of plants (for easier estimations of biomass amounts) [8]. Knowledge of a plant's biomass amount per plant or per area unit (particularly dry matter yield) is significant for the evaluation of biomass availability.

Another important aspect is the possible mixing of plants with different characteristics (plants at different growth stages) on plots. In large areas, collecting biomass with machinery is normally not selective.

In former USSR countries, a very similar to *H. mantegazzianum* species called *Heracleum sosnowskyi* can be found invading vast territories with very high plant density (mainly on abandoned agricultural fields). Invasion continues there very rapidly. There are also predictions of invasion continuing tendency [9]. So, generated biomass of plants can be effectively utilized especially in these regions.

Conclusion

The results of this study showed that *H. mantegazzianum* biomass collected during the vegetation period would require additional dehydration for further processing. Equipment and technologies used for biomass drying consume an excessive amount of energy. As a result – the price of the final solid bioenergy product increases. Further investigations for this approach (usage of invasive plant biomass as a feedstock for densified biofuels) are needed, for example, Life Cycle Assessment. This can also be a promising solution for similar plant *Heracleum sosnowskyi* in the most affected regions.

References

1. MORAVCOVÁ, L., GUDŽINSKAS, Z., PYŠEK, P., PERGL, J., PERGLOVA, I. *Seed ecology of Heracleum mantegazzianum and H. sosnowskyi, two invasive species with different distributions in Europe. In Ecology and Management of Giant Hogweed (Heracleum mantegazzianum)*; PYŠEK, P., COCK, M.J.W., NENTWIG, W., RAVN, H.P., Eds.; CAB International: Wallingford, UK, 2007; pp. 157–169.
2. SKALICKA-WOŹNIAK, K., GRZEGORCZYK, A., ŚWIĄTEK, Ł., WALASEK, M., WIDELSKI, J., RAJTAR, B., POLZ-DACEWICZ, M., MALM, A., ELANSARY, H.O. *Biological activity and safety profile of the essential oil from fruits of Heracleum mantegazzianum Somier & Levier (Apiaceae)*. Food Chem. Toxicol. 2017, 109, 820–826.
3. MATOUŠKOVÁ, M., JUROVÁ, J., GRUL'OVÁ, D., WAJS-BONIKOWSKA, A., RENČO, M., SEDLÁK, V., PORÁČOVÁ, J., GOGAL'OVÁ, Z., KALEMBA, D. *Phytotoxic effect of invasive Heracleum mantegazzianum essential oil on dicot and monocot species*. Molecules 2019. 24, 425.
4. KOUTIKA, L.-S., RAINEY, H.J., DASSONVILLE, N. *Impacts of Solidago gigantea, Prunus serotina, Heracleum mantegazzianum and Fallopia japonica invasions on ecosystems*. Appl. Ecol. Environ. Res. 2011. 9, 73–83.
5. NIELSEN, C., RAVN, H.P., NENTWIG, W., WADE M. (Ed.), *Bolševník velkolepý: Praktická příručka o biologii a kontrole invazního druhu*. Forest & Landscape Denmark, Hoersholm, 2005, 44 pp.
6. *Species Occurrence Database. (Nálezová databáze ochrany přírody, AOPK ČR)*. Nature Conservation Agency of the Czech Republic. ©2022 [citat 01.05.2022] Disponibil: portal.nature.cz
7. MATUŠ, M., KRIŽAN, P., BENIAK, J., ŠOOŠ, L. *Effects of initial moisture content on the production and quality properties of solid biofuel*. Acta Polytechnica 2015. 55. 335.
8. GRZĘDZICKA, E. *Invasion of the Giant Hogweed and the Sosnowsky's Hogweed as a Multidisciplinary Problem with Unknown Future—A Review*. Earth. 2022; 3(1):287-312.
9. KOLDASBAYEVA, D., TREGUBOVA, P., SHADRIN, D., GASANOV, M., PUKALCHIK, M. *Large-scale forecasting of Heracleum sosnowskyi habitat suitability under the climate change on publicly available data*. Sci Rep. 2022.12(1):6128.

CZU: 631.46:574.4

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p156-160

MICROBIOMULUI SOLULUI: CONTRIBUȚII LA SERVICIILE ECOSISTEMICE

THE SOIL MICROBIOME: CONTRIBUTIONS TO ECOSYSTEM SERVICES

Laurenția Artiomov, dr., cerc.șt. coordonator
Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al UTM

Laurenția Artiomov, PhD, coord. sc. researcher
Institute of Microbiology and Biotechnology of TUM
ORCID: 0000-0002-4478-4375, laurentia.artiomov@imb.utm.md

Abstract. *The article represents a review of some scientific articles that reflect the theme of the contribution of the soil microbiome to ecosystem services. Ecosystem services are the benefits that people derive from ecosystems. Humans tend to improve their well-being by altering ecological processes in order to maximize the production of specific ecosystem services, and often cause unintended and undesirable side effects. Soils provide and regulate a large number of ecosystem services and play an important role in sustaining humanity. The ecosystem services provided by soil arise from complex interactions between ecological structures and processes and are inconceivable without the participation of microorganisms. Microorganisms have stimulatory or inhibitory effects on plants by releasing metabolites with a broad spectrum of action. Microbial communities are primarily responsible for soil homeostatic capacities to remove contaminants and provide key ecosystem-supporting and regulatory services, such as soil fertility, resilience and resistance to various types of stress.*

Keywords: *soil microbiome, ecosystem services, plant growth promotion, soil decontamination.*

Introducere

Serviciile ecosistemice reprezintă beneficiile pe care populațiile umane le obțin, direct sau indirect, din funcțiile ecosistemului, inclusiv bunuri și servicii. Rezultatele produselor ecosistemice apar din interacțiunea proceselor biotice și abiotice. Solul este extrem de important pentru biodiversitatea ecosistemului și joacă un rol în productivitatea ecosistemului. Solurile au fost studiate și clasificate destul de larg după caracteristicile fizice și chimice însă cunoștințele despre biodiversitatea microorganismelor și funcționarea solului sunt încă incomplete. Componentele microbiomului solului care sunt eterogene, au o diversitate taxonomică mare și potențialul metabolic înalt, reprezintă elemente cheie în medierea numeroaselor cicluri și reacții biogeochimice din sol. Comunitățile microbiene sunt vitale pentru funcționarea solului ecosistemelor naturale și a celor gestionate, contribuie la o gamă largă de servicii ecosistemice. Microbiomul solului este implicat în ciclul nutrienților și degradarea materiei organice, el poate influența biodiversitatea și productivitatea ecosistemelor supraterane. Microorganismele pot avea efecte stimulative sau inhibitoare asupra plantelor prin eliberarea de metaboliți cu o gamă variată de activități. Microbiomul este principalul responsabil pentru capacitățile homeostatice ale solului de îndepărtare a contaminanților și de furnizare de servicii cheie de reglementare, sprijinire a ecosistemelor, cum ar fi fertilitatea solului, reziliența și rezistența la diferite tipuri de stres.

Rezultate și discuții

Biodiversitatea și productivitatea ecosistemului. Biodiversitatea sporește stabilitatea și productivitatea ecosistemului. Acest fapt a fost verificat pe scară largă pentru comunitățile de plante,

datorită numeroaselor dovezi acumulate timp de peste 200 de ani de studii, dintre care majoritatea s-au bazat pe manipularea diversității taxonomice și/sau a diversității grupurilor funcționale [7, p.2]. Deși este larg recunoscut că microorganismele joacă un rol crucial în multe funcții cheie ale ecosistemului implicate în fertilitatea solului și calitatea mediului, importanța diversității microbiene este încă discutată [1, p.11512].

În cadrul comunității microbiene din sol, descompunerea materiei organice este una dintre cele mai redundante funcții, deoarece majoritatea microorganismelor din sol pot fi grupate în linii mari ca heterotrofe. O astfel de redundanță ridicată a fost evidențiată de mai multe studii care au raportat că diversitatea microbială nu a avut nicio influență asupra estimării globale a descompunerii materiei organice pe baza eliberării totale de CO₂ [22, p. 2167]. Cu toate acestea, eliberarea totală de CO₂ provine dintr-o gamă largă de surse de emisie, variind de la compuși organici C labili la recalcitranți, iar capacitățile enzimatiche necesare pentru a degrada compușii recalcitranți, în comparație cu compușii C mai labili, sunt asigurate doar de un mic grup de specii de microorganisme [5, p.210]. Acest lucru sugerează că redundanța funcțională poate scădea odată cu creșterea recalcitranței sursei de carbon și că cuplarea diversității cu ciclul C se poate schimba în consecință. Prin urmare, modificările diversității microbiene nu afectează neapărat intensitatea fluxului general de CO₂ în sine [22, p. 2166], dar, mai degrabă, compoziția acestui flux vizând contribuțiile relative de CO₂ emise din sursele de C labile față de cele recalcitrante. Rezultatele unor cercetători francezi [15, p.10] demonstrează că ciclismul C în sol poate fi mai vulnerabil la schimbările de diversitate microbială decât se aștepta din studiile anterioare. Acestea indică în principal că o scădere a diversității microbiene ale solului a afectat descompunerea atât a surselor de carbon autohtone, cât și alohtone, reducând astfel emisiile globale de CO₂ (adică, emisiile din surse alohtone și autohtone) cu până la 40%. Semnificația efectului diversității crește odată cu disponibilitatea de nutrienți.

Kovacs E.D. [14, p. 12] a studiat legătura microbiotei și proprietăților solului cu funcționarea solului și a încercat o estimare a impactului potențial asupra serviciilor ecosistemice furnizate de sol. Autorul a constatat că activitatea metabolică a solului scade în cazul practicării agriculturii intensive. Aplicarea pesticidelor, de asemenea a diminuat activitatea metabolică a microorganismelor solului cu 34%, iar valorile mici ale indicelui de diversitate Shannon demonstrează că abundența de microorganisme ar putea fi redusă chiar și prin pierderea unor specii din cauza aplicării pesticidelor. Temperaturile ridicate (45°C), înghețul și inundațiile scad semnificativ activitatea metabolică a microbiotei solului.

Microbiomul solului și promovarea creșterii plantelor. Microorganismele solului contribuie la serviciile ecosistemice și prin promovarea creșterii plantelor. În general, bacteriile care promovează creșterea plantelor facilitează dezvoltarea lor atât în mod direct, fie asistând la achiziția de resurse (azot, fosfor și minerale esențiale), fie prin modularea nivelurilor de hormoni vegetali (precum auxinele, citokininele, giberelinele, acidul abscisic și etilena), cât și indirect, acționând ca agenți de biocontrol ai agenților fitopatogeni. Diverse studii au documentat creșterea sănătății și a productivității diferitelor specii de plante prin aplicarea rizobacteriilor care promovează creșterea plantelor atât în condiții normale, cât și în condiții de stres. Procesul de fixare a azotului este mediat de un complex de enzime nitrogenaze, sensibile la oxigen, care transformă azotul atmosferic într-o formă amonică (azot fixat biologic) care este fie pus la dispoziția plantelor, fie eliberat în sol. Solubilizatorii de fosfat mobilizează forme fixe de fosfor deja prezente în sol în forma disponibilă plantei [2 p. 5]. Producerea de siderofori de către bacteriile ce promovează creșterea plantelor (PGPR) ajută planta cu suficient fier în solurile cu deficit de fier [17, p. 719]. Alte efecte benefice asupra creșterii plantelor atribuite PGPR includ ajustarea osmotică, reglarea stomatică, modificarea morfologiei rădăcinilor etc. în condiții de stres abiotic [16, p. 122].

Biocontrolul fitopatogenilor. Mecanismele indirecte de promovare a creșterii plantelor se manifestă sub formă de biocontrol al fitopatogenilor prin competiție pentru nutrienți, liză enzimatică, antibioză, secreție de compuși organici volatili, declanșarea mecanismului de apărare antioxidantă și răspunsul de rezistență sistemică indusă în planta gazdă [12 p.508]. Majoritatea agenților de biocontrol bacterieni sunt din genul *Bacillus*, *Bacillus thuringiensis* fiind cel mai utilizat agent de control biologic bacterian împotriva fungilor fitopatogeni și insectelor. Derivații săi se găsesc în peste 70% dintre biopesticidele bacteriene *Agrobacterium*, *Arthrobacter*, *Burkholderia*, *Azotobacter*, *Rhizobium*, *Serratia*, *Thiobacillus* și *Pseudomonas* sunt alte genuri de bacterii cu proprietăți antibiotice *in vitro* și *in vivo* [13, p.8]. Biopesticidele bacteriene, ca majoritatea agenților de biocontrol, sunt prietenoase cu mediul și sunt ieftin de dezvoltat și pot fi la fel de eficiente ca pesticidele sintetice.

Microorganismele eficiente, sau microorganismele ce promovează creșterea plantelor, sunt culturi mixte de organisme benefice naturale care pot fi aplicate ca inoculanți pentru creșterea diversității microbiene a ecosistemului solului. Există dovezi că inocularea cu EM în sol poate îmbunătăți calitatea solului, creșterea plantelor și randamentul [11, p.133]. Datorită activităților lor active de susținere a creșterii, rizobacteriile ce promovează creșterea plantelor sunt considerate o alternativă ecologică la îngrășămintele chimice periculoase. Utilizarea lor ca biofertilizatori este o abordare biologică a intensificării durabile a agriculturii. Cu toate acestea, aplicarea lor pentru creșterea randamentelor agricole are mai multe avantaje și dezavantaje. Aplicarea potențialilor biofertilizatori care funcționează bine în condiții de laborator și de seră nu reușește adesea să producă efectele așteptate asupra dezvoltării plantelor în mediul de câmp [4, p. 14]. Diferite tulpini de rizobacterii ce stimulează creșterea plantelor (PGPR) sunt capabile să mărească randamentul culturilor, să prezinte control biologic, să sporească rezistența la agenții patogeni foliari, să promoveze formarea nodozităților la leguminoase. PGPR raportate includ membri ai genurilor *Acinetobacter*, *Aeromonas*, *Agrobacterium*, *Allorhizobium*, *Arthrobacter*, *Azoarcus*, *Azorhizobium*, *Azospirillum*, *Azotobacter*, *Bacillus*, *Bradyrhizobium*, *Burkholderia*, *Caulobacter*, *Chromobacterium*, *Pseudomonas* etc. [19, p.12]

Bioremedierea solului poluat cu pesticide. Comunitățile microbiene ale solului asigură în mare măsură capacitățile homeostatice prin îndepărtarea contaminanților. Astfel, grație proceselor la care participă, microbiomul solului contribuie la prestarea serviciilor ecosistemice ale solului precum cele de sprijin, reglementare și furnizare [18, p.1474].

Contaminarea solului este o problemă în continuă creștere că îngrijorează societatea din perspective societale, economice și de mediu. Contaminanții de cea mai mare îngrijorare sunt hidrocarburile petroliere, metalele grele, pesticidele, erbicidele și hidrocarburile clorurate [8, p.2]. *Bioremedierea* este un proces mediat de microorganisme și reprezintă o modalitate durabilă și ecologică de a degrada și detoxifica contaminanții din mediu. Comunitățile microbiene ale solului devin în mod clar o componentă cheie a bioremedierii, deoarece sunt mai stabile și mai eficiente decât culturile pure.

Compușii organici recalcitranti prezenți în solurile contaminate cu păcură pot duce la o scădere a redundanței funcționale în microbiomii solului. *Ecopilingul* este o tehnică pasivă de bioremediere care implică biostimularea degradatorilor de hidrocarburi indigeni, bioaugmentarea prin inoculare cu consorții ce posedă activitate de degradare a petrolului și fitoremedierea. Analiza membrilor cheie ai comunității solului contaminat cu păcură a relevat o compoziție surprinzător de diversă a comunității microbiene în solul. S-a constatat că comunitatea bacteriană din sol este dominată de *Alphaproteobacteria* (60-70%), cu cele mai abundente genuri precum *Lysobacter*, *Dietzia*, *Pseudomonas* și *Extensimonas*. M. Wang și coautorii [21, p.14] au constatat că, deși genul *Lysobacter* a fost identificat ca fiind cel mai abundent gen bacterian, în toate probele de sol

contaminat, datele metagenomice nu au putut confirma rolul acestui grup în degradarea petrochimică. În schimb, genurile cu abundență relativ scăzută, cum ar fi *Dietzia*, *Pusillimonas* și *Bradyrhizobium* au avut gene implicate în degradarea compușilor alifatici sau aromatici.

Unele pesticide, cum ar fi cele organoclorate, prezintă o preocupare critică pentru mediu, deoarece sunt foarte persistente datorită naturii lor chimice stabile. În consecință, chiar și după interzicere, diclorodifeniltriclorețanul și endosulfanul pot fi detectate la concentrații peste limitele admise [3, p.8]. Degradarea pesticidelor agricole în sol este realizată în principal de microorganisme [20, p. 306]. Microorganismele din sol produc enzime care pot descompune pesticidele agricole sau alte substanțe toxice din sol. Igbal M. [10, p.166] și colaboratorii au demonstrat că unele izolate bacteriene și fungice posedă o capacitate semnificativă de a realiza degradarea pesticidelor, aceste culturi au fost identificate ca *Acinetobacter radioresistens*, *Pseudomonas frederiksbergensis*, *Bacillus pumilus*, *Serratia liquefaciens*, *Serratia marcescens*, *Burkholderia gladioli* printre bacterii și *Aspergillus niger austral.*, *Trichosporon*, *Verticillium dahliae* printre ciuperci.

Degradarea clasică a pesticidelor prin procese fizico-chimice este limitată. Alternativ, biodegradarea folosind microorganisme izolate din locuri contaminate pare promițătoare. De exemplu, bacteria *Pseudomonas fluorescens* degradează aldrina cu 94,8%, iar ciuperca *Ganoderma lucidum* poate reduce nivelul de lindan cu 75,5% [6, p.3209]. Toxicitatea pesticidelor este redusă și de enzimele care efectuează oxidarea, reducerea, hidroliza, dehidrogenarea, dehalogenarea și decarboxilarea. Apoi, metaboliții sunt degradați în continuare prin mineralizare și cometabolism. Procesul de biodegradare poate fi manipulat prin aplicarea unor tehnici precum bioatenuarea, bioaugmentarea și biostimularea.

Bioaugmentarea. Procesul de bioaugmentare implică inocularea în sol a unor consorții microbiene sau tulpini unice, prin creșterea diversității microbiene. În acest fel, microorganismele cu capacități metabolice specifice promovează procesele de biodegradare. Doolotkeldieva și colab. [9, p. 31859], a studiat decontaminarea bacteriană a solurilor poluate cu pesticide din zonele de deversare și au testat degradarea pesticidului aldrină. Rezultatele au demonstrat că tulpinile de bacterii cu gene specifice (citocromul P450), și anume *Pseudomonas fluorescens* și *Bacillus polymyxa*, au fost capabile să degradeze aldrina într-un timp relativ scurt.

Datele metagenomice pot oferi o cantitate imensă de informații despre potențialul genetic al comunităților microbiene din sol de a degrada un poluant, permițând cercetătorilor să determine ce membri ai comunității pot degrada poluanții în momentul prelevării probelor.

Concluzii

Capacitatea microorganismelor din sol de a susține o varietate de servicii ecosistemice este de interes din ce în ce mai mare, dar înțelegerea legăturii dintre serviciile ecosistemice ale terenuri agricole și microbiomul solului în diferite sisteme de management agricol este încă limitată. Din păcate, multe funcții benefice ale microbiomului solului sunt în prezent amenințate din cauza schimbării modelelor climatice și a precipitațiilor, degradarea solului și practicile slabe de gestionare a terenurilor. Optimizarea microbiomului asociat plantelor ar putea îmbunătăți furnizarea de servicii ecosistemice. Dezvoltarea de tehnologii verzi alternative în stimularea creșterii plantelor, controlul dăunătorilor și agenților patogeni este o necesitate de moment care ar trebui să fie accelerată pentru a stimula serviciile ecosistemice ale solului și a putea hrăni populația umană în creștere cu perturbări minimaliste pentru ecosistemele naturale deja reduse. Sunt necesare cercetări pentru a identifica modul în care se poate manipula și gestiona microbiomul solului pentru a îmbunătăți eficiența remedierii și a crește fertilitatea solului în același timp.

Bibliografie

1. ALLISON, S. D., MARTINY, J. B. Resistance, resilience, and redundancy in microbial communities. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2008, 105 (supplement_1), 11512-11519. <https://doi.org/10.1073/pnas.0801925105>

2. ALORI, E.T., GLICK, B.R., BABALOLA, O.O. Microbial phosphorus solubilization and its potential for use in sustainable agriculture. *Frontiers in microbiology*. 2017, 8, 971. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00971>
3. AKTAR, W., SENGUPTA, D., CHOWDHURY, A. (2009) Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. *Interdisc Toxicol*. V.2, 1–12. <https://doi.org/10.2478/v10102-009-0001-7>
4. BASU, A., PRASAD, P., DAS, S. N., KALAM, S., SAYYED, R. Z., REDDY, M. S., EL ENSHASY, H. Plant growth promoting rhizobacteria (PGPR) as green bioinoculants: recent developments, constraints, and prospects. *Sustainability*. 2021, 13(3), 1140, <https://doi.org/10.3390/su13031140>
5. BAUMANN, K., DIGNAC, M. F., RUMPEL, C., BARDOUX, G., SARR, A., STEFFENS, M., MARON, P. A. Soil microbial diversity affects soil organic matter decomposition in a silty grassland soil. *Biogeochemistry*. 2013,114, 201-212. <https://doi.org/10.1007/s10533-012-9800-6>
6. BOSE, S., KUMAR, P.S., VO, DV.N. *et al.* Microbial degradation of recalcitrant pesticides: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2021, 19, 3209–3228 <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01236-5>
7. DELGADO-BAQUERIZO, M., MAESTRE, F. T., REICH, P. B., JEFFRIES, T. C., GAITAN, J. J., ENCINAR, D., SINGH, B. K. Microbial diversity drives multifunctionality in terrestrial ecosystems. *Nature Communications*. 2016, 7, 10541. <https://doi.org/10.1038/ncomms10541>
8. DEVATHA, C. P., VISHNU VISHAL, A., AND PURNA CHANDRA RAO, J. Investigation of physical and chemical characteristics on soil due to crude oil contamination and its remediation. *Applied Water Science*. 2019, 9 (4), 89. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0970-4>
9. DOOLOTKELDIEVA, T.; KONURBAEVA, M.; BOBUSHEVA, S. Microbial communities in pesticide-contaminated soils in Kyrgyzstan and bioremediation possibilities. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018, 25, 31848–31862. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0048-5>
10. IQBAL, M. A., BARTAKKE, K. V. Isolation of pesticide degrading microorganisms from soil. *Adv Biores*. 2014, 4, 164-168. <https://doi.org/10.15515/abr.0976-4585.5.4.164168>
11. HAN, H.S., SUPANJANI, E, LEE, K.D. Effect of co-inoculation with phosphate and potassium solubilizing bacteria on mineral uptake and growth of pepper and cucumber. *Plant Soil Environ*. 2006, 52(3), 130–136. <https://doi.org/10.17221/3356-pse>
12. HEIL, M., BOSTOCK, R. M. Induced systemic resistance (ISR) against pathogens in the context of induced plant defences. *Annals of botany*. 2002, 89(5), 503-512. <https://doi.org/10.1093/aob/mcf076>
13. KOSKEY, G., MBURU, S. W., AWINO, R., NJERU, E. M., MAINGI, J. M. Potential use of beneficial microorganisms for soil amelioration, phytopathogen biocontrol, and sustainable crop production in smallholder agroecosystems. *Frontiers in Sustainable Food Systems*. 2021, 130. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2021.606308>
14. KOVÁCS E.D. Global change impact on soil property, functioning and provided ecosystem services PhD THESIS. 2020, 19 p. <https://www.usamvcluj.ro › uploads › 2020/03>
15. MARON, P. A., SARR, A., KAISERMANN, A., LÉVÊQUE, J., MATHIEU, O., GUIGUE, J., RANJARD, L. High microbial diversity promotes soil ecosystem functioning. *Applied and Environmental Microbiology*, 2018, 84(9), e02738-17. <https://doi.org/10.1128%2FAEM.02738-17>
16. NGUMBI, E., KLOEPFER, J. Bacterial-mediated drought tolerance: current and future prospects. *Applied Soil Ecology*. 2016, 105, 109-125. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsoil.2016.04.009>
17. SHARMA, M., MISHRA, V.RAU, N., SHARMA, R.S. Increased iron-stress resilience of maize through inoculation of siderophore-producing *Arthrobacter globiformis* from mine. *Journal of basic microbiology*. 2016, 56, 719–735. <https://doi.org/10.1002/jobm.201500450>
18. ŠURDA, P., LICHNER, L., NAGY, V., KOLLÁR, J., IOVINO, M., HOREL, Á. Effects of vegetation at different succession stages on soil properties and water flow in sandy soil. *Biologia*. 2015, 70, 1474-1479. <https://doi.org/10.1515/biolog-2015-0172>
19. SWARNALAKSHMI, K., YADAV, V., TYAGI, D., DHAR, D. W., KANNEPALLI, A., KUMAR, S. Significance of plant growth promoting rhizobacteria in grain legumes: Growth promotion and crop production. *Plants*. 2020, 9(11), 1596. <http://dx.doi.org/10.3390/plants9111596>
20. TOPP, E. Bacteria in agricultural soils: Diversity, role and future perspectives. *Canadian journal of soil science*. 2003, 83(Special Issue), 303-309. <https://www.webofscience.com/wos/WOSCC/full-record/000184799500008>
21. WANG, M., GARRIDO-SANZ, D., SANSEGUNDO-LOBATO, P., REDONDO-NIETO, M., CONLON, R., MARTIN, M., GERMAINE, K. J. Soil microbiome structure and function in ecopiles used to remediate petroleum-contaminated soil. *Frontiers in Environmental Science* 2021, 9, 39. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.624070>
22. WERTZ, S., DEGRANGE, V., PROSSER, J. I., POLY, F., COMMEAUX, C., FREITAG, T., ROUX, X. L. Maintenance of soil functioning following erosion of microbial diversity. *Environmental microbiology*. 2006, 8(12), 2162-2169. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2006.01098>

CZU: 633.8:547.913

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p161-163

SPECII NOI DIN GENUL *ARTEMISIA* L. INTRODUSE ȘI CERCETATE ÎN GRĂDINA BOTANICĂ

NEW SPECIES OF THE GENUS *ARTEMISIA* L. RESEARCHED IN THE BOTANICAL GARDEN

Maricica Colțun, dr., conf.cerc., Grădina Botanică Națională (Institut)
„Alexandru Ciubotaru”

Maricica Colțun, PhD., associated prof., “Alexandru Ciubotaru”
National Botanical Garden (Institute)
ORCID: 0000-0001-8470-3616, mcoltun@mail.ru

Rezumat. *Lucrarea prezintă rezultatele unui studiu, privind aspectele de introducere, particularitățile bioimorfologice și ecologice de dezvoltare, cantitatea și calitatea uleiului volatil la unele specii mai puțin cunoscute din genul Artemisia L: Artemisia dracunculus L., Artemisia stelleriana Besser, Artemisia abrotannum L., cercetate în Grădina Botanică Națională ca plante aromatice, medicinale și condimentare. Rezultatele obținute deschid noi perspective de valorificare și utilizare în domeniul aromaterapiei, parfumeriei, fitoterapiei și gastronomiei.*

Cuvinte cheie: *planta aromatică, introducere, ulei volatil, substanțe active, utilizare.*

Abstract. *The article presents the results of a study on the aspects of introduction, biomorphological and ecological peculiarities of development, the quantity and quality of essential oil in some lesser-known species of the genus Artemisia L: Artemisia dracunculus L., Artemisia stelleriana Besser, Artemisia abrotannum L., researched in the National Botanical Garden as aromatic, medicinal and spicy plants. The obtained results open up new possibilities for using them in aromatherapy, perfumery, phytotherapy and gastronomy.*

Keywords: *aromatic plant, introduction, essential oil, active substances, use.*

Introduction

One of the research directions of each botanical garden is the introduction of new species of plants from other geographical regions that are valuable from a scientific and economic point of view. The mobilization and identification of new promising species completes the assortment of cultivated ones, an advantage being the pedoclimatic conditions that are favourable for the development and accumulation of biologically active substances. The genus *Artemisia* L. includes about 400 plant species of particular importance, possessing numerous therapeutic properties due to the presence of essential oils and various chemical compounds. There are 9 species of *Artemisia* in the spontaneous flora of the Republic of Moldova. In the collection of aromatic plants of the Plant Resources Laboratory, the following species are present: *Artemisia absinthium* L., *Artemisia balchanorum* Krasch., *Artemisia lavandulifolia* DC., *Artemisia abrotannum* L., *Artemisia stelleriana* Besser, *Artemisia dracunculus* L.

Materials and Methods

The research was conducted over the period 2019-2022, the experiments being carried out in the collection of aromatic plants of the “Plant Resources” Laboratory. The plants were grown in an open field with southern exposure, under ecologically balanced conditions, on a general agrotechnical background. The phenological observations were carried out on 25 model plants, during the entire

growing season, according to the method described by I.N. Beidemann [5]. The essential oil content, obtained from the aerial parts of the plants, harvested in the flowering stage, was determined by the method of steam distillation [6].

Results and Discussions

Artemisia abrotanum L. (southernwood) is a perennial, aromatic sub-shrub, with erect, branched paniculate stems. The shoots are not branched, grow in a vertical position and connect almost entirely to the crown. The leaves are grey, pubescent. The flowers are grouped in small, grey anthodia, found in racemes in the axil of long, yellow bracts. The fruits are achenes. The species is native to Asia Minor, Middle East. It prefers to grow near water, on floodplain meadows, in birch forests, near human settlements, along roads. Under the studied conditions, the plant reaches a height of 0.5-1 m. The fragrance of the plant achieves its full potential only if the plant grows in a sunny and warm place. It cannot be propagated generatively, but only vegetatively – by rooted cuttings and division. The woody stems are cut in spring to preserve the decorative appearance. It prefers alkaline soils, does not tolerate at all acidic and swampy soils. It tolerates low temperatures well, as well as high ones. It reacts favourably to a climate rich in precipitation. It is a light-loving species. Under the climatic conditions of our country, perennial plants start the growing season at the beginning of April. Plant growth and development is intensive until the budding stage, which occurs at the end of June. The first flowers bloom in early July. The content of essential oil was determined in the full flowering stage, and it varied between 1.1 and 1.3%, in inflorescences: 1.4-1.6%. The basic compounds of the essential oil are: polyphenols, flavonoids, hydroxylamine derivatives, phenolic acids, natural antioxidants, bioactive compounds. The essential oil has a slight analgesic effect on the human body, it is used in the cosmetic industry, in the manufacture of hygiene products and it is an important ingredient in the manufacture of perfumes [3].

Artemisia stelleriana Besser (Beach wormwood) is an herbaceous, perennial plant that has a creeping rhizome in the soil. The branched stems are densely covered with pubescent silver-grey leaves with deeply divided rounded lobes. It grows up to 20-25 cm tall and spreads 45 to 60 cm wide, covering the soil like a beautiful carpet. Although this plant does not have showy flowers, it is prized for its contrasting foliage, which can create an interesting texture and design. The marginal flowers are pastel-coloured; the corolla is hollow, tubular-conical. The fruits are small achenes. Under natural conditions, it occurs in the Far East, Norway, Japan, Alaska. It prefers river banks and sea coasts with sandy gravel. In the Botanical Garden, it has been researched as an aromatic, spicy and medicinal plant since 2020, having been received by International Seed Exchange from Germany. The plants are perennial, start growing in mid-April. At the end of May, the budding stage is recorded, in the middle of June, the flowering stage begins. In July-August, the full flowering stage of the plants occurs. The essential oil content is 0.6-1.0% and is represented by monoterpenoids and sesquiterpenoids, 1,8-cineole, germacrene D, vulgarone B, davanone B, artedouglasia oxides A, C, D. It possesses carminative, hemostatic, sedative, tonic and choleric properties. The beautiful leaves of a silver shade and interesting texture make this plant a very bright and spectacular decoration of any garden. It is also recommended to be added in the production of alcoholic beverages [4].

Artemisia dracunculus L. (Tarragon, estragon) is a semi-woody, perennial plant, native to Siberia and Mongolia, where it grows spontaneously on riverbanks. Tarragon has thin, branched roots, reaching in the soil a depth of 30-40 cm. The aerial stems are richly branched, foliated, 50-100 cm tall. The leaves are linear-lanceolate, glabrous, alternate and fragrant. The flowers are clustered

in nutant calathidia, which in turn, form racemes at the top of the main stems and branches. The fruits are small achenes without pappus. The plants start growing at the beginning of April, the budding stage is recorded at the beginning of June, the full flowering stage – between July 25 and September 10. The entire aerial part is harvested at most at 10 cm below the last branch. More often the tops of branches are used. The product has strong and pleasant fragrance and a spicy taste. Tarragon loses its fragrance while drying. The biologically active substance is the essential oil, which constitutes 0.6-1.1%. The basic components are: methyl chavicol, rich in estragole, tannins, flavonosides, bitter substances, vitamin B1 and C, carotene, rutin, resins, organic acids and carbohydrates. The polyphenolic compounds contained by this plant help lower blood sugar levels [2]. The phytotherapeutic preparations based on tarragon have anti-inflammatory, disinfectant, antiviral, antibacterial, carminative, stomachic and diuretic actions. The very aromatic leaves, with a slightly bitter taste, similar to anise, are used in gastronomy. It is used in the cosmetic industry, being added to the composition of various skin-care products, particularly face and hair masks. Tarragon has rejuvenating, hydrating, softening, toning and antibacterial action on the skin [1].

Conclusions:

The pedoclimatic conditions of the Republic of Moldova are favourable for the growth and development of new species of plants from the genus *Artemisia* L. Under such conditions, these plants are able to fully complete the ontogenetic cycle. The maximum content of essential oil in all species is found in the full flowering stage. The species *Artemisia abrotanum* L. is richer in essential oil (1.1-1.3 %). The species of the genus *Artemisia* L. introduced under the conditions of our country are of interest as aromatic, medicinal, spicy and ornamental plants.

The research was supported by the NARD through the project "Research and conservation of vascular flora and macromycobiota of the Republic of Moldova", 20.80009.7007.22.

References

1. ANDREEA RAUSCH BRIGITTE LOTZ. *Plante aromatice*. Bucuresti: ALLFA, 2010. p. 22-24. ISBN 978-973-724-290-7
2. CHAUHAN, R,S; KITCHLU,S; RAM,G; KAUL,M.K., and TAVA, A. Chemical composition of capillene chemotype of *Artemisia dracunculus* L. from North-West Himalaya, India. *Ind Crops Prod.*31 (3), 546-549. doi:10.1016/indcrop. 2010.
3. HALINA EKIER EWA KNUT; JOANNA ŚWIĄTKOWSKA; PAWEŁ KLIN; AGNIESZKA RZEPIELA. *Artemisia abrotanum* L. History, Current Knowledge on the Chemistry, Biological Activity, Traditional Use and Possible New Pharmaceutical and Cosmetological Applications. 26(9):2503. doi: 10.3390/molecules 26092503, 2021.
4. Plantarium. Plants and lichens of Russia and neighboring countries: open online galleries and plant identification guide. *Artemisia stelleriana* Besser URL: <https://www.plantarium.ru/lang/en/page/view/item/4075.html>
5. БЕЙДЕМАН И.Н. *Методика изучения фенологии растений и растительных сообществ*. Москва: Наука, 1974. 280 с.
6. Государственная фармакопея СССР. Москва, 1968. 993 с.

CZU: 581.96:581.5(478)

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p164-166

**PARTICULARITĂȚILE BIOECOLOGICE ALE SPECIEI *LEUCOJUM AESTIVUM* L.
(AMARYLLIDACEAE) ÎN CONDIȚIILE REPUBLICII MOLDOVA**

**THE BIOECOLOGICAL SPECIES OF *LEUCOJUM AESTIVUM* L.
(AMARYLLIDACEAE) IN THE CONDITIONS OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA**

Melania Ghereg, drd. USM, GBNI "Alexandru Ciubotaru"
Nina Ciorchină, dr., conf. cercet. USM, GBNI "Alexandru Ciubotaru"
Maria Tabăra, dr., USM, GBNI "Alexandru Ciubotaru"

Melania Ghereg, drd. NBGI „Alexandru Ciubotaru”, SUM
ORCID: 0000-0001-7406-4347, melaniagherg@gmail.com
Nina Ciorchină, dr., conf. cercet. NBGI „Alexandru Ciubotaru”, SUM
ORCID: 0000-0002-5792-5587
Maria Tabăra, dr., NBGI „Alexandru Ciubotaru”, SUM
ORCID: 0000-0001-5057-115X

Abstract. *The number of plant species from the Amaryllidaceae family in Europe is constantly decreasing, requiring the establishment of strict protection measures. To carry out this study, the specialized literature was analyzed and the biomorphological aspects of the species *Leucojum aestivum* L. from the Amaryllidaceae family were investigated. This species is of high interest due to its decorative and medicinal properties. It is included in the Red Book of the Republic of Moldova (3rd edition), with degree of vulnerability: critically endangered. The reproduction rate is low, therefore it requires special protective measures for conservation.*

Key words: *Leucojum aestivum* L, Amaryllidaceae, critically endangered.

Introducere

Una dintre cele mai amenințate grupuri de plante vasculare superioare este familia Amaryllidaceae. Această familie, la nivel mondial cuprinde aproximativ 1100 de specii din 85 de genuri și este distribuită în mare parte în zonele tropicale și regiunile temperate ale lumii [3, p. 17]. Numărul speciilor de plante din familia Amaryllidaceae în Europa, este în continuă descreștere, fiind necesară instituirea unor măsuri stricte de ocrotire. În unele țări (Ungaria, România), ghiociei au fost luați sub protecția statului, recoltarea plantelor din flora spontană, în orice scop, fiind interzisă. La fel ca și în celelalte țări, problema protecției florei Republicii Moldova este una destul de accentuată, deoarece există o tendință de reducere a numărului anumitor specii de plante pe cale de dispariție. În Cartea Roșie a Republicii Moldova (ediția a III-a, 2015) sunt incluse 208 specii de plante și fungi comparativ cu prima ediție a acesteia (1978), care cuprindea 26 specii de plante superioare. Situația respectivă reprezintă un semnal alarmant și demonstrează necesitatea întreprinderii unor acțiuni urgente în scopul conservării, protejării și restabilirii ecosistemelor și a speciilor rare de plante și animale [1, p. 8].

Materiale și metode

Cercetările au fost realizate în cadrul Laboratorului Embriologie și Biotehnologie al Grădinii Botanice Naționale Institut „Alexandru Ciubotaru”, USM. Pentru realizarea acestui studiu a fost analizată literatura de specialitate și cercetate aspectele biomorfologice ale speciei *Leucojum aestivum* L. din familia Amaryllidaceae.

Rezultate și discuții

Genul *Leucojum* cuprinde 10-15 specii răspândite în regiunea mediteraneană, mai ales în partea ei vestică, ajungând către Est până în Transilvania, Asia Mică și Persia. Este reprezentat de plante decorative adesea vernală timpurii. Majoritatea speciilor fiind, amenințate din cauza colectării acestora în scop decorativ, medicinal și comercial.

Leucojum aestivum L. (ghiocel-bogat) este o plantă perenă, înaltă de 15-40 cm, hidromezofilă, cu bulb ovoidal, până la 30-60 mm în diametru, cu tunici albicioase sau cenușii, membranoase. Solzii anului curent tubuloși, în număr de 5-7 (9), toți foliiferi, cei externi cu lamina scurtă, următorii cu lamina din ce în ce mai lungă. Frunze 5-7 (9), lat liniare, concav canaliculate, late de (6) 8-12 (15) mm, lucioase, adesea depășind tulpina. Tulpina lungă de 30-65 mm, comprimată, lată până la 10 mm. Spat lanceolat, lung până la 50 mm, membranos, cu 2 cime unipare. Pediceli alungiți, nutanți, inegali, la bază cu bractee bisexuate. Florile albe sunt solitare și unice (mai rar apar câte două pentru același bulb), actinomorfe, hermafrodite, cu miros plăcut, campanulate, cu foliole perigoniale lungi de (10) 14-17 mm și late de (7) 8-9 mm, lat lanceolate sau eliptic obovate, suboptuze, la vârf cu o pată galbenă verzuie. Stamine lungi de 7-9 mm, lungi cât aproape jumătate din perigon, cu filamente mai scurte decât anterele, acestea la început dehiscente prin 2 pori apicali, apoi deschise pe toată lungimea lor. Stil lung de 10 mm, depășind staminele, la bază filiform, la vârf slab îngroșat obconic, sub stigmat cu un inel de culoare verde. Fruct aproape sferic sau obovoidal, lung de 10-15 mm. Sămânța aproape globuloasă, de circa 5 mm în diametru, lipsită de apendice, cu integument de culoare neagră, lucios, fragil [6, p.415]. Înflorște în aprilie-mai, fructifică în iunie-iulie (Fig. 1. A, B). Se înmulțește prin semințe și bulbili, rata de înmulțire este scăzută, astfel fiind necesară multiplicarea acesteia prin cultura *in vitro* [1, p. 124; 4, p. 57-58].



A

B

Fig. 1. *Leucojum aestivum* L.

A – Planta înflorită, B – Habitatul.

În Republica Moldova *Leucojum aestivum* este specie critic periclitată (CR). Peste hotarele țării este răspândită în regiunea mediteraneană, Caucaz, Europa Atlantică, Centrală și de Sud-Est. În Republica Moldova specia se află la limita de nord-est a arealului, fiind întâlnită numai în lunca râului Prut: în preajma comunei Cioara (Hâncești) și a satului Sărata-Răzeși (Leova) [5, p.31]. În aprilie 2022, această specie a fost identificată și în apropierea comunei Crihana Veche, raionul Cahul [2, p. 30]. Ghiocelul bogat habitează pădurile de luncă inundabile cu plop-albi, depresiunile cu umeditate sporită. Crește în grupuri a câte 5-25 de exemplare, formând pâlcuri de 5-10 m în diametru, cu abundența 1-2 (3). Factorii ce duc la reducerea populațiilor *Leucojum aestivum* sunt: condițiile

extreme la limita arealului, ruderalizarea habitatului, pășunatul intensiv, desecarea și restrângerea sectoarelor de păduri naturale. Este o specie ocrotită de lege, inclusă în Cartea Roșie a Republicii Moldova (ed. a III-a). Este protejată pe o parcelă din Rezervația natural silvică "Dancu" [1, p.123].

Leucojum aestivum este o specie ce prezintă interes atât în scop decorativ, cât și medicinal, de aceea pentru conservarea acesteia sunt necesare următoarele măsuri de protecție: monitorizarea populațiilor existente, multiplicarea speciei în condiții *ex-situ* prin cultura *in vitro* și repatrierea ei în habitatele naturale.

Cercetările au fost realizate cu suportul ANCD în cadrul proiectului de cercetare și inovare din Programul de Stat: 20.80009.7007.19 „Introducerea și elaborarea tehnologiilor de multiplicare și cultivare prin tehnici convenționale și culturi in vitro a speciilor de plante lemnoase noi”.

Bibliografie

1. *Cartea Roșie a Republicii Moldova*. Ed. a III-a. Ch.: Î.E.P. Știința, 2015, 492 p.
2. CASSIR, P.; GHENDOV, V. *Leucojum aestivum* (Amaryllidaceae) – new species for the Lower Prut flora. Mat. Conf. "Life sciences in the dialogue of generations: connections between universities, academia and business community" 2, Chișinău, Moldova, 29-30 septembrie 2022, p. 30.
3. GHENDOV, V.; CIOCÂRLAN, N.; SÂRBU T.; *In situ* and *ex situ* coservation of threatened Amaryllidaceae species from native flora of Republic of Moldova. În *Mediul ambient*, NR. 3 (69), 2013, pp. 17-20.
4. GHEREG, M.; CIORCHINĂ, N.; TABĂRA, M. Conservarea unor specii de plante rare din fam. Amaryllidaceae prin vitrocultură "Sesiunea de comunicări științifice „D. Brandza” 28, București, România, 4-5 noiembrie 2022; pp.57-58.
5. GHEREG, M.; GHENDOV, V. Arealul de răspândire a unor plante rare din fam. Amaryllidaceae în Republica Moldova. Mat. Simp. "Biotehnologii avansate – realizări și perspective". Ediția a IV-a, Chișinău, Moldova, 3-4 octombrie 2016. p. 31.
6. ZAHARIADI, C.; JAUME, St. Hil. Fam. Amaryllidaceae. În *Flora Republicii Socialiste România*, vol. XI, ed. Academiei Republicii Socialiste România, 1966, pp. 404-433.

CZU: 504.054:504.06(4)

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p167-168

PROTECȚIA MEDIULUI DIN PERSPECTIVA UNIUNII EUROPENE

THE EUROPEAN UNION PERSPECTIVE ON ENVIRONMENTAL PROTECTION

*Mihai Molnar, prof. ing., Liceul Tehnologic Nr.1 Cadea
Marinela Filip, dr. ing. prof., Colegiul Tehnic „Mihai Viteazul”, Oradea*

*Mihai Molnar, teacher-engineer, Technological High-School Nr.1 from Cadea
ORCID: 0000-0003-1096-0665, molnar.mihai01@yahoo.com
Marinela Filip, dr. teacher-engineer, Technical College “Mihai Viteazul” from Oradea,
ORCID: 0000-0003-1096-0665*

Abstract. *Today's society is dynamic and changing rapidly, but we are also changing with it. This fact has led to the continuous development and revolutionization of technology and sciences in general. This article deals in the next few pages with the problem of modern society from the perspective of excessive pollution and at the same time the benefits of belonging to the European community, because through its regulations we can somewhat align ourselves with advanced nations and we can look at them as an example in their efforts to reduce excessive pollution. In a different vein, we also want to present proposals for activities that can be carried out in pre-university education, within educational projects, extracurricular activities, the Otherwise School Week, or during the Green Week. Activities through which we can make our children responsible in preventing and reducing environmental pollution.*

Keywords: *pollution, environmental protection, European Union, prevention.*

Încă din anul 1972, *sănătatea* mediului înconjurător a început să manifeste interes pentru oamenii din cadrul Consiliului European; astfel în acest an la Paris s-a instaurat un program de acțiune prin intermediul căruia se pun bazele politicii de mediu. Cu trecerea anilor, treptat, acest program de acțiune s-a transformat într-o politică de mediu, astfel prin Actul Unic European din anul 1987 se pun bazele legislative în ceea ce privește protejarea mediului și consumul responsabil al resurselor naturale. Mai târziu, în anul 1993 la Maastricht se oficializează tratatul prin care mediul devine interes țintă, ba chiar implicând Parlamentul European în protejarea mediului. Politica de mediu europeană este fundamentată pe principiile precauției, prevenirii și îndreptarea poluării la origine și pe criteriul „cel care poluează, trebuie să plătească”.

Criteriul precauției este o unealtă de administrare a riscurilor survenite atunci când există o îndoială științifică referitoare la un potențial risc care ar putea periclita sănătatea umană ori cea a mediului, derivat dintr-o anumită acțiune sau politică. De pildă, dacă apar suspiciuni cu referitoare la potențialele efecte dăunătoare ale unui aliment și dacă, în urma unor verificări științifice obiective (analize de laborator), ele persistă, pot fi implementate directive pentru sistarea distribuției alimentului ori retragerea sa de pe piață.

Premisa „cel care poluează plătește” este aplicat prin intermediul Directivei privind răspunderea pentru mediul înconjurător, care are scopul de a preveni sau să remedieze consecințele aduse mediului, mai exact, speciilor sau habitatelor naturale protejate, apei și solului. În ultimii ani, introducerea politicii de mediu a cuantificat progrese remarcabile, de pildă, în domeniul politicii energetice, într-o altă ordine de idei trecerea la o economie competitivă cu emisii scăzute de dioxid de carbon până în 2050 este un obiectiv al Consiliului European.

În luna decembrie al anului 2019, Comisia a emis Pactul verde european, care ar trebui să contribuie la orientarea politicilor UE spre transformarea Europei în primul continent neutru climatic din lume.

Obiectivele prioritare ale Pactului verde european includ:

- reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră până în anul 2030;
- creșterea capacității de adaptare și reducerea vulnerabilității la schimbările climatice;
- susținerea unui model de expansiune regenerativă, reducerea utilizării resurselor și degradarea mediului;
- urmărirea obiectivului zero poluare, inclusiv pentru aer, apă și sol;
- protejarea, conservarea și refacerea biodiversității. [1]

Apa este una dintre cele mai valoroase și răspândite substanțe de pe planetă, care îndeplinește un rol esențial în menținerea vieții. Din punct de vedere biologic, apa constituie un rol foarte important atât structural cât și în procesele fiziologice participând la constituția celulelor, fiind parte componentă a celulei. Are rol de transport și facilitează reacțiile biochimice din organism. Necesarul hidric este de 35-40 mL/kg corp.

Dintre sursele de poluare a apelor amintim: poluarea de natură fizică ca rezultat al activității antropice; de natură chimică prin deversarea de chimicale, reziduuri petroliere, detergenți, agricultură; de natură biologică prin contaminare cu agenți patogeni precum bacterii, virusuri, drojdii, paraziți; și de natură radioactive.

Politica Uniunii Europene a fixat două directive juridice pentru protecția și administrația resurselor de apă dulce și a resurselor acvatice în cadrul unei abordări holistice, bazate pe ecosistem, acestea ar fi: Directiva-cadru privind apa (DCA) și Directiva-cadru „Strategia pentru mediul marin” (DCSM).

Directiva-cadru privind apa se referă la stabilirea unui cadru pentru protecția apelor interioare de suprafață, a apelor de tranziție, a apelor de coastă și a apelor subterane. Scopul esențial al acestei directive este de a preveni și să reducă poluarea, să promoveze utilizarea rațională a apei, protejând mediul acvatic și să diminueze efectele inundațiilor și secetelor.

Așadar, în luna iunie al anului 2020, Comisia a anunțat că DCA nu va fi modificată și că, se va pune accentul pe aplicarea și asigurarea respectării directivei actuale. DCA este susținută de directive mai specifice, precum: Directiva privind apele subterane, apa potabilă, apa pentru scăldat, nitrații, tratarea apelor urbane reziduale, etc.

Directiva-cadru privind „Strategia pentru mediul marin” se referă la politicile maritime integrate (PMI) a Uniunii Europene, fondată cu scopul de a întări dezvoltarea durabilă a economiei sale maritime, protejând totodată mediul său marin. [2]

În concluzie, protejarea mediului înconjurător este o responsabilitate individuală etică, morală și legală, însă trebuie trezită și conștientizată conștiința colectivă în vederea dezvoltării unui stil de viață ecologic.

Bibliografie:

1. <https://www.europarl.europa.eu/factsheets/ro/sheet/71/politica-de-mediu-principii-generale-si-cadrul-de-baza> (vizitat 01.03.2023).
2. <https://www.europarl.europa.eu/factsheets/ro/sheet/74/protectia-si-gospodarirea-apelor> (vizitat 01.03.2023).

CZU: 633.15:620.952:662.767.2

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p169-171

EVERYTHING MAIZE: FOOD, FEED, OR ENERGY

Musa Bappah, Department of Sustainable Technologies, Faculty of Tropical Agrisciences, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcka 129, Prague-Suchdol 165 00, Czech Republic

ORCID: 0000-0002-4378-5413; Email: bappah@ftz.czu.cz

Jiří Bradna, Department of Technological Equipment of Buildings, Faculty of Engineering, Czech University of Life Sciences Prague, Prague, Czech Republic

ORCID: 0000-0003-3439-7395

Tatiana Alexiou Ivanova, Department of Sustainable Technologies, Faculty of Tropical Agrisciences, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcka 129, Prague-Suchdol 165 00, Czech Republic

ORCID: 0000-0002-9831-4969

Abstract. Maize is one of the most widely used cereal crops that attract global interest in ensuring food security; with an annual production of over 1 billion metric tonnes, it covers over one-fifth of the global calories. 56% of the total grain production is used for animal feed, and only 13% is used for human food. Its production is associated with the generation of different by-products (leaves, stalk, husk, and cobs), some of which are used as animal feed, and others are left or burned in the field. The by-products were proven to have high energy value and therefore considered promising feedstocks for biofuel production.

Keywords: corn, green energy, biofuels, residual biomass, sustainable waste management.

Introduction

Maize, also called corn (*Zea mays*), is a universal crop with versatile functions within and around the world [1] that significantly attracts global interest in ensuring food security [2, 3]. Its global annual production of over 1 billion metric tonnes makes it a world-leading staple cereal [4]. It contributes more than 20% to global calories [5]. Its production is associated with the generation of different by-products during and after harvest. Some of these by-products end up in lagoons, and drainage channels, causing serious environmental problems [6], especially in the rural areas of developing countries.

The shoot, which is the harvestable part, comprises the stalk, leaf, cobs, and husk enclosing the grains [6]. Their production usually increases with an increasing planting density, aimed at improving productivity [1].

Maize is globally considered a good and widely used feedstock for feed production and an important food crop in Latin America and sub-Saharan Africa. 56% of the total grain production is used for feed and only 13% as food and food products. The remaining goes to post-harvest losses, retained as seed and other non-food uses [1, 5].

The grain, which is mainly used for food or feed, is sometimes infested during harvest or storage, making it non-viable for food or feed production. Such grains are the alternative feedstocks for biofuel production [1]. Bioethanol can therefore be produced without compromising the legislation that prohibits using food crops for energy purposes, as there will be no competition in any way. A coproduct that can be used as animal feed is obtained from bioethanol production, with a slight decrease in the quantity of maize used. After bioethanol production, 1 t of the distiller's grain

is generated from every 1.2 t of maize grain [7]. Therefore, the grains intended for feed production can be used for integrated feed and energy production.

Maize stover, consisting of straw, leaves, husk, and cobs, constitutes about 73% of the total maize plant weight, mostly left on the field after harvest, and is a valuable forage source for feeding livestock. The by-products have a production rate of 24-31 MJ.ha⁻¹, depending on the maize variety [8]. Unlike the leaves, stalks, and husks, which are mostly grazed by livestock, the cobs are nonedible and are usually left or burned on the field.

Methodology

The analytical sample was prepared by milling each of the by-products using the laboratory knife mill Grindomix GM 100 and sieving the samples through a 1 mm screen fraction in accordance with BS EN 14780:2011 [9] standard methodology.

The gross calorific value was measured by LAGET MS-10A bomb calorimeter and calculated with equation (1) [10], according to the provision of EN ISO 18125:2017.

$$GCV = \frac{dT_k * T_k - c}{m} \quad (J.g^{-1}) \quad (1)$$

where: GCV – gross calorific value ($J.g^{-1}$); dT_k – temperature jump ($^{\circ}C$); T_k – mean value of the effective heat capacity of the calorimeter as determined in the calibrations ($9,161 J.^{\circ}C^{-1}$); c – total repair (repair on burning spark fine wire) (J); m – the weight of the material sample (g).

The moisture content of tested samples was 7.56 %.

Result and Discussion

The energy potential of agricultural by-products obtained from maize production, namely, maize cobs, maize leaves, and maize husk, were measured for possible utilization as feedstock for biofuel production (Table 1).

Table 1: Energy value of Maize by-products (as received)

By-product	Calorific value (MJ.kg-1)
Maize cobs	17.76
Maize leaves	17.88
Maize husk	16.89

All the by-products were proven to have good calorific value for energy utilization. Judging by their calorific value, all of them fulfilled the standard requirement of the best-graded non-woody briquette (A) [11]. The result is similar to what was reported by some researchers [12, 13] on maize cobs.

These agro-residues' integration into energy will help in managing waste and overcoming the emissions resulting from open burning. Instead of direct combustion, as the usual practice in rural areas, the by-product can be transformed into solid biofuel (briquettes and pellets). This will improve combustion efficiency, reduces storage capacity, and eases the handling and transportation of the by-products.

This is a preliminary result of ongoing research, which will be published upon completion.

References

1. Erenstein, O., et al., (2022) Global maize production, consumption, and trade: trends and R&D implications. *Food Sec.* 14, 1295–1319 (2022). <https://doi.org/10.1007/s12571-022-01288-7>.
2. Huo, L., et al., (2020). Difference of the ratio of maize stovers to grain and spatiotemporal variation characteristics of maize stovers in China. *Trans. Chin. Soc. Agric. Eng.* 36, 227–234.
3. Liu, W. et al., (2022). Estimation of maize straw production and appropriate straw return rate in China. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, Volume 328, 107865, ISSN 0167-8809. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2022.107865>.
4. Garczyńska, et al., (2018). Vermicomposting of Post-harvest Maize waste. *Middle Pomeranian Scientific society of the Environment Protection*, Volume 20, 358-374, ISSN 1506-218X.
5. Shiferaw, B., et al., (2011). Crops that feed the world 6. Past successes and future challenges to the role played by maize in global food security. *Food Sec.* 3:307–327. <https://doi.org/10.1007/s12571-011-0140-5>.
6. Adeoye, P.A., et al (2011). Agricultural post-harvest waste generation and management for selected crops in Minna, Niger state, north-central Nigeria. *Journal of applied science and environmental sanitation*. Volume 6, Number 4: 427-435, ISSN 0126-2807.
7. Wallington, T. J., Anderson, J. E., Mueller, S. A., Kolinski Morris, E., Winkler, S. L., Ginder, J. M., & Nielsen, O. J. (2012). Corn Ethanol Production, Food Exports, and Indirect Land Use Change. *Environmental Science & Technology*, 46, 6379–6384. <https://doi.org/10.1021/es300233m>.
8. Niedziółka, I., Szymanek, M. (2005). Problems of the plant mass utilization in process of harvesting and processing of sweet corn cobs. *Agricultural Engineering*, 7, 207-214.
9. BS EN 14780:2011. Solid Biofuels—Sample Preparation; BSI Standards Publication: Bonn, Germany, 2011; pp. 1–24, ISBN 978 0 580 69716 6.
10. Ivanova, T., Muntean, A., Havrland, B. & Hutla, P. 2018. Quality assessment of solid biofuel made of sweet sorghum biomass. *Quality assessment of solid biofuel made of sweet sorghum biomass*. *Contemporary Research Trends in Agricultural Engineering* 10, 1–5. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20181002007>.
11. International Organization for Standardization (2021d): ISO 17225-7. Solid biofuels – Fuel specifications and classes Part 7: Graded non-woody briquettes. Geneva, Switzerland.
12. Demirbas, A. 2007. Environmental Effects of Moisture and Hydrogen Content on the Heating Value of Fuels. *Energy sources* 29, 649–655. <https://doi.org/10.1080/009083190957801>
13. Bappah M., Bradna J., Velebil J., Malatak J. (2019): The potential of energy recovery from by-products of small agricultural farms in Nigeria. *Agronomy Research*, 17: 2180–2186. <https://doi.org/10.15159/AR.19.165>

CZU: 638.138:638.1

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p172-175

RESURSE VEGETALE CU PONDERE APICOLĂ

HIGH-VALUE MELLIFEROUS PLANT RESOURCES

Natalia Cîrlig, dr., Grădina Botanică Națională (Institut), „Alexandru Ciubotaru”

Victor Țiței, dr., Grădina Botanică Națională (Institut), „Alexandru Ciubotaru”

Ana Guțu, Grădina Botanică Națională (Institut), „Alexandru Ciubotaru”

Natalia Cîrlig, Ph.D. “Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute)

<https://orcid.org/0000-0001-7712-865X>, nataliacirlig86@gmail.com

Victor Țiței, Ph.D. “Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute)

<https://orcid.org/0000-0002-1961-1536>

Ana Guțu, “Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute)

<https://orcid.org/0000-0001-8965-2416>

Abstract. *Plants of high melliferous and economic value, grown in the collection of the „Plant Resources” Laboratory of the “Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute) are presented in the article. These species belong to the families Asteraceae, Fabaceae, Hydrophyllaceae, Malvaceae, Salicaceae, Polygonaceae and differ in terms of flowering period and productivity.*

Keywords: *melliferous plants, productivity, honey bee.*

Introducere

Apicultura la nivel mondial în ultimii ani înregistrează o creștere constantă, în deosebi apicultura ecologică, ce se bazează pe principii esențiale în funcție de standardul ecologic și urmărește atingerea unui compromis între creșterea delicată a albinelor și calitatea mierii [1]. Ca rezultat al schimbărilor climatice și crizelor economice din ultima perioadă, apar cerințe mai mari pentru securitatea alimentară, cereri pentru producție locală ecologică și diversă, iar creșterea biodiversității și sortimentului alimentar pot aduce beneficii pentru economia națională. Apicultura ca ramură a agriculturii are drept scop obținerea produselor apicole calitative – miere, polen, lăptișor de matcă, propolis, ce prezintă valoare alimentară și economică. Aportul principal le revine albinelor și culturilor melifere. Savantul francez Gaston Bonnier a descris legătura indisolubilă între albini și plante „Albinele au nevoie de flori ca să trăiască și florile au nevoie de albine ca să rodească” [2]. Albina meliferă joacă un rol important economic și social, ce se exprimă prin rezultatul polenizării plantelor și diverse produse apicole oferite în rezultatul muncii acestor insecte. Ele participă la polenizarea a peste 250000 mii de plante și sporesc productivitatea culturilor agricole cu circa 30% [9]. Conform informației prezentate de către Agenția Exportatorilor de Produse Apicole din Republica Moldova, cele 180 mii familii de albini înregistrate, anual produc circa 6000 tone de miere, din ele 80% sunt exportate [10]. Familiile de albini melifere existente cât și alte specii de insecte polenizatoare valoroase trebuie asigurate cu hrană pe toată perioada de primăvară-toamnă prin valorificarea culesurilor melifere. Baza meliferă ca ramură a apiculturii are o importanță deosebită și este legată direct cu botanica sistematică și ecologia plantelor, fitotehnia, ameliorarea și entomologia [5].

Valoarea economică globală a polenizării în mediu constituie 153 miliarde EUR. O tonă de producție agricolă care nu depinde de polenizatori este evaluată la circa 151 EUR, în comparație cu

o medie de 761 EUR pentru culturile dependente de polenizatori [3]. Cererea globală de miere a crescut cu o rată de 20 mii t/an din anul 2010 [6], iar consumul global se estimează că va ajunge la 2,5 mln t/an [4].

Fondul melifer al Republicii Moldova are un potențial enorm, însă puțin sunt utilizate plantele perene, arbuștii meliferi cu o productivitate înaltă la hectar [7], potențialul maxim al fondului melifer este de circa 180 mii tone de miere anual, fiind utilizat doar în proporție de 2,7%. Mierea este singurul produs de origine animală exportată către UE, spre exemplu în anul 2017 Republica Moldova a exportat miere în valoare de 14,0 milioane de dolari.

Rezultate și discuții

Cercetările efectuate în cadrul Grădinii Botanice Naționale (Institut) „Alexandru Ciubotaru” în perioada anilor 2020-2022, au avut ca scop identificarea resurselor vegetale cu potențial melifer, plante din diverse familii botanice, cu perioadă de vegetație și faza de înflorire diferită (Fig. 1). Mobilizarea plantelor cu interes sporit, permite stabilirea, pe sectoarele experimentale, a unui conveier de plante înflorite, ce pot servi drept sursă de hrană pentru entomofauna utilă, începând cu luna mai și finalizând în luna octombrie. Mostrele de semințe au fost primite prin schimb internațional de semințe și instituții de profil din Republica Moldova. În studiu sunt încadrate specii de plante din familiile Asteraceae Bercht. & J. Presl., Fabaceae Lindl., Boraginaceae Juss., Malvaceae Juss., Salicaceae Mirb., Polygonaceae Juss.



Fig. 1. Plante cu potențial melifer: A – *Phacelia tanacetifolia* Benth.; B – *Lotus corniculatus* L.; C – *Silybum marianum* (L.) Gaertn.; D - *Fagopyrum esculentum* Moench.; E - *Trifolium* sp.

Conform ponderii economico-apicole au fost selectate pentru cercetare plante diferite ca formă vitală/biologică: plante anuale, perene ierboase și lemnoase, cu pondere economico-apicolă foarte mare, mare și mijlocie. Cele mai valoroase specii și resurse nectaro-polenifere sunt: facelia (*Phacelia tanacetifolia* Benth.), floarea soarelui (*Helianthus annuus* L), topinambur (*H. tuberosus* L.), lucerna (*Medicago sativa* L.), trifoiul (*Trifolium* sp.); sparceta (*Onobrychis* sp.), iarba șarpelui (*Echium vulgare* L.), rapița (*Brassica napus* L.), silfia (*Silphium perfoliatum* L) etc. (Tab. 1). Conform clasificării fenologice, în colecție sunt plante melifere de primăvară, de vară și de toamnă. După clasificarea biologică și economică, acestea sunt încadrate în categoria plantelor furajere, energetice, tehnice, leguminoase, medicinale. De varietatea plantelor melifere existente depinde productivitatea albinelor melifere. Unele specii de plante din colecție (mazăre, mazărice, rapița, muștar, lupin, facelia) sunt descrise în literatura de specialitate ca plante ce pot fi utilizate ca îngrășăminte verzi, ce îmbogățesc solul cu materie organică, azot, reduc eroziunea, previn levigarea nitraților [8]. Unele specii de plante din colecție pot înflori de două ori pe parcursul unei perioade de vegetație. Acest fapt se datorează cosirii alternate și adaptabilității plantelor la condițiile climatice ale Republicii Moldova.

Tabelul 1. Unele specii de plante cu potențial melifer din colecția Grădinii Botanice Naționale „Alexandru Ciubotaru”

Familia	Specia	Perioada de înflorire	Producția de miere (kg/ha)[5]
Asteraceae	<i>Silphium perfoliatum L.</i>	Iulie-august/ *Septembrie-octombrie	150-450-777
	<i>Helianthus tuberosus L.</i>	Septembrie - octombrie	30-60
	<i>Helianthus annuus L.</i>	Iunie-august	34-122
	<i>Silybum marianum (L.) Gaertn.</i>	Iulie- august (I)	50-60
	<i>Cynara cardunculus L.</i>	Iunie (III) – iulie (III)	150-400
	<i>Inula helenium L.</i>	Iulie-august	30
Fabaceae	<i>Onobrychis viciifolia Scop.</i>	Iunie/ *iulie -august	120-300
	<i>Onobrychis arenaria (Kit.) DC</i>	Iunie/ *iulie-august	60-100-225
	<i>Lupinus perenis L.</i>	Mai-iunie	100-120
	<i>Trifolium sp.</i>	Mai -iunie / *iulie -septembrie	25-50-100
	<i>Galega orientalis Lam.</i>	Iunie/* iulie	400-670
	<i>Lotus corniculatus L.</i>	Mai -iulie	30-60
Boraginaceae	<i>Medicago sativa L.</i>	Mai- iulie / * august -octombrie	25-200
	<i>Phacelia tanacetifolia Benth.</i>	Mai -iulie / * iulie -august	300-550
	<i>Echium vulgare L.</i>	Iunie-august	380-400
Malvaceae	<i>Sida hermaphrodita (L.) Rusby</i>	Iulie-august/*septembrie-octombrie	162-334
	<i>Malva crispa L.</i>	Iulie-septembrie	30-50
Salicaceae	<i>Salix sp.</i>	Aprilie	100-200
Polygonaceae	<i>Fagopyrum esculentum Moench</i>	Mai-iunie	70-90
Brassicaceae	<i>Brassica sp.</i>	Mai -iulie	20-60
	<i>Sinapsis alba L.</i>	Mai-iunie	30-105
	<i>Isatis tinctoria</i>	Mai-iunie	60

Notă: I, III – decada lunii; * - înflorirea repetată după cosirea plantelor

Condițiile climatice ale Republicii Moldova cu regimul termic și cantitatea de precipitații neomogene, sunt favorabile pentru creșterea și dezvoltarea plantelor cu potențial melifer. Pe durata fazelor de înflorire a plantelor, a fost depistat și determinat spectrul de insecte melifere și polenizatoare. Numărul mare de exemplare aparține speciilor de insecte din genul *Apis* – *Apis mellifera*, *Bombus* sp. (*B. terrestris*, *B. lapidarius*) și specia *Eristalis tenax*.

Cercetările efectuate pentru stimularea bazei melifere au scos în evidență unele măsuri necesare de implementat: plantarea culturilor atractive pentru albine, în special plante cu perioade de înflorire diferită și îndelungată; prognozarea perioadei de înflorire; gestionarea corectă a sectorului experimental prin formarea unui conveier de flori și utilizarea plantelor cu utilitate multiplă; cosirea alternată a plantelor pentru a asigura o bază meliferă constantă; mărirea sortimentului de plante rezistente la condițiile de mediu și calitatea solului.

Concluzii

Colecția de plante cu potențial melifer din cadrul Grădinii Botanice Naționale (Institut) „Alexandru Ciubotaru” este compusă din plante anuale și perene erbacee, cu diferită pondere economico-apicolă. Diversificarea sortimentului de plante cu potențial melifer înalt va ajuta la crearea unui conveier de hrană pentru entomofauna utilă pe durata sezonului de vegetație și sporirea calității produselor apicole locale.

Cercetările sunt efectuate în cadrul proiectului de cercetare „Mobilizarea resurselor genetice vegetale, ameliorarea soiurilor de plante și valorificarea lor ca culturi furajere, melifere și energetice în circuitul bioeconomic”, cifrul: 20.80009.5107.02

Bibliografie

1. *Agricultura ecologică. Principii și implementare*. Broșură. Ed. 1211. 2021. 32 p.
2. ALEXANDRU, V. ș.a. *Manualul Apicultorului. Asociația crescătorilor de albine din România*. București: Ed. VII. 2002, 320 p.
3. GALLAI, N.; SALLES, J.; SETTELE, J.; VAISSIÈRE, B. Economic valuation of the vulnerability of world agriculture confronted with pollinator decline. *Ecol. Econ.* 68: 2009. p. 810–821. doi: 10.1016/j.ecolecon.2008.06.014.
4. Global Industry Analytics. Piața globală a mierei. (2016). http://www.strategyr.com/MarketResearch/Honey_Market_Trends.asp
5. IORDACHE, P.; ROȘCA, I.; CISMARU, M. *Plante melifere de foarte mare și mare pondere economico-apicolă*. Seria flora meliferă a României. București: „Lumea apicolă”. 2008. 213 p.
6. PHILIPS, R. Actualizarea pieței mondiale internaționale de miere. 2017. *American Bee Journal Extras* <https://americanbeejournal.com/international-honey-market-update-2/>
7. <https://gov.md/sites/default/files/document/attachments/subiect-14.pdf>
8. Ghid privind potențialul melifer, condițiile climatice, calitatea aerului și solului în regiunea bazinului Mării Negre. 2020. 67 p. https://blacksea-cbc.net/wp-content/uploads/2020/12/BSB136_ITM-BEE-BSB_Guide-to-apicultural-potential-climate-conditions-air-and-soil-quality-in-the-Black-Sea-Basin_RO.pdf
9. ГРОБОВ, О. Пчелы индикаторы окружающей среды. В: *Пчеловодство*, № 12. 1989. с. 2-5
10. <https://honeymoldova.md/>

CZU: 633.111:582.28

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p176-178

**PLASTICITATEA FENOTIPICĂ A GENITORILOR ȘI HIBRIZILOR F₁ DE GRÂU
COMUN LA INTERACȚIUNEA CU CIUPERCA
*FUSARIUM AVENACEUM***

**PHENOTYPIC PLASTICITY OF PARENTAL FORMS AND F₁ HYBRIDS OF COMMON
WHEAT AT THE INTERACTION WITH THE
FUSARIUM AVENACEUM FUNGUS**

*Nicolae Cristea, cerc. șt. stagiar,
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor, USM din Chișinău
Svetlana Gavzer, cerc. șt.,
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor, USM din Chișinău
Galina Lupașcu, dr. hab., prof. cerc.
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor, USM din Chișinău*

*Nicolae Cristea, trainee sci. researcher,
Institute of Genetics, Physiology and Plant Protection, MSU, Chișinău
ORCID: 0009-0008-7259-3884
Svetlana Gavzer, sci. researcher,
Institute of Genetics, Physiology and Plant Protection, MSU, Chișinău
ORCID: 0000-0001-9435-1159
Galina Lupascu, dr. hab., res. professor,
Institute of Genetics, Physiology and Plant Protection, MSU, Chișinău
ORCID: 0000-0003-3363-3595, galinalupascu51@gmail.com*

Rezumat. Putregaiul de rădăcină este una din cele mai frecvente și severe boli la culturile agricole în Republica Moldova, inclusiv la grâul comun de toamnă. În condițiile noastre, în anul 2021 a crescut semnificativ rata ciupercii *Fusarium avenaceum* (Fr.) Sacc. care a atins rata de 11,4% din spectrul fungic implicat în dezvoltarea maladiei. S-a constatat că organele de creștere și dezvoltare au reacționat diferit la acțiunea ciupercii, ceea ce a depins de genotip și combinația hibridă. Cele mai relevante au fost germinația boabelor și lungimea radiclei, sensibilitatea cărora a fost mai pronunțată la hibridii F₁. S-a stabilit gradul de dominație și efectul reciprocității la hibridii F₁.

Cuvinte cheie: grâu comun, *Fusarium avenaceum*, organe de creștere, grad de dominație, efectul reciprocității.

Abstract. Root rot is one of the most frequent and severe diseases of agricultural crops in the Republic of Moldova, including common winter wheat. Under our conditions, in 2021 the rate of the fungus *Fusarium avenaceum* (Fr.) Sacc increased significantly, which reached the rate of 11.4% of the fungal spectrum involved in the development of the disease. It was found that the organs of growth and development reacted differently to the action of the fungus, which depended on the genotype and the hybrid combination. The most relevant were grain germination and radicle length, the sensitivity of which was more pronounced in F₁ hybrids. The degree of dominance and the effect of reciprocity in F₁ hybrids were determined.

Key-words: common wheat, *Fusarium avenaceum*, growth organs, degree of dominance, effect of reciprocity.

The *F. avenaceum* fungus was described for the first time in 1886 and is one of the most widespread plant pathogenic species [2], causing enormous economic losses to agricultural crops. The fungus also presents a food safety concern because it is also an active producer of mycotoxins in

grains, such as moniliformin, eniatins, bovericin [1]. For the strategies to improve resistance to root rot, knowledge of the genetic basis of plant response to pathogens is necessary [3]. Starting from the mentioned, the purpose of our research was to elucidate the phenotypic plasticity of common winter wheat genotypes to the action of the *F. avenaceum* fungus.

In the research were used: i) 7 parental forms of common winter wheat – Moldova 11, Moldova 16, Moldova 66, Centurion, Amor, Miranda, Cuialnic, 4 pairs of reciprocal hybrids F₁ and ii) culture filtrate (CF) of the *F. avenaceum* strain, isolated from the wheat plant with stem base rot symptoms. The grains were kept for 18 h in CF, and after rinsing with distilled water they were grown in Petri dishes on moistened filter paper for 6 days. As a control they served grains soaked in distilled water.

From 7 parental forms and 8 hybrids, in 10 cases the vigor index (*germination, % x seedling length, cm*) decreased under the influence of the fungus. In the F₁ hybrids, there were decreases in the mentioned parameter - of 48.4-61.3%, but also stimulations of 7.4-54.2% compared to the control. The degree of dominance in the F₁ hybrids for the vigor index was negative, both in the control variant and in the variant with *F. avenaceum* CF – from low values to overdominance (Table 1).

Table 1. The degree of dominance (h_p) of the vigor index of common wheat plants in interaction with *Fusarium avenaceum*

Genitor/ F ₁ hybrid	Variant	Vigor index	% to control	h _p
F ₁ M 11 x Centurion	Control	466,1	-	-1,39
	CF	718,8	154,2	-1,44
F ₁ Centurion x M 11	Control	1560,0	-	-0,85
	CF	757,9	48,6	-0,79
F ₁ Amor x M 16	Control	343,7	-	-3,99
	CF	187,0	54,4	-2,72
F ₁ M 16 x Amor	Control	1090,7	-	-1,28
	CF	1171,0	107,4	-0,13
F ₁ M 66 x Amor	Control	1219,4	-	-10,76
	CF	747,7	61,3	-21,85
F ₁ Amor x M 66	Control	1211,2	-	-10,95
	CF	586,0	48,4	-8,06
F ₁ Miranda x Cuialnic	Control	697,8	-	-12,59
	CF	852,5	122,2	-7,70
F ₁ Cuialnic x Miranda	Control	1152,2	-	-6,28
	CF	1447,9	125,7	-1,14

The effect of reciprocity (*Reinhold formula*) for the vigor index in both variants – control and CF was only positive: +0,02...+3,29 and +0,75...+3,28, respectively (Table 2).

Table 2. Reciprocal effect (r_e) on the vigor index of common wheat plants in interaction with *Fusarium avenaceum*

Reciprocal hybrid	Control	<i>F. avenaceum</i> CF
F ₁ M 11 x Centurion/ F ₁ Centurion x M 11	+1,12	+0,75
F ₁ Amor x M 16/ F ₁ M 16 x Amor	+1,36	+1,50
F ₁ M 66 x Amor/ F ₁ Amor x M 66	+0,02	+0,77
F ₁ Miranda x Cuialnic/ F ₁ Cuialnic x Miranda	+3,29	+3,28

This denotes the major influence of the paternal parent on the phenotypic plasticity of common winter wheat, both under optimal conditions and when interacting with *F. avenaceum*.

Research was carried out within the project of the State Program 20.80009.7007.04 "Biotechnologies and genetical processes for evaluation, conservation and exploitation of agrobiodiversity" (2020-2023), financed by the National Agency for Research and Development

Bibliography

1. PONTS, N., GAUTIER, CH., GOUZY, J. et al. Evolution of *Fusarium tricinctum* and *Fusarium avenaceum* mitochondrial genomes is driven by mobility of introns and of a new type of palindromic microsatellite repeats. *BMC Genomics*, BioMed Centr. 2020, 21 (1), 16 p. (10.1186/s12864-020-6770-2). ISSN 1471-21-64.
2. SAKODA, T., YAMASAKI, N., ABE, Y. et al. Bulb Rot of *Sandersonia aurantiaca* caused by *Fusarium anguioides* and *Fusarium* sp. Intercepted at Plant Quarantine in Japan. *Res. Bull. Plant Prot. Japan*. 2011, 47, p. 41–47. ISSN 0919-2956.
3. WILLIAMSON-BENAVIDES, B.A., DHINGRA, A. Understanding Root Rot Disease in Agricultural Crops. *Horticulturae*, 2021,7, 33. <https://doi.org/10.3390/horticulturae7020033>. ISSN 2311-7524.

CZU: 579.6

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p179-181

EVALUAREA VIABILITĂȚII BACTERIILOR LACTICE DIN CNMN

ASSESSING VIABILITY OF LACTIC ACID BACTERIA FROM NCNM

*Nina Bogdan-Golubi, dr., Institutul de Microbiologie și Biotehnologie,
Universitatea Tehnică a Moldovei*
*Valerina Slanina, Institutul de Microbiologie și Biotehnologie,
Universitatea Tehnică a Moldovei*

*Nina Bogdan-Golubi, PhD, Institute of Microbiology and Biotechnology,
Technical University of Moldova*
ORCID: 0000-0003-2199-4414, nina.bogdan@imb.utm.md
Valerina Slanina, Institute of Microbiology and Biotechnology, Technical University of Moldova
ORCID: 0000-0002-9833-7933,

Abstract. *This study aimed to assess the viability of lactic acid bacteria strains lyophilized and stored in the National Collection of Non-pathogenic Microorganisms (NCNM). Authentic storing and maintain purity and viability of strains is the first aim of each collection of microorganisms. Lactic acid bacteria are important agents used for dairy products such as sour cream, yogurt or cheese. Morphological and cultural properties shape, edge, diameter of the colony, color and consistency were studied. The technological properties of the strains were carried out by the coagulation activity, lactic acid production and time coagulation determining. Freeze-drying ensures the preservation of strain with technological properties for a long time.*

Keywords: *lyophilization, lactic acid bacteria, collection, viability*

Introducere

Bacteriile lactice cuprind o largă varietate de genuri, incluzând un număr considerabil de specii, care diferă după forme: coci, streptococi (genul *Lactococcus* și *Streptococcus*), diplococi (genul *Leuconostoc*), tetrade (genul *Pediococcus*) și bastonașe (genul *Lactobacillus*). Bacteriile lactice din genurile *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Streptococcus*, *Pediococcus* și *Leuconostoc* sunt utilizate la crearea culturilor starter pentru obținerea produselor lactate fermentate.

Genul *Lactobacillus* conține peste 40 specii și biovariante, care sunt utilizate pentru acidifierea și maturarea unor produse alimentare.

Din genul *Lactococcus* reprezentantul tipic este *Lactococcus lactis*, pe suprafața mediului agarizat formează colonii de tip S în formă de picături cu margine regulată, cu zone transparente condiționate de transformarea carbonatului de calciu sub acțiunea acidului lactic în lactat de calciu solubil. În profunzime coloniile au formă lenticulară.

Reprezentantul principal al genului *Streptococcus* este *Streptococcus thermophilus*, pe mediile solide formează colonii mici, uniforme, cu margini regulate, lucioase, nepigmentate, semitransparente.

Genul *Pediococcus* este responsabil de fermentarea varzei, transformând-o în murătură. În acest proces, zaharurile din varza proaspătă sunt fermentate până la acid lactic, care conferă varzei murate gust acrișor și calități bune de păstrare. Speciile de *Pediococcus* sunt adesea folosite și pentru obținerea nutrețurilor.

Genul *Leuconostoc* include speciile cu importanță practică *Leuconostoc cremoris*, *Leuconostoc citrovorum* și *Leuconostoc paracitovorum*, *Leuconostoc mesenteroides* și *Leuconostoc dextranicum* producătoare de dextran.

Colecția Națională de Microorganisme Nepatogene (CNMN) prezintă unicul depozit național de microorganisme nepatogene de interes științific, didactic și industrial, conține peste 300 tulpini de microorganisme, din care o parte prezintă bacterii lactice. Menținerea viabilității și purității acestor tulpini cu păstrarea proprietăților valoroase sunt sarcini importante ale fiecărei colecții de microorganisme - de la cercetare științifică până la implementare.

Liofilizarea reprezintă o metoda răspândită și sigură pentru păstrare a stabilității proprietăților biologice ale microorganismelor. Aceasta permite menținerea fără reînsămânțare a culturilor pentru o perioadă îndelungată, deoarece reînsămânțarea permanentă duce la modificări ale proprietăților biologice, ce constituie un avantaj vădit [2].

Scopul cercetărilor a constat în evaluarea viabilității și stabilității bacteriilor lactice depozitate în CNMN după perioada îndelungată de păstrare în stare liofilizată.

Materiale și metode

Drept obiect de studiu au servit tulpinile de bacterii lactice depozitate în CNMN. Reactivarea și reînsămânțarea culturilor a fost realizată conform metodelor standard [1, 3, 4]. Cultivarea a avut loc la temperatura +30°C și +40°C, timp de până la 48 ore. În calitate de mediu protector pentru liofilizare a servit laptele degresat. După resuspendarea tulpinii în mediul protector și repartizarea în fiole a câte 1 mL, probele au fost supuse congelării la temperatura -80°C în ultracongelator ARCTICO ULTF 80, apoi liofilizate la liofilizatorul Free Zone Plus, după care au fost sigilate și păstrate la +4°C.

După reactivare a fost verificată puritatea culturilor pentru a detecta orice modificare a proprietăților fenotipice. Proprietățile morfologice (forma, mărimea, amplasarea celulelor) și caracterele tinctoriale ale bacteriilor lactice au fost studiate prin microscopie. Au fost determinate caracteristicile organoleptice, activitatea de acidifiere și producerea acidului lactic, durata de coagulare, viabilitatea.

Rezultate și discuții

Până în prezent metoda de liofilizare prezintă o metodă de garanție a conservării cu succes ale culturilor microbiene. Dacă toate condițiile sunt îndeplinite corect (respectarea strictă a tuturor detaliilor procesului de liofilizare, precum și a condițiilor de depozitare a culturii liofilizate) distrugerea celulelor culturii are loc foarte lent.

S-a stabilit că din toate grupurile de microorganisme cel mai bine suportă liofilizarea formele bacteriene. Conform rezistenței la uscare bacteriile din genurile *Streptococcus*, *Staphylococcus*, *Brevibacterium*, *Corynebacterium*, *Lactobacillus*, *Salmonella*, *Bacillus* sunt foarte rezistente și viabilitatea lor după uscare constituie 70-100% [5].

În publicațiile de specialitate sunt prezentate rezultatele privind variabilitatea activității biochimice a bacteriilor lactice pe parcursul proceselor de cultivare și păstrare, fapt ce explică necesitatea de a determina stabilitatea și viabilitatea tulpinilor în timpul depozitării.

În urma stresului suportat în timpul liofilizării, tulpinile de bacterii lactice restabilite din stare liofilizată au atins valoarea viabilității min. 78%. Pe suprafața mediului agarizat au format colonii izolate sub formă de picătură, lucioase, cu margini netede, lenticulare în profunzime, de culoare alb-cremă, consistență păstoasă. Microscopia a arătat, că toate culturile sunt pure, prezintă coci și diplococi separați, sau plasați în lanțuri de diferite lungimi.

Principalii indici ce determină utilitatea industrială a tulpinilor concomitent cu viabilitatea culturii sunt: activitatea fermentativă a bacteriilor, acumularea acidului lactic și proprietățile

organoleptice. Tulpinile studiate au manifestat o viteză înaltă de acidulare a laptelui pînă la 9,5 ore, au format coagul omogen cu consistență densă, cu gust de lapte fermentat (gust acrișor, dulce-acrișor, gust dulce, slab acru), fără miros străin, ceea ce corespunde cerințelor.

Cea mai rapidă modificare biochimică a produsului fermentat este acidifierea ca rezultat al fermentării lactozei de către bacterii și transformarea ei în acid lactic. Tulpinile studiate au o viteză de acidulare înaltă, cantitatea acidului lactic variind de la 0,57g/100g pînă la 1,08g/100g cu limita de aciditate 105 °T. Rezultatele obținute confirmă păstrarea proprietăților biotehnologice și capacitatea sporită de regenerare a tulpinilor, descrise și de alți autori.

Concluzii

Viabilitatea celulelor culturii microbiene este principalul parametru al eficacității procesului de liofilizare. Analizând datele obținute putem concluziona că după 15 ani de depozitare în stare liofilizată viabilitatea tulpinilor de bacterii a scăzut, dar titrul de celule viabile se menține la nivel suficient pentru păstrarea proprietăților valoroase.

Rezultatele au fost obținute în cadrul Proiectului din Programului de Stat (2020-2023) cu cifra 20.80009.7007.09

Bibliografie

1. ZARNEA G., MIHĂILESCU Gr., VELEHORSCHI V. Principii și tehnici de microbiologie generală, București: Ed. Univ., 1991, 330 p.
2. КУПЛЕТСКАЯ, М., НЕТРУСОВ, А. И. Жизнеспособность лиофилизированных микроорганизмов после 50 лет хранения. В: *Микробиология*. 2011, №. 80(6), с. 842-846.
3. ЛУСТА, К. А. *Методы определения жизнеспособности микроорганизмов* / К. А. Луста, Б. А. Фихте. - Пушино: ОНТИ НЦБИ, 1990, 186 с.
4. *Микробиология: культивирование и рост бактерий. Практическое руководство для студ. биологич. спец. вузов* /И. И. Концевая. М-во образования РБ, Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины. - Чернигов: Десна Полиграф, 2017, 44 с.
5. СИДОРЧУК, А., КРАСНОВА, А. Сохранность культур бактерий различных групп при длительном хранении в лиофилизованном состоянии. В: *Российский ветеринарный журнал: с.-х. животные*. 2016, № 3, с. 22-25.

CZU: 630*1:502.6:[502.74+502.75]

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p182-185

**SPECII DE IMPORTANȚĂ EUROPEANĂ ȘI NAȚIONALĂ
ÎN SITUL EMERALD "PĂDUREA HÂNCEȘTI"**

**THE SPECIES OF EUROPEAN AND NATIONAL IMPORTANCE
IN THE EMERALD SITE «PĂDUREA HÂNCEȘTI»**

*Nina Liogchii, cerc. șt. coord., Institutul de Ecologie și Geografie al USM;
dr., conf. univ., UPS „Ion Creangă” din Chișinău
Fasola Regina, cerc. șt. sup., Institutul de Ecologie și Geografie al USM
Liliana Motelica, cerc. șt., Institutul de Ecologie și Geografie al USM*

*Nina Liogchii, coordinating scientific researcher, Institute of Ecology and Geography, USM; PhD,
lecturer, UPS "Ion Creanga" from Chisinau,
ORCID: 0000-0002-8202-1934, nina.liogchii@gmail.com
Fasola Regina, senior scientific researcher, Institute of Ecology and Geography, USM
ORCID: 0000-0003-2968-5210
Liliana Motelica, scientific researcher, Institute of Ecology and Geography, USM
ORCID: 0000-0002-2427-6357*

Abstract. *The paper presents the results of the research carried out in the Emerald Site "Pădurea Hâncești". The purpose of the research is to record the valuable species of flora and fauna protected on the territory of the Site. Field and laboratory research methods were used to achieve the goal. As a result, it was established that the Emerald Site "Pădurea Hâncești" includes natural habitats favorable for the conservation the flora and fauna species of european and national importance.*

Keywords: *Emerald Site "Pădurea Hâncești", valuable species of flora and fauna, protection status.*

Introducere

Flora și fauna reprezintă parte a patrimoniului natural de importanță incontestabilă pentru supraviețuirea omenirii. Însă, cu regret, numeroase fenomene naturale de rând cu influențele factorului antropic, se răsfrâng negativ asupra mediului natural, inclusiv a diversității biologice.

În ultima perioadă de timp tot mai multe specii de plante și animale sunt amenințate cu dispariția. Pentru prevenirea și stoparea declinului biodiversității, prin eforturi comune și coordonate, țările elaborează măsuri și mijloace de conservare a florei și faunei. Printre acestea este și Rețeaua Emerald, care are ca scop conservarea durabilă a speciilor și habitatelor de interes european. De rând cu țările membre ale Consiliului Europei, Republica Moldova s-a angajat să onoreze obiectivele acestui Instrument European, constituind Rețeaua Emerald, ca parte componentă a Rețelei Ecologice Naționale și extinzând astfel Rețeaua Ecologică Europeană "Natura" [14]. Pentru conservarea durabilă a diversității biologice în cele 61 Situri ale Rețelei Emerald este necesar de a cunoaște speciile rare. În acest context, cercetările realizate în cadrul acestui studiu au drept scop de a stabili speciile valoroase din Situl Emerald "Pădurea Hâncești", statutul de protecție al acestor specii și valoarea lor la nivel național și internațional. Rezultatele obținute vor sta la baza organizării unui management durabil de conservare a biodiversității în cadrul Sitului.

Metode

Obiectul prezentei cercetări îl constituie Situl Emerald "Pădurea Hâncești", cu suprafața de 11290,0 ha, amplasat în r. Hâncești, ÎS "Hâncești-Silva". Pentru realizarea scopului au fost efectuate cercetări științifice în teren și laborator.

Cercetările în teren au fost axate pe evaluarea Sitului în principalele faze fenologice de dezvoltare a vegetației efemere, anuale și perene și a perioadelor de dezvoltare a faunei. Pentru înregistrarea speciilor rare a fost utilizată metoda transectelor [13], iar pentru stabilirea abundenței – metodologia Braun-Blanquet J., 1964 [3]. La colectarea mostrelor s-a ținut cont de recomandările autorilor Doniță&Doniță, 1975 [12].

Cercetările în laborator au inclus determinarea apartenenței sistematice a speciilor colectate prin utilizarea microscopelor MBS-10 și Micmed-5, a determinatoarelor [17,21] și literaturii de specialitate [10,16,18,20]. Gradul de raritate și starea de periclitate ale speciilor de floră și faună au fost stabilite în conformitate cu Criteriile UICN și actele normative naționale, regionale și internaționale [1,2,4-9,11].

Rezultate și discuții

Situl Emerald "Pădurea Hâncești" este un masiv forestier pe teritoriul căruia sunt amplasate 2 arii naturale protejate de stat de interes național, fiind proclamate prin Legea privind fondul ariilor naturale protejate de stat [15]. Acestea sunt: Rezervația naturală de plante medicinale Logănești și Rezervația peisajeră Pădurea Hâncești. Ariile prezintă o valoare specială pentru Situl Emerald "Pădurea Hâncești" datorită prezenței în ele a speciilor și a habitatelor protejate la nivel european și pe teritoriul Republicii Moldova [14, Anexele 1-4].

Genofondul Rezervației naturale de plante medicinale Logănești este constituit din 240 de specii de plante vasculare, dintre care 22 specii de arbori, 16 specii de arbuști și 202 specii de plante ierboase, iar cel al Rezervației Peisajere Hâncești - din circa 400 specii de plante vasculare, printre care 28 specii de arbori, 21 specii de arbuști și 350 specii de plante ierboase [19].

Printre speciile de arbori predomină cele de gorun (*Quercus petraea*), stejar-pedunculat (*Quercus robur*) și stejar-pufos (*Quercus pubesvens*). Speciile însoțitoare sunt: frasin (*Fraxinus excelsior*), tei (*Tilia tomentosa*, *T. cordata*), ulm (*Ulmus laevis*, *U. carpiniifolia*), plop (*Populus tremula*), arțar (*Acer campestre*, *A. Tataricum*, *Acer negundo*), cireș (*Cerasus avium*), salcâm (*Robinia pseudacacia*), glădița (*Gleditsia triacanthos*) ș.a.

Specii de arbuști. Cel mai frecvent au fost semnalate speciile de corn (*Cornus mas*) și scumpie (*Cotinus coggygria*). De rând cu ele au fost înregistrate și speciile rare: clocotiș (*Staphylea pinnata*), migdal-pitic (*Amygdalus nana*), scoruș (*Sorbus aucuparia*), dar și speciile comune, precum: păducel-încovoiat (*Crataegus curvisepala*), păducel-monogin (*Crataegus monogyna*), sânger (*Swida sanguinea*), dârmoz (*Viburnum lantana*), lemn-râios (*Euonymus verrucosa*), lemn-câinesc (*Ligustrum vulgare*), alun (*Corylus avellana*), salbă-moale (*Euonymus europaeus*), soc-negru (*Sambucus nigra*), măceș (*Rosa canina*), porumbar (*Prunus spinosa*) ș. a.

Printre speciile de plante ierboase, de rând cu cele comune, au fost semnalate specii valoroase. Unele specii, precum: umbra-iepurelui-tenuifolie (*Asparagus tenuifolius*), iarba-mare (*Inula helenium*), floarea-vântului-de-dumbravă (*Anemonoides nemorosa*) au statut de specii rare pe teritoriul țării. Printre ele, speciile: crin-de-pădure (*Lilium martagon*), leurda (*Allium ursinum*), lălea-Bieberstein (*Tulipa biebersteiniana*), dedițel-negriscent (*Pulsatilla nigricans*), rușcuță-de-primăvară

(*Adonis vernalis*) - se regănesc și în Cartea Roșie a Ucrainei, iar ultima și în anexa II a Convenției CITES (Washington, 1973) [7].

Speciile cu statut de protecție național, regăsite în Cartea Roșie a Republicii Moldova (CRRM), care au fost identificate aici sunt: specia critic periclitată - bulbocodiu-diversicolor (*Bulbocodium versicolor*); speciile periclitate – lușcă-Bouche (*Ornithogalum boucheanum*), dedițel-mare (*Pulsatilla grandis*) și speciile vulnerabile – ghiocel-nival (*Galanthus nivalis*), ceapă-bulgărească (*Nectaroscordum bulgaricum*), coroniște-elegantă (*Securigera elegans*), mutulică (*Scopolia carniolica*), bibilică-montană (*Fritillaria montana*). Majoritatea speciilor menționate sunt protejate și la nivel internațional, iar speciile *Pulsatilla grandis* și *Fritillaria montana* sunt specii de interes unional protejate în Situl Emerald "Pădurea Hâncești".

Întrucât, Rețeaua Emerald este un teritoriu important și pentru speciile de animale migratoare, un rol însemnat îl are cunoașterea speciilor de animale din cadrul Sitului. Pentru înregistrarea efectivului de animale și monitorizarea stării de conservare a speciilor de faună, în Situl Emerald "Pădurea Hâncești" sunt construite turnuri speciale de observare. În acest scop, noi am utilizat metode directe (semnalarea în teren) și indirecte (urme, resturi de excremente, blană, păr, coji de ouă etc).

Fauna este prezentată de numeroase specii de animale dintre care menționăm speciile ocrotite prin intermediul CRRM, precum speciile periclitate – șarpele-de-alun (*Coronella austriaca*), croitor-cenușiu (*Morimus funereus*) și speciile vulnerabile – pisica-sălbatică (*Felis silvestris*), jder-de-pădure (*Martes martes*), broască-râioasă-brună (*Bufo bufo*), broasca-roșie-de-pădure (*Rana dalmatina*), brotăcel (*Hyla arborea*), triton-cu-creastă (*Triturus cristatus*), buhai-de-baltă-cu-burta-roșie (*Bombina bombina*), arctiidă-Hera (*Euplagia quadripunctaria*), fluture-polixenă (*Zerynthia polyxena*), rădașcă (*Lucanus cervus*) și croitor-cenușiu (*Morimus asper funereus*). Majoritatea speciilor menționate au statut multiplu de protecție, iar ultimele șase sunt incluse și pe Lista de referință a speciilor de animale de interes unional [14, Anexa 3].

Prin urmare, Situl Emerald "Pădurea Hâncești" reprezintă un ecosistem forestier cu o diversitate biologică bogată în specii de floră și faună cu statut de protecție de nivel național și internațional. Organizarea unui management durabil al Sitului va permite conservarea acestor specii împreună cu habitatele lor naturale.

Concluzii

Situl Emerald "Pădurea Hâncești" reprezintă o suprafață de pădure atribuită la categoria de ecosisteme forestiere de gorun, stejar pufos, stejar pedunculat și include habitate naturale favorabile pentru concervarea speciilor valoroase de floră și faună de importanță europeană și națională, incluzând 29 specii rare de plante și 19 de animale cu statut de protecție de nivel național și internațional, inclusiv 8 specii de plante și 12 de animale ce se regănesc în CRRM.

Pe Lista de referință a speciilor de interes unional se regănesc 2 specii de plante (*Fritillaria montana* și *Pulsatilla grandis*) și 6 specii de animale (*Triturus cristatus*, *Bombina bombina*, *Euplagia quadripunctaria*, *Zerynthia polyxena*, *Lucanus cervus* și *Morimus asper funereus*).

Bibliografie

1. BILZ, M.; KELL, Sh. P.; MAXTED, N.; LANSDOWN, R.V. *European Red List of Vascular Plants*. Luxembourg: Publications Office of the EU. 2011.144 p.
2. BOTNARIUC, N.; TATOLE, V. *Cartea Roșie a vertebratelor din Romania*. Muzeul Național de Istorie Naturală "Gr. Antipa". București. 2005. 260 p.
3. BRAUN-BLANQUET, J. *Pflanzensoziologie*. 3 Aufl. Wien, N. Y. 1964. 865 p.

4. *Cartea Roșie a Republicii Moldova*. Ed. a 3-a. Chișinău: ÎEP Știința, 2015, 492 p.
5. *Cartea Roșie a Ucrainei*. Lumea animală. Maister print. Kiev. 2009. 608 p.
6. *Cartea Roșie a Ucrainei*. Lumea vegetală. Globalconsalting. Kiev. 2009. 912 p.
7. *Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora – CITES*. Washington. 1973. 417 p.
8. *Convention of the conservation of European wildlife and natural habitats*. Saproxylic Invertebrates and their Conservation throughout Europe. Strasbourg, 2-6 December 1996, T-PVS (96) 31, 52 p.
9. *Convention Conservation of European Wildlife and Natural Habitats*. Bern, 1979.
10. COZARI, T. ș.a. Pești, amfibieni, reptile. În: *Lumea animală a Moldovei*, Vol. 2. Chișinău: ÎEP Știința, 2003. 152p.
11. Directive 92/43/EEC of 21.05.1992 on the conservation of natural habitats and of wild fauna and flora. *Official Journal*. L 206/7, 22.07. 1992. 15/vol 2, pp. 109 -152.
12. DONIȚĂ, I.; DONIȚĂ, N. *Metode practice pentru studiul ecologic și geografic al vegetației*. Centrul de multiplicare a Universității din București, 1975. 47 p.
13. KENT, M.; COKER, P. *Vegetation description and analysis – a practical approach*. John Willey & Sons, Chicester, 1998. 363 p.
14. *Legea nr. 225/2022*. Monitorul Oficial Nr. 343-348 art. 649, 04-11-2022.
15. *Legea privind fondul ariilor naturale protejate de stat*. Chișinău, 2002.
16. NECULISEANU, Z., ș.a. *Insectele rare și pe cale de dispariție din Moldova*. Chișinău: ÎEP Știința. Ch. 1992. 115p.
17. NEGRU, A. *Determinator de plante din flora Republicii Moldova*. Ch: Univer, 2007, 391 p.
18. NEGRU, A. *Plantele rare din flora spontană a Republicii Moldova*. Ch: CEUSM 2002, 198 p.
19. POSTOLACHE, Gh.; LAZU, Șt. *Ariile naturale protejate de stat*. Rezervații silvice.V. 3. Chișinău: ÎEP Știința, 2018. 212p.
20. TODERAȘ, I ș.a. Nevertebrate. *Lumea animală a Moldovei*, Vol. 1. Chișinău: ÎEP Știința, 2007.
21. ГЕЙДЕМАН, Т. С. *Определитель высших растений Молдавской ССР*. Киш: Штинца, 1975. 636 p.

CZU: 502.75:504.05(438)(437.7)

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p186-188

PLANT HABITATS REDUCTION AND ELIMINATION OF THE ABORIGINAL SPECIES FLORA POPULATIONS IN THE LEFT BANK POLISSIA OF UKRAINE

СОКРАЩЕНИЕ МЕСТОПРОИЗРАСТАНИЙ И ЭЛИМИНАЦИЯ ПОПУЛЯЦИЙ АБОРИГЕННЫХ ВИДОВ ФЛОРЫ НА ЛЕВОБЕРЕЖНОМ ПОЛЕСЬЕ УКРАИНЫ

Oleksandr Lukash, Department of Ecology and Nature Conservation, T.H. Shevchenko National University "Chernihiv Colehium", Ukraine
ORCID: 0000-0003-2702-6430, lukash2011@ukr.net

Summary. Catastrophic successions of swamp vegetation as a result of drainage reclamation in the Left Bank Polesia of Ukraine in the middle of the 20th century, as well as modern climate changes, lead to the habitats reduction and populations elimination of native flora species. Populations of rare species were eliminated in the Left Bank Polissia, including *Aldrovanda vesiculosa* L., *Betula humilis* Schrank, *Botrychium multifidum* (S.G. Gmel.) Rupr., *B. virginianum* (L.) Sw., *Cypripedium calceolus* L., *Drosera intermedia* Hayne, *D. rotundifolia* L., *Liparis loeselii* (L.) Rich., *Ophioglossum vulgatum* L., *Pulsatilla pratensis* (L.) Mill. s.l., *Salix myrtilloides* L., *Saxifraga hirculus* L. The reason for the habitats reduction and the populations elimination of the natural plant species is also endoecogenetic natural changes in the vegetation cover. Consequently, the disappearance of habitats and the elimination of populations covered plant species of mesotrophic bogs. *Isoetes lacustris* L. and *Gladiolus palustris* Gaudin probably disappeared in the 20th century. from the flora of the Left Bank Polesia of Ukraine.

Key words: anthropogenic impact, flora, elimination, Polissia, Ukraine

The major threats to plant diversity include habitat loss, fragmentation, and degradation, overexploitation, invasive species, pollution, and anthropogenic climate change [1]. It is known that populations occupy one of the key places in the system of biological organization. They are the elementary units that are primarily influenced by environmental factors. From a biological point of view, it is most likely that the migration process begins at the level of populations, later species are involved in it, and later - phytocenoses. In the modern dynamics of the flora of the Left Bank Polesia of Ukraine, the leading role belongs to the anthropogenic factor. The extremely negative impact of this factor leads to the reduction of habitats and the elimination of populations of native species.

The study was carried out on the basis of the results of field studies of rare species of flora and the analysis of literary and herbarium materials of the M.G. Kholodny Institute of Botany of the National Academy of Sciences of Ukraine (KW), Taras Shevchenko Kyiv National University (KWU), M.M. Hryshko National Botanical Garden (KWHA), T.H. Shevchenko National University "Chernihiv Colehium", Mykola Gogol Nizhyn State University.

Catastrophic successions of swamp vegetation, caused by drainage reclamation in the second half of the 20th century, are accompanied by the reduction of habitats and the elimination of populations of aboriginal species in the Left Bank Polesia of Ukraine, primarily in its southern part.

The sphagnum mesotrophic bogs of the *Scheuchzerio-caricetea nigrae* (Nordhagen 1936) R.Tx. 1937 class on the Vydra marsh massif were common at the beginning of the 20th century [3]. Nowadays, this massif is practically drained and transformed, the preserved areas are only in its northern part, where sedge-hypne swamp communities with *Carex juncella* (Fr.) Th.Fr. [4]. It was in these coenoses that *Betula humilis* Schrank was discovered, the findings of which were known from

herbarium collections and publications by F. Levina [3] and L. Balashov [2]. The boundary of the range of this species runs in the Left Bank Polesia of Ukraine along the line between the cities of Kyiv – Kozelets – Chernihiv – Snovsk (Chernihiv region) – Krolevets (Sumy region).

Drainage reclamation leads to the *Betula humilis* populations complete elimination in Polesia. Six locations of this relict species (in particular, in the vicinity of the city of Kyiv, the village of Burivka, Horodnya district, Chernihiv region, the city of Horodnya, the village of Smolin, Chernihiv district, Chernihiv region) in the southern and central parts of the Left Bank Polesia as a result of drainage reclamation swamps in the region have disappeared. We were unable to confirm the *Lycopodiella inundata* (L.) Holub finding which was made by L. Balashov (KW) on the sandy in 1967.

Floristic finds of *Saxifraga hirculus* L., which are currently unconfirmed, were known based on the herbarium collections carried out in the Vydra swamp and the publications of F. Levina [3]. Other locations of this species have also disappeared in the Left Bank Polesia, primarily in the sedge-hypne swamp of the floodplains of the Kryukova River in the vicinity of the village of Velikiy Listven, Horodnyan district, Chernihiv region.

A number of localities of *Drosera anglica* Huds., known from the end of the 19th to the beginning of the 20th century, in particular in the Shakhov swamp in the vicinity of the town of Oster, in the sedge-hypne swamp of the floodplain of the Kryukovy river in the vicinity of the village of Velikiy Listven, Horodnyan district, Chernihiv region, in the floodplain of the Smolyanka river near the village of A log cabin in the Nizhinsky district of the Chernihiv region, in the vicinity of Kyiv near the Rybne Lake, on the Left Bank Polesia, has disappeared.

As a result of drainage, salinization and pollution of water bodies, the *Aldrovanda vesiculosa* L. locations have been lost in the vicinity of Kyiv on the Rybne Lake, in the Shakhova swamp in the vicinity of the Oster town, in the Lavy swamp and in the vicinity of Shachova (Nizhynsky district).

Populations of other species were also eliminated in the Left Bank Polesia, in particular *Botrychium multifidum* (S.G. Gmel.) Rupr., *B. virginianum* (L.) Sw., *Ophioglossum vulgatum* L., *Pulsatilla pratensis* (L.) Mill. s.l., *Salix myrtilloides* L., *Liparis loeselii* (L.) Rich., *Cypripedium calceolus* L., *Drosera intermedia* Hayne, *D. rotundifolia* L.

The reduction of local growth and the elimination of populations of aboriginal species in the Left Bank Polesia occurs both as a result of degrading anthropogenic changes in vegetation and endoecogenetic natural changes in the vegetation cover. F. Levina, describing an oligotrophic swamp on a lowered sandy terrace of the Snov River in the vicinity of the village of Zahrebelna Sloboda (Snovsk District, Chernihiv Region), noted the presence of *Drosera anglica* in the *Scheuchzeria caricetea nigrae* communities of the forest swamp [3].

The swamp has not undergone drainage reclamation. While conducting research at the beginning of the 21st century, we established an increase in the participation of forest species and a significant participation in the vegetation cover of the *Pinus sylvestris* L. and *Betula pendula* Roth trees, *Salix cinerea* L. and *Salix. rosmarinifolia* L. shrubs, and did not detect the *Drosera anglica* plants in the grass cover. The reason for the disappearance of the species in this location is the gradual natural change of forest-swamp communities into forest coenoses, and possibly a general decrease in the level of groundwater in this region.

Isoetes lacustris L. and *Gladiolus palustris* Gaudin probably disappeared in the 20th century from the flora of the Left Bank Polesia. Other aboriginal species sensitive to the anthropogenic factor generally remained in the flora of the region. At the same time, in the Left Bank Polesia, primarily in

its southern part, there was a disappearance of habitats and the elimination of populations, which primarily covered the species of mesotrophic swamps.

References

1. CORLETT, Richard T. Plant diversity in a changing world: Status, trends, and conservation needs. In: *Plant Diversity*. 2016, vol. 38, nr 1, pp. 10-16. ISSN 2468-2659.
2. БАЛІАШОВ, Л.С. Мезотрофні ділянки евтрофного болота Видра Косачівська та флористичні знахідки на ньому. В: *Український ботанічний журнал*. 1970, т. 27, № 1, с. 114-116. ISSN 0372-4123.
3. ЛЕВИНА, Ф.Я. Болота Черниговского Полесья. В: *Ботанический журнал АН СССР*. 1937, № 1, с. 13-19.
4. ПРЯДКО, О.І. Ценотичне та флористичне різноманіття РЛП „Міжрічинський” (Чернігівська обл.). В: *Вісник Запорізького державного університету. Біологічні науки*. 2004, № 1, с. 190–195. ISSN 2410-0943

CZU: [581.5+581.9]:502.75(478)

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p189-191

**REVIZUIREA TAXONOMICĂ ȘI STATUTUL SPECIEI *SERRATULA RADIATA*
(WALDST. ET KIT.) M. BIEB. ÎN REPUBLICA MOLDOVA**

**TAXONOMIC REVISION AND STATUS OF *SERRATULA RADIATA*
(WALDST. ET KIT.) M. BIEB. IN THE REPUBLIC OF MOLDOVA**

*Olga Ionița, dr., Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”
Elena Tofan-Dorofeev, dr., Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”*

*Olga Ionița, PhD, National Botanical Garden (Institute) „Alexandru Ciubotaru”
ORCID: 0000-0002-9222-6087, olgaionita.gbn@gmail.com
Elena Tofan-Dorofeev, PhD, National Botanical Garden (Institute) „Alexandru Ciubotaru”
ORCID: 0000-0003-1565-4763*

Abstract. *The article contains the results of the taxonomic review and study of the rare species *Serratula radiata* (Waldst. et Kit.) M.Bieb. in the flora of the Republic of Moldova and new data regarding the chorology and the current status of the taxon in the republic. The populations of the species were studied, the degree of threat estimated and the endangerment category established, according to IUCN requirements, the limiting factors identified and protection measures proposed.*

Keywords. *Serratula radiata* (Waldst. et Kit.) M.Bieb., taxonomy, rare taxa, conservation.

Introducere

În flora spontană a Republicii Moldova genul *Serratula* L. din familia Asteraceae conține cinci specii: *Serratula bulgarica* Acht. et Stojan., *S. coronata* L., *S. lycopifolia* (Vill.) A. Kerner, *S. radiata* (Waldst. et Kit.) M.Bieb. și *S. tinctoria* L., dintre care primele trei sunt specii ocrotite de lege, incluse în Cartea Roșie a Republicii Moldova, ediția a 3-a [1, 2]. *Serratula radiata* (Waldst. et Kit.) M.Bieb. – Gălbinare radiată, de asemenea este o specie rară, inclusă în listele floristice de specii periclitare ale republicii [2, 7, 8]. Poziția sistematică a acesteia s-a schimbat de mai multe ori în decursul ultimelor două secole, ca urmare a apariției teoriei propuse în anul 1825 de către A. H. G. Cassini cu privire la prezența diferențelor filogenetice dintre genurile *Serratula* și *Klasea* [6], astfel fiind inclusă de unii savanți în genul *Serratula* L (*Serratula radiata* (Waldst. et Kit.) M.Bieb.), iar de alții în genul *Klasea* Cass. (*Klasea radiata* (Waldst. et Kit.) A. et D.Löve). Consultarea bazelor de date internaționale contemporane atestă faptul, că din punct de vedere taxonomic, până în prezent *Serratula radiata* este acceptată diferit de către botaniști [3, 9, 10].

Rezultate și discuții

În decursul ultimului deceniu, în cadrul cercetărilor speciilor rare din familia Asteraceae au fost studiate populațiile speciei *Serratula radiata*, evidențiată starea actuală, condițiile de creștere, factorii limitativi, etc.

***Serratula radiata* (Waldst. et Kit.) M.Bieb. 1819, Fl. Taur.-Cauc. 3: 545**

Basionim: *Carduus radiatus* Waldst. et Kit. 1802, Descr. Icon. Pl. Rar. Hung. 1: 9, tab. 11.

Sinonime: *Serratula bracteifolia* (Iljin ex Grossh.) Stank. 1949, в Станков и Талиев, Определ. высш. раст. европ. части СССР: 670. – *S. hungarica* Klokov ex Dobrocz. 1965, Визн. росл. Укр., вид. 2: 705. – *Klasea radiata* (Waldst. et Kit.) A.Löve et D.Löve 1961, Bot. Not. (Lund), 64: 43.

Descrierea morfologică. Plantă perenă, de 30-100 cm înălțime. Rizom noduros, lignificat. Tulpină erectă, dispersat păroasă, foliată, în partea superioară ramificată. Frunze bazale și caulinare inferioare lung-pețiolate, penat-lobate până la penat-sectate; cele caulinare mijlocii mai mici, treptat descrescente, întregi sau penat-partite; cele caulinare superioare sesile, penat-sectate, cu segmentul terminal mai mare decât cele laterale. Antodii solitare, ovoidal-globuloase, dispuse în vârful ramurilor. Foliote involucrale poliseriate, glabre, lucioase, pieleose, alipit-imbricate. Flori roz, de circa 18 mm lungime. Achene cilindrice, de 4-5 mm lungime, glabre, fin brăzdate, galben-brune [2]. Plantă rară, de interes științific. Decorativă (fig. 1).

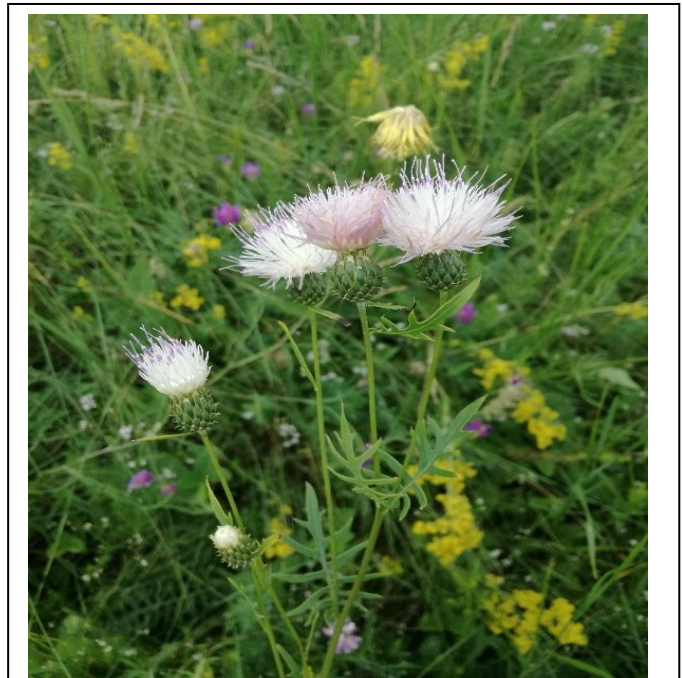
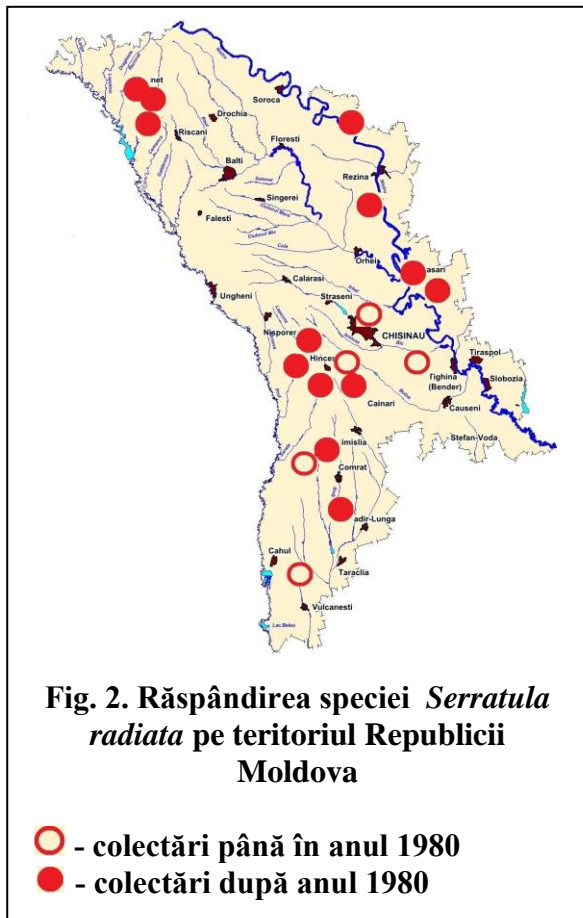


Fig. 1. *Serratula radiata* în habitatul natural



Răspândirea în Republica Moldova: com. Bălăsinești, r-nul Briceni; între com. Trinca și Fetești, com. Gordinești, r-nul Edineț; la vest de or. Camenca; com. Țipova, r-nul Rezina; com. Geamăna, r-nul Anenii-Noi; la sud-est de or. Dubăsari; com. Bălceana, com. Horjești, r-nul Hîncești, 6 km la vest de or. Hîncești; com. Capaclia, r-nul Cantemir; com. Codreni, r-nul Cimișlia (st. Zloți); com. Dermenji, r-nul Taraclia; com. Baurci, s. Găvănoasa, s. Flămânda, r-nul Cahul; s. Bugeac, UTA Găgăuzia (fig. 2).

Răspândirea generală: Europa Centrală și de Est, regiunea Mediteraneană, Caucaz [2,11].

Statutul zoologic. Ca rezultat al cercetărilor recente, a fost evaluat gradul de periclitate a speciei conform criteriilor elaborate de Uniunea Internațională pentru Conservarea Naturii [4,5], atribuindu-i-se categoria de specie *Vulnerabilă* [VU] B2b (III, IV, V); C2a (I).

Habitatul. Coline înierbate, pajiști însorite, tufărișuri, pante stepice, calcaroase, în poienile și

liziera arboretelor de stejar. Crește solitar sau în grupuri mici. Formează populații cu număr redus de indivizi.

Particularitățile bio-ecologice. Plantă perenă. Hemicriptofit ponto-panonic. Specie xeromezofilă. Înflorește în iulie-august. Fructifică în august. Se înmulțește prin semințe și vegetativ. $2n = 30$.

Factorii limitativi. Distrugerea sectoarelor de stepă și a biotopurilor potențiale, împădurirea pantelor cu specii alohtone, antropopresia ridicată a sectoarelor de pădure, cositul și pășunatul poienilor silvice, populații cu număr redus de indivizi, răspândire limitată, seceta prelungită.

Starea de protecție. Ocrotită în condiții *in-situ* în Rezervația științifică „Iagorlic”, în Aria cu management multifuncțional, sector reprezentativ cu vegetație de stepă din nordul Bugeacului – „Bugeac”, în Rezervațiile peisagistice „La Castel”, „Fetești”, „Țîpova” și „Cărbuna”.

Concluzii

Serratula radiata (Waldst. et Kit.) M.Bieb. în flora Republicii Moldova reprezintă o specie vulnerabilă, cu aria de răspândire fragmentată, iar populații cu efectiv stabil se atestă preponderent în zonele protejate. Fiind specie amenințată, importantă din punct de vedere al conservării biodiversității, se impune monitorizarea periodică a stării populațiilor, pentru a se evidenția dinamica acestora, iar în cazul evoluției nefavorabile, a se aplica măsuri urgente și eficiente pentru stoparea declinului taxonului. Ca măsură specială de protecție, propunem includerea speciei *Serratula radiata* (Waldst. et Kit.) M.Bieb. în Lista speciilor ocrotite de lege.

Cercetările au fost realizate cu suportul ANCD în cadrul proiectului „Cercetarea și conservarea florei vasculare și macromicobitei din Republica Moldova”, cifrul 20.80009.7007.22.

Bibliografie

1. *Cartea Roșie a Republicii Moldova*. Plante. Ed. a 3-a. Ch.: Î.E.P. Știința, 2015, p. 11-231.
2. IONIȚA, O. Genul *Serratula* L. In: *Flora Basarabiei*. Vol. V. Chișinău: Universul, 2022, p. 348-357.
3. IPNI (2013-2020) [online]. International Plant Names Index. Disponibil: <http://www.ipni.org>.
4. IUCN. *Guidelines for application of IUCN Red List Criteria at Regional Levels: Version 3.0*. IUCN Species Survival Commission. IUCN, Gland, Switzerland: 2003.
5. IUCN. *IUCN Red List Categories and Criteria: Version 3.1*. IUCN Species Survival Commission. IUCN, Gland, Switzerland: 2001.
6. OLENNIKOV, D.N. Metabolites of *Serratula* L. and *Klasea* Cass. (Asteraceae): Diversity, Separation Methods, and Bioactivity. *Separations* 2022, 9, 448. <https://doi.org/10.3390/separations9120448>.
7. PÂNZARU, P.; NEGRU, A.; IZVERSKAIA, T. Taxoni rari din flora Republicii Moldova. Chișinău, 2002. 148 p.
8. PÎNZARU, P. Plante rare de stâncării din Republica Moldova. Chișinău, 2020, p. 197.
9. The Plant List [online]. version 1.1. Published on de internet 2013. Disponibil: <http://www.theplantlist.org>.
10. The WFO Plant List [online]. World Flora Online. Published on de internet 2012. Disponibil: <https://wfo.plantlist.org>.
11. МОРДАК Е. Род *Serratula* L. В: Флора Европейской части СССР. Санкт-Петербург: Наука, 1994, т. 7, с. 251-256.

CZU: 579.8

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p192-199

METODE DE CONSERVARE ÎN MICROBIOLOGIE (Articol de sinteză)

CONSERVATION METHODS IN MICROBIOLOGY (Synthesis article)

*Olga Țurcan, cercetător științific, Universitatea Tehnică a Moldovei din Chișinău
Tamara Sîrbu, dr.șt.biologice, conf.univ., Universitatea Tehnică a Moldovei din Chișinău*

Olga Turcan, scientific researcher Technical University of Moldova in Chisinau

ORCID: 0000-0002-7103-5986, olga.turcan@imb.utm.md

Tamara Sirbu, Ph.D. in Biology, associate professor, Technical University of Moldova in Chisinau

ORCID: 0000-0001-7809-9870

Abstract. *A brief survey of the methods of preservation of microorganisms used in national and international live culture collections is presented. The important factors in the preparation stage of the microbial cultures selected for preservation and which affect the result of their storage are described. Ways to improve methods of long-term storage of microorganisms, which may be useful in practical work, are considered.*

Key-words: *microorganisms, preservation, lyophilization, cryopreservation, cryoprotectors.*

Biotehnologia bazată pe capacitățile funcționale ale microorganismelor este extrem de importantă pentru economia globală. Microorganismele (bacterii, inclusiv actinomicete, drojdii, micromicetele, microalgele și cianobacteriile) sunt furnizori excelenți de substanțe biologice active utilizate cu succes în diverse sectoare de producție majoră, inclusiv agricultură, medicină și farmaceutică, bioremediere, industria alimentară, producere de biocombustibili etc. [38].

Colecțiile de culturi se află în centrul eforturilor de conservare a diversității biologice. Scopul principal al acestora este de a depozita și a păstra materialul viabil (tulpini de microorganisme) identificat cu precizie, lipsit de microbi, pentru cercetare, oferind culturi și material genetic pur necesar pentru diverse aplicații biotehnologice, în calitate de material de predare, cercetare și alte scopuri, deoarece sarcina lor principală este de a colecta, conserva și a produce tulpini microbiene accesibile publicului. Unele colecții de cultură oferă și servicii microbiologice instituțiilor academice și de industrie, și efectuează studii legate de sistematică, contribuind astfel la îmbogățirea cunoștințelor și conducând la descoperirea de noi taxoni. Astfel Colecțiile de culturi joacă un rol semnificativ, nu numai în dezvoltarea industriilor bazate pe biotehnologie și în educație, ci și mai important, în conservarea tulpinilor de microorganisme care fac parte din patrimoniul unei țări [21, 38].

În prezent, se folosesc diverse metode pentru conservarea microorganismelor, dar toate metodele moderne de conservare și depozitare pe termen lung a culturilor de microorganisme se bazează pe transferul celulelor într-o stare anabiotică cu o stare parțială (depozitare pe medii cu un conținut minim de nutrienți, în vase sterile, sub un strat de ulei mineral, în apă distilată, la temperaturi scăzute etc.) sau completă (uscarea, liofilizare, crioconservare etc.) de încetare a metabolismului. Fiecare dintre metode are propriile avantaje și dezavantaje și poate avea un efect diferit nu numai asupra viabilității, ci și asupra păstrării proprietăților caracteristice și a trăsăturilor fiziologice, biochimice și genetice ale culturii. Alegerea celei mai eficiente metode de conservare a unui anumit organism ar trebui să se bazeze pe păstrarea viabilității culturii, a trăsăturilor morfologice, a caracteristicilor fiziologice, a activităților biochimice și a stabilității genetice, ținând cont de timpul maxim posibil de depozitare a culturilor, precum și a celor mai eficiente metode de conservare a unui

anumit organism, de simplitate și fiabilitatea implementării acestor metode de conservare și întreținere a cerințelor pentru o lungă durată de timp. Trebuie subliniat faptul că păstrarea viabilității culturii în timpul conservării prin unele metode poate să nu fie corelată cu păstrarea activității. Prin urmare, în unele cazuri, pentru păstrarea proprietăților unice ale organismului, este necesar să se efectueze lucrări de cercetare cu o tulpină individuală pentru a optimiza condițiile de conservare a acesteia [3, 16, 35]. Cele mai comune metode de păstrare a microorganismelor în colecții sunt:

1. Menținerea culturile prin transferul periodic pe medii lichide și/sau agarizate-fiind metoda tradițională de depozitare a microorganismelor realizată prin cultivarea periodică pe medii nutritive proaspete. Intervalul dintre reînsămânțări depinde de tipul de microorganismului, de mediul folosit și de condițiile externe. Unele microorganisme trebuie să fie reînsămânțate constant, altele după câteva săptămâni sau luni. La utilizarea acestei metode trebuie luate în considerație următoarele condiții: 1) un mediu nutritive adecvat, 2) condițiile de cultivare (temperatura de depozitare, regimul de lumină), 3) periodicitatea necesară de cultivare și reînsămânțare. În general menținerea diferitor tulpini de microorgansime în colecții într-o stare viabilă necesită cheltuieli semnificative de resurse material, timp și necesită personal înalt calificat. De exemplu orice colecție algologică, inclusiv colecții recunoscute precum SAG, UTEX, CCAP se confruntă cu fenomene de moarte imprevizibilă a culturilor, contaminarea tulpinilor cu ciuperci, bacterii, protozoare și alte alge, cu probleme de erori de etichetă la reînsămânțarea tulpinilor. Necesitatea menținerii stabilității genetice a speciilor, precum și costurile ridicate și laboriositatea reînsămânțării successive a algelor, a condus la dezvoltarea unor metode de conservare pe termen lung, care au eficiențe diferite.

Colecțiile de cultură cresc atât în mediu lichid, cât și pe agar-agar [12, 13, 14]. Spre exemplu cultivarea continuă a microalgelor și a cianobacteriilor se realizează prin metoda microbiologică aseptică și constă în transferul inoculului (1-10% din cultura originală) din faza logaritmică târzie sau staționară a creșterii culturii într-un mediu nutritiv proaspăt, presterilizat. Prin această metodă, se fac subculturi periodice pe un mediu nutritiv proaspăt la intervale diferite, de obicei de la 2 săptămâni până la 6 luni, în funcție de rata de creștere a organismului și de condițiile de creștere. Temperaturile optime de creștere variază și pentru majoritatea cianobacteriilor și microalgelor și se află în intervalul 10-25 °C. Lumina artificială este furnizată de lămpi fluorescente albe, reci sau calde, fiind metoda standard de iluminare pentru culturile de cianobacterii și microalge fotoautotrofe și mixotrofe. Lumina folosită ar trebui să ofere cel mai adesea un ciclu de lumină/întuneric în intervalul 16h:8h și 12h:12h. Alternativ, lumina naturală poate fi folosită prin plasarea culturilor pe o fereastră orientată spre nord. Intensitatea luminoasă folosită la alge este de obicei de $50 \mu\text{E m}^{-2}\text{c}^{-1}$. Cianobacteriile necesită o iluminare mai scăzută, iluminarea optimă fiind în regiunea de $25 \mu\text{E m}^{-2}\text{c}^{-1}$ [14].

Una din metodele moderne de păstrare a microorganismelor este **liofilizarea** care este o metodă de păstrare a celulelor în stare uscată pentru perioadă îndelungată de timp fără acces la oxigen, umiditate și lumină, la temperaturi scăzute, de obicei la 4°C [24]. Liofilizarea nu asigură conservarea 100% a viabilității celulelor microorganismelor, și nu asigură întotdeauna cea mai înaltă calitate a unui produs uscat. S-a stabilit că procesul de liofilizare duce la selecția celor mai rezistente celule din cultură, care pot să nu aibă proprietățile dorite. Procesul de liofilizare poate fi afectat de factori negativi care acționează asupra structurilor celulare și anume:

1) Cristalele de gheață deteriorează mecanic membrana și structurile intracelulare. Ele reprezintă un pericol deosebit în timpul înghețului lent, când se formează cristale mai mari.

2) O parte din electronii dizolvați în fluidul celular nu sunt eliberați din celulă, care, pot denatura proteinele în timpul reactivării celulelor.

3) Într-un vid profund, moleculele de vapori de apă cu energie cinetică mare pot deteriora mecanic zone importante ale structurilor celulare. Efectul negativ al moleculelor de apă care trec prin stratul de biomasă sub vid a fost dovedit științific.

4) Un număr mare de date experimentale arată că procesul de liofilizare provoacă mutații în multe tipuri de microorganisme [2, 3, 22, 29, 35, 44].

Cu toate acestea, unii cercetători cred că liofilizarea asigură o stabilitate mai mare decât reînsămânțarea periodică pentru o gamă largă de microorganisme, iar celulele care supraviețuiesc procesului de liofilizare pot rămâne viabile mulți ani. S-a stabilit experimental că metoda de liofilizare este utilizată cu succes pentru a conserva microorganismele care se reproduc prin akinete (spori) precum cianobacteriile, micromicetele, actinomicete, bacterii [9, 12, 26, 31].

Un moment important în procesul de liofilizarea reprezintă utilizarea substanțelor care protejează celulele de efectele negative ale temperaturilor scăzute-crioprotectori. Crioprotectorii sunt substanțe chimice care aparțin unor clase diferite de compuși, dar au o capacitate comună de a reduce criodeteriorarea structurilor biologice. Liofilizarea bacteriilor este de obicei efectuată cu utilizarea mediilor de protecție care conțin zaharuri și compuși proteici deoarece celulele sunt suspendate în apă sau soluție salină nu supraviețuiesc liofilizării. Se știe că zaharurile pătrund în celule și cresc presiunea osmotică prevenind formarea a cristalelor de gheață și distrugerea celulelor în timpul înghețului. Compușii proteici din mediile de protecție nu pătrund în celule ci favorizează apropierea peretelui celular cu citoplasma moment important pentru conservarea celulelor în timpul decongelării. Pentru a reduce formarea cristalelor de gheață, fiolele trebuie să fie înghețate rapid. Culturile liofilizate trebuie păstrate la întuneric la 1–4°C, deoarece s-a observat moartea rapidă a celulelor la temperatura camerei și mai ales la 30°C [45, 46, 47].

În calitate de crioprotectori se utilizează laptele degresat, glucoză, zaharoză, glicerol, DMSO (dimetil sulfoxid) etc. Spre ex. în cazul algelor în cele mai multe cazuri, în calitate de crioprotectori se utilizează DMSO (dimetil sulfoxid) sau glicerol în concentrații de 5 sau 10% Pentru o serie de tulpini de *Chlorella* și *Euglena*, se poate folosi metanol [13, 19, 45]. Crioprotectorii care cresc viabilitatea celulelor la temperaturi criogenice, la temperaturi fiziologice după recultivare, se pot dovedi a fi toxici pentru celule, iar amploarea impactului lor negativ va depinde de temperatura și durata de expunere a celulelor cu un crioprotector, prin urmare, se crede că crioprotectorul trebuie îndepărtat din mediu și din celule imediat după dezghețare, prin spălări succesive și centrifugare [18, 34].

Suspendarea celulelor cu mediu de protecție înainte de liofilizare crește numărul de culturi supraviețuitoare. Într-un studiu realizat au fost liofilizate 106 tulpini de alge din filumul Chlorophyta și Chrysophyta, 39 dintre ele au fost reactivitate cu succes. Liofilizarea a fost efectuată cu agenți de protecție (lapte degresat, zaharoză, ser de miel sau cal), rezultate pozitive s-au obținut folosind lapte degresat 20% și zaharoză 12% [9, 31, 40].

În Colecția Germană de Microorganisme și Culturi celulare (DSMZ), laptele degresat este folosit ca mediu de protecție pentru liofilizarea bacteriilor. Conform datelor din literatură, viabilitatea bacteriilor păstrate prin metoda variază de la 5 la 35 de ani [1]. Medii de protecție utilizate în DSMZ pentru liofilizarea drojdiilor conține ser de cal suplimentat cu 7,5% glucoză sau amestecul de 10% lapte degresat, 10% trehaloză și 10% sodiu glutamat. Drojdiile supraviețuiesc slab liofilizării; cca 1-30% din celule rămân viabile, însă cantitatea de celule rămase este suficientă pentru întreținerea cultură. Drojdiile sunt mai tolerante la depozitarea în azot lichid decât la liofilizare. Însă metoda de depozitare a drojdiei în azot lichid are dezavantaje, cum ar fi riscul accidental de dezghețare

imposibilitatea de a expedia cultura; prin urmare, liofilizarea este considerată o metodă mai de încredere. În DSMZ, drojdiile liofilizate își pot păstra viabilitatea timp de 30 de ani fără modificări considerabile ale proprietăților lor [5, 6]. În curs de 50 de ani de depozitare, numărul de celule viabile de drojdie a scăzut treptat dar a rămas suficient pentru întreținere culturii pentru deceniile următoare. Bacteriile producătoare de polizaharide sunt cunoscute ca să fie slab liofilizate. Iată din ce cauză se poate explica că viabilitatea la *Azotobacter* care formează o capsulă polizaharidică, a fost de la $10^4 - 10^6$ și a scăzut la $10^3 - 10^5$ celule per fiolă după 50 de ani de păstrare. În timpul depozitării pe termen lung, în mediu de protecție care conține amestecul de 1% gelatină și 10% zaharoză a asigurat o mai bună viabilitate a culturilor față de mediile care conțin lapte degresat și lapte degresat cu glucoză, posibil pentru că este ridicat conținutul de zahăr și proteine. [1, 36]. Efectul pozitiv al mediului de protecție asupra viabilității celulelor în timpul liofilizării, cât și în timpul depozitării a culturilor liofilizate s-a observat și în cazul bacteriilor acidolactice. În experimentele cu *L. pentaaceti*, cele mai bune rezultate au fost obținute, totuși, cu mediu care conține lapte și glucoză și în principal datorită particularităților fiziologice ale bacteriilor acidolactice [23, 24]. Cu toate acestea, în toate cazurile, titrul celulelor viabile după 50 de ani stocarea a rămas la un nivel ridicat. Astfel, aceste cercetări dovedesc că este posibilă conservarea bacteriilor și drojdiilor liofilizate pentru 50 de ani; fiind cea mai lungă perioadă de păstrare decât cele raportate până recent (păstrarea bacteriilor -de la 5 la 35 de ani și a drojdiilor-30 de ani) [1, 2, 11]. Trebuie remarcat faptul că procesul de liofilizare necesită atât costuri de investiții inițiale, cât și abilități practice specifice din partea personalului în timp ce nu asigură viabilitatea 100% a celulelor de microorganisme conservate și nu oferă întotdeauna cea mai înaltă calitate a produsului uscat [1, 6, 16, 36].

Crioconservarea este considerată cea mai eficientă metodă de conservare pe termen lung a organismelor prin păstrarea microorganismelor la temperatură joasă. Metoda constă în transferul obiectelor biologice într-o stare de anabioză rece cu revenirea lor ulterioară la activitatea metabolică în condiții fiziologic optime de cultivare. În ceea ce privește temperatura de îngheț, toate metodele cunoscute în prezent de crioconservare pot fi împărțite în două tipuri principale: a) metode care implică păstrarea celulelor la o temperatură peste temperatura azotului lichid, b) metode de crioconservare care implică depozitarea celulelor la o temperatură a azotului lichid. Crioconservarea este utilizată pentru a menține probele de cultură viabile și stabile genetic [15, 34, 35]. Tehnicile de crioconservare dezvoltate pentru celulele de mamifere și bacterii au fost aplicate cu succes la plante și protozoare, dar au dat rezultate slabe atunci când sunt aplicate la microalge ceea ce poate fi explicat prin faptul că microalgele sunt caracterizate printr-o mare diversitate de specii din diferite habitate. Până în prezent, nu există o metodă universală de crioconservare a algelor care să asigure un nivel ridicat al viabilității acestora după dezghețare [15, 32, 44].

a) Depozitare la temperaturi scăzute. O scădere a temperaturii duce la o încetinire a tuturor reacțiilor biochimice care apar în organism, la un nivel mai jos, cu cât temperatura de depozitare este mai joasă. Cel mai favorabil interval de temperatură pentru depozitarea culturilor microbiene în frigider este de la -60°C până la -130°C , adică temperaturi semnificativ mai scăzute decât punctul eutectic al suspensiilor celulare (pentru majoritatea suspensiilor de microorganisme, punctul eutectic este în intervalul de la -5°C până la -15°C , dar pentru unele soluții acestea sunt sub -30°C) [35, 20]. Pentru conservarea cu succes a diferitelor tipuri de microorganisme prin depozitare la temperatură scăzută și metode de crioconservare, se utilizează uscarea preliminară a celulelor pe purtători deshidratați, ceea ce contribuie la înghețarea lor nedureroasă într-o stare de anabioză rece. Se știe că cu cât microorganismul este mai deshidratat, cu atât tolerează mai bine înghețarea și ciclurile repetate

de îngheț-dezgeț. În plus, celulele de microorganisme imobilizate de obicei își păstrează viabilitatea și activitatea biochimică atunci când sunt expuse la factori extremi asociați cu conservarea, mult mai bine decât celulele microbiene libere [4].

b) Crioconservare într-un mod ultrarapid. Acest mod de conservare se realizează prin imersarea directă a fiolelor cu microorganisme și soluție crioprotectoare în azot lichid la o viteză de răcire de ~400 grade/min [12, 13, 14]. Pentru crioconservare se poate folosi o suspensie de celule sau spori de microorganisme, sau discuri de agar 5% cu cultură, atât în soluție crioprotectoare cât și fără aceasta. Substanțele cu greutate moleculară mică (glicerol, dimetil sulfoxid, zaharoză etc.) și compuși macromoleculari (dextran, amidon, polietilen glicol, polivinilpirolidonă, agar-agar etc.) precum și unele componente de origine animală (ser de sânge, gelatină, lapte degresat etc.) sunt utilizate ca medii de protecție. Contactul preliminar al celulelor cu un crioprotector provoacă deshidratarea acestora, inhibarea activității unui număr de enzime și pregătește obiectele biologice pentru temperaturi scăzute, prevenind deteriorarea asociată temperaturii și șocului osmotic [10, 41, 42]. Rezultatele cercetătorilor brazilieni au arătat că alga diatomee *T. weissflogii* este bine conservată la temperatură ultra-joasă (-196°C) timp de 10 și 30 de zile cu 10% Me₂SO și 5% MeOH folosind răcire controlată (-80°C). Celulele de *N. oculata* au fost crioconservate cu succes prin congelare directă și răcire utilizând crioprotectori 5% Me₂SO, 10% Me₂SO, 5% MeOH. Rezultatele obținute indică dificultatea utilizării unui singur regim de congelare pentru diferite tipuri de microalge, deoarece sunt necesare studii suplimentare pentru a înțelege mai bine daunele celulare în timpul înghețului și decongelării pentru fiecare specie specific [18, 19, 20,38].

Cele mai utilizate două metode de crioconservare sunt: congelarea rapidă („vitricarea”), care este o răcire într-o singură etapă a cianobacteriilor și microalgelor în prezența unei concentrații mari de DMSO. Criobaloanele cu culturi sunt imersate direct în azot lichid la -196 °C. Această tehnică este ușor de implementat și previne formarea cristalelor de gheață [17].

A doua tehnică necesită o înghețare în două etape a culturilor celulare. Primul pas este răcirea lentă a celulelor pentru a reduce daunele cauzate de formarea gheții. Apoi, după congelare, criofiolele cu culturi sunt transferate în azot lichid. În mai multe studii, folosind un protocol în două etape, congelarea inițială a culturilor a fost realizată prin incubare la temperaturi de 4 °C, -30 °C, -40 °C și -80 °C. O metodă în două etape cu DMSO (10% v/v.) ca crioprotector este utilizată pentru a stoca majoritatea tulpinilor în colecția de culturi CCAP. Cu toate acestea, conform lui John G. Day rata optimă de răcire a suspensiei de celule de microalge este de 1-2 °C pe minut. Creșterea vitezei până la 5-10 °C/min reduce semnificativ procentul de celule de microalge viabile. În timpul etapei de recultivare crioflaconele sunt plasate într-o baie de apă la 40 °C pentru dezghețare, până când gheața dispare complet. Cultura este apoi utilizată ca inocul și transferată aseptice într-un mediu de creștere proaspăt (9-50 ml) fără crioprotectori și incubată [12, 14, 15]. Dezghețarea rapidă la 37-40 °C într-o baie de apă este considerată cea mai eficientă pentru *Arthrospira sp.* O tehnică de crioconservare de succes trebuie să asigure viabilitatea celulelor după decongelare și să nu existe o reducere semnificativă a viabilității în timpul depozitării pe termen lung. După dezghețarea unei celule crioconservate, starea sa fiziologică nu poate fi echivalentă cu cea de dinainte de înghețare. Prin urmare, există o anumită perioadă de recuperare, o fază de întârziere mai lungă în culturile de cianobacterie și microalge după decongelare față de o cultură care nu a fost supusă crioconservării. Nu a fost raportate rezultate despre deteriorarea genomului în tulpinile de alge crioconservate, care ar putea fi evidențiată prin pierderea caracteristicilor funcționale [13, 25, 28, 30].

Microorganismele care nu tolerează liofilizarea și deshidratarea pot fi stocate cu succes prin această metodă cu un titru celular viabil ridicat și stabil. Procariotele sunt mai rezistente la înghețarea ultrarapidă decât eucariotele. [38] Avantajele crioconservării față de liofilizare și uscare sunt timpul nelimitat de păstrare a culturilor, păstrarea activității biochimice și stabilitatea genetică, însă această metodă nu poate fi generalizată la toate speciile de microalgae [7].

O altă metodă utilizată în practica colecțiilor de culturi este **imobilizarea celulelor** care este utilizată de mult timp și este considerată promițătoare. Imobilizare celulară sau prinderea în matricea de gelificare este o altă alternativă de conservare pe termen lung a viabilității și funcționalității microbiene. Formarea de micro-picături sau mărgelile cu diferiți agenți de gelificare precum alginatul și guma arabică este o metodă bine cunoscută. Celulele microorganismelor imobilizate tolerează de obicei mai bine stresurile asociate cu conservarea în laborator. Imobilizarea poate crea un micromediu specific pentru celulele individuale în acest caz, matricea de imobilizare funcționează ca o capsulă sau glicocalix - o structură cu un stil de viață real și conservarea microorganismelor în condiții naturale [8]. Mai mulți factori precum dimensiunea, textura, porozitatea, raportul suprafață-volum și natura chimică a agenților de gelificare influențează viabilitatea și funcționalitatea celulelor în timpul conservării. Această metodă primește o atenție deosebită în industria probiotică datorită supraviețuirii și funcționalității ridicate a celulelor imobilizate în comparație cu alte metode de conservare și eliberare realizată în intestin după administrare. Mai multe organisme cu importanță probiotică precum *Bifidobacterium* și *Enterococcus* au fost conservate folosind această metodă, oferind un bun răspuns. Există date în literatura de specialitate cu privire la evaluarea comparativă a metodelor de păstrare pe termen lung a algelor marine și cianoprocarotelor imobilizate în sticlă, spumă, poliuretan, sfere de sticlă, agar, alginat, pe slant de agar. Algele marine fixate în agar și alginat au prezentat viabilitate ridicată și au germinat imediat când au fost însămânțate pe medii nutritive [8, 27]. Încapsulare urmată de uscare este o opțiune bună, spre deosebire de liofilizare ce nu a dat un răspuns bun datorat dezechilibrului osmotic și stresului oxidativ, în plus, adăugarea de crioprotectori și antioxidanți în matricea de gelificare oferă viabilitate și funcționalitate pe termen lung a celulelor prinse [33].

Astfel putem spune că numeroasele cercetări au arătat că nu există o singură metodă sau protocol de conservare și crioprotector care să funcționeze optim pentru fiecare tip de probă. Diferite probe și celule se comportă diferit cu diverși crioprotectanți și condiții de conservare. Prin urmare conceptul de conservare a microorganismelor este actual, relevant și atrage interesul oamenilor de știință de a dezvolta noi strategii optime de conservare a biodiversității microbiene pentru o perioadă lungă de timp, fără modificarea organizării, viabilității și funcționalității microorganismelor.

Bibliografie/referințe

1. ADAMS, J., *The Principles of Freeze_Drying*, Meth.Mol. Biol., 2007, vol. 368, pp. 15–38.
2. ARKAD'EVA Z.A. Faktory vliyayuschie na zhiznesposobnost' i svoystva mikroorganizmov prirazlichnykh metodah hraneniya [Factors affecting the viability and properties of microorganisms in various storage methods]. Biol. nauki. 1983. №4. P. 93–105.
3. BEKER M.E., Liepin'sh G.K., Kudryavtsev V.I. Liofilizatsiya bakterij [Lyophilization of bacteria]. In: *Metody hraneniya kolleksij kul'tur* [Methods for storing crop collections]. Nauka, Moscow, 1967. P. 119–130.
4. BELOUS A.M., Zhegunov G.F. Holodnyj anabioz. Rol' biologicheskikh membran [Cold suspended animation. The role of biological membranes]. In: Bekker M.E. (Ed.). *Tormozhenie zhiznedeyatel'nosti kletok* [Inhibition of cell activity]. Zinatne, Riga, 1987. P. 128–137.
5. BOND, C., *Cryopreservation of Yeast Cultures*, Meth.Mol. Biol, 2007, vol. 368, pp. 109–118.
6. BOND, C., *Freeze_Drying of Yeast Cultures*, Meth. Mol.Biol, 2007, vol. 368, pp. 99–108.

7. BUHMANN M.T., Day J.G., Kroth P.G. Post-cryopreservation viability of the benthic freshwater diatom *Planorhynchium frequentissimum* depends on light levels. *Cryobiology*. 2013. V.67. P. 23–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cryobiol.2013.04.005>
8. CHEN Y.C. Immobilized microalgae *Scenedesmus quadricauda* (Chlorophyta, Chlorococcales) for long-term storage and for application for water quality control in fish culture. *Aquaculture*. 2001. V.195, №1–2. P.71–80. [https://doi.org/10.1016/S0044-8486\(00\)00540-8](https://doi.org/10.1016/S0044-8486(00)00540-8)
9. CORBETT L., Parker D.L. Viability of lyophilized cyanobacteria (Blue-Green Algae). *Applied and Environmental Microbiology*. 1976. V.32, №6. P. 777–780.
10. CROWE J.H., Oliver A.E., Hoekstra F.A. Crowe L.M. Stabilization of dry membranes by mixtures of hydroxyethyl starch and glucose: the role of vitrification. *Cryobiology*. 1997. V.35, №1. P. 20–30. DOI:10.1006/cryo.1997.2020.
11. DANILOVA M.V., Nadirova I.M., Kudryavtsev V. I. Liofilizatsiya bakterij [Lyophilization of bacteria]. In: *Metody hraneniya kolleksiionnyh kul'tur* [Methods for storing crop collections]. Nauka, Moscow, 1967. P. 131–135.
12. DAY J.G, Proschold T., Friedl T., Lorenz M., Silva P.S. Conservation of microalgal type material: Approaches needed for 21st century science. *TAXON*. 2010. V.59, №1b. P.3–6. <http://www.jstor.org/stable/27757045>
13. DAY J.G. Cryopreservation of Microalgae and Cyanobacteria. *Methods Mol Biol*. 2007; V.368.P. 141–151. DOI: 10.1007/978-1-59745-362-2_10.
14. DAY, J. G. Cryopreservation methods for maintaining cultures / J.G. Day, J.J. Brand // In: *Algal Culturing Techniques*. Eds. R.A. Andersen. — Academic Press: New York, 2005. — P. 165-187
15. DAY J.G., DeVille M.M. Cryopreservation of Algae. *Cryopreservation and Freeze-Drying Protocols*. 1995. P. 81-89. DOI <https://doi.org/10.1385/0896032965>
16. DUYGU D.Y, Udoh A.U., Özer T, Erkaya I.A. The Characteristics and Importance of Microalgae Culture Collections. *Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*. 2017. V. 13, №1. P. 80–87.
17. FAHY, G. M. Principles of Cryopreservation by Vitrification / G.M. Fahy, B. Wolk // in: *Cryopreservation and Freeze- Drying Protocols, Methods in Molecular Biology*, vol. 1257. Eds. W.F. Wolkers, H. Oldenhof — Springer Science+Business Media: New York, 2015 — P. 21-82.
18. GUERMAZI, W. Microalgal cryopreservation using dimethyl sulfoxide (Me₂SO) coupled with two freezing protocols: Influence on the fatty acid profile / W. Guermazi, A. Sellami-Kammoun, J. Elloumi, Z. Drira, L. Aleya, R. Marangoni, H. Ayadi, S. Maalej // *Journal of Thermal Biology*. — 2010. — Vol. 35. — Issue 4. — P. 175-181.
19. HUBÁLEK, Z. Protectants used in the cryopreservation of microorganisms / Z. Hubálek // *Cryobiology*, 2003, Vol. 46. Issue 3, P. 205-229
20. ITURRIAGA R., Sullivan C.V. Long-term preservation of microalgal cells and their optical properties. *Oceanography*. 2015. V.3, №1. P. 2332–2632. doi:10.4172/2332-2632.1000134
21. KOMAGATA K. (2000). The present and future of the Asian Network on Microbial Research. *Proceedings of the International Workshop on Asian Network on Microbial Research*, Bangkok, Thailand. August 28 - 29, 2000.
22. KRÖGER M., Klemm M., Nelles M. Extraction behavior of different conditioned *S. rubescens*. *Energies*. 2019. V.12, №7. P. 1336–1343. <https://doi.org/10.3390/en12071336>
23. KUPLETSKAYA M. B. and Netrusov A. I. Viability of Lyophilized Microorganisms after 50 Year Storage ISSN 00262617, *Microbiology*, 2011, Vol. 80, No. 6, pp. 850–853.
24. KUPLETSKAYA, M.B., *Lyophilization of Saprophytic Microorganisms*, *Mikrobiologiya*, 1961, vol. 30, no. 4
25. KWEI, C. K. Elucidation and Isolation of Specific bioactive compound in cyanobacteria isolates: Thesis / Chee Kuan Kwei // University of Adelaide. Australia, 2012— 232
26. LIN L.P. Microstructure of spray-dried and freeze-dried microalgal powders. *Food microstructure*. 1985. V.4, №2. P. 341–348.
27. LUZ E. De-B., Bashan Y. Joint Immobilization of Plant Growth-Promoting Bacteria and Green Microalgae in Alginate Beads as an Experimental Model for Studying Plant-Bacterium Interactions. *Applied and environmental microbiology*. 2008. V.74, №21. P. 6797–6802. doi:10.1128/AEM.00518-08
28. MARKELOVA, A. G. A comparison of cytochemical methods for the rapid evaluation of microalgal viability / *Journal of Plant Physiology*. — 2000. — Vol. 47. — Issue 6. — P. 815-819. McLellan M. R.

- Cryopreservation of diatoms. *Diatom Research*. 1989. №4:2. P. 301–318, DOI:10.1080/0269249X.1989.9705078
29. MCGRATH M.R., Daggett P.-M., Dilworth S. Freeze drying of algae: Chlorophyta and Chrysophyta. *Journ. Phycol.* 1978. V.14, №4. P. 521–525. <https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.1978.tb02480>.
30. MOTHAM, M. High Subzero Temperature Preservation of *Spirulina platensis* (*Arthrospira fusiformis*) and Its Ultrastucture / M. Motham, Y. Peerapornpisal, S. Tongsriri, Ch. Pumas, P. Vacharapiyasophon // *Chiang Mai Journal of Science*. — 2012. — Vol. 39. — Issue 4. — P. 554-561.
31. PARK H.K. Long-term Preservation of Bloom-forming Cyanobacteria by Cryopreservation. *Algae*. 2006. V.21, № 1. P. 125–131.
32. PIASECKI B.P., DILLE K.R., BRAND J.J. Cryopreservation of *Chlamydomonas reinhardtii*: A cause of low viability at high cell density. *Cryobiology*. 2009. V.58. P. 103–109. doi:10.1016/j.cryobiol.2008.11.001
33. PRAKASH OM, YOGESH S. NIMONKAR, DHANANJAY DESAI A. Recent Overview of Microbes and Microbiome Preservation May 2020 *Indian Journal of Microbiology* 60(3) DOI:10.1007/s12088-020-00880-9
34. RHODES, L. Cryopreservation of economically valuable marine micro — algae in the classes Bacillariophyceae, Chlorophyceae, Cyanophyceae, Dinophyceae, Haptophyceae, Prasinophyceae, and Rhodophyceae / L. Rhodes, J. Smith, R. Tervit, R. Roberts, J. Adamson, S. Adams, M. Decker // *Cryobiology*. — 2006. — Vol. 52. — Issue 1. — P. 152-156. Salas-Leiva J.S., Dupré E. Cryopreservation of the microalgae *Chaetoceros calcitrans* (Paulsen): analysis of the effect of DMSO temperature and light regime during different equilibrium periods. *Lat. Am. J. Aquat. Res.* 2011. V.39, №2. P. 271–279. DOI: 10.3856/vol39-issue2-fulltext-8
35. SIDYAKINA T.M. Metody konservatsii mikroorganizmov [Microorganism Preservation Methods]. In: *Seriya «Konservatsiya geneticheskikh resursov»* [Series "Conservation of genetic resources"]. ONTINTSBI AN SSS, Puschino, 1988. P. 58
36. STACEY, J.N. and Day, J., Long_Term ex_situ Conservation of Biological Resources and the Role of Biological Resource Centers, *Meth. Mol. Biol.*, 2007, vol. 368, pp. 1–14.
37. TANNIOU A., TURPIN V., LEBEAU TH. Comparison of cryopreservation methods for the longterm storage of the marine diatom *Haslea ostrearia* (Simonsen). *Cryobiology*. 2012. V.65, №1. P. 45–50. DOI: 10.1016 / j.cryobiol.2012.03.011
38. TESSAROLLI L.P., DAY J.G., HENRIQUES A.A. Vieira1 Establishment of a cryopreserved biobank for the Culture Collection of Freshwater Microalgae (CCMA-UFSCar), São Paulo, Brazil. *Biota Neotropica*. 2017. V.17, №2. e20160299. <http://dx.doi.org/10.1590/1676-0611-BN-2016-0299>
39. TINDALL, B.J., Vacuum_Drying and Cryopreservation of Prokaryotes, *Meth. Mol. Biol*, 2007, vol. 368, pp. 73–98.
40. WESSMAN P., HÅKANSSON S., LEIFER K., RUBINO S. Formulations for Freeze-drying of Bacteria and Their Influence on Cell Survival. *J. Vis. Exp.* 2013. V.78. P. 4058.
41. WOMERSLEY C., USTET P.S., RUDOLPH A.S., CROWE J.H. Inhibition of dehydration-induced fusion between liposomal membranes by carbohydrates as measured by fluorescence energy transfer. *Cryobiology*. 1986. V.23, №3. P. 245–255. [https://doi.org/10.1016/0011-2240\(86\)90050-7](https://doi.org/10.1016/0011-2240(86)90050-7)
42. ZDENEK H. Protectants used in the cryopreservation of microorganisms. *Cryobiology*. 2003. V.46, №3. P. 205–229. DOI: 10.1016/S0011-2240(03)00046-4.
43. KHARCHUK IRINA A. The review of methods of the long-term storage of microalgae and cyanobacteria cultures used in collections of the world federation of cultures (WFCC) in WDCM CCINFO base Article in *Issues of modern algology (Вопросы современной альгологии)* • January 2019 DOI: 10.33624/2311-0147-2019-3(21)-1-27
44. TAYLOR, R. Cryopreservation of eukaryotic algae – a review of methodologies / R. Taylor, R. Fletcher // *Journal of Applied Phycology*, 1998, Vol. 10, Issue 5., P. 481-501.
45. ГРОМОВ, Б. В. Биоразнообразие цианобактерий: основы, дальнейшее выявление и перспективы сохранения в свете проблем экологии России // *Микробиология*, 1993, Т. 62. № 3. С. 406-420.
46. ЗАВАРЗИН, Г. А. Планета бактерий / Г.А. Заварзин // *Вестник Российской академии наук*. 2008, Т. 78., № 4., С. 328-336.
47. КОКШАРОВА, О. А. Применение методов молекулярной генетики и микробиологии в экологии и биотехнологии цианобактерий / О.А. Кокшарова // *Микробиология*, 2010, Т. 79, № 6, С. 734-747.

CZU: 581.9:582:630(478)

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p200-206

**PRODRROMUL VEGETAȚIEI DIN REPUBLICA MOLDOVA
(CLASE, ORDINE ȘI ALIANȚE)**

**THE PRODRROME OF THE VEGETATION OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA
(CLASSES, ORDERS AND ALLIANCES)**

*Pavel Pînzaru, dr., conf. cercetător,
UPSC, Grădina Botanică Națională (Institut), „Alexandru Ciubotaru” a USM
Cantemir Valentina, dr., conf. cercetător,
Grădina Botanică Națională (Institut), „Alexandru Ciubotaru” a USM*

*Pavel Pînzaru, PhD, associate researcher,
"Ion Creangă" SPU, National Botanical Garden (Institute) „Alexandru Ciubotaru”, SUM
ORCID: 0000-0001-6116-930X, p_panzaru@yahoo.it
Cantemir Valentina, dr., PhD, associate researcher,
National Botanical Garden (Institute) „Alexandru Ciubotaru”, SUM
ORCID: 0009-0000-4280-1373*

Abstract: *This Prodrrome of the Vegetation of the Republic of Moldova comprises 44 alliances, 27 orders from 16 classes. It has been suggested to include of xeromesophilic forests, of *Quercus petraea* (Matt.) Liebl. (sessile oak) with *Tilia tomentosa* Moench (silver lime), occurring on hilltops, in a new alliance – *Tilio tomentosae-Quercion petraeae* Pînzaru et Cantemir all. nova hoc loco, in the order *Quercetalia pubescenti-petraeae* Klika 1933, class *QUERCO-FAGETEA SYLVATICAE* Br.-Bl. et Vlieger in Vlieger 1937.*

Keywords: *prodrrome of vegetation, *Tilio tomentosae-Quercion petraeae* all. nova, Republic of Moldova.*

Introducere

Primele cercetări fitocenologice, prin aplicarea metodelor Școlii Central Europene [2], au fost efectuate de Alexandru Borza (1937), care publică rezultatele sale în lucrarea „*Cercetări fitosociologice asupra pădurilor Basarabene*”, grupând fitocenozele silvice cercetate în 7 asociații [1]. În perioada sovietică (1945-1989) și până în primii ani ai secolului XXI în Republica Moldova unitățile cenotaxonomice (asociațiile grupate în formații) erau determinate, în majoritate, după speciile dominante [24, 25, 27]. După destrămarea Uniunii Sovietice cercetările fitocenologice din întreg spațiul european sunt organizate în conformitate cu metodele Școlii Central Europene [2, 3].

Prezenta lucrare va contribui la cunoașterea mai amplă a cenotaxonomiei vegetației în cadrul cursului universitar „Vegetația Moldovei”.

Rezultate și discuții

Republica Moldova ocupă ultimul loc în Europa după suprafețele ocupate de vegetație naturală. Fondul forestier prezintă circa 10,7% din teritoriu, din care pădurile naturale alcătuiesc numai circa 5%. Vegetația ierboasă de stepă, a luncilor stepizate ocupă 11,3% [27]. Cu toate că suprafețele sunt mici, compoziția floristică și structura vegetației continuă să diminueze, să fie sărăcită, antropizată. În conformitate cu investigațiile floristice recente, flora vasculară spontană a Republicii Moldova cuprinde peste 1780 specii și subspecii, iar speciile rare alcătuiesc peste 30% din numărul total. Sub pretextul reconstrucțiilor ecologice are loc transformarea pădurilor naturale în păduri industriale (monoculturi în rânduri), fapt, ce se răsfrânge negativ asupra diversității vegetale și animale.

Exploatarea calcarului, prin metoda „la zi”, duce la distrugerea completă a habitatelor calcaroase cu întreaga sa biodiversitate. Conservarea biodiversității este inevitabilă fără protejarea habitatelor naturale importante. Selectarea acestor habitate se pot realiza în urma unor cercetări fitocenologice ample, care contribuie în același timp la clasificarea vegetației. Elaborarea unui sistem de clasificare a vegetației, pe baza principiilor și metodologiei unice europene, ar putea fi realizat prin evidențierea tuturor asociațiilor vegetale. Actualmente nu avem cunoscute toate asociațiile din vegetația Republicii Moldova, însă, fiind evidențiate unele asociații din diferite tipuri de vegetație, avem posibilitatea să elaborăm un prodrom al cenotaxonomiei vegetației la nivel de clasă, ordin și alianță.

Pădurile de gorun cu tei argintiu, xeromezofile, de pe culmile colinelor din Republica Moldova, sunt grupate într-o alianță nouă – *Tilio tomentosae-Quercion petraeae* all. nova, din ordinul *Quercetalia pubescenti-petraeae* Klika 1933, clasa QUERCO-FAGETEA SYLVATICAE Br.-Bl. et Vlieger in Vlieger 1937.

Tilio tomentosae-Quercion petraeae Pînzaru et Cantemir all. nova hoc loco

T y p u s: ass. *Hieracio umbrosi-Quercetum petraeae* Pînzaru, Cantemir, Manic et Popescu 2017, *Journal of Plant Development*, 24: 103-116.

Specii caracteristice: *Tilia tomentosa*, *Quercus petraea*, *Carpinus orientalis*, *Sorbus torminalis*, *Allium siculum* subsp. *dioscoridis*, *Carex montana*, *Cardamine bulbifera*, *Fritillaria montana*, *Galanthus plicatus*, *Hieracium umbrosum*, *Lathyrus aureus*, *Potentilla micrantha*, *Securigerea elegans*, *Tulipa biebersteiniana* var. *biebersteiniana*, *Veratrum nigrum*, *Vicia cassubica*.

Specii însoțitoare, caracteristice ordinului *Quercetalia pubescenti-petraeae*: *Acer tataricum*, *Cornus mas*, *Cotinus coggygria*, *Asparagus tenuifolius*, *Campanula persicifolia*, *Chaerophyllum nodosum*, *Galium intermedium*, *Iris graminea*, *Laser trilobum*, *Lathyrus niger*, *Melica picta*, *Mercurialis ovata*, *Tanacetum corymbosum*, *Viola jordanii*.

Specii însoțitoare caracteristice clasei QUERCO-FAGETEA SYLVATICAE Br.-Bl. et Vlieger in Vlieger 1937: *Acer campestre*, *Fraxinus excelsior*, *Campanula rapunculoides*, *Convallaria majalis*, *Corydalis solida*, *Glechoma hirsuta*, *Polygonatum hirtum*, *Poa nemoralis*, *Scutellaria altissima*, *Sedum maximum*, etc.

Recent a fost evidențiată o clasă nouă JURINETEA STOECHADIFOLIAE Pînzaru 2022, care cuprinde vegetația pioneră, xerofilă, calcicolă, de pe calcarele friabile din zona colinară pont-balcanică [17].

Specii caracteristice: *Jurinea stoechadifolia* [= *J. brachycephala*], *Allium inaequale*, *Anthericum ramosum*, *Astragalus vesicarius* var. *vesicarius* [= *A. albidus*], *Bromus riparius*, *Bupleurum falcatum*, *Carex humilis*, *Centaurea ruthenica*, *C. salonitana*, *Cephalaria uralensis*, *Dianthus pseudarmeria*, *Echinops rhutenicum*, *Erysimum odoratum*, *Euphorbia glareosa*, *E. seguieriana*, *Gypsophila glomerata*, *Haplophyllum suaveolens*, *Helianthemum canum* (= *H. cretaceum*, *H. cretophilum*), *H. nummularium*, *Koeleria splendens* [= *K. moldavica*], *Leontodon biscutellifolius*, *Linum tauricum*, *L. tenuifolium*, *Minuartia setacea*, *Odontites luteus* [= *Orphantha lutea*], *Onosma visianii*, *Pimpinella tragium* [= *P. titanophila*, *P. lithophila*], *Polygala sibirica*, *Psephellus marschallianus* [= *Centaurea marschalliana*], *Scabiosa ochroleuca*, *Scutellaria supina* [= *S. verna*], *Silene spergulifolia* [= *S. supina*], *Teucrium montanum* var. *montanum*.

T y p u s: Ord. ***Seselietales besseriani*** Pînzaru 2022

Clasa cuprinde 2 ordine: ***Seselietales besseriani*** Pînzaru 2022 și ***Thymo calcarei-Hyssopetalia montani*** Didukh 1989 corr. Pînzaru 2022

Ca rezultat al consultării publicațiilor cu privire la clasificarea vegetației din Europa [10], România [4-9], Ucraina [26], Republica Moldova [11-23] și a investigațiilor recente asociațiile vegetale din Republica Moldova sunt grupate în 44 alianțe, 28 ordine din 16 clase:

Cl. **LEMNETEA** O. de Bolòs et Masclans 1955

Cuprinde fitocenoze acvatice constituite din plante natante, de talie mică, nefixate de substrat, care populează apele stagnante sau lin curgătoare.

Ord. *Lemnetalia minoris* O. de Bolòs et Masclans 1955

Al. *Lemnion minoris* O. de Bolòs et Masclans 1955

Cl. **POTAMOGETONETEA** Klika in Klika et Novák 1941

Reunește fitocenozele acvatice emerse sau submerse, formate de plante înrădăcinate, care vegetează în ape stagnante sau lin curgătoare, cu adâncimi variabile până la 6 m.

Ord. *Potamogetonalia pectinati* Koch 1926

Al. *Potamogetonion* Libbert 1931

Al. *Hydrocharition morsus-ranae* Rübél 1933

Al. *Nymphaeion albae* Oberd. 1957

Cl. **PHRAGMITO-MAGNOCARICETEA** Klika in Klika et Novák 1941.

Această clasă include vegetația palustră, formată la marginea apelor sau în luncile inundabile, cu exces de umiditate pe soluri aluvionare și protosoluri aluvionare argiloase.

Ord. *Phragmitetalia* Koch 1926

Al. *Phragmition communis* Koch 1926

Al. *Scirpion maritimi* Dahl et Hadač 1941

Al. *Magnocaricion elatae* Koch 1926

Al. *Glycerio-Sparganion* Br.-Bl. et Sissingh in Boer 1942

Cl. **ISOËTO-NANOJUNCETEA** Br.-Bl. et Tx. in Br.-Bl. et al. 1952

Cuprinde fitocenoze pionere de ciperacee anuale de talie joasă, care se dezvoltă la marginea lacurilor și râurilor, pe soluri cu umiditate fluctuantă în timpul anului și tasate antropice.

Ord. *Nanocyperetalia* Klika 1935

Al. *Nanocyperion* Koch 1926

Cl. **PUCCINELLIO-SALICORNIETEA** Țopa 1939

Cuprinde vegetația halofilă a terenurilor sărăturate, formată, de regulă, pe solonețuri și solonceacuri.

Ord. *Salicornietalia* Br.-Bl. et Tx. 1943

Al. *Salicornion prennanae* Géhu 1992 corr. hoc loco

Ord. *Halostachyetalia* Țopa 1939

Al. *Puccinellio-Halimionion verruciferae* Coldea et Sârbu in Coldea 2012

Ord. *Puccinellietalia* Soó 1968

Al. *Puccinellion limosae* Soó 1933

Al. *Matricario-Chenopodion albi* Timár 1954

Ord. *Scorzonero-Juncetalia gerardi* Vicherek 1973

Al. *Scorzonero-Juncion gerardii* (Wendelberger 1943) Vicherek 1973

Cl. **FESTUCO-BROMETEA** Br.-Bl. et T. ex Soó 1947

În această clasă sunt grupate fitocenozele secundare a pajiștilor xerofile, xeromezofile, stepice.

Ord. *Festucetalia valesiaca* Soó 1947

Al. *Stipion lessingiana* Soó 1947

Al. *Artemisio-Kochion* Soó 1964

Ord. *Festucetalia vaginatae* Soó 1957

Al. *Festucion vaginatae* Soó 1929

Cl. **JURINETEA STOECHADIFOLIAE** Pînzaru 2022

Cuprinde vegetația pioneră, xerofilă, calcicolă, pont-balcanică, formată pe calcare friabile, cu predominarea speciilor camefite.

Ord. *Seselietalia besseriani* Pînzaru 2022

Al. *Genisto tetragonae-Seselion besseriani* Pînzaru 1997 corr. 2022

Cl. **ASPLENIETEA TRICHOMANIS** (Br.-Bl. in Meier et Br.-Bl. 1934) Oberd. 1977

Reprezintă vegetația pioneră, xerofilă, a fisurilor de stâncării.

Ord. *Geranio robertiani-Asplenietalia trichomanis* Ferrez ex Mucina 2016 ined.

Al. *Sempervivo zeleborii-Schivereckion podolicae* (Pînzaru et Ruschuk 2009) Pînzaru 2022

Cl. **MOLINIO-ARRHENATHERETEA** Tx. 1937

Această clasă include fitocenozele mezo-higrofile și mezofile a pajiștilor din Europa.

Ord. *Arrhenatheretalia elatioris* Tx. 1931

Al. *Arhenatehrion elatioris* Luquet 1926

Al. *Cynosurion cristati* Tx. 1947

Ord. *Molinietalia caeruleae* Koch 1926

Al. *Filipendulion ulmariae* Segal ex Westhoff et Den Held 1969

Ord. *Potentillo-Polygonetalia avicularis* Tx. 1947

Al. *Potentillion anserinae* Tx. 1947

Cl. **TRIFOLIO-GERANIETEA SANGUINEI** T. Müller 1962

Reunește fitocenozele termofile din poiene și lizierele pădurilor.

Ord. *Origanetalia vulgaris* Th. Müller 1962

Al. *Trifolion medii* Müller 1962

Ord. *Antherico ramosi-Geranietalia sanguinei* Julve ex Dengler in Dengler et al. 2003

Al. *Geranion sanguinei* Tx. in T. Müller 1962

Cl. **ARTEMISIETEA VULGARIS** Lohmeyer et al. in Tx. ex von Rochow 1951

Clasa cuprinde vegetația ruderală, mezofilă, de pe marginea drumurilor, de la periferia așezărilor omenești, pe terenuri inculte.

Ord. *Onopordetalia* Br.-Bl. et R.Tx. ex Klika et Hadač 1944

Al. *Onopordion acanthii* Br.-Bl. et al. 1936

Al. *Dauco-Melilotion* Görs ex Rostanski et Gutte 1971

Ord. *Agropyretalia intermedio-repentis* T. Müller et Görs 1969

Al. *Convolvulo arvensis-Agropyron repentis* Görs 1967

Cl. **STELLARIETEA MEDIAE** R.Tx., Lohmeyer et Preisling in R.Tx. 1950

Include vegetația buruienișurilor mezoxerofile, mezofile de pe terenurile arabile, din livezi, vii și de pe terenuri arabile părăsite, formate în majoritate din plante terofite anuale, terofite bienale, segetale sau ruderales.

Ord. *Papaveretalia rhoeadis* Hüppe et Hofmeister ex Theurillat et al. 1995

Al. *Caucalidion* Tx. ex von Rochow 1951

Al. *Veronico-Euphorbion* Sissingh in Passarge 1964

Ord. *Sisymbrietalia sophiae* J. Tx. ex Görs 1966

Al. *Sisymbrium officinalis* Tx. et al. ex von Rochow 1951

Al. *Malvion negrectae* (Gutte 1972) Hejny 1978

Al. *Atriplicion nitientis* Passarge 1978

Ord. *Eragrostietalia* J.Tx. ex Poli 1966

Al. *Eragrostion* Tx. in Oberd. 1954

Cl. **CRATAEGO-PRUNETEA** Tx. 1962

Reunește fitocenozele secundare de arbuști și subarbuști formate la marginea pădurilor, în locul defrișării pădurilor, pe colinele ierboase repopulate din preajma pădurilor.

Ord. *Prunetalia spinosae* Tx. 1952

Al. *Prunion fruticosae* Tx. 1952

Al. *Berberidion vulgaris* Br.-Bl. ex Tx. 1952

Cl. **ROBINIETEA** Jurko ex Hadač et Sofron 1980

Reunește fitocenozele plantațiilor silvice și a tufărișurilor din habitate ruderalizate

Ord. *Chelidonio-Robinieta* Jurko ex Hadač et Sofron 1980

Al. *Aegopodio podagrariae-Sambucion nigrae* Chytrý 2013

Al. *Balloto nigrae-Robinion pseudoacaciae* Hadač et Sofron 1980

Cl. **SALICETEA PURPUREAE** Moor 1958

Cuprinde fitocenozele mezohigrofile, pionere, lemnoase, formate în special de sălcii și plopi, instalate în luncile joase ale râurilor, pe prundișuri, pietrișuri, nisipuri și soluri aluvionare.

Ord. *Salicetalia purpureae* Moor 1958

Al. *Salicion triandrae* T. Müller et Görs 1958

Al. *Salicion albae* Soó 1951

Cl. **QUERCO-FAGETEA SYLVATICAE** Br.-Bl. et Vlieger in Vlieger 1937

Pe teritoriul Republicii Moldova clasa cuprinde pădurile de foioase cu frunza căzătoare, de la cele mezohigrofile din luncile râurilor până la cele xerofile de pe stâncării sau de pe colinele aride.

Ord. *Alnio-Fraxinetalia excelsior* Passarge 1968

Al. *Fraxino-Quercion roboris* Passarge 1968

Ord. *Fagetalia sylvaticae* Luquet 1926

Al. *Carpinion betuli* Issler 1931

Ord. *Quercetalia pubescenti-petraeae* Klika 1933

Al. *Quercion pubescenti-petraeae* Br.-Bl. 1932

Al. *Tilio tomentosae-Quercion petraeae* Pînzaru et Cantemir, all. nova hoc loco

Concluzii

Pădurile de gorun cu tei argintiu, xeromezofile, de pe culmile colinelor din Republica Moldova, sunt grupate într-o alianță nouă – *Tilio tomentosae-Quercion petraeae* all. nova, din ordinul *Quercetalia pubescenti-petraeae* Klika 1933, clasa **QUERCO-FAGETEA SYLVATICAE** Br.-Bl. et Vlieger in Vlieger 1937

Asociațiile vegetale din Republica Moldova sunt grupate în 44 alianțe, 28 ordine din 16 clase.

Cele mai reprezentative în asociații sunt clasele: **QUERCO-FAGETEA SYLVATICAE** Br.-Bl. et Vlieger in Vlieger 1937, **FESTUCO-BROMETEA** Br.-Bl. et Tx. ex Soó 1947, **PHRAGMITO-MAGNOCARICETEA** Klika in Klika et Novák 1941 și **JURINETEA STOECHADIFOLIAE** Pînzaru 2022.

Cercetările au fost realizate cu suportul ANCD în cadrul proiectului „Cercetarea și conservarea florei vasculare și a macromicrobiotei din Republica Moldova”, cifrul 20.80009.7007.22.

Bibliografie

1. BORZA, A. Cercetări fitosociologice asupra pădurilor basarabene. În: *Bul. Grăd. Bot., Muz. Bot. Cluj*. 1937, vol. VII, 1-2, p. 1-85.
2. BRAUN-BLANQUET, J. *Pflanzensoziologic*. Berlin, 1928, 330 p.
3. BRAUN-BLANQUET J. *Pflanzensoziologie. Grundzüge der Vegetationskunde*, 3, Aufl. Wien-New York: Springer-Verlag, 1964, 865 p.
4. CHIFU, T. (ed.), IRIMIA, I., ZAMFIRESCU, O. *Diversitatea fitosociologică a vegetației României. II. Vegetația erbacee antropizată. Tom. 1. Vegetația pajiștilor*. Iași: Institutul European, 2014, 659 p. ISBN 978-606-24-0092-7.
5. CHIFU, T. (ed.), IRIMIA, I. *Diversitatea fitosociologică a vegetației României. II. Vegetația erbacee antropizată. Tom. 2. Vegetația pioneră și a buruienişurilor*. Iași: Institutul European, 2014, 1119 p. ISBN 978-606-24-0093-4.
6. CHIFU, T. (ed.), IRIMIA, I. *Diversitatea fitosociologică a vegetației României. III. Vegetația pădurilor și tufărişurilor*. Iași: Institutul European, 2014, 551 p. ISBN 978-606-24-0094-1.
7. COLDEA, G. (ed.), SANDA, V., POPESCU, A., ŞTEFAN, N. *Les associations végétales de Roumanie. T. 1. Les associations herbacées naturelles*. Cluj-Napoca: Presses Universitaires de Cluj, 1997, 261 p. ISBN 973-9261-30-2.
8. COLDEA, G. (ed.), OPREA, A., SÂRBU, I., SÎRBU, C., ŞTEFAN, N. *Les associations végétales de Roumanie. T. 2. Les associations anthropogènes*. Cluj-Napoca: Presa Universitară Clujeană, 2012, 482 p. ISBN 978-973-595-372-0.
9. COLDEA, G. (ed.), INDREICA, A., OPREA, A. *Les associations végétales de Roumanie. T. 3. Les associations forestières et arbustives*. Cluj-Napoca: Presa Universitară Clujeană & Accent, 2015, 281 p. ISBN 978-973-595-790-2.
10. MUCINA, L., BÜLTMANN, H., DIERBEN, K. & al. Vegetation of Europe: Hierarchical floristic classification system of plant, lichen, and algal communities. In: *Applied Vegetation Science*, 2016, vol. 19 (Suppl.1), pp. 3-264. ISSN 1402-2001.
11. PÎNZARU Pavel. Asociația *Corno-Cerasetum mahaleb* în vegetația de stâncării din bazinele râurilor Nistru și Prut (Republica Moldova, Ucraina). În: *Bul. Șt. Rev. Etnogr. Șt. Nat. Muz.* 2016, vol. 24 (37), p. 11-22. ISSN 1857-0054.
12. PÎNZARU, P. *Crataego monogynae-Cerasetum mahaleb* Pînzaru (*Berberidion vulgaris* Br.-Bl. ex Tx. 1952) – asociație nouă în vegetația de stâncării din Republica Moldova. In: *Journal of Botany*. Ch.: „Universul”, 2021, vol. 13, nr. 2(23): 32-43. ISSN 1857-2367 E-ISSN 2587-3814.
13. PÎNZARU, P. *Salicetum albae* Issler 1924 *leucojetosum aestivi* Pînzaru subass. nov. in the Republic of Moldova. In: *J. Plant Develop.* Iași: Edit. „Alexandru Ioan Cuza”, 2018, vol. 25, p. 145-164. ISSN 2065-3158 e ISSN 2066-9917.
14. PÎNZARU, P. *Iridio aphyllae-Quercetum pubescentis* Pînzaru – ass. nova in the Republic of Moldova and Ukraine. In: *Journal of Botany*. Ch.: „Universul”, 2019, vol. XI, Nr. 1(18), p. 39-50. ISSN 1857-095X.
15. PÎNZARU, P. *Vinco herbacei-Stipetum ucrainicae* Pînzaru ass. nova (*Stipion lessingiana* Soó 1947) în Republica Moldova. In: *Journal of Botany*. Ch.: „Universul”, 2020, vol. XII, Nr. 1(20), p. 61-70. . ISSN 1857-2367 E-ISSN 2587-3814.
16. PÎNZARU, P. *Sempervivo zeleborii-Schivereckion podolicae* (Pînzaru et Ruschuk) nom. nov. h.l. (*Geranio robertiani-Asplenietalia trichomanis* Ferrez ex Mucina 2016 ined) – alianță pont-dobrogeană. În: ANASTASIU P., CAMEN-COMĂNESCU P. (eds.). *Sesiunea de Comunicări științifice „D. Brandza”, ediția a 28-a. Program, rezumate*. București: Editura Universității din București, 2022, pp. 36. ISBN 978-606-16-1367-0.
17. PÎNZARU, P. *Jurinetea stoechadifoliae* Pînzaru cl. nova on the pontic-balkan limestone hills. In: *Journal of Botany*. Ch.: „Universul”, 2022, vol. XIV, Nr. 2(25), p. 28-34. ISSN 1857-2367 E-ISSN 2587-3814 [sub tipar].

18. PÎNZARU, P., CANTEMIR, V., JARDAN, N. *Euphorbio valdevillosocarpae-Inuletum salicinae* ass. nova Pînzaru, Cantemir & Jordan (*Trifolion medii* T. Müller 1962) in the Republic of Moldova. In: *J. Plant Develop.* Iași: Edit. „Alexandru Ioan Cuza”, 2020, 27: 3-18. ISSN 2065-3158 e ISSN 2066-9917.
19. PÎNZARU, P., CANTEMIR, V., MANIC, Ș. Phytosociological study of the population of *Paeonia peregrina* Mill. (Paeoniaceae) in the Republic of Moldova. In: *J. Plant Develop.* Iași: Edit. „Alexandru Ioan Cuza”, 2016, 23: 167-179. ISSN 2065-3158 e ISSN 2066-9917.
20. PÎNZARU, P., CANTEMIR, V., MANIC, Ș., POPESCU, A. *Hieracio umbrosi-Quercetum petraeae* Pînzaru, Cantemir, Manic & Popescu – ass. nova, from the Central Moldovan Plateau of the Republic of Moldova. In: *J. Plant Develop.* Iași: Edit. „Alexandru Ioan Cuza”, 2017, 24: 103-116. ISSN 2065-3158 e ISSN 2066-9917.
21. PÎNZARU, P., IONIȚA, O., JARDAN, N. *Geranio pratensi-Cirsietum cani* ass. nova Pînzaru, Ionița & Jordan (*Filipendulion* Segal ex Westhaff et Den Held 1969) in the Republic of Moldova. In: *J. Plant Develop.* Iași: Edit. „Alexandru Ioan Cuza”, 2019, 26:147-160. ISSN 2065-3158 e ISSN 2066-9917.
22. PÎNZARU, P., JARDAN, N., CANTEMIR, V. Asociația *Carpino-Fagetum* Paucă 1941 (*Carpinion betuli* Issler 1931) în Rezervația științifică „Codru”. În: *Conservarea diversității biologice – o șansă pentru remedierea ecosistemelor. Simpozion șt. intern. cons. aniv. a 50 de ani de la fond. Rezerv. „Codrii”*. Lozova: „Pontos”, 2021, pp. 250-265. ISBN 978-9975-72-585-9
23. PÎNZARU, P., RUSCHUK, A. Alianța *Prunion fruticosae* Tx. 1952 în bazinul fluviului Nistru (R. Moldova). În: *Sesiunea de Comunicări științifice „D. Brandza”*, ediția a XXII-a. București: Editura Universității din București, 2016, pp. 24-25.
24. POSTOLACHE, G. *Vegetația Republicii Moldova*. Ch.: „Știința”, 1995, 340 p. ISBN 5-376-01923-3.
25. ГЕЙДЕМАН, Т. С., ОСТАПЕНКО, Б. Ф., НИКОЛАЕВА, Л. П. и др. *Типы леса и лесные ассоциации Молдавской ССР*. Кишинев: Картя молдовеняскэ, 1964, 268 с.
26. Дубина Д. В., Дзюба Т. П., Эмельянова С. М. и др. *Продромус рослинності України*. Київ: Наукова думка. 2019, 782 с. ISBN 978-966-00-1666-8.
27. ШАБАНОВА Г. А. *Степная растительность Республики Молдова*. Кишинев: Есо-TIRAS, 2012, 264 с. ISBN 978-9975-66-285-7.

CZU: 624.073:004+574:620.95

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p207-210

UTILIZATION OF AGRO-WASTE BIOMASS FIBERS FOR 3D HYBRID COMPOSITE CONSTRUCTION MATERIALS

*Shabnam Nazari, Department of Sustainable Technologies, Faculty of Tropical AgriSciences,
Czech University of Life Sciences Prague, Kamycka 129, 16500 Prague, Czech Republic,
ORCID: 0000-0002-6306-500X, Email: nazari@ftz.czu.cz*

*Tatiana Alexiou Ivanova, Department of Sustainable Technologies, Faculty of Tropical
AgriSciences, Czech University of Life Sciences Prague, Kamycka 129, 16500 Prague, Czech
Republic,
ORCID: 0000-0002-9831-4969*

*Rajesh Kumar Mishra, Department of Material Science and Manufacturing Technology, Faculty of
Engineering, Czech University of Life Sciences Prague, Kamycka 129, 16500 Prague, Czech
Republic
ORCID: 0000-0002-6504-5766*

Abstract. *The global increase in energy consumption, combined with the finite nature of natural resources and the push toward renewable energy production, has highlighted thermal insulation's critical role in preventing energy losses. However, when insulation materials can offer additional benefits, they become even more attractive. Exterior surfaces and walls where insulation materials are used can also provide sound insulation, resistance to mechanical forces, and biodegradability. This research aims to develop structures that meet all of these requirements simultaneously. Technical textiles made of natural fibers and yarns with reduced mass in the center offer the possibility of air entrapment and improved flexural strength, making them suitable for these purposes. The textiles are woven using jute yarn and a face-to-face weaving machine, with natural resins serving as the matrix. By combining high-strength yarns with natural fibers that have a high modulus of elasticity, this material can be classified as a composite hybrid with superior mechanical properties.*

Keywords: *3D spacer panels, biodegradable construction materials, eco-friendly solutions, sustainable biomass management, thermal insulation, acoustic insulation.*

Introduction

The use of thermal insulation is considered one of the most effective means of energy conservation in buildings. The thermal resistance offered by an insulation layer increases with increasing layer thickness and decreasing thermal conductivity. Under dynamic conditions (as the case in most practical applications), insulation materials also play an important role in the effect of other thermal characteristics (e.g., peak transmission loads, etc.). The thermal conductivity categorization of polyester composites reinforced with bamboo fibers was studied [1]. It was clearly shown that the thermal conductivity of fiber-reinforced composites differed with the volume fraction of the fiber, the angle of the fiber, and the temperature with the volume fraction of the fiber. As a result, energy conservation becomes the ultimate goal of various industries [2-5]. The main characteristics of these composites are low-density, high specific strength, high specific stiffness, and excellent hardness [6-9]. The benefits of natural fiber composites include reduced dependence on non-renewable energy/material sources, lower pollutant emissions, enhanced energy recovery, and biodegradability [10]. Natural fiber cellulose can be used to reinforce thermoplastics and thermosetting polymers. In recent years, there has been an expanding search for new materials with high performance at affordable costs. Increasing environmental awareness has led to a focus on eco-friendly materials such as "renewable", "recyclable", and "sustainable". Composite materials, which

are prepared using natural or synthetic reinforcements and a variety of matrix materials, are included in this philosophy [11].

Materials and Methods

Natural hemp threads with a count of 16 Lee were used for weaving the fabric. After weaving the 3D technical fabric, it is necessary to impregnate the fabric with a natural resin based on tree gum to stabilize the dimensional and shape stability of the piece and the distribution of the incoming forces. To hybridize the resulting composite, glass threads with a count of 600 tex can also be used simultaneously with the hemp threads (intertwined in all three x, y, and z directions). To do so, a face-to-face weaving machine is used.

The measurements of thermal insulation parameters were performed on spacer fabrics with the use of the ALAMBETA device constructed in Czech Republic. Several main parameters such as thermal conductivity, thermal absorption, thermal resistance and others were determined. Thermal conductivity coefficient measurements were carried out using a device that can accommodate plates up to 3 cm in diameter.

Further, the impedance tube method was used to measure the normal incident sound absorption coefficient, SAC (α). A minimum of three specimens for each sample were tested according to ASTM E 1050-07.

Results and Discussions

Initial tests showed a thermal insulation coefficient of 0.08 W/mK for components produced by this method, which is significantly superior to other insulators that do not have good acoustic and mechanical properties [12, 13].

According to the results, the thin spacer fabric with high density has higher airflow resistance. The increase in the torturous path of the middle (spacer) layer has the ability to entrap more air, therefore, causing higher flow resistance with more sound absorption. The spacer fabrics (WAS 4 – WAS 6 & WAS 10 – WAS 12, see Fig. 1.) shows higher density and lower porosity, allows sound waves to attenuate easily. It was noticed that the sound absorption capacity of spacer fabrics depends not only on airflow resistivity but also on the surface structure structural pores, thickness, and density [12, 13].

To conclude, the 3D spacer fabric is considered to create a suitable construction material that improves thermal performance. Due to its porous and highly permeable nature, the warp knit spacer fabrics have lower thermal conductivity than the weft knitted spacer fabrics. The ANOVA confirmed that the thickness and surface structure significantly impact the thermal comfort properties of spacer fabric.

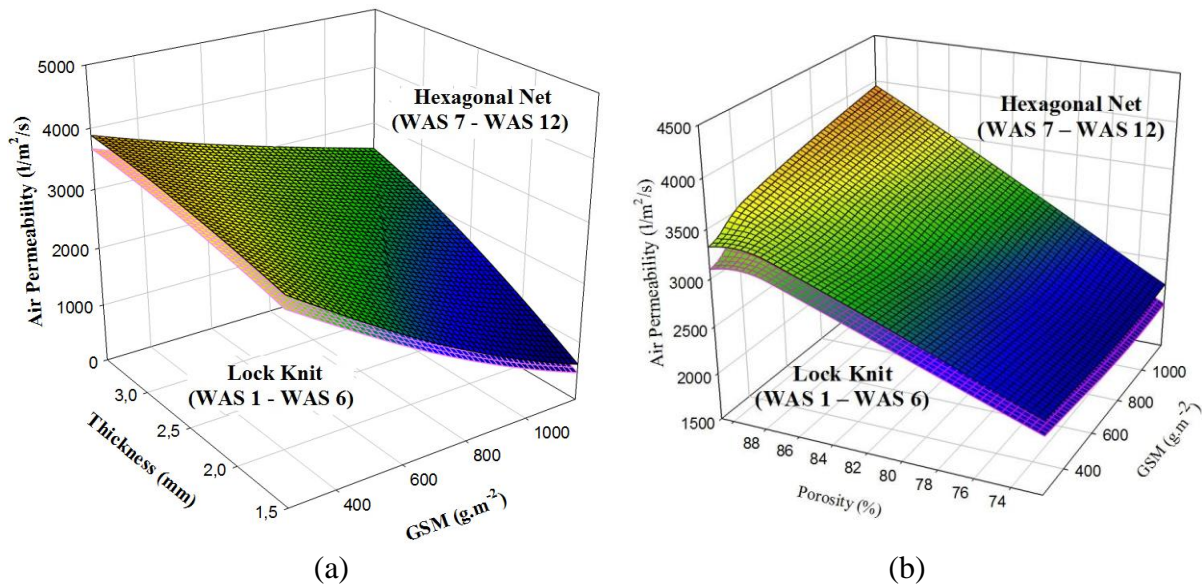


Fig. 1. Influence of structural parameters on air permeability of warp knit spacer fabrics (lock knit and hexagonal net)

Our research is focused on the development of a small-volume, environmentally friendly 3D hybrid composite using biomass reinforced with jute. This composite exhibits excellent properties, including thermal, moisture, and acoustic insulation, as well as significant mechanical strength, particularly in bending. Thus, the research aims to create a compact, sustainable material that offers impressive performance characteristics.

Reference

1. AL-AJLAN, S. A. (2006). Measurements of thermal properties of insulation materials by using transient plane source technique. *Applied Thermal Engineering*, 26(17–18), 2184–2191. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.04.006>.
2. JAGADEESH, P., PUTTEGOWDA, M., OLADIJO, O. P., LAI, C. W., GORBATYUK, S., MATYKIEWICZ, D., RANGAPPA, S. M., & SIENGCHIN, S. (2022). A comprehensive review on polymer composites in railway applications. *Polymer Composites*, 43(3), 1238–1251. <https://doi.org/10.1002/pc.26478>
3. RANGAPPA, S. M., SIENGCHIN, S., PARAMESWARANPILLAI, J., JAWAID, M., & OZBAKKALOGLU, T. (2022). Lignocellulosic fiber reinforced composites: Progress, performance, properties, applications, and future perspectives. *Polymer Composites*, 43(2), 645–691. <https://doi.org/10.1002/pc.26413>.
4. SANJAY, M. R., MADHU, P., JAWAID, M., SENTHAMARA KANNAN, P., SENTHIL, S., & PRADEEP, S. (2018). Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, 172, 566–581. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.101>.
5. THYAVIHALLI GIRIJAPPA, Y. G., MAVINKERE RANGAPPA, S., PARAMESWARANPILLAI, J., & SIENGCHIN, S. (2019). Natural Fibers as Sustainable and Renewable Resource for Development of Eco-Friendly Composites: A Comprehensive Review. In *Frontiers in Materials* (Vol. 6). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00226>.
6. ATHITH, D., SANJAY, M. R., YASHAS GOWDA, T. G., MADHU, P., ARPITHA, G. R., YOGESHA, B., & OMRI, M. A. (2018). Effect of tungsten carbide on mechanical and tribological properties of

- jute/sisal/E-glass fabrics reinforced natural rubber/epoxy composites. *Journal of Industrial Textiles*, 48(4), 713–737. <https://doi.org/10.1177/1528083717740765>.
7. JAGADEESH, P., PUTTEGOWDA, M., MAVINKERE RANGAPPA, S., & SIENGCHIN, S. (2021a). Influence of nanofillers on biodegradable composites: A comprehensive review. *Polymer Composites*, 42(11), 5691–5711. <https://doi.org/10.1002/pc.26291>.
 8. JAGADEESH, P., PUTTEGOWDA, M., MAVINKERE RANGAPPA, S., & SIENGCHIN, S. (2021b). A review on extraction, chemical treatment, characterization of natural fibers and its composites for potential applications. *Polymer Composites*, 42(12), 6239–6264. <https://doi.org/10.1002/pc.26312>.
 9. VINOD, A., SANJAY, M. R., SUCHART, S., & JYOTISHKUMAR, P. (2020). Renewable and sustainable biobased materials: An assessment on biofibers, biofilms, biopolymers and biocomposites. In *Journal of Cleaner Production*, 258. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120978>.
 10. MORRIS, R. H., GERALDI, N. R., STAFFORD, J. L., SPICER, A., HALL, J., BRADLEY, C., & NEWTON, M. I. (2020). Woven natural fibre reinforced composite materials for medical imaging. *Materials*, 13(7). <https://doi.org/10.3390/ma13071684>
 11. SINGH, H., INDER, J., SINGH, P., SINGH, S., DHAWAN, V., & TIWARI, S. K. (2018). A Brief Review of Jute Fibre and Its Composites. In *Materials Today: Proceedings* (Vol. 5). www.sciencedirect.comwww.materialstoday.com/proceedings2214-7853.
 12. ARUMUGAM, V., MISHRA, R., MILITKY, J., & NOVAK, J. (2015). Thermo-acoustic behaviour of 3D knitted spacer fabrics. *Fibers and Polymers*, 16(11), 2467–2476. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-5602-5>
 13. ARUMUGAM, V., MISHRA, R., MILITKY, J., & SALACOVA, J. (2017). Investigation on thermo-physiological and compression characteristics of weft-knitted 3D spacer fabrics. *Journal of the Textile Institute*, 108(7), 1095–1105. <https://doi.org/10.1080/00405000.2016.1220035>

CZU: 581.192:582:553.981.4

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p211-215

**VALOAREA ECONOMICĂ A HIBRIDULUI „SAȘM-4” DE SORG X IARBĂ DE SUDAN
ÎN DEPENDENȚĂ DE PERIOADA DE RECOLTARE**

**THE ECONOMIC VALUE OF THE SORGHUM X SUDAN GRASS
HYBRID "SAȘM-4" DEPENDING ON THE HARVEST PERIOD**

*Sergiu Coșman, doctor habilitat, Institutul Științifico-Practic de Biotehnologii în Zootehnie și
Medicină Veterinară, Republica Moldova*

*Victor Țîței, dr., Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru” a Universității de
Stat din Moldova*

*Valentina Coșman, Institutul Științifico-Practic de Biotehnologii în Zootehnie și Medicină
Veterinară, Republica Moldova*

*Natalia Mocanu, doctor habilitat, Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru” a
Universității de Stat din Moldova*

*Serghei Cozari, dr., Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru” a Universității
de Stat din Moldova*

Veceslav Mazare, Universitatea de Științele Vieții "Regele Mihai I" din Timișoara, România

*Sergiu Coșman, dr.hab., Scientific-Practical Institute of Biotechnologies in Animal Husbandry and
Veterinary Medicine, Republic of Moldova
<https://orcid.org/0009-0002-7453-9896>*

*Victor Țîței, Ph.D., “Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute) of the State
University of Moldova
<https://orcid.org/0000-0002-1961-1536>, vic.titei@gmail.com*

*Valentina Coșman, Scientific-Practical Institute of Biotechnologies in Animal Husbandry and
Veterinary Medicine, Republic of Moldova
<https://orcid.org/0009-0007-1674-2534>*

*Natalia Mocanu, dr.hab. “Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute) of the State
University of Moldova
<https://orcid.org/0000-0002-8523-1080>*

*Veceslav Mazare, University of Life Sciences "King Mihai I" from Timisoara, Romania
<https://orcid.org/0009-0003-1751-8762>*

*Serghei Cozari, Ph.D., “Alexandru Ciubotaru” National Botanical Garden (Institute) of the State
University of Moldova
<https://orcid.org/0009-0001-3045-181X>*

Abstract. *We studied the quality of the freshly harvested mass in stem elongation, tasseling, milk-wax stage of grains and wax stage of grains of sorghum - Sudan grass hybrid ‘SAȘM 4’ cultivated in the experimental plot of the National Botanical Garden (Institute) “Alexandru Ciubotaru”, Chisinau, R. Moldova. It was determined that the chemical composition and nutritive value varied depending on the harvest time: 6.53-18.40% crude protein, 2.05-3.86% crude fats, 28.62-37.61% crude cellulose, 38.90-54.84% nitrogen free extract, 7.71-10.56 % sugars, 1.43-11.94% starch, 5.25-10.22 % ash, 0.20-0.30% calcium, 0.13-0.26% phosphorus, 31.85-53.00 mg/kg carotene, 0.75-1.01 nutritive units and 8.23-9.23 MJ/kg metabolizable energy, 58-140 g digestible protein / nutritive unit. The biochemical methane production potential of sorghum - Sudan grass substrates varied from 269 to 290 L/kg of organic matter.*

Keywords: *biomethane production, chemical composition, harvest time, nutritive value, sorghum - Sudan grass hybrid ‘SAȘM 4.’*

Introducere

Extinderea sortimentului de soiuri și culturi agricole pentru sectorul agroindustrial al Republicii Moldova este o necesitate dictată de mai mulți factori, dar în primul rând de schimbările climatice, care impun necesitatea folosirii unor specii de plante mai puțin cunoscute, identificarea formelor valoroase crearea de noi soiuri/hibridi mai rezistenți la temperaturi ridicate și toleranți la insuficiența de umiditate. Hibridii dintre sorg și iarba de Sudan (*Sorghum bicolor* (L.) Moench x *Sorghum sudanense* (Piper) Stapf) corespund acestor cerințe deoarece preiau părțile pozitive ale ambelor plante. De la sorg – o creștere mai înaltă, un conținut mai ridicat în zahăr, iar de la iarba de Sudan – capacitatea de regenerare rapidă după coasă, ceea ce dă posibilitatea obținerii a până la trei coase pe an. În Republica Moldova, de mai mulți ani se efectuează cercetări în vederea obținerii unor hibridi dintre sorg și iarba de Sudan.

Asigurarea cu energie constituie un subiect prioritar al preocupărilor din ultimii ani, de a cărui soluționare depinde menținerea și dezvoltarea civilizației noastre. Utilizării energiei renovabile se acordă o atenție deosebită, atât la nivel global, cât și local, de perspectivă pentru regiunea noastră este producerea și utilizarea fitomasei la obținerea diferitor tipuri de combustibili.

Scopul investigațiilor științifice a constat în evaluarea calității masei proaspăt recoltate în diferite perioade de dezvoltare a hibridului sorg – iarbă de Sudan „SAȘM-4” și posibilități de valorificare ca furaj pentru animale, precum și ca substrat pentru producerea biometanului prin digestie anaerobă ca energie renovabilă.

În calitate de obiect de studiu au servit plantele hibridului sorg - iarbă de Sudan „SAȘM-4” cultivat pe terenul experimental al Grădinii Botanice Naționale (Institut) „Alexandru Ciubotaru” din Chișinău. Plantele au fost recoltate și prelevate mostrele de masă proaspătă pentru evaluarea compoziției chimice în 4 perioade de dezvoltare a plantei: până la formare paniculului, înflorire, lapteceară a boabelor și ceară a bobelor. Mostrele de masă proaspătă prelevate pentru cercetări au fost mărunțite și supuse dehidratării în etuvă cu ventilație forțată la temperatura de 60°C, la finele fixării materialul biologic a fost măcinat fin la moara de laborator cu bile. În conformitate cu indicațiile metodice tradiționale în laboratorul de Nutriție și Tehnologii Furajere al Institutului Științific - Practic de Biotehnologii în Zootehnie și Medicină Veterinară a fost determinată: umiditatea primă, umiditatea higroscopică, conținutul de substanțe uscate, azot, proteină brută, grăsime brută, celuloză brută, cenușă brută, substanțe extractive neazotate, amidon, zahăr, calciu, fosfor, carotenă, a fost evaluată valoarea nutritivă și energetică a furajului. Conținutul de carbon în materia organică s-a calculat conform ecuației reportate de Badger și col. (1979), iar potențialul biochimic de obținere a biometanului – conform ecuației reportate de Baserga (1998).

Rezultate și discuții

Am putea menționa că creșterea și dezvoltarea plantelor de sorg - iarbă de Sudan pe parcursul lunii mai a fost lentă, pe parcursul lunii iunie se accelerează și la mijlocul lunii plantele ating înălțimea de 120 cm, fiind efectuată prima recoltare a plantelor. Rezultatele privitor la conținutul de substanțe uscate, compoziția chimică, valoarea nutritivă și energetică a furajului sunt prezentate în tabelul 1. S-a stabilit că furajul natural recoltat în această perioadă se caracterizează printr-un conținut destul de ridicat de proteină brută (18.40%), grăsime brută (3.86%), cenușă (10.22%) și optimal de celuloză brută (28.62%), dar totodată umiditatea este foarte ridicată, de 87.00%, fapt ce s-a răsfrânt asupra valorii nutritive și încărcăturii energetice a furajului. Raportat la substanța uscată, asigurarea fiind de 0.92 unități nutritive, 9.53 MJ/kg energie metabolizabilă, 140 g/ unitate nutritivă proteină digestibilă,

53.0 mg/kg carotenă, 3.1 g/kg Ca, 2.6 g/kg P și 79.1 g/kg zahăr. În perioada formării paniculului, plantele acestui hibrid aveau o umiditate mai scăzută de 77.37%, conținutul de proteină, grăsimi, carotenă, calciu și fosfor a scăzut brusc, iar nivelul de celuloză brută și substanțe extractive neazotate s-a majorat esențial. Valoarea nutritivă și încărcătura energetică a furajului natural în această fază de dezvoltare a crescut până la 0.23 unități nutritive/kg și 2.33 MJ/kg energie metabolizabilă, asigurarea cu carotenă și proteină digestibilă se reduce semnificativ, iar nivelul de zahăr și amidon au tendință de creștere.

Tabelul 1. Compoziția chimică, valoarea nutritivă și energetică a furajului de masă proaspătă în dependență de perioada de recoltare a hibridului „SAȘM-4” de sorg x iarba de Sudan

Indici		Faza de dezvoltare a plantei				
		alungirea tulpinii	formarea paniculului	lapte-țeară a boabelor	țeară a bobelor	
Umiditatea, %	primă	86.48	76.23	66.32	64.08	
	higroscopică	3.88	4.80	4.56	5.31	
	totală	87.00	77.37	67.86	65.99	
Substanța uscată, %		13.00	22.63	32.14	34.01	
Proteină brută, PB	%	în substanța uscată	17.69	8.06	5.88	6.19
		în subst. absolut uscată	18.40	8.47	6.16	6.53
		furaj natural, g/kg	23.9	19.2	19.8	22.2
Grăsimi brută, GB	%	în substanța uscată	3.71	2.62	1.96	2.07
		în subst. absolut uscată	3.86	2.75	2.05	2.19
		furaj natural, g/kg	5.02	6.23	6.60	7.40
Celuloză brută, CIB	%	în substanța uscată	27.51	35.80	31.33	29.30
		în subst. absolut uscată	28.62	37.61	32.83	30.94
		furaj natural, g/kg	37.2	85.1	105.5	105.2
Cenușă brută, CB	%	în substanța uscată	9.82	5.70	5.01	5.20
		în subst. absolut uscată	10.22	5.99	5.25	5.49
		furaj natural, g/kg	13.3	13.5	16.9	18.7
Substanțe extractive neazotate	%	în substanța uscată	37.39	43.02	51.27	51.93
		în subst. absolut uscată	38.90	45.19	53.71	54.84
		furaj natural, g/kg	50.6	102.3	172.7	186.5
Unități nutritive		substanța uscată, g/kg	0.92	1.01	0.75	0.76
		furaj natural, g/kg	0.12	0.23	0.24	0.26
Energie metabolizantă		substanța uscată, MJ/kg	9.53	9.78	8.36	8.23
		furaj natural, MJ/kg	1.29	2.33	2.82	2.96
Proteină digestibilă la unitatea nutritivă, g		140	59	58	60	
Carotenă, mg/kg		53.0	32.92	35.00	31.75	
Calciu, %		în substanța uscată	0.30	0.19	0.23	0.28
		în subst. absolut uscată	0.31	0.20	0.24	0.30
		furaj natural	0.04	0.05	0.08	0.10
Fosfor, %		în substanța uscată	0.25	0.12	0.13	0.13
		în subst. absolut uscată	0.26	0.13	0.14	0.14
		furaj natural	0.03	0.03	0.04	0.05
Zahăr, %		în substanța uscată	7.60	10.05	9.0	7.3
		în subst. absolut uscată	7.91	10.56	9.43	7.71
		furaj natural	1.03	2.39	3.03	2.62
Amidon, %		în substanța uscată	1.37	1.43	7.85	11.31
		în subst. absolut uscată	1.43	1.50	8.23	11.94
		furaj natural	0.19	0.34	2.64	4.06

Furajul natural recoltat în faza lapte-țeară a boabelor se evidențiază printr-un conținut înalt de substanțe uscate (32.14%), iar compoziția lor chimică diferă esențial, se diminuează conținutul de proteină și grăsimi, sporește conținutul de celuloză brută, substanțe extractive neazotate și calciu. Comparativ cu perioada precedentă de recoltare, constatăm o creștere semnificativă a nivelului de amidon de la 1.5% până la 8.23%. Am putea menționa că, la recoltarea în perioada de țeară a bobelor, conținutul de substanțe este cel mai înalt (34.01%), iar asigurarea cu nutrienți este mai benefică comparativ cu perioada anterioară de recoltare, prin sporirea nivelului de amidon, proteină, grăsimi, calciu și diminuarea nivelului de celuloză și zahar. Valoarea nutritivă și energetică a furajului natural fiind de 0.26 unități nutritive/kg, 2.96 MJ/kg energie metabolizabilă și 60 g/ unitate nutritivă proteină digestibilă. Conform rezultatelor prezentate de Chisnicean (1995), hibrizii creați de sorg x iarba de Sudan au un potențial de 19-20 t/ha substanță uscată cu un conținut de 13-15 % proteină. Burlacu și colaboratorii (2002) menționează că furajul verde de *Sorghum bicolor x sudanense* în dependență de perioada de recoltare conține 200-332 g/kg substanțe uscate, 4.8-16.3% proteină, 2.4-4.2% grăsimi, 26.6-36.5% celuloză, 41.8-48.2 % substanțe extractive neazotate, 8.1- 11.1 % cenușă, 17.8-18.3MJ/kg energie brută. Teleuță și col. (2013) raportează că conținutul de nutrienți în plantele hibridului sorg x iarba de Sudan MMS 10, în condiții de cernoziom obișnuit, a fost de 6.8% proteină, 1.8% grăsimi, 28.8% celuloză și 10.1 % cenușă; în condiții de sol salin de luncă – 5.4% proteină, 1.1% grăsimi, 37.4% celuloză și 7.7 % cenușă, iar în condiții de cernoziom salinizat, respectiv, 7.1% proteină, 1.5% grăsimi, 29.9% celuloză și 7.3 % cenușă. Mahmood și colaboratorii (2013) au stabilit că cultivarii cercetați de sorg x iarba de Sudan au o concentrație de 230-290 g/kg substanțe uscate, 6.4-9.7% proteină, 1.1-1.9% grăsimi, 30.2-38.1% ADF, 51.2-58.1 % NDF, 5.4-18.3% zaharuri, 1.7-15.6% amidon, 7.7-9.8 % cenușă.

Valorificarea biomasei prin digestie anaerobă se realizează la stațiile de biogaz, în urma căreia rezultă biogazul combustibil, care constă din metan și dioxid de carbon, iar digestatul bogat în macro- și micro- nutrienți se încorporează în sol pentru producerea produselor agricole în sistem de agricultură organică. Raportul carbon azot (C/N) și asigurarea cu nutrienți fermentabili a substraturilor au un rol crucial în activitatea microbială și randamentul de obținere a biometanului ca resursă curată de energie electrică și căldură. Rezultatele privitor la calitatea substraturilor de sorg x iarba de Sudan pentru digestie anaerobă și potențialul de obținere a biometanului sunt prezentate în tabelul 2. S-a constatat că substraturile cercetate se caracterizează printr-un conținut de carbon de 475-525 g/kg, azot 9.9-29.4 g/kg, C/N= 16-53, proteină fermentabilă 43.1-128.8 g/kg, grăsimi fermentabile 9.2-17.4 g/kg, hidrați de carbon fermentabili 384.2-661.1 g/kg. Potențialul biochimic estimat de obținere a biometanului variază de la 269 L/kg materie organică la 290 l/kg materie organică. Cel mai înalt potențial de obținere a biometanului se atestă în substratul de sorg x iarba Sudan recoltat în perioada de lapte-țeară a boabelor. Substratul de sorg x iarba Sudan recoltat în perioada de alungirea a tulpinii prezintă interes pentru utilizare în amestec cu biomasa cu conținut ridicat de hidrați de carbon, iar la finalizarea digestiei anaerobe, digestatul va fi bogat în substanțe azotate, ceea ce este benefic pentru stabilizarea fertilității solului.

Tabelul 2. Potențialului de obținere a biometanului din substraturile de masă proaspătă a hibridului „SAȘM-4” de sorg x iarba de Sudan

Indici	Faza de dezvoltare a plantei			
	alungirea tulpinei	formarea paniculului	lapte-țeară a boabelor	țeară a bobelor
Azot total, g/kg	29.4	13.6	9.9	10.4
Carbon	475.0	522.3	520.0	525.0
Carbon/ Azot	16	38	53	50
Proteină fermentabilă	128.8	59.3	43.1	45.1
Grăsimi fermentabile	17.4	12.4	9.2	9.9
Hidrați de carbon fermentabili	384.2	596.3	661.1	626.4
Materie organică fermentabilă	530.4	668.0	713.4	681.4
Potențialul biochimic de metan	269	275	290	278

Cercetările efectuate în Germania de Mahmood și col. (2013) au stabilit că potențialul de formare a metanului în substraturile din cultivării investigați de sorg x iarba de Sudan variază de la 250 la 328 l/kg sau 3924-6554 m³/ha. Zhang și col. (2021) menționează că substraturile din plantele de Sorg au un potențial de biometan de 280-400 L/kg, iar substraturile din plantele de porumb – 270-422 L/kg.

Prezenta lucrare este realizată cu suportul ANCD, proiecte de cercetare: "Mobilizarea resurselor genetice vegetale, ameliorarea soiurilor de plante și valorificarea lor ca culturi furajere, melifere și energetice în circuitul bioeconomic" cod 20.80009.5107.02 și " Fortificarea lanțului "hrană – animal - producție" prin utilizarea resurselor furajere noi, metodelor și schemelor inovative de asanare " cod 20.80009.5107.12.

Concluzii

Rezultatele cercetărilor efectuate ne permit să concluzionăm că planta furajeră netradițională pentru Republica Moldova – hibridul sorg x iarba de Sudan SAȘM-4 este adaptată la condițiile climaterice ale Republicii Moldova, se caracterizează printr-un conținut satisfăcător de proteină brută, în anumite faze de dezvoltare, un nivel mereu în creștere a zaharului și amidonului, conținut relativ înalt al carotenului. Din părțile negative menționăm nivelul comparativ înalt al conținutului de celuloză brută comparativ cu porumbul.

Prezintă interes ca substrat pentru producerea biometanului ca energie alternativă și renovabilă în spațiul rural. Potențialul biochimic de obținere a metanului din substraturile cercetate de sorg-iarbă de Sudan variază de la 269 la 290 l/kg materie organică

Astfel pentru extinderea spectrului de culturi agricole și diminuarea influenței negative a secetelor, recomandăm cultivarea hibridului sorg x iarba de Sudan SAȘM-4.

Bibliografie

1. BADGER, C.M., BOGUE, M.J., STEWART, D.J. Biogas production from crops and organic wastes. *New Zeland Journal of Science*. 1979, 22, p. 11-20.
2. BASERGA, U. 1998. Landwirtschaftliche Co-VergärungsBiogasanlagen – Biogas aus organischen Reststoffen und Energiegras. *FAT-Berichte*, 1998, p. 512:1-11.
3. BURLACU G., CAVACHE A., BURLACU R. *Potențialul productiv al nutreturilor și utilizarea lor*. București, Ceres, 2002. 501p.
4. CHISNICEAN L. *Crearea materialului inițial și a hibrizilor de sorg x iarbă de Sudan*. Autoref. tezei de doctor în științe agricole. Chișinău, 1995, 24 p.
5. MAHMOOD A., ULLAH H., IJAZ M., JAVAID M., SHAHZAD A., HONERMEIER B. Evaluation of sorghum hybrids for biomass and biogas production. *Australian Journal of Crop Science*, 2013, 7, p. 1456-1462.
6. TELEUȚĂ A., ȚÎȚEI V., GLIJIN A. Toleranța și productivitatea plantelor furajere cultivate pe soluri saline. In: "*Conservarea diversității plantelor*". Chișinău, 2010, p. 433-44. ISBN 978-9975-105-42-2 â
7. 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. *Processes*. 2021, 9, 1565. <https://doi.org/10.3390/pr9091565>
8. МОРАРУ, Г.А. *Создание исходного материала для селекции сорго в условиях Молдавии и пути совершенствования технологии селекционного процесса*. Автореферат дис. ... кандидата сельскохозяйственных наук. Одесса, 1989. 25 с.

CZU: 582.287.23:579.6:57.083

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p216-219

REZISTENȚA FUNGILOR FITOPATOGENI LA PROCESUL DE LIOFILIZARE ÎN DEPENDENȚĂ DE TEMPERATURA DE CONGELARE

RESISTANCE OF PHYTOPATHOGENIC FUNGI TO THE FREEZING PROCESS DEPENDING ON THE FREEZING TEMPERATURE

Tamara Sîrbu, dr., conf. cercet, IMB al UTM din Chișinău
Olga Țurcan, cercet. șt. IMB al UTM din Chișinău
Cristina Moldovan, cercet. șt. IMB al UTM din Chișinău

Tamara Sirbu, dr., assistant professor research, IMB of TUM in Chisinau
ORCID: 0000-0001-7809-9870, tamara.sirbu@imb.utm.md
Olga Turcan, researcher, IMB of TUM in Chisinau
ORCID: 0000-0002-7103-5986
Cristina Moldovan, researcher, IMB of TUM in Chisinau
ORCID: 0000-0003-1634-0344

Abstract. *Lyophilization is one of the most used methods of long-term preservation of microorganisms. The viability of freeze-dried microorganisms depends on several factors, including the parameters used in the freeze-drying process, which can significantly alter the viability of cultures after freeze-drying. In this study, it was demonstrated that the freezing temperature of Fusarium fungal strains used in the freeze-drying process plays an important role on their viability after freeze-drying. Thus, the viability of Fusarium cultures after lyophilization, when using the freezing temperature of -20°C varied within the limits of 76-89.8%, compared to the initial titer, and when using the freezing temperature -50°C from 92.2% to 96%.*

Key-words: *fungi, lyophilization, rehydration, viability, protective medium.*

Introducere

Asigurarea conservării fiabile a tulpinilor de ciuperci filamentoase, izolate din natură, și păstrarea lor îndelungată studiate în stare neschimbată este importantă atât pentru dezvoltarea științei fundamentale, cât și pentru rezolvarea problemelor științifice și aplicative. Se știe că diferite tipuri de ciuperci acționează diferit la procesul de conservare și păstrare. Unele dintre ele suportă prost conservarea, în timp ce altele pot fi păstrate viabile pentru o perioadă destul de lungă de timp, folosind aproape orice metodă de conservare (depozitare). Alegerea metodelor optime de păstrare sunt determinate ținând cont de caracteristicile biologice ale microorganismului, nivelul tehnic al colecției, laboratorului [2, 4, 7].

Cele mai des utilizate metode de conservare și păstrare îndelungată a microorganismelor sunt crioconservarea și liofilizarea. Liofilizarea este deshidratarea obiectelor biologice în stare înghețată sub vid. Viabilitatea microorganismelor după liofilizare și păstrare depinde de mai mulți factori: faza de dezvoltare a microorganismului, mediul de protecție, parametrii utilizați în procesul de liofilizare (stabilitatea în procesul de congelare și suplimentare), condițiile de păstrare după liofilizare, buna solubilitate (rehidratare) a liofilizatului [1, 5]. Astfel, în rezultatul selectării condițiilor optime de liofilizare a tulpinilor de bacterii patogene din grupele de patogenitate III-IV, folosind diferite instalații de liofilizare s-a stabilit că preparatele de microorganisme liofilizate în diferite instalații se

caracterizează printr-o viabilitate ridicată a celulelor bacteriene și o durată de valabilitate previzibilă de 4 până la 105 ani, în funcție de tipul de microorganism și tipul de congelare, uscare [8]. Rezultatele studierii activității biologice a tulpinilor de virus gripal A și B izolate de la om în perioada 2018-2020 în Republica Kazahstan, după depozitare la 4°C în stare liofilizată. Au demonstrat că activitatea de hemaglutinare la unele tulpini a scăzut la jumătate după trei luni, în timp ce în rest a rămas la același nivel. Activitatea infecțioasă a tuturor virusurilor gripale testate a scăzut cu o medie de 1-2 lg EID₅₀/0,2 ml. După șase luni de depozitare, atât hemaglutinarea, cât și activitatea infecțioasă a tuturor virusurilor gripale au rămas practic la același nivel. Rezultatele obținute fac posibilă utilizarea acestei metode în combinație cu crioconservarea pentru depozitarea pe termen lung a virusurilor gripale [9].

La conservarea microorganismelor patogene se ține cont și de riscul de infectare. De aceea sunt selectate echipamente de protecție personală, dezinfectanți pentru prelucrarea echipamentelor și a produsul final (ampule, sticlute), este dezvoltat un algoritm de acțiuni ale personalului, care face posibilă creșterea semnificativă a nivelului de protecție împotriva agenților patogeni pentru angajații laboratorului și pentru mediu [6].

Scopul cercetărilor în acest studiu a constat în evaluarea viabilității micromicetelor din genul *Fusarium* după liofilizare în dependență de temperatură de congelare.

Materiale și metode

Obiecte de studiu au servit 6 tulpini de fungi fitopatogeni reprezentanți ai genului *Fusarium*, care sunt utilizate ca test-culturi pentru testarea proprietăților antifungice ale microorganismelor din CNMN. Mediul de protecție utilizat la liofilizarea acestor tulpini a constat din lapte degresat + 7% glucoză (LD+7%G).

Pentru liofilizare culturile luate în studiu au fost cultivate în tuburi pe mediul malț-agar, timp de 10-14 zile, apoi spori au fost suspendați în mediul de protecție. În flacoane de 5 ml au fost introduse câte 1 ml de suspensie de spori, care ulterior au fost congelate. Au fost testate două temperaturi de congelare: -20°C; -50°C. Congelarea a fost efectuată în refrigeratorul Ult Freezer DW86L626/386/286. În procesul de liofilizare a fost utilizată sistemul de sublimare „LABCONCO 6 plus”.

Pentru rehidratare În fiecare flacon cu cultura liofilizată a fost introdus câte 1 ml apă distilată, sterilă. Rehidratarea a fost efectuată la temperatura de 28°C timp de 2 ore.

Viabilitatea tulpinilor până și după liofilizare (exprimate în unități formatoare de colonii UFC ml⁻¹) a fost determinată prin metoda contării coloniilor pe mediul agarizat Czapek pe cutiile Petri. După efectuarea diluțiilor succesive a suspensiei de spori și inocularea acestora pe mediul agarizat Czapek, s-a efectuat calculul unităților formatoare de colonii peste 7-10 zile de incubare la 28°C. Numărul de celule viabile a fost exprimat prin log₁₀ a unităților formatoare de colonii (UFC) în 1,0 ml de suspensie [2, 3].

Viabilitatea a fost calculată conform formulei:

$$c \% = (\lg \text{UFC ml}^{-1}_{\text{fin}} / \lg \text{UFC ml}^{-1}_{\text{in}}) \times 100\% , \text{ unde:}$$

- ✓ lgUFC ml⁻¹_{in} este logaritmul (cu baza 10) a numărului UFC înainte de liofilizare;
 - ✓ lgUFC ml⁻¹_{fin} este logaritmul numărului UFC după liofilizare sau păstrare;
- c – viabilitatea culturilor în procente

Rezultate și discuții

Evaluarea viabilității tulpinilor fungice din genul *Fusarium*, congelate la temperatura de -20°C , după liofilizare a demonstrat că, supraviețuirea acestora variază în limitele 76-89,8% față de titrul inițial, de până la liofilizare (Tab. 1). Cea mai înaltă viabilitate fiind înregistrată la tulpina *Fusarium moniliforme* (89,8%), iar cea mai joasă la tulpina *Fusarium sporotrichiela* (76%).

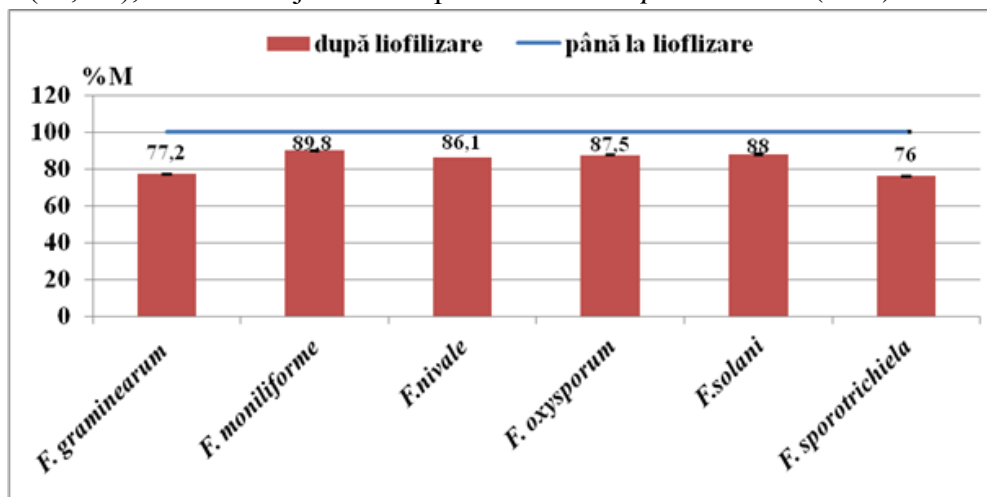


Fig. 1. Viabilitatea tulpinilor de *Fusarium* congelate la -20°C după liofilizare

Viabilitatea tulpinilor fungice din genul *Fusarium*, congelate la temperatura de -50°C , după liofilizare a fost mai înaltă față de cea obținută la congelarea acestora la temperatura de -20°C (Tab. 2).

Conform rezultatelor obținute (Tab. 2) rata de supraviețuire a tulpinilor fungice din genul *Fusarium*, congelate la temperature de -50°C , după liofilizate, variază de la 92,2% până la 96,0%, comparativ cu titrul inițial, înregistrat până la liofilizare.

Astfel, pentru o viabilitate mai înaltă a tulpinilor liofilizate este necesar de a utiliza în procesul de liofilizare temperatura de congelare de -50°C .

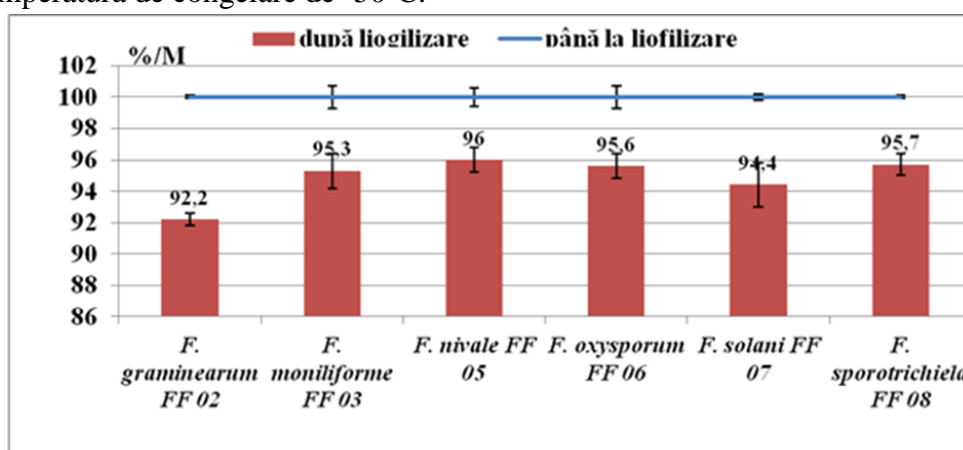


Fig. 2. Viabilitatea tulpinilor de *Fusarium* congelate la -50°C după liofilizare

La examinarea culturilor după liofilizare s-a observat o creștere mai lentă a miceliului și o sporulare slabă, comparativ cu varianta martor (de până la liofilizare). După 2-3 pasaje pe mediul agarizat Czapek culturile își revin la starea inițială.

Concluzii

Temperatura optimă de congelare în procesul de liofilizare a tulpinilor fungice din genul *Fusarium* este de -50°C.

Tulpinile liofilizate își păstrează proprietățile morfo-culturale inițiale.

Cercetările au fost îndeplinite în baza proiectului 20.80009.7007.09, finanțat de ANCD.

Bibliografie

1. GRZEGORCZYK, M.; KANCELISTA, A.; ŁABA, W.; PIEGZA, M.; WITKOWSKA, D. The effect of lyophilization and storage time on the survival rate and hydrolytic activity of *Trichoderma* strains. *Folia Microbiol (Praha)*. 2018, 63 (4), p. 433-441. ISSN 0015-5632. doi: 10.1007/s12223-017-0581-0.
2. KRIGER, O.V.; NOSKOVA, S.Y. Properties of lactic acid microorganisms: Long-term preservation methods. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2018, 48 (4), p. 30-38. ISSN 2074-9414. doi: <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2018-4-30-38>.
3. MUÑOZ-ROJAS, J. et al. Involvement of cyclopropane fatty acids in the response of *Pseudomonas putida* KT2440 to freeze-drying. *Applied Environmental Microbiology*. 2006, 72 (1). ISSN 0099-2240. p. 472-477.
4. RYAN, M.J.; SMITH, D.; JEFFRIES, P. A decision-based key to determine the most appropriate protocol for the preservation of fungi. *World J. Microb. Biotech.* 2000, 16, p. 183-186. ISSN 0959-3993.
5. АНАНЬИНА, А.Е.; ВЫСЕКАНЦЕВ, И.П.; ГУРИНА, Т.М.; ГРИША, И.Г. Разработка технологии криоконсервирования и лиофилизации иммобилизованных пробиотиков. *Збірник наукових праць. VIII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю "Біологічні дослідження - 2017, 14-16 березня 2017 року, Житомио"*, с. 330-332.
6. ЖИЛЧЕНКО, Е.Б.; ЖАРИНОВА, Н.В.; СЕРДЮК, Н.С.; КОНЯЕВА, О.А.; ГАВРИЛОВА О.Н. Обеспечение биологической безопасности при лиофилизации микроорганизмов I-II групп патогенности. *Здоровье населения и среда обитания – ЗНУСО*. 2019, (1) с. 46-50. ISSN 2219-5238.
7. ИВАНУШКИНА, Н.Е.; КОЧКИНА, Г.А.; ЕРЕМИНА, С.С.; ОЗЕРСКАЯ, С.М. Опыт использования современных методов длительного хранения грибов во Всероссийской Коллекции Микроорганизмов. *Микология и Фитопатология*. 2010, 44 (1), с. 19-30. ISSN 0026-3648.
8. ОСИН, А.В.; ЧЕРВЯКОВА, Н.С.; ВАЛОВА, Т.В. Лиофилизация штаммов патогенных микроорганизмов на сублимационных установках разного типа и оценка качества полученных препаратов. *Проблемы особо опасных инфекций*. 2016, 3, с. 66-70. ISSN 0370-1069. <https://doi.org/10.21055/0370-1069-2016-3-66-70>
9. САКТАГАНОВ, Н.; ГЛЕБОВА, Т.; БАЙМУХАМЕТОВА, А.; БАЙСЕЙИТ, С.; ОНГАРБАЕВА, Н.; ИСМАГУЛОВА, Д.; ЛУКМАНОВА, Г.; КЛИВЛЕЕВА, Н.; АБДИЛОВА, Г.; ЖАНУЗАКОВА, Н.; ИСАЕВА, Е. Использование лиофилизации для хранения штаммов вируса гриппа. *Микробиология және вирусология*. 2021, 35 (4), с. 48-55. ISSN 2304-585X. <https://doi.org/10.53729/MV-AS.2021.04.04>

CZU: 582.542.1:[581.5+581.9]

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p220-224

GRAMINEELE ORNAMENTALE IN CONDIȚII *EX-SITU*

THE GRASSES ORNAMENTALS IN *EX-SITU* CONDITIONS

Tatiana Sîrbu, dr., conf. cercet., GBNI „Al. Ciubotaru”, USM;
Doina Șabarov, cercet. știin., GBNI „Al. Ciubotaru”, USM.

Tatiana Sirbu, PhD, "Al. Ciubotaru" NBGI, SUM;
ORCID: 0009-0005-5549-2588, tatianaonica17@gmail.com
Doina Schabarov, scient. resear., „Al. Ciubotaru”, GBNI SUM
ORCID: 0009-0005-9307-8724

Abstract. *The paper elucidates the current taxonomic and phytogeographical situation of the representatives of the Poaceae family from the collections of ornamental plants of the National Botanical Garden (Institute) "Al. Ciubotaru". Grasses include 23 genera, 30 species and 28 cultivars. More numerous is the genus Miscanthus Anderss.: 2 species and 18 cultivars. Most - perennials, rhizomiferous geophytes, and 8 species - annual terophytes. According to the phytogeographical analysis, the studied pockets belong to the following geoelements: Eurasian (47%), Mediterranean (16%), North American (9%), Eurosiberian (6%), Asian (16%), Pontic-Caucasian (3%), Circumpolar (3%). Through the habitus, the foliage, the color and the long period of vegetation, the grasses become popular for the phytoimprovement of the environment, by arranging it.*

Key-words: ornamental grasses, taxonomic composition, geoelements, biomorphs.

Introducere

Poaceele (Gramineae sau Poaceae) sunt plante monocotiledonate, terofite, perene ierboase, rareori lemnoase. De obicei, tulpinile cu internoduri în interior sunt goale. Topologia frunzelor variază: de la alterne, la spiralată sau opuse. Sistem radicular fasciculat. Inflorescența – spic. Gramineele constituie cea mai mare familie a monocotiledonatelor. În Flora Europaea sunt descrise 155 genuri. Cercetătorul rus Цвелев Н. (1987) a clasificat gramineele în *Bambusoideae* și *Pooideae*. Conform clasificărilor actuale gramineele se regăsesc în următoarele subfamilii: *Anomochooideae* Pilg. ex Potztl, *Aristioideae*, *Pharoidae* L.G.Clark & Judd, *Puelioideae* L.G.Clark et al. & E.A. Kellogg., *Pooideae*, *Bambusoideae*, *Arundinoideae*, *Ehrhartoideae*, *Chloridoideae*, *Panicoideae*, *Micrairoideae*, *Danthonioideae*. [14].

În ultima versiune a *The Plant List* familia vizată enumără 759 de genuri cu 47 428 denumiri științifice cu rang de specie, dintre care doar 11 554 sunt nume acceptate (32 806 sunt trecute în sinonimie) [12]. Iar WFO (World Flora Online) atestă actualmente 12070 de specii din 771 de genuri [20]. Poaceele sunt răspândite pe toate continentele, inclusiv și în Antarctida. Unele specii sunt apreciate, încă din antichitate, ca culturi cerealieră, furagere, medicinale și ornamentale.

În flora Republicii Moldova sunt atestate 1834 de specii dintre care 147 de specii le constituie poaceele, aproximativ 8% din numărul total, deși este una dintre cele mai reprezentative familii [6]. În Cartea Roșie a țării noastre sunt incluse 6 specii de graminee [1].

Material și metodă

Materiale pentru realizarea cercetărilor au servit speciile, varietățile, cultivarurile de Poaceae din colecțiile de plante anuale, perene și sectorul experimental al Laboratorului Plante Ornamentale al GBNI, colecția de germoplasmă, mostrele ierbarizate. Metodele clasice au constituit instrumentul de bază în indentificarea caracterelor și determinarea apartenenței taxonomice a speciilor (Negru 2007,

Ciocîrlan 2009, Flora Europea 1976). Nomenclatura este elucidată după Cerepanov S., dar cu unele completări conform World Flora Online (2022,2023). Geoelementele și spectrul biomorfelor au fost analizate și precizate conform Cristea et al. (2004).

Rezultate și discuții

Familia *Poaceae* în colecțiile și pe terenul experimental al Laboratorului Plante Ornamentale este reprezentată actualmente de 23 genuri, 30 de specii, subspecii și 28 de cultivaruri cu valoare decorativă. Cel mai numeros este genul *Miscanthus* Anderss., reprezentat de 2 specii și 18 cultivaruri, urmat de *Stipa* L. - cu 4 specii (tabelul 1). Celelalte genuri se regăsesc prin 2-3 specii sau cu una singură. Așadar, colecția actuală este constituită din 51 de taxoni intraspecifici.

Unele specii sunt menținute în colecții de două-patru decenii (*Briza maxima* L., *B. media* L., *Festuca glauca* Vill., *Miscanthus sinensis* (Tunb.) Anderss etc.). Altele – de patru-cinci ani (*Imperata cylindrica* (L.) Raeusch, *Nassella tenuissima* (Trin.) Barkworth, *Lagurus ovatus* L. etc.) sau incluse în colecție abea de doi ani: *Koeleria glauca* (Scharad.) DC., *S. zaleskii* Wilensky ș.a. În tabelul de mai jos (tab.1) este relatată componența gramineelor ornamentale de la specii și cultivaruri până la taxonii generici.

În prezent gramineele ornamentale devin tot mai populare și mai solicitate în amenajarea unei grădini, rocării, bazin sau a unui parc, fiind cu exigențe minime față de condițiile de mediu și cele de îngrijire.

Tabelul 1. Poaceele din colecțiile de plante ornamentale

Nr. d/o	Genul	Specia	Cultivar
1	<i>Alopecurus</i> L.	<i>Alopecurus pratensis</i> L.	Variegata
		<i>Al. arundinaceus</i> Poir.	
2	<i>Arrhenatherum</i> P. Beauv.	<i>Arrhenatherum elatium</i> (L.) P. Beauv. ex J. Presl.&C.Presl.	Bulbosum, Variegata
3	<i>Briza</i> L.	<i>B. maxima</i> L.	
4	<i>Chrysopogon</i> Trin.	<i>Ch. gryllus</i> (L.) Trin.	
5	<i>Coix</i> L.	<i>C. lacryma-jobi</i> L.	
6	<i>Chasmanthium</i> Link.	<i>Chasmanthium latifolium</i> (Michx.) Yates.	
7	<i>Festuca</i> L.	<i>F. glauca</i> Vill.	
		<i>F. cinerea</i> Vill.	
8.	<i>Holcus</i> L.	<i>H. lanatus</i> L.	
9	<i>Imperata</i> Cirillo	<i>Imperata cylindrica</i> (L.) Raeusch	
		<i>I. cilindrica</i>	'Red Baron'
10	<i>Koeleria</i> Pers.	<i>Koeleria glauca</i> (Scharad.) DC.	
11	<i>Lamarckia</i> Moench.	<i>L. aurea</i> (L.) Moench.	
12	<i>Leymus</i> Hochst.	<i>L. arenarius</i> (L.) Hochst.	
		<i>L. arenarius</i>	Blue Dune
13	<i>Miscanthus</i> Anderss.	<i>M. sinensis</i> (Tunb.) Anderss.	
		<i>M. sinensis</i>	Zebrina
		<i>M. sinensis</i>	Variegata
		<i>M. sinensis</i>	Zebrina Stricta
		<i>M. sinensis</i>	Kleine Fontane
		<i>M. sinensis</i>	Flamingo
		<i>M. sinensis</i>	Morning Linght
		<i>M. sinensis</i>	Vanilla Sky
		<i>M. sinensis</i>	Strictus

		<i>M. sinensis</i>	Sirene
		<i>M. sinensis</i>	Misterios Maiden
		<i>M. sinensis</i>	Little Zebra
		<i>M. sinensis</i>	Cabaret
		<i>M. sinensis</i>	Adagio
		<i>M. sinensis</i>	Kleine Silberspinne
		<i>M. sinensis</i>	Gracilimus
		<i>M. sinensis</i>	Giraffe
		<i>M. sinensis</i>	Etincelle
		<i>M. sinensis</i>	Ghana
		<i>M. purpurascens</i>	
14	<i>Molinia</i> Schrank	<i>M. caerulea</i> (L.) Moench.	
		<i>M. arundinacea</i>	Karl Foerster
15	<i>Nassella</i> E. Desv.	<i>Nassella tenuissima</i> (Trin.) Barkworth (syn. <i>Stipa tenuissima</i> Trin.)	cv. Pony Tails
16	<i>Pennisetum</i> Rich.	<i>Pennisetum alopecuroides</i> (L.) Spreng.	Magic
17	<i>Setaria</i> L.	<i>Setaria italica</i> (L.) P. Beauv.	
18	<i>Spartinia</i> Schreb.	<i>S. pectinata</i> Bosc ex Link (syn. <i>michauxiana</i> Hitchc.	f. aureo-marginata hort.
19	<i>Stipa</i> L.	<i>Stipa pulcherrima</i> K.Koch.	
		<i>S. pennata</i> L.	
		<i>S. zaleskii</i> Wilensky	
20	<i>Lagurus</i> L.	<i>L. ovatus</i> L.	
		<i>L. ovatus</i> L.ssp. <i>ovatus</i>	
		<i>L. ovatus</i> L.	f. nana
21	<i>Phalaris</i> L.	<i>Ph. arundinacea</i> L.	
22	<i>Roegneria</i> K. Koch. = <i>Elymus</i> L.	<i>R. canina</i> (L.) Nevski (syn. <i>Elymus caninus</i> (L.) L.	
23	<i>Zea</i> L.	<i>Z. mays</i> L.	Quadricolor
	23 genuri	30 specii și subspecii	28 cultivaruri

Analizând răspândirea speciilor de poacee studiate, am stabilit apartenența la următoarele geoelemente: Euroasiatic și European, Mediteranean, Nordamerican, Asiatic, Pontico-Caucazian, Circumpolar (Figura 1). Evidentă este predominarea speciilor euroasiatice, asiatice și mediteraniene, grație poziției geografice a țării noastre.

Menționăm faptul, că potențialul adaptiv al speciilor nordamericane este foarte înalt, deși se regăsesc doar 3 specii de graminee ornamentale. Spre exemplu, *Chasmanthium latifolium* (Michx.) Yates. – o specie mai puțin cunoscută la noi în țară, înfloreste, fructifică, formează semințe viabile, rezistentă la oscilațiile termice și hidrice. Preferă spații însorite, dar tolerează și semiumbra. Această regiune floristică o considerăm una de perspectivă în contextul mobilizării plantelor utile și grație faptului că reprezentanții acestei regiuni floristice ajung la maturitate generativă, formând semințe viabile. Alte specii de graminee, deși vegetează abundent și parcurg faza înfloririi, totuși nu fructifică: *Imperata cylindrica* (L.) Raeusch, *Roegneria canina* (L.) Nevski, *Koeleria glauca* (Scharad.) DC., *Arrhenatherum elatium* (L.) P. Beauv. ex J. Presl.&C.Presl. ș.a. Elementele circumpolare și pontico-caucaziene sunt mai puțin reprezentative în colecțiile de plante ornamentale (3%).

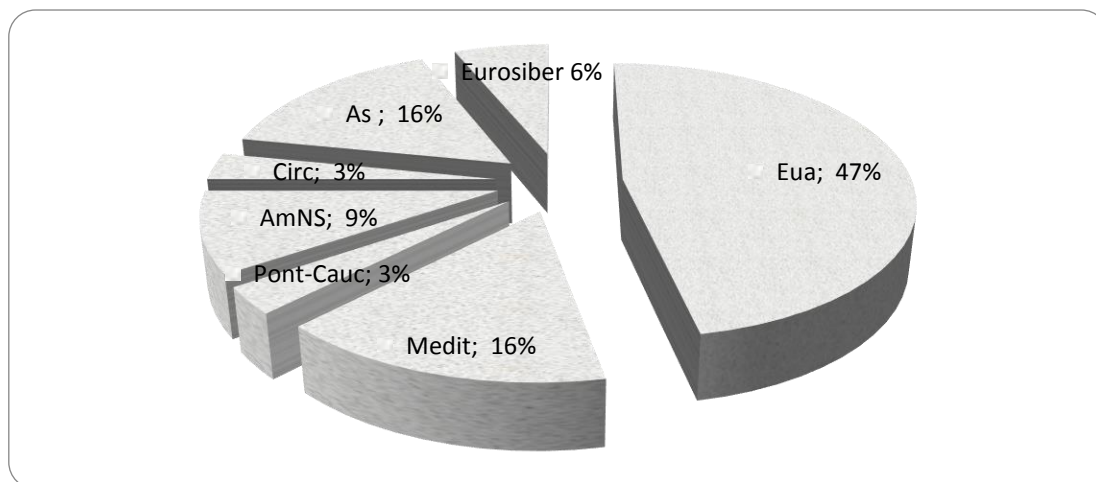


Fig. 1. Spectrul geoelementelor

Majoritatea gramineelor sunt xerofile, dar pot crește și în condiții de umiditate sporită, manifestându-se ca xeromezofile sau chiar mezofile. *Vis-a-vis* de lumină, de obicei, sunt heliofile, dar unele specii pot pretinde și la categoria sciadofile.

Cele mai numeroase sunt plante perene, hemicriptofite rizomifere. Doar opt taxoni intraspecifici din colecție sunt terofite anuale (Figura 2). Minoritatea taxonilor anuali este explicabilă: în primul rând, în colecție se regăsesc doar specii cu indici valoroși ai decorativității. Și, momentul cel mai important, constă în interdependența ritmului de dezvoltare de factorii climaterici. Impactul secetei, arșiței, a înghețurilor timpurii în unii ani compromise productivitatea semințelor, dar și viabilitatea acestora. Menținerea și dezvoltarea unei colecții de plante presupune colectarea, depozitarea și păstrarea corectă a germoplasmei.

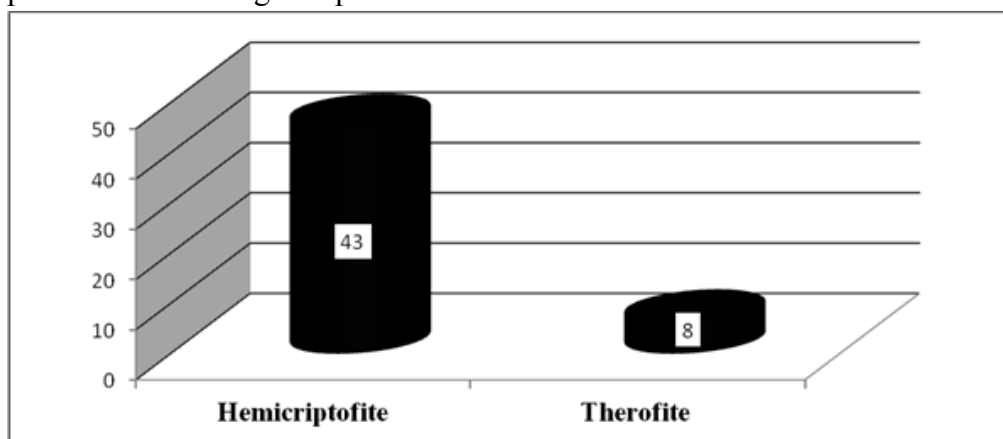


Fig. 2. Reprezentativitatea biomorfelor gramineelor ornamentale

Concluzii

Familia Poaceae este reprezentată în colecțiile de plante ornamentale de 23 genuri, 30 de specii și 28 de cultivaruri de interes ornamental. Plante rezistente la condiții nefavorabile de mediu, boli și dăunători, fapt ce determină popularitatea ascendentă a gramineelor. Predominarea elementelor euroasiatice, asiatice și mediteraniene este condiționată de poziția geografică a țării noastre.

Poaceele incluse în studiu sunt xerofile, dar pot să se manifeste ca xeromezofile sau mezofile. În colecții gramineele sunt reprezentate de două forme vitale: terofite anuale (8 taxoni) și hemicriptofite (43).

Datorită rezistenței și exigențelor minime față de apă, sol, temperatură, gramineele ornamentale pot fi utilizate cu succes în amenajarea rocăriilor, bazinelor, decorațiunilor florale împreună cu alte plante, în grupuri solitare, borduri și în containere.

Bibliografie:

1. Cartea Roșie a Republicii Moldova. Ediția 3-a Ch.: Î.E.P. *Știința*, 2015. Pp. 115-167. ISBN 978-9975-67-998-5.
2. CIOCÂRLAN, V.; *Flora ilustrată a României*. Bucur.: Editura Ceres, 2009. Pp. 992- 1068. ISBN 978-973-40-0817-9.
3. CRISTEA, V.; GAFTA, D.; PEDROTTI, F. *Fitosociologie*. Cluj-Napoca: Editura Presa Universitară Clujeană, 394 p.
4. NEGRU, A. *Determinator de plante din flora Republicii Moldova*. Chișinău: Tipografia Ed. Universul. 2007, pp. 305-338. ISBN 978-9975-47-007-0.
5. PÎNZARU, P. *Plante rare de stâncării din Republica Moldova*. Chișinău: Tipografia UPS „Ion Creangă”. 2020. 330 p. ISBN 978-9975-46-442-0.
6. PÎNZARU, P., SÎRBU, T. *Flora vasculară din Republica Moldova (Lista speciilor și ecologia)*. Ediția 2. Ch: Tipografia UST. 2016. 261p. ISBN 978-9975-76-185-7.
7. ȘELARU, E. *Cultura florilor de grădină*. București: Editura Ceres. 2007. 960 p. ISBN: 6423287000176.
8. TAKHTAJAN, A. *Systema Magnoliophytorum*. M: Nauka. L. 1987. Pp. 333-336.
9. TUTIN, T. Gramineae (Poaceae). In: *Flora Europaea*. V5. Cambridge: University Press. 1980. Pp.118-267.
10. ЦВЕЛЕВ, Н. Н. Порядок злаки. In: *Жизнь растений*. Т.6. Под ред. Тахтаджяна А. Л. М: Изд. «Просвещение» 1982. Стр. 341-378. ИБ № 5981.
11. ЧЕРНИК, В. В. *Систематика высших растений. Покрытосеменные. Класс Однодольные*. Минск: БГУ, 2012. С. 102-132.
12. Family Poaceae. <http://www.theplantlist.org/1.1/browse/A/>.(vizitat 17.12.2022).
13. Family Poaceae. https://edis.ifas.ufl.edu/topic_family_poaceae. (vizitat 31.11.2022).
14. APG IV system. https://en.wikipedia.org/wiki/APG_IV_system. (vizitat 17.12.2022)
15. <https://plants.usda.gov/core/profile?symbol=IMCY>.(vizitat 17.12.2022).
16. *Chasmanthium lathifolium*. <http://www.missouribotanicalgarden.org/PlantFinder/>(vizitat 15.02.2023).
17. *Pennisetum*. <http://www.bluestem.ca/pennisetum-alopec.htm>. (vizitat 17.02.2022).
18. *Nassella tenuisima*. <https://www.missouribotanicalgarden.org/PlantFinder/> (vizitat 15.02.2022).
19. *Setaria italica*. <http://www.ville-ge.ch/musinfo/bd/cjb/africa>. (vizitat 25.01.2023).
20. Family Poaceae. <https://wfoplantlist.org/plant-list/taxon/wfo>. (vizitat 28.01.2023).

*Cercetările prezentate au fost realizate în cadrul proiectului 20.80009.7007.14 „Cercetări privind mobilizarea diversității vegetale cu potențial ornamental pentru conservarea ex situ”.

CZU: 069.5:582.852:574.9(478)

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p225-227

BIODIVERSITATEA COLECȚIILOR DE PLANTE DE TEREN PROTEJAT ÎN GRĂDINA BOTANICĂ NAȚIONALĂ (I) "AL. CIUBOTARU"

BIODIVERSITY OF THE PLANT COLLECTIONS OF THE PROTECTED LAND IN THE NATIONAL BOTANICAL GARDEN (I) "AL. CIUBOTARU"

Valentina Țimbalî, dr., cerc. conf., USM, GBN(I) din Chișinău

Valentina Timbali, PhD, research associate. USM, NBG(I) from Chisinau
ORCID: 0009-0000-7052-6751, valentina_timbali@rambler.ru

Abstract. During about 50 years in GBN(I) collections of succulent plants (incl. fam. Cactaceae), sub- and tropical plants were collected and created, which at the end of 2022 numbered 3164 taxa belonging to 603 genera and 139 families. The most numerous families are: Cactaceae with 1026 taxa; Crassulaceae – 266; Araceae – 160; Asphodelaceae -150, Bromeliaceae – 134; Geraniaceae – 130; Aizoaceae -123 etc.

Key words: collections, succulents, subtropical, tropical, taxon, genus, family.

Introducere

Serele Grădinii Botanice Naționale (I) din Republica Moldova , reprezintă o adevărată oază de verdeață, crîmpeie din lumea plantelor exotice, care farmecă vizitatorii pe parcursul întregului an. Plantele sunt ornamente vii, care cresc și se dezvoltă; străbat anotimpurile trecînd prin modificări subtile și prezintă o imagine în continuă schimbare.

Implementarea plantelor de teren protejat în condiții de climă temperată este una din problemele de bază ale însușirii resurselor vegetale mondiale. Plantele constituie nu numai un element arhitectural-decorativ al interiorurilor, ci prezintă o mare valoare sanitaro-igienică.

Genofondul în cauză conține multe specii rare și pe cale de dispariție , care vor putea servi în viitor pentru reîntroducere în natură. Anual serele GB (I) sunt vizitate de mii de vizitatori (copiii de la grădinițe, elevi, studenți, masteranzi, profesori etc.).

Colectarea și crearea colecțiilor de plante de teren protejat a fost inițiată la începutul anilor 60 ai sec.XX .Introducerea planificată a plantelor din alte regiuni ale Globului în GBN(I) a început cu anul 1975, cînd la noul teren al GBN(I) a fost construită o seră din sticlă cu 4 compartimente cu o S totală de 1200 m². [1] Deși date în exploatare în a.1984, un complex nou de sere cu o suprafață de 2520 m². ele au devenit neîncăpătoare pentru a adăposti cei 3144 taxoni de plante din regiunile aride, subtropicale, tropicale și ecuatoriale. Genofondul cu valoare de unicat pentru Moldova, creat (3144 taxoni) pe parcursul a cca 50 de ani este grupat în 7 compartimente, după proveniența lor sistematică, geografică, cerințele ecologice pentru ca vizitatorul să-și poată satisface măcar parțial , dorința de a cunoaște variabilitatea extraordinară a lumii vegetale din regiunile calde ale Globului.

Rezultate și discuții

În colecțiile de plante de teren protejat se regăsesc specii de plante ce cuprind aproape toată varietatea lumii vegetale, începînd cu *Psilotum triquetrum* Sw. (fam.Psilotaceae), *Sellaginella kraussiana* A.Braun (fam.Selaginellaceae) cele mai inferioare plante și continuînd cu specii de ferigi (55 taxoni), gimnosperme (5), cicadale (3) și plante superioare cu flori Magnoliophyta cu clasele Magnoliopsida și Liliopsida cele mai numeric prezente în colecții cu 3048 de taxoni. Cele mai

numeroase familii sunt: Cactaceae cu 1026 taxoni; Crassulaceae – 266; Araceae – 160; Asphodelaceae -150, Bromeliaceae – 134; Geraniaceae – 130; Aizoaceae -123 etc.

Relativ , colecțiile sunt divizate în trei grupuri: I -tropicale; II – subtropicale și III – plante suculente.

Din punct de vedere sistematic [2], genofondul include următoarele unități taxonomice

În tabelul 1 este prezentată componența taxonomică a genofondului de plante din sere.

Tabelul 1. Componența taxonomică a genofondului

№	Denumirea filumului, clasei	Numărul de		
		familii	genuri	taxoni
1	<i>Psilotophyta</i>	1	1	1
2	<i>Lycopodyophyta</i>	1	1	4
3	<i>Polypodyophyta</i>	9	20	51
4	<i>Pinophyta</i>	3	3	5
5	<i>Cycadophyta</i>	2	2	3
6	<i>Magnoliophyta</i>	117	563	3048
	a) cl. <i>Magnoliopsida</i>	88	406	2236
	b) cl. <i>Liliopsida</i>	35	170	846
	TOTAL	139	603	3144

Anual genofondul se completează în baza Catalogelor de semințe *Index seminum*.

Observațiile fenologice efectuate de-a lungul anilor asupra plantelor din colecții ne permit să afirmăm că în marea lor majoritate au trecut etapele de adaptare și sunt introduse în serele GBN(I) . Pe parcursul anilor au fost transmise diferitor organizații sute de specii de plante pentru înverzirea interiorurilor cu diferită destinație ,cît și pentru plantare în aer liber pe perioada caldă a anului .

Din numărul total de plante cu flori (3048 taxoni) faza generativă în fiecare an ating cca 50% sau 1500 taxoni. Din fam. Cactaceae din cei 1028 de taxoni infloresc anual cca 50% sau 517, iar fructe cu semințe formează în jur de 200 specii. La grupul plantelor suculente (excepție fam.Cactaceae) din cei 732 taxoni faza generativă au ajuns 280 (38,25%), iar fructe cu semințe au format 35 (4,78%). Grupul plantelor subtropicale in număr de 531 taxoni la faza generativă au ajuns 273 (51,41%), iar fructe cu semințe formează 86 (16,2%). Grupul plantelor din regiunile tropicale și ecuatoriale numără 789 taxoni dintre care infloresc 278 (35,25) și fructe cu semințe formează 82 (10,4%).

La faza generativă ajung în special reprezentanții familiilor: Cactaceae (*Rhodocactus* Knuth., *Brasiliopuntia* Berger, *Opuntia* Mill., *Acanthocalicium* Backeb., *Aporocactus* Lem., *Astrophytum* Lem., *Aylostera* Speg., *Cereus* Mill., *Cleistocactus* Lem., *Coryphantha* Lem., *Dolichothele* Britt et Rose., *Echinocactus* Link et Otto., *Echinofossulocactus* Lawr., *Echinopsis* Zucc., *Epiphyllum* Haw., *Ferocactus* Britt.et Rose, *Gymnocalicium* Pfeiff., *Lobivia* Britt.et Rose, *Lophophora* Coult., *Mammillaria* Haw., *Neochilenia* Backeb., *Parodia* Speg., *Rebutia* Schum., *Rhipsalis* Gaerth., *Schlumbergera* Lem., *Zygocactus* Schum. etc.), Crassulaceae (*Aeonium* Webb.et Berth., *Crassula* L., *Echeveria* DC., *Kalanchoie* Adans., *Sedum* L.), Aizoaceae (*Bergeranthus* Schwant., *Carpobrotus* N.E.Br., *Gibbaeum* Haw., *Glottiphyllum* Haw., *Faucaria* Schwant., etc.), Bromeliaceae (*Aechmea* Ruiz et Pav., *Billbergia* Thunb., *Neoregelia* L.B.Smith, *Nidularium* Lemaire, *Vriesea* Lindl. etc.) Geraniaceae (*Pelargonium* L, Her.), Arecaceae (*Chamaedorea* Willd., *Chamaerops* L., *Phoenix* L., *Sabal* Adans.), Begoniaceae (*Begonia* L.), Piperaceae (*Peperomia* Ruiz et Pav.), Acanthaceae (*Pachystachys* Nees, *Ruellia* L., *Sanchezia* Ruiz et Pav., *Beloperone* Nees, *Jacobinia* Nees ex Moric. *Zantedeschia* Verbenaceae (*Clerodendrum* L.), Piperaceae (*Peperomia* Ruiz et Pav.)etc.

Colecția de plante cu fructe comestibile este reprezentată de speciile, care în condiții de seră, fructifică: *Citrus limon* (L.) Burm cu 5 soiuri (fructifică anual *Pavlovskii* și *Panderosa*), *C. reticulata* Blanco (mandarin), *Psidium catleianum* Sabine cu fructe de culoare roșie, *P. littorale* Raddi cu fructe de culoare galbenă, *P. guayava* L. cu fructe galbene la coacere, *Acca selloviana* Burret., *Punica granatum* L., *Monstera deliciosa* Liebm., *Arbutus unedo* L., *Ficus carica* L., *Eryobotria japonica* Lindl. O serie de specii din fam. Cactaceae ca: *Opuntia bergeriana* F.A.C. Weber ex Berger, *O. humifusa* Raf., *Eriocereus pomanensis* A. Berger, *Harrisia martini* Britton, *Cleistocactus baumannii* Lem. cv. *santacrusenii* etc.

În colecțiile menționate sunt prezente un sir de specii cu proprietăți medicinale: majoritatea speciilor de *Aloe*, unele specii de *Kalanchoe*, *Agave americana* L., *Eucaliptus globulus* Labil., *Callisia fragrans* Woodson.

Pentru condițiile de seră au fost stabilite perioadele optime de înmulțire vegetativă a diferitor taxoni de plante: pentru plantele din fam. Geraniaceae – perioada optimă sunt lunile august-septembrie (temperatura optimă + 18 - +20⁰ C), în rest practic lunile de primăvară, dar important în acest caz este temperatura optimă a aerului și a substratului (+ 22- + 24⁰C).

Majoritatea speciilor de cactuși se înmulțesc prin semințe. Semințele se încorporează pe nisip de rîu sterilizat prin fierbere în lunile de primăvară și se mențin la temperatura de + 18-+ 24⁰C.

În colecțiile de plante de teren protejat ale GBN(I) sunt prezente practic toate formele de viață ale plantelor: ierbacee, arbuști, semiarbuști liane și arbori

Genofondul de plante tropicale, subtropicale și suculente joacă un rol important în educația ecologică a copiilor și maturilor, servește ca material didactic – ilustrativ la lecțiile de biologie, geografie, ecologie pentru elevi, studenți, masteranzi. De asemenea este folosit atât pentru îmbogățirea sortimentului pentru amenajări în interioruri cu diferită destinație, cât și în aer liber pe perioada caldă a anului.

Concluzii

Genofondul de plante de teren protejat cu valoare de unicat pentru Republica Moldova, care numără cca 3144 taxoni, reprezentanți a 139 de familii și 603 genuri, joacă un rol decisiv în procesul didactic - educativ al elevilor, studenților, profesorilor și amatorilor floricoli. Colecțiile date au servit și servesc pentru reînnoirea permanentă a sortimentului de plante de cameră pentru înverzirea și amenajarea interiorurilor cu diferită destinație. O bună parte de specii de plante de teren protejat pot fi folosite și se folosesc pentru amenajările în aer liber pe perioada caldă a anului (lunile Y-X).

Surse bibliografice

1. ДВОРЯНИНОВ К.Ф., ШЕСТАК В.И. *Тропические и субтропические растения в оранжереях Ботанического сада АН МССР*, Кишинев, Штиинца, 1985, 190 с
2. ТАХТАДЖАН А.Л. *Система магнолиофитов*, Ленинград, Наука, 1987. 439 стр.

CZU: 069.5:582.852(478)

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p228-230

**COLECȚIA DE PLANTE SUCULENTE DE TEREN PROTEJAT ÎN GRĂDINA
BOTANICĂ NAȚIONALĂ (I) "AL.CIUBOTARU"**

**THE COLLECTION OF SUCCULENT PLANTS OF PROTECTED LAND IN THE
NATIONAL BOTANICAL GARDEN (I) "AL.CIUBOTARU"**

Valentina Țîmbalî, dr., cerc.,conf. USM, GBN(I) din Chișinău

Tatiana Tanachi, cerc., șt., USM, GBN(I) din Chișinău

Valentina Țîmbalî, PhD, coord. scient. resear., USM, NBG(I) from Chisinau

ORCID: 0009-0000-7052-6751, valentina_timbali@rambler.ru

Tatiana Tanachi, scient. resear., USM, NBG(I) from Chișinău

ORCID: 0000-0002-4711-1053

Abstract: *During about 50 years in GBN(I) the collection of succulent plants (excl.fam.Cactaceae) was created, which at sf.y.2022 numbered 755 taxa referring to 103 genera and 22 families. The most numerous families are: Crassulaceae – 266; Asphodelaceae -150; Aizoaceae - 123; Agavaceae -64; Dracaenaceae – 45; Euphorbiaceae – 36 etc.*

Key words: collection, succulents, taxon, genus, family.

Introducere

Plantele suculente se întâlnesc pe întreg globul cu excepția Antarcticii. Australia, cel mai arid continent din lume, găzduiește foarte puține specii de plante suculente native din cauza secetelor frecvente și prelungite. Proprietatea plantelor suculente de a-și forma rezerve de apă este o adaptare și o modalitate de a supraviețui condițiilor aride din America de Nord, de Sud și Africa, unde se întâlnește cel mai mare număr de plante suculente. Condițiile extreme de ariditate în care se întâlnesc plantele suculente, au dus la apariția unor forme de viață asemănătoare, ce ilustrează fenomenul de convergență morfologică a speciilor de plante ce cresc în aceleași condiții ecologice. Acest fenomen se remarcă la plantele cu tulpină suculentă, care în regiunile de pustiu ale continentului American aparțin familiei Cactaceae, iar în Africa – familiei Euphorbiaceae.

Pe lângă suculență, aceste plante au diferite particularități specifice de economisire a apei, care pot include: frunze cilindrice, sferice sau absente; reducerea numărului de stomate; tulpini ca loc principal al fotosintezei, în loc de frunze; formă compactă de creștere, redusă, sferică sau cu aspect de pernțe; suprafața exterioară ceroasă, păroasă, cu ghimpi, pentru a crea un microclimat umed în jurul plantei; rădăcini foarte aproape de suprafața solului, încât să poată prelua umiditatea sau chiar roua și capacitatea de a depozita o cantitate mare de apă, chiar și la temperaturi interne ridicate (de exemplu, +52°C). Grupul de plante suculente cuprinde peste 10000 de specii, cu circa 60 de familii, ceea ce constituie cca 4% din numărul total de plante superioare de pe glob.

Multe specii de plante suculente sunt protejate atât prin „Convenția despre comercializarea speciilor rare a florei și faunei” [1], cât și prin prezența în Listele roșii a plantelor din diferite țări ale lumii și UICN (2001,2010). Spectrul formelor de viață în cadrul grupului dat include toate formele biologice. Adaptarea acestor plante la condițiile aride de existență au influențat considerabil asupra particularităților morfo-anatomice a formelor de viață, a proceselor metabolismului, ceea ce duce la deosebirea lor față de alte plante superioare. Datorită acestor particularități biologice au fost

evidențiate atât ca plante suculente decorative de perspectivă [1b, 2a], cât și ca plante suculente cu proprietăți medicinale [2,4].

Rezultate și discuții

Crearea colecției de plante suculente de teren protejat a început în anii 60 ai sec. XX pe teritoriul actual al Parcului Dendrologic din Chișinău. Ulterior, începând cu a.1973 colecțiile au fost transferate în serele Grădinii Botanice, construite pe teritoriul actual, pe o suprafață de 1200 m². Mobilizarea și introducerea masivă a plantelor suculente de teren protejat în GBN (I) „Al. Ciubotaru” datează cu anul 1975 [3]. Completarea colecției are loc anual în baza *INDEX SEMINUM*.

În decursul anilor (1975 - 1980) genofondul de plante suculente a fost completat cu 484 de taxoni obținuți, în mare parte, din semințe, prin intermediul *Index Seminum*, recepționate din diferite țări: Grădina Botanică a Universității din Odesa (Ucraina), Grădina Botanică a Institutului de Botanică din Sankt-Petersburg (Rusia), Grădinile Botanice din Kiev, Ialta, Donețk (Ucraina), Belgia, România, Turkmenistan, Germania. În a. 1984 colecțiile au fost transferate în Complexul de sere construit în preajma Blocului Administrativ. În prezent genofondul de plante suculente este amplasat pe o suprafață de 360 m². La parapete colecțiile sunt amplasate după principiul sistematic: familie, gen, specie, iar în centrul serei de-a lungul ei au fost create expoziții. În decursul anilor multe specii de plante au atins dimensiuni mari până sub acoperișul serei (*Euphorbia* L., *Yucca* L., *Dracaena* Vand. ex L.), de aceea la fiecare 5-7 ani expozițiile se reînnoiesc. Pe lângă speciile care înfloresc anual (fam. Crassulaceae, Asphodelaceae, Asteraceae, Aizoaceae, Asclepiadaceae), menționăm speciile care pentru prima dată în serele GBN(I) au atins faza generativă: *Furcraea gigantea* Vent., *Dracaena draco* (L.) L., *D. angustifolia* (Medik.) Roxb., *Agava ferdinandi-regis* Bgr., *A. angustifolia* var. *marginata* Trel. (2018), *A. victoria-reginae* T.Moore., *A. kerchovi* Lem. (2018) etc. În decursul aa. 1975 - 1990 colecția s-a completat și mărit numeric în fiecare an, întrunind 847 taxoni, 113 genuri și 18 familii. În următorii ani din diferite cauze numărul de taxoni a fluctuat. Actualmente, colecția de plante suculente a GBN(I) „Al. Ciubotaru” enumeră 755 de taxoni, ce aparțin la 103 genuri și 22 familii (excepție, fam. Cactaceae).

Actualmente cele mai reprezentative familii din cadrul grupului de plante suculente sunt: Crassulaceae cu 266 taxoni; Asphodelaceae (Xanthorroaceae) – 150; Aizoaceae – 123; Agavaceae (Asparagaceae) – 64; Euphorbiaceae - 36; Dracaenaceae (Asparagaceae) – 45; Asclepiadaceae (Apocynaceae) - 31; Asteraceae (Compositae) - 19 etc.

Conform clasificării formelor de viață [1a] și detalizării [1b,2a] în cadrul colecției de plante suculente (excepție fam. Cactaceae) a GBN(I) se întâlnesc următoarele forme de viață: arbori, arbuști, semiarbuști, liane și plante erbacee. În cadrul celei mai mari familii din colecție Crassulaceae (266 taxoni) sunt prezente trei forme de viață: arbuști suculenți de frunze, semiarbuști suculenți de frunze și plante erbacee polycarpice suculente prin frunze. Majoritatea semiarbuștilor fac parte din grupul plantelor cu creștere heterotropă a lăstarilor și predomină plantele, frunzele cărora sunt dispuse în rozete (reprezentanții genurilor: *Aeonium* Webb et Berth., *Echeveria* DC., *Monanthes* Haw., *Pachyphytum* Link, Klotzch et Otto). La cea mai mare parte din grupul plantelor erbacee polycarpice direcția creșterii lăstarilor este heterotropă, cca 50% din reprezentanții familiei Crassulaceae sunt plante erbacee perene.

În cadrul familiei Asphodelaceae (150 taxoni) din colecția GBN(I) întâlnim practic 2 forme de viață: semiarbuști suculenți de frunze cu majoritatea speciilor de *Aloe* L. și plante ierbacee suculente de frunze polycarpice cu reprezentanții genurilor *Gasteria* Duval. și *Hawortia* Duval.

În cadrul familiei Aizoaceae (123 taxoni) se întâlnesc două forme de creștere: semiarbuști succulenți de frunze și plante polycarpice erbacee (*Mesembryanthemum cordifolium* L.f.). Majoritatea speciilor de plante din această familie sunt semiarbuști succulenți de frunze, dispuse în rozetă și numai reprezentanții a 4 genuri au tulpinile acoperite cu frunze, fiind orientate heterotrop.

La reprezentanții din familia Agavaceae (64 taxoni) întâlnim 3 forme de viață: arbuști, semiarbuști succulenți de frunze și arbori. Ultimii sunt reprezentați de plantele din genul *Yucca*: *Y. aloifolia* L., *Y. aloifolia* var. *marginata* J.Bommer, *Y. gigantea* Lem. Arbuștii succulenți de frunze sunt reprezentați prin *Furcraea selloa* C.Koch, *F. selloa* var. *marginata* Trel., iar speciile de *Agave* se referă la grupul semiarbuștilor succulenți de frunză, practic lipsiți de tulpină.

Familia Euphorbiaceae este prezentată în colecție prin 36 de taxoni din genul *Euphorbia* L. Pentru reprezentanții acestei familii sunt caracteristice 3 forme de viață: semiarbuști, arbuști și arbori. Plantele de *Euphorbia tirucalli* L. au frunze reduse, *E. grandidens* Haw., *E. stenoclada* H.Ball. se referă la arbori; iar restul speciilor de *Euphorbia* la arbuști și semiarbuști. La unii semiarbuști întâlnim lăstari cu direcția ortotropă și frunze reduse: *E. horrida* Boiss. și cu lăstari heterotropi: *E. caput-medusae* L., *E. fransikiana* Bgr., *E. mammillaris* L., *E. meloformis* Ait. etc. Semiarbuștii cu frunze parțial reduse sunt prezentați prin două grupuri: cu lăstari ortotropi – *E. genoudiana* Ursch et Leandri. și heterotropi: *E. pteroneura* Bgr., *E. decaryi* A.Guill. etc.

Arbori de talie mică cu tulpinile ortotrope sunt caracteristici pentru plantele din genurile *Adenium* Roem. et Schult., *Pachypodium* Ldl. (fam. Apocinaceae).

Reprezentanții din familia Asteraceae prezintă arbuști, semiarbuști succulenți de tulpină și frunze, plante polycarpice erbacee succulente de frunză.

Concluzii:

Gradina Botanica Națională (I) „Al.Ciubotaru” dispune de o colecție bogată și variată de plante succulente (exclusiv fam.Cactaceae), care numără 755 taxoni ce aparțin la 103 genuri repartizați în 22 de familii și care joacă un rol important pentru cunoașterea florei Globului de către elevi, studenți și alte categorii de vizitatori ai GBN(I).

Surse bibliografice

1. FULLER D., FITZGERALD S. *Conservation and commerce of cacti and succulent*. Traffic, Washington, 1987.
2. ВУЛЬФ Е.В., МАЛЕЕВА О.Ф. *Мировые ресурсы полезных растений*. Л.: Наука, 1969. 568с.
3. ДВОРЯНИНОВА К.Ф., ШЕТАК В.И. 1985 – *Тропические и субтропические растения в оранжереях Ботанического сада АН МССР*, Кишинев: Штиинца, 1985, 191 с.
4. МУРАВЬЕВА Д.А., ГАММЕРМАН А.Ф. *Тропические и субтропические лекарственные растения*. М: Медицина, 1974. 231 с.
- 1а. СЕРЕБРЯКОВ И.Г. *Жизненные формы высших растений и их изучение*. // Полевая ботаника. Л.: "Наука". Т 3, 1964, с. 146-205.
- 1б. ГАЙДАРЖИ М.М. *Ритміка росту і розвитку рослин родини кактусових* (Методична розробтка). // Інтродукція рослин. 1999. Вип. 3-4. стр. 90-94.
- 2а. ГАЙДАРЖИ М.М. *Рідкісні та зникаючі види сукулентних рослин у захищеному ґрунті Ботанічного саду ім. акад. О.В. Фоміна*. // Вісник Київського університету імені Тараса Шевченка. Інтродукція та збереження рослинного різноманіття. 2000. Вип.3. с. 16-19.

CZU: 599.322/.324

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p231-233

**ASPECTE PRIVIND TRENDURILE DEZVOLTĂRII SPECIILOR DE
ROZĂTOARE MICI SUB INFLUENȚA FACTORILOR CLIMATICI**

**ASPECTS REGARDING DEVELOPMENT TRENDS OF SPECIES OF
SMALL RODENTS UNDER THE INFLUENCE OF CLIMATE FACTORS**

Veaceslav Sîtnic, dr., cercet.confer., Universitatea de Stat din Moldova, Institutul de Zoologie
Victoria Nistreanu, dr., cercet.confer., Universitatea de Stat din Moldova, Institutul de Zoologie
Natalia Caraman, Universitatea de Stat din Moldova, Institutul de Zoologie

Veaceslav Sîtnic, PhD, associate professor, State University of Moldova, Institute of Zoology
ORCID ID: 0000-0003-3919-9232, sitnicv@gmail.com

Victoria Nistreanu, PhD, associate professor, State University of Moldova, Institute of Zoology
ORCID ID: 0000-0002-9726-9684,

Natalia Caraman, State University of Moldova, Institute of Zoology
ORCID ID: 0000-0002-2506-3556

Abstract. *A comparative analysis of seasonal and multiannual mean relative density of small rodents in different biotope types was performed. The highest values of the relative density of small rodents were recorded in 1988, constituting 30%, and the lowest – in 2022 – 2%. In the wheat field in the fall of 1988, the density was 30%, the annual average being 12%, and in alfalfa - 24.6%. High values of the relative density of small rodents were also recorded in 1977 (10%), the lowest values were reported in 2021 (1%).*

Key-words: *communities, structure, rodents, relative density.*

Introducere

O condiție primordială pentru existența civilizației reprezintă utilizarea resurselor naturale, a serviciilor ecosistemice și conservarea diversității animalelor terestre. Deaceia este foarte important studiul ecologiei și aspectelor evolutive ale animalelor vertebrate terestre, inclusiv a rozătoarelor, precum și a oscilației efectivului populațiilor sub influența modificărilor antropice și schimbărilor climatice [2, p.3]. Rozătoarele au o mare importanță economică în calitate de dăunători ai culturilor agricole și silvice. Ele condiționează fluctuația efectivului prădătorilor, inclusiv a resurselor cinegetice. În calitate de transmițători ai diferitor maladii ale omului au și o importanță medicală. Cele mai mari daune le produc speciile practice, cele euritope și sinantropice, care populează terenurile cultivate și construcțiile [4, p. 62]. Din această cauză prezintă o importanță primordială elaborarea pronosticurilor efectivului mamiferelor mici. O mare parte de specii din fauna terestră sunt afectate puternic nu numai de modificările antropice, dar și de schimbările climatice. Aceste specii necesită condiții speciale de protecție și măsuri de ameliorare a stării lor [1, p.259]. Este important pentru omenire să conștientizeze că toate speciile de animale au o importanță deosebită în natură, fiind verigi în relațiile trofice. Fără un echilibru natural stabil între toate organismele vii existente, viața umană este într-un pericol constant, sunt posibile focare de boli, dăunători, dezastre de mediu, economice și umanitare [5, p. 182].

Materiale și metode

Au fost prelucrate datele colectate pe parcursul anilor 1975-2022. Au fost folosite metode de evidență a numărului de mamifere [2, p.28]. Efectivul populațiilor speciilor studiate a fost exprimat ca număr de indivizi raportat la unitatea de suprafață. Pentru caracteristica distribuției biotopice a

speciilor a fost utilizat indicele frecvenței $F = 100 \cdot p/P$, unde P – numărul de probe, p – probele în care este prezentă specia și dominanței speciei $D = 100 \cdot n/N$, unde n – numărul de indivizi ai speciei i în proba, N – numărul total de indivizi, ambii indici sunt exprimați procentual. Pentru evidențierea poziției speciei a fost determinată semnificația ecologică (W_A) conform formulei $W_a = F_a \cdot D_a / 100$, unde F_A - frecvența grupului_a și D_a – indicele de abundență.

Rezultate și discuții

Conform datelor Serviciului Hidrometeorologic de Stat temperaturile medii anuale în R. Moldova pe parcursul a cca 140 ani au oscilat în diapazonul de 8-10°C (Fig.1). La începutul aa 20 ai sec XXI s-a înregistrat o temperatură de 12,7°C.

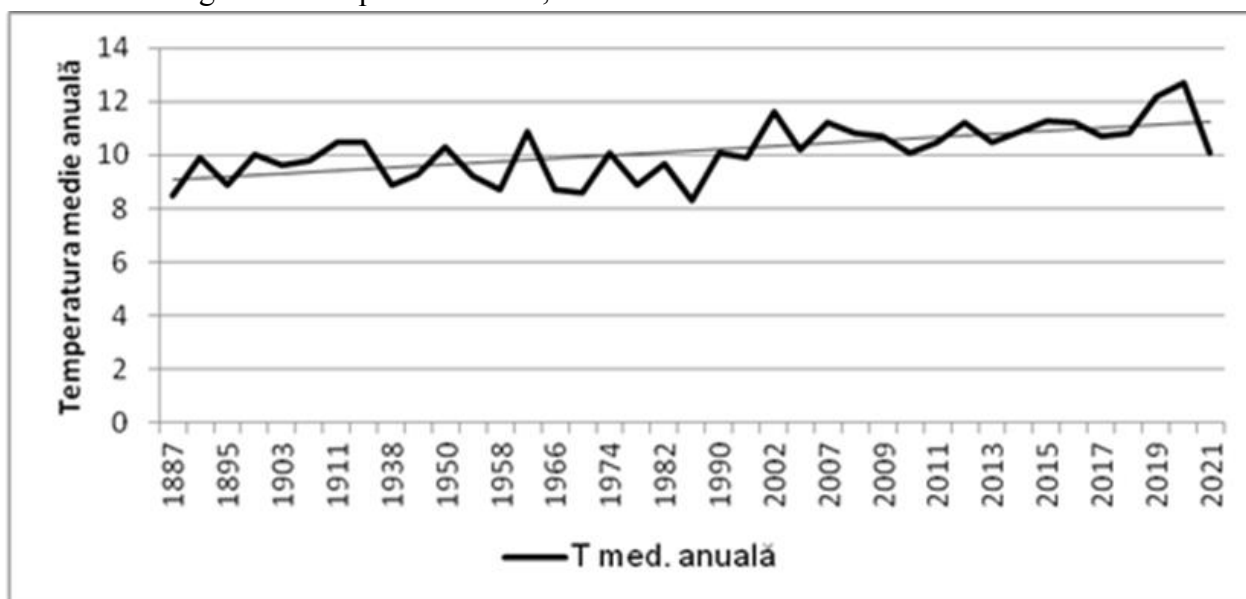


Fig. 1. Fluctuația temperaturii medii anuale în R. Moldova pe parcursul a cca 140 ani

Acest factor climatic a influențat oscilația sezonieră și multianuală a densității relative a rozătoarelor mici (Fig.2). Fluctuația temperaturii a avut un impact mai puternic mai ales asupra speciilor plantivore de microtine, care sunt destul de sensibile la cantitatea de umiditate din plante. În anul 1988 s-au înregistrat cele mai mari valori ale densității relative a rozătoarelor mici, constituind 30%, iar cele mai scăzute – în anul 2022 – 2% [3, p.53]. În perioada de primăvară valoarea cea mai mare a densității relative a fost în anul 1998 (18%), precum și la faza de vârf din 1989 (16%), iar valori scăzute s-au semnalat în anii 1990 și 2020 – câte 2% respectiv. În perioada de toamnă valorile cele mai înalte s-au înregistrat în anul 1988 (48%), 1977 (39,2%), iar valorile cele mai scăzute în anul 2021 (1%). Cele mai înalte valori ale densității relative a rozătoarelor mici s-au înregistrat în câmpul de grâu 30% și lucernă 24,6% în perioada de toamnă, urmează perdeaua forestieră cu 19,9% și liziera – 23,1%. În câmpul de porumb densitatea relativă maximală era de 28%, iar cele mai scăzute valori – în pădure 13,1%. În perioada de primăvară valori ridicate ale densității relative au fost înregistrate în câmpul de grâu (12%), valori similare s-au înregistrat în câmpul de lucernă, perdeaua forestieră și liziera pădurii (11%), cele mai mici valori au fost înregistrate în pădure și pajiște respectiv 1% și 2%.

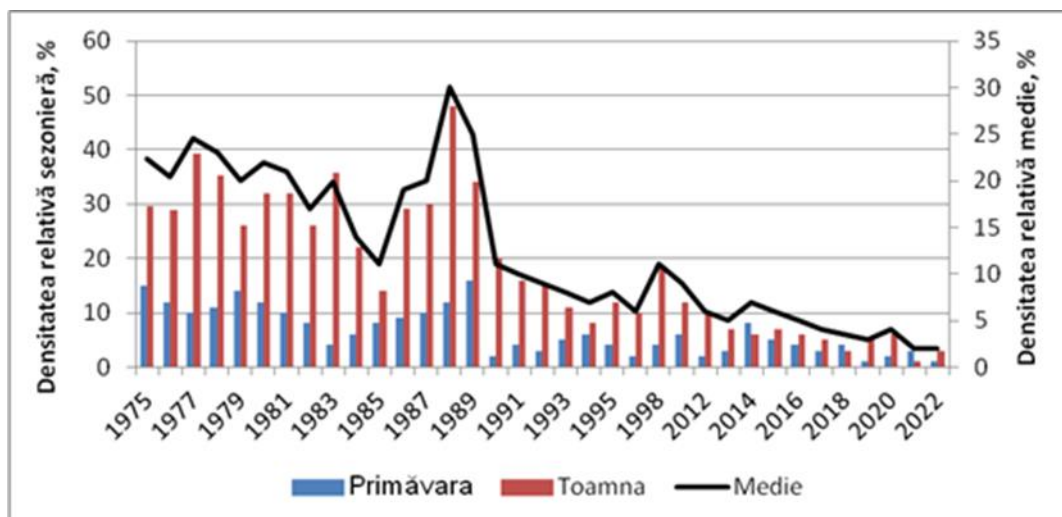


Fig. 2. Dinamica sezonieră și multianuală a densității relative (%) a rozătoarelor mici

Concluzii

Cele mai mari valori ale densității relative a rozătoarelor mici s-au înregistrat în anul 1988, constituind 30%, iar cele mai scăzute – în anul 2022 – 2%. În timpul de lucru în perioada de toamnă a anului 1988 densitatea a constituit 30%, media anuală fiind 12%, iar în lucrări – 24,6%. Valori mari ale densității relative a rozătoarelor mici s-au înregistrat și în anul 1977 (10%), cele mai mici valori au fost semnalate în anul 2021 (1%).

Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului Program de Stat 20.80009.7007.02

Bibliografie

1. Cartea Roșie a Republicii Moldova, ed. III-a. Chișinău. Știința. 2015, p. 236-265. ISBN 978-9975-67-998-5.
2. 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. 2021, 64 p. ISBN 978-5-88554-038-4.
3. SAVIN, A. Density of *Apodemus sylvaticus* and *Apodemus uralensis* species populations and aggregation process in natural stations. The materials of International Conference of Zoologists „Actual problems of protection and sustainable use of animal world diversity” in celebration of the 50th anniversary of its foundation, Chisinau. 2011, p.53-55. ISBN 978-9975-4248-2-0.
4. SÎTNIC, V. The number fluctuation of *Microtus arvalis* Pall and *Microtus rossiaemeridionalis* Ogn. Populations (Rodentia, Cricetidae) in agrocenosis from the Republic of Moldova // The materials of International Conference of Zoologists „Actual problems of protection and sustainable use of animal world diversity” in celebration of the 50th anniversary of its foundation. Chisinau. 2011, p.62-63. ISBN 978-9975-4248-2-0.
5. SÎTNIC V.; NISTREANU V.; LARION A. Particularități structural-funcționale ale comunităților de mamifere mici în peisajul antropizat. Conferința științifică națională cu participare internațională ”Învățământ superior: tradiții, valori, perspective”. UST. Chișinău. 2020, p. 182-187. ISBN 978-9975-76-312-7.

CZU: 504.05:504.453:594.3(478)

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p234-237

IMPORTANȚA GASTEROPODELOR ÎN EVALUAREA GRADULUI DE POLUARE AL MEDIULUI ACVATIC ÎN REPUBLICA MOLDOVA

THE IMPORTANCE OF GASTROPODS IN ASSESSING THE DEGREE OF POLLUTION OF THE AQUATIC ENVIRONMENT IN THE REPUBLIC OF MOLDOVA

*Viorica Coadă, dr., conf. univ., UPS „Ion Creangă” din Chișinău
Viorica Trifăușan, Expert judiciar, Doctor în științe biologice,
Centrul Național de Expertize Judiciare, Ministerul Justiției, mun. Chișinău
Ana Țiganaș, asistent universitar, UPS „Ion Creangă” din Chișinău*

*Viorica Coadă, Ph.D., associate professor, UPS “Ion Creanga” from Chisinau
ORCID:0000-0003-3368-7016, coada.viorica@upsc.md
Viorica Trifăușan, Judicial expert, Doctor of biological sciences
National Center for Judicial Expertise, Ministry of Justice, Chisinau, Republic of Moldova
ORCID:0000-0002-7239-7153
Ana Țiganaș, lecturer, UPS “Ion Creanga” from Chisinau,
ORCID:0000-0001-5120-0780*

Abstract. *Due to their biological and ecological characteristics, freshwater gastropods can indicate certain changes in water quality, such as the presence of chemical pollutants, changes in water temperature, or the level of dissolved oxygen in the water. Based on the systematic list of the malacofauna of the Republic of Moldova, the paper elucidates the role of some species of aquatic gastropods with potential biological indicators. Monitoring of freshwater gastropod populations can be used to assess the status of aquatic ecosystems and freshwater quality, as well as to identify environmental problems and develop strategies to conserve aquatic habitats.*

Keywords: *biological indicator, anthropic action, aquatic environment, pollution sources.*

Introducere

Necesitatea detectării timpurii a modificărilor care se produc la nivelul mediului este evidentă, prin identificarea unor indicatori simptomatici capabili să reacționeze sensibil la modificări survenite în mediu. În determinarea nivelului de poluare al mediului se folosesc metode fizice, chimice și bioindicatoare. Mai recent, o atenție deosebită se acordă organismelor vii ca indicatori ai sănătății mediului, motivația fiind: determinarea efectelor sinergice sau antagoniste ale unor poluanți multipli asupra unui organism; recunoașterea rapidă a efectului pe care poluantul îl are asupra organismelor, inclusiv omul; cost relativ redus comparativ cu alte metode. Bioindicatorii se caracterizează prin: relevanța ecologică, timpul de răspuns, specificitate caracterul predictive. Lucrarea are ca scop analiza unor specii de gastropode acvatice din fauna Republicii Moldova în evaluarea gradului de poluare a mediului acvatic [4].

Rezultate și discuții

Impactul antropic global asupra ecosistemelor acvatice impune elaborarea și realizarea metodelor complexe de protecție a ecosistemelor naturale.

Unele state europene în programul de monitorizare a medului pentru a evalua integritatea ecosistemului au integrat eșantionarea de macronevertebrate bentice în sistemul său de monitorizare a ecosistemului acvatic. Zooplanctonul (diversitatea, efectivul numeric, biomasa, indicele saprobic) este inclus în Sistemul Național de Monitorizare a apelor de suprafață al Republicii Moldova în lista parametrilor hidrobiologici care urmează a fi monitorizați.

Procedura standard de estimare a stării ecologice a ecosistemului acvatic conform zooplanctonului include: determinarea numărului total de taxoni și a numărului de taxoni în grupele taxonomice principale; determinarea numărului total de indivizi și a numărului de indivizi în fiecare grupă; determinarea biomasei totale și a biomasei grupurilor taxonomice principale; stabilirea speciilor constante și dominante, precum și a speciilor-indicatori de saprobitate); calcularea indicelui saprobic pentru stația de prelevare sau pentru sectorul de monitorizare; analiza rezultatelor din punct de vedere a calității apei [5].

Relevanța ecologică a moluștelor și rolul lor în ecotoxicologie se explică prin faptul: conțin specii cheie pentru funcționarea ecosistemelor; majoritatea speciilor au o mobilitate limitată sau sunt complet sesile; când sunt adulți ilustrează ideal contaminarea habitatului lor; speciile utilizate în biomonitoring și scopuri de bioindicație sunt mari și ușor de manevrat; lipsa exoscheletului favorizează pătrunderea substanțelor; manifestă o bioacumulare mai puternică pentru mulți dintre toxici decât alte grupe; multe grupe de moluște sunt folosite în interes ecotoxicologic pentru testarea diferitor substanțe chimice în laboratoare. Numărul limitat de programe de monitorizare care folosesc moluște este parțial comparabil datorită faptului că acest grup special de nevertebrate a fost foarte mult timp neglijate în cercetarea ecotoxicologică de bază în ultimele decenii. În testele experimentale sau analize în situ a nevertebratelor ca bioindicator se analizează următoarele variabile: bioacumularea, alterarea creșterii, alterarea reproducerii mortalitatea. Gasteropodele de apă dulce sunt considerate ca un sistem model pentru evaluarea riscului poluanților, datorită ubicuității, sensibilității ridicate și modului de viață. Malacofauna acvatică din Republica Moldova cuprinde 45 specii de gastropode acvatice, unele specii domină în abundență, și mai ales, în biomasă printre organismele bentonice [2].

Lymnaea stagnalis (Linnaeus, 1758) – specie fitofilă, limnofilă, eurifagă, beta-mezosaprobă. Mărimea efectivului este influențată de regimul hidrologic, nivelul de dezvoltare a plantelor acvatice superioare, de gradul de poluare a ecosistemelor cu ape reziduale. Datorită prolificității înalte și manipulării ușoare în laborator, *Lymnaea stagnalis* a fost dezvoltat ca un model biologic adecvat pentru evaluarea rezultatului reproductiv al poluanților chimici, inclusiv al nanomaterialelor [1]. Preferă valori ridicate ale pH-ului, toleranță pH 6-9,5, tolerează secetele temporare, temperatura optimă 19-24°C. Specie beta-mezosaprobă, larg răspândită fără amenințări majore la nivel de specie [6].

Galba truncatula (Müller, 1774) - trăiește în apele mici sau foarte mici, în smârcuri, gropi. Indivizii acestei specii se găsesc și în afara apelor, în zone umede. În Republica Moldova este o specie comună [2].

Theodoxus fluviatilis (Linnaeus, 1758) – tolerează o poluare organică ușoară, conținut scăzut de oxigen (până la sub 2 mg/litru). Amenințări scăderea nivelului apei în bazinul acvatic, poluarea apei.

Theodoxus transversalis (Pfeiffer, 1828) - este o specie periclitată, ale cărei populații se află într-un declin evident. Aria de răspândire a speciei este fragmentată și restrânsă la o suprafață totală de aproximativ 80 km². Ca urmare a acestui fapt, precum și a declinului continuu al populațiilor,

specia este considerată ca periclitată în „The IUCN Red List of Threatened Species” [7]. Trăiește în ape curgătoare curate și, mai rar, în lacuri, bălți sau fluvii, pe substrat pietros, nisipos sau mâlos, în zone cu viteză de curgere mai redusă, dar în toate cazurile în ape bine oxigenate. Specie sensibilă la reducerea oxigenului și la schimbarea condițiilor de calitate a apei și a sedimentelor.

Aplexa hypnorum (Linnaeus, 1758) Trăiește în bazine acvatice efemere, printre plante. Suportă ușor uscarea temporară a bazinelor acvatice. De asemenea, la marginile mlăștinoase și împădurite ale lacurilor, în pădurile de foioase mlăștinoase și pajiștile foarte umede. Tolerază secete temporare, toleranță la pH 5,8-8,5, se hrănește cu detritus și frunze putrezite căzute din plante terestre. Ouăle sunt destul de rezistente la secarea bazinului acvatic. Specie colectată în Rezervația „Codrii”, din două bazine acvatice din parcela № 4 [3].

Physa acuta (Draparnaud, 1805) - specie invazivă, tolerează o gamă largă de condiții de apă, inclusiv temperaturi ridicate și scăzute, niveluri diferite de pH și concentrații de oxigen. Are o capacitate ridicată de reproducere ce poate afecta negativ alte specii de gastropode sau alte organisme acvatice, importante pentru echilibrul ecosistemelor acvatice. Specie frecventă în lacul Cuciurgan [2].

Physa fontinalis (Linnaeus, 1758), populează habitate sărace în nutrienți, cât și zone bogate în vegetație. Este un indicator al habitatelor nepoluate sau moderat poluate, tolerează un pH 5,4-9,6. Nu există măsuri de conservare specifice speciei în vigoare și nu sunt considerate necesare [8].

Anisus vorticulus (Troschel, 1834) inclusă în Directiva Habitate a Uniunii Europene ca specie de interes comunitar de la 01.05.2004, necesitând arii speciale de conservare (potrivit Anexei II) precum și protecție strictă (potrivit Anexei IV). Măsuri de conservare, monitorizare precum și programe de cercetare având ca subiect acest gasteropod au fost întreprinse de țările în care specia este răspândită [7].

Preferă apele limpezi, fiind un bioindicator de calitate superioară a habitatului. Cerințele speciei pentru calitatea apei se referă la turbiditate redusă, cu pH de la 7 la 7,5 calciu între 40 și 400 mg/l, conductivitate de la 200 la 1100 mS/m. Este o specie microfagă, se mai hrănește cu diatomee și alte alge heliofile. Tolerază înghețuri și perioade secetoase. Nu suportă condiții de hipertrofitate Specie colectată în Rezervația „Codrii” [3].

Ferrissia fragilis (Tryon, 1863) – specie alohtonă, cu o plasticitate ecologică mare. Colectată din fluviul Nistru [4].

Bithynia tentaculata (Linnaeus, 1758) – specie cu valori înalte de toleranță: suportă valorile înalte a pH-ului, concentrații de sodiu și potasiu, deasemenea și conținutul redus de oxigen apă. Lipsa, Bithyniei sunt considerate ca indicator pentru condițiile eutrofice. Această specie are un potential mare de a fi un bun BioMonitor pentru contaminarea, cu Cd, Zn, fiindcă există corelația între concentrațiile de mediu și a concentrațiilor tisulare a melcilor cu privire la acești compuși toxici [6].

Viviparus contectus (Millet, 1813) – specie pelo-limnofilă, eurifagă, beta-mezosaprobă. Factorii limitativi: degradarea habitatelor, poluarea ecosistemelor cu ape reziduale industriale și menajere, care duc periodic la pieirea melcilor. Monitorizarea populațiilor de *V. contectus* poate fi utilă în evaluarea stării de sănătate a ecosistemelor acvatice și poate oferi informații despre impactul activităților umane asupra calității apei și a habitatelor acvatice.

Viviparus viviparus (Linnaeus, 1758) - necesită conținut ridicat de oxigen, toleranță la pH 6,8-8,6; sunt amenințate de distrugerea habitatelor și de poluarea apei.

Lithoglyphus naticoides (Pfeiffer, 1828) – specie sensibilă la schimbarea pH, valori optime 7,5-8,0.

Potamopyrgus antipodarum (Gray, 1843) – specie inclusă în registrul global a speciilor interveniente și invazive. Prosperă în habitate perturbate, tolerează niveluri ridicate de nutrienți, suportă variații mari ale salinității. Vectorul de invazie este, probabil prin intermediul puietului de pește și apele de balast ale navelor comerciale. Impact general este reprezentat prin faptul că reprezintă un pericol pentru lanțul trofic a bazinelor acvatice [8].

Concluzii

Starea funcțională a malacofaunei acvatice poate servi ca un indicator biologic al calității mediului și pune în evidență căutarea unor noi soluții de protecție, folosire și valorificare rațională a resurselor biologice.

Două specii de gastropode acvatice din fauna Republicii Moldova sunt incluse în Anexele II, IV ale Directivei Habitare: *Anisus vorticulus* (Troschel, 1834) și *Theodoxus transversalis* (Pfeiffer, 1828).

Bibliografie

1. AMORIM, J., ABREU, I., RODRIGUES, P., PEIXOTO, D., PINHEIRO, C., SARAIVA, A., CARVALHO, A., GUIMARÃES, L., OLIVA-TELES, L., *Lymnaea stagnalis* as a freshwater model invertebrate for ecotoxicological studies, *Science of The Total Environment*, Volume 669, 2019, p. 11-28, ISSN 0048-9697 (vizitat 19.02.2023).
2. BALASHOV, I., SON, M., COADĂ, V., MUNJIU, O., WELTER-SCHULTES, F. An updated annotated checklist of the molluscs of Republic of Moldova. *Folia Malacologica* 21(3)>175-181 ISSN 1506 7629, Poznan, september, 2013, p. 175-181
3. COADĂ, V. Recheres sur les gastropodes (Mollusca - Gastropoda) de la Reserve „Codrii” – Republica Moldova. *Analele științifice ale Universității „Al. I. Cuza”, Iași, s. Biologie animală Tom XLIV-XLV, 1999, p. 27-42.*
4. SON, M. North American freshwater limpet *Ferrissia fragilis* (Tryon, 1863) – the cryptic invader in the Northern Black Sea Region. *Aquatic Invasions* 2: 55–58, Volume 2, 2007. Issue 1: 55-58.
5. TODERAȘ, I., ZUBCOV, E. *Monitoringul calității apei și evaluarea stării ecologice a ecosistemelor acvatice: Îndrumar metodic.* Chișinău: Elan Poligraf, 2015. 84 p. ISBN: 978-9975-66-503-2
6. WELTER-SCHULTES F. W. *European non-marine molluscs, a guide for species identification. Bestimmungsbuch für europäische Land- und Süßwassermollusken.* Planet Poster Editions, Göttingen. ISBN-10: 3-933922-75-5, ISBN-13: 978-3-933922-75-5, hardcover, 674 + Q1, 2012, 78 pp.
7. ***The IUCN Red List of Threatened Species. Version 2014.3. www.iucnredlist.org (vizitat 19.02.2023).
8. <http://www.iucngisd.org/gisd/> (vizitat 16.02.23)

CZU: 069.5:582.852(478)

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p238-239

**КОЛЛЕКЦИЯ ЭПИФИТНЫХ КАКТУСОВ РОДА *RHIPSALIS* GAERTN.
НАЦИОНАЛЬНОГО БОТАНИЧЕСКОГО САДА ИМ." А.А. ЧУБОТАРУ"**

**COLLECTION OF EPIPHYTIC CACTI OF THE GENUS *RHIPSALIS* GAERTN. IN
NATIONAL BOTANICAL GARDEN "AL. CIUBOTARU "**

Антон Поляков, научный сотрудник, ГУМ, НБС (И), Кишинев

*Anton Poleacov, scientific researcher, USM, HBG(I) from Chisinau,
ORCID: 0009-0003-6166-1013, anton.plkv@gmail.com*

Резюме. Дана общая характеристика эпифитных кактусов рода *Rhipsalis* из коллекции закрытого грунта Национального Ботанического Сада им. "А.А. Чуботару". Приведены результаты фенологических наблюдений за данной группой кактусов. Дана оценка успешности их интродукции в коллекции.

Ключевые слова: коллекция, кактусы, эпифиты, *рипсалис*, интродукция, фенология

Abstract. The general characteristics of epiphytic cacti of the genus *Rhipsalis* Gaertn. of the closed ground of the Al. Ciubotaru Botanical Garden. The results of phenological observations of this group of cacti and an assessment of the success of their introduction into the collection are presented.

Keywords: collection, cacti, epiphytes, *rhipsalis*, introduction, phenology.

Введение

Задачей ботанических садов является знакомство посетителей с видовым разнообразием растений представленных по всему земному шару. Растения собирают для научных, демонстрационно-просветительных и учебных целей. Научно-исследовательские задачи ботанических садов чрезвычайно многообразны и слагаются из изучения вопросов акклиматизации, систематики, географии, физиологии растений и т.д. Важнейшее место занимает интродукционная работа.

Коллекция растений закрытого грунта Национального Ботанического Сада им. А.А.Чуботару представлена 1026 таксонов относящихся к семейству *Sactaceae*. Основная масса представителей этого семейства произрастает в засушливых областях земного шара, но есть виды ареалом распространения которых являются дождевые тропические леса. Как правило, это эпифитные кактусы, получающие питание за счет мертвого растительного опада, скапливающегося на толстых сучьях и в развилках ветвей. Чаще всего они встречаются в областях с муссонным климатом где ярко выражен сухой период. [1]

По классификации К.Бакеберга эпифитными являются 32 рода из 230 родов представителей семейства *Sactaceae*. Это очень заметная часть семейства. [2]

Среди тропических кактусов наиболее обширным является род *Rhipsalis*. Представители этого рода слабо изучены и наименее распространены в озеленении.. В нашей коллекции этот род представлен 29 видами.

Нашей задачей было выявить виды этого рода наиболее успешно прошедшие акклиматизацию в условиях закрытого грунта Республики Молдова.

Критерием акклиматизации растений является прохождение генеративной фазы и фазы плодоношения. Наиболее акклиматизированными являются растения отличающиеся регулярным и стабильным цветением. Под регулярным цветением подразумевается, что цветение наступает ежегодно, а стабильное цветение означает наступление генеративной фазы в одни и те же сроки в течение года. Для того чтобы выяснить успешность акклиматизации *рипсалисов*, были проведены фенологические наблюдения.

Результаты и обсуждение

Полученные нами данные фенологических наблюдений за представителями рода рипсалис представлены в таблице №1.

Таблица 1. Результаты фенологических наблюдений кактусов рода *Rhipsalis* Gaertn.

Название вида	Цветение	Плодоношение	Период цветения
<i>Rh. capiliformis</i> Web.	+	+	II-III, XI-XII
<i>Rh. baccifera</i> J.S.Muell.	—	—	—
<i>Rh. capos-portoana</i> Loefgr.	+	+	XI-XII
<i>Rh. cassutha</i> Garth.	+	+	V-VII
<i>Rh. cassutopsis</i> Backbg.	+	+	V-VII
<i>Rh. cereuscula</i> Haw	+	+	IV, X
<i>Rh. conferta</i> Salm-Dyck	+	+	II-VI
<i>Rh. crispomarginata</i> Loefgr.	+	+	III, XII
<i>Rh. goebelliana</i> Backbg.	+	+	II-III, XII
<i>Rh. flocosa</i> Salm-Dyck	—	—	—
<i>Rh. heptagona</i> Backbg.	—	—	—
<i>Rh. houlettiana</i> Lem.	+	+	II, XI-XII
<i>Rh. lorenziana</i> Griseb.	—	—	—
<i>Rh. mesembryanthemoides</i> Haw.	+	+	IV-V
<i>Rh. micrantha</i> DC.	+	—	VI
<i>Rh. pachyptera</i> Pfeiff.	+	+	I-IV, XI-XII
<i>Rh. penduliflora</i> N.E.Brown	—	—	V-VI
<i>Rh. pilosa</i> F.A.C. Weber	+	+	V-VI
<i>Rh. prismatica</i> Rumpl	+	+	IX-XI
<i>Rh. purpusi</i> Wgt.	+	+	III-V, XI
<i>Rh. rauheorum</i> Bart. & Rauch	—	—	—
<i>Rh. rhombea</i> Pfeiff.	+	+	I-IV, VII-VIII
<i>Rh. roseana</i> Berg.	+	+	VI
<i>Rh. shaferei</i> Britt. et.Rose.	+	+	VI
<i>Rh. teres</i> Stend.	+	+	VI-VII
<i>Rh. tonduzi</i> Web.	—	—	—
<i>Rh. trigona</i> Pfeiff.	+	+	V-VII
<i>Rh. virgata</i> Web.	+	+	II-VII, X-XII
<i>Rh. warmingiana</i> K.Schum	+	—	V-VII,

Исходя из полученных данных генеративной фазы достигают большинство видов представителей рода рипсалис. Так из 29 видов регулярное цветение наблюдается у 22, а наиболее стабильное цветение отмечено у следующих видов: *Rh.cassutha*, *Rh.cassutopsis*, *Rh.conferta*, *Rh.houlettiana*, *Rh.pilosa*, *Rh.purpusi*. Плодоношение было отмечено у 20 видов из 29 исследованных видов.

Заключение

Полученные фенологические данные позволяют нам сделать вывод, что большинство рипсалисов хорошо адаптированы в условиях закрытого грунта Республики Молдовы. К видам наиболее хорошо акклиматизированным можно отнести *Rh.cassutha*, *Rh.cassutopsis*, *Rh.conferta*, *Rh.houlettiana*, *Rh.pilosa*, *Rh.purpusi*. Их мы можем рекомендовать для последующего изучения и в качестве объектов по озеленению помещений.

Список литературы

- БОРИСЕНКО Т.И. *Кактусы*. Справочник. 1986, 285 стр.
- ВАСКЕБЕРГ С. *Das Kakteenlexikon*. 1979, 537 стр.

CZU: 556.53: 504.453.06(478:282)

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p240-242

ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ РЕЧНОГО УЧАСТКА РЕУТ

ECOLOGICAL STATE OF THE REUT RIVER SECTION

*Виктория Ерошенкова, докторант Молдавского Государственного Университета,
Константин Бульмага, доктор хабилитат, старший научный сотрудник*

Института Экологии и Географии Государственного Университета Молдовы

Victoria Erosencova, doctoral student of the State University of Moldova

ORCID: 0009-0006-0781-7840, erosencova@mail.ru

*Constantin Bulimaga doctor habilitat, conference researcher Institute of Ecology and Geography of
the State University of Moldova, ORCID: 0000-0003-1288-0140)*

Rezumat. În baza datelor de laborator, a fost efectuată evaluare comparativă a stării ecologice a apei râului afluent cu râul comun în punctele din amonte și aval de acest afluent. În urma analizei comparative dintre gradul de poluare biogenă a ecosistemelor fluviale, au fost identificată poluarea dominantă și perioada de timp cea mai nefavorabilă din punct de vedere ecologic. A fost realizată clasificarea calității apei râurilor în funcție de poluarea biogenă..

Cuvinte cheie: secțiune de râu, râu comun, poluare biogenă, amoniu, nitriți, nitrați

Summary. Based on research laboratory data, a comparative assessment of the ecological state of the river water of the stream with the common river at its upstream and downstream points was carried out. As a result of a comparative analysis between the degrees of biogenic pollution of river ecosystems, the dominant pollution and the most ecologically unfavorable period of time were revealed. The classification of river water quality according to biogenic pollution has been carried out.

Key words: river section, common river, biogenic pollution, ammonium, nitrites, nitrates.

Введение

Санитарно-экологическое состояние реки Днестр и его притоков по течению имеют разную степень химического загрязнения, а значит и разную принадлежность к классам качества воды. Однако на сегодняшний день именно притоки испытывают максимальную антропогенную нагрузку, которая усугубляется их маловодностью и сниженным потенциалом самоочищения. Данные по лабораторным исследованиям качества воды Нижнего Днестра [2] указывают на тенденцию ухудшения санитарно-экологической обстановки, связанной с антропогенным фактором воздействия.

Согласно данным по исследованию рек [4] прослеживается также тенденция ухудшения качества речной воды, но степень загрязнения притоков намного выше, чем в реке Днестр. Наиболее загрязненным притоком, который нуждается в срочных мерах по улучшению экологической ситуации, являются река Бык, особенно ниже по течению от муниципия Кишинэу.

Согласно лабораторным данным по исследованию всего русла реки Днестр [4] была применена оценка качества вод, основанная на пяти классах, соответствующих экологической функции водоема. Классы качества определялись по физико-химическим и микробиологическим показателям, которые указывают на то, что притоки имеют намного выше степень загрязнения, чем река Днестр и разную степень антропогенной нагрузки.

Материалы и методы

Объектом исследования являлся правый приток Днестра Реут и река Днестр выше и ниже по течению от притока Реут.

Пробы воды отбирались ежеквартально в течении всего 2022 года: 14 января, 14 апреля, 14 июля и 14 октября, непосредственно из самого притока и еще две пробы отбирались из реки Днестр выше и ниже по течению от притока на расстоянии в 150 м. от притока.

Пробы речной воды отбирались согласно требованиям к отбору проб на гидрохимию[3], согласно инструкции доставлялись в гигиеническую лабораторию ГУ «РЦГиЭ» (Республиканский центр гигиены и эпидемиологии).

Оценка и анализ качества воды по биогенным показателям проводился в соответствии с требованиями[1]. Полученные экспериментальные результаты представлены в таблице ниже.

Результаты и обсуждения

Для данного речного участка неблагоприятные экологические ситуации связаны с биогенным загрязнением не только в притоке Реут, но и в общей реке. Однако, согласно исследованию и анализу лабораторных данных по биогенным показателям (таб.1), внутригодовая динамика на речных участках разная как по концентрациям загрязнения, так и по случаям их выявления.

Сравнительная характеристика по биогенному загрязнению на речных участках будет проводиться согласно оценке и анализу, которая отражена в таблице 1.

Согласно анализу сравнительной характеристики наибольшая степень загрязнения наблюдается непосредственно в притоке Реут в сравнении с водой общей реки, так как чаще регистрируется худший класс качества воды. Но широкий диапазон внутригодовой изменчивости биогенного загрязнения имеется и в притоке и в реке Днестр, который характеризует качество речной воды от «отличного» до «очень плохого» экологического состояния.

Доминирующее загрязнение в притоке и общей реки наблюдается по нитритам, которые оценивали принадлежность речной воды в основном как V класс качества. Внутригодовая динамика нитритного загрязнения в притоке и реке Днестр имела одинаковый диапазон изменчивости, который варьировал от IV до V класса качества. Самый неблагоприятный период, связанный с нитритным загрязнением наблюдается в летний период времени.

Второе место по степени загрязнения определено для нитратов и в притоке, и в общей реке. Однако степень данного загрязнения выше в притоке, чем в Днестре. В притоке внутригодовая изменчивость нитратов не имела широкий диапазон, так как данный показатель оценивал принадлежность речной воды от III до IV класса качества. В реке Днестр ситуация, связанная с нитратным загрязнением немного лучше, так как данное загрязнение не всегда наблюдалось в течение года и концентрации его ниже, чем в притоке Реут. Внутригодовая изменчивость нитратов в реке Днестр варьировала от II до IV класса. Самая неблагоприятная экологическая ситуация по нитратам наблюдается в весеннее время года.

Таблица 1. Сравнительная характеристика качества речной воды на речном участке Реут

Год	2021											
Месяц	I			IV			VII			X		
Точка отбора	аммоний	нитриты	нитраты	аммоний	нитриты	нитраты	аммоний	нитриты	нитраты	аммоний	нитриты	нитраты
Классы качества речной воды												
Реут	II	V	IV	I	IV	III	III	IV	III	II	V	IV
Днестр ¹	I	IV	II	I	V	IV	I	V	II	I	IV	II
Днестр ²	II	IV	II	II	IV	III	II	V	III	I	IV	III

Примечание: Днестр¹-отбор воды выше от притока, Днестр²- отбор воды ниже от притока

Аммонийному загрязнению принадлежит последнее место для Реута и для Днестра. В реке Днестр аммонийное загрязнение не наблюдается в течение всего исследуемого периода. В тоже самое время по данному показателю в притоке выявлены случаи его загрязнения в летний и зимний период времени. Аммоний оценивал качество речной воды в притоке как III класс, который наблюдался только в летний период времени.

В целом, согласно анализу и оценке качества речной воды в притоке и в реке Днестр выше и ниже по течению от притока, не выявлено никаких закономерностей и связей влияния реки Реута на качество речной воды по биогенному загрязнению. Гидрохимический состав в общей реке выше и ниже по течению от притока Реут не имел существенной разницы, следовательно, данный речной участок не оказывает негативного влияния на реку Днестр.

Заключение

Согласно анализу сравнительной характеристики биогенного загрязнения наибольшая степень загрязнения наблюдается непосредственно в притоке Реут в сравнении с общей рекой, так как чаще регистрируется худший класс качества воды.

Доминирующее загрязнение в притоке и общей реки наблюдается по нитритам, которые оценивали принадлежность речной воды как V класс.

Приток Реут не оказывает влияния на качество воды Днестра, так как гидрохимический состав в общей реке выше и ниже по течению от притока Реут не имел существенной разницы.

Исследовательская работа выполнена в рамках проекта 20.80009.7007.11 «Оценка устойчивости городских и сельских экосистем в сфере обеспечения устойчивого развития» на 2020 - 2023 гг.

Литература

- ГОСТ Р 58556-2019 Оценка качества воды водных объектов с экологических позиций, Российский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных, сентября 2019 г.
- ЕРОШЕНКОВА В., БУЛЬМАГА К., ЗАЛЕЦКИ Г., ПОПОВА Е. Внутригодовая динамика степени загрязнения малых рек Нижнего Днестра // Национальная научная конференция с международным участием «Наука на севере Республики Молдова: достижения, проблемы, перспективы», 6-е издание, 20-21 мая 2022 г., – 541 с.
- СанПиН МЗиСЗПМР 2.1.5. 980-07 «Гигиенические требования к охране поверхностных вод», утвержденные Приказом МЗ и СЗ ПМР от 10.12.07г. № 716 (регистрационный N 4282 от 30.01.08г.) (САЗ 08-4)

4. State of the Environment in the Republic of Moldova: Republic of Moldova (National Report – Synthesis). – Ch. : "Nova Imprim" SRL, 2011. 2007-2010. – 2011. – 88 p.

CZU: 631.46:631.445.4:631.86

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p243-249

**СТРУКТУРА И РАЗНООБРАЗИЕ ПРОКАРИОТНОГО СООБЩЕСТВА
КАРБОНАТНОГО ЧЕРНОЗЕМА В ДЛИТЕЛЬНОМ ПОЛЕВОМ ОПЫТЕ С
ОРГАНИЧЕСКИМИ УДОБРЕНИЯМИ**

**THE STRUCTURE AND DIVERSITY OF THE PROKARYOTIC COMMUNITY OF
CARBONATE CHERNOZEM IN LONG-TERM FIELD EXPERIMENT WITH
ORGANIC FERTILIZERS**

Диана Индоиту, Технический Университет Молдовы

Diana Indoitu, Technical University of Moldova
ORCID: 0000-0003-4190-7816, diana.indoitu@imb.utm.md

Rezumat. *Analiza influenței utilizării pe termen lung a îngrășămintelor organice (efectul direct al gunoiiului de grajd) asupra structurii taxonomice și diversității comunităților procariote din cernoziomul carbonat din Moldova a fost realizată pentru prima dată cu utilizarea secvențierii de generație următoare. A fost studiat stratul superior al solului (0-20 cm) în rotația culturilor din câmp. În variantele cu fertilizare organică au fost depistate 15 filumuri: 2 filumuri arheale și 13 filumuri bacteriene; în varianta martor fără utilizarea îngrășămintelor – doar 13 filumuri: 2 filumuri arheale și 11 filumuri bacteriene. Cea mai mare parte a comunității procariote din sol este formată din următoarele filumuri bacteriene: Actinobacteriota, Proteobacteria, Firmicutes, Acidobacteriota, Bacteroidota, Planctomycetota, Verrucomicrobiota, Myxococcota, Nitrospirota, Gemmatimonadota; au dominat Actinobacteriota, Proteobacteria și Firmicutes; în rândul arheilor a dominat filumul Nitrososphaerota (Thaumarchaeota). Filumurile mai puțin reprezentate au fost: Cyanobacteria, Fibrobacterota, Halobacterota (Archaea), Chloroflexi. Cyanobacteria și Fibrobacterota au fost identificate doar în variantele cu gunoi de grajd (în stratul 0-20 cm). Ponderea filumurilor dominante, cu excepția Firmicutes, a crescut semnificativ în varianta cu gunoi de grajd. Diversitatea comunităților procariote a fost evaluată cu ajutorul unor indici ecologici: Simpson, Shannon, Pielou, Margalef, Menhinick, Williams. În varianta cu gunoi de grajd, toți indici ecologici studiați indică o diversitate mai mare.*

Cuvinte-cheie: *secvențiere de generație următoare, microbiomul solului, gunoi de grajd, bacterii, archaea, indice de diversitate.*

Abstract. *The analysis of the influence of long-term use of organic fertilizers (direct effect of manure) on the taxonomic structure and diversity of prokaryotic communities in the chernozem carbonate of Moldova was carried out for the first time using next-generation sequencing. The topsoil (0-20 cm) in field crop rotation was studied. In the variants with organic fertilization, 15 phyla were detected: 2 archaeal phyla and 13 bacterial phyla; in the variant without the use of fertilizers – only 13 phyla: 2 archaeal phyla and 11 bacterial phyla. Most of the prokaryotic community in the soil consists of the following bacterial phyla: Actinobacteriota, Proteobacteria, Firmicutes, Acidobacteriota, Bacteroidota, Planctomycetota, Verrucomicrobiota, Myxococcota, Nitrospirota, Gemmatimonadota; Actinobacteriota, Proteobacteria and Firmicutes dominated; among the Archaea, the phylum Nitrososphaerota (Thaumarchaeota) dominated. The less represented phyla were: Cyanobacteria, Fibrobacterota, Halobacterota (Archaea), Chloroflexi. Cyanobacteria and Fibrobacterota were identified only in the variants with manure (in the soil layer 0-20 cm). The share of dominant phyla, with the exception of Firmicutes, increased significantly in the variant with manure. The diversity of prokaryotic communities was assessed using ecological indices: Simpson, Shannon, Pielou, Margalef, Menhinick, Williams. In the variant with manure, all ecological indices studied indicate a greater diversity.*

Keywords: *next-generation sequencing, soil microbiome, manure, bacteria, archaea, diversity index.*

Введение

Почвенная биота играет ключевую роль в экосистемах, по составу и богатству почвенной микробиоты можно предсказать множество функций экосистемы, например, разнообразие и

продуктивность растений, круговорот питательных веществ [2, с.506; 7, с.2; 12, с.2; 8, с.210; 16, с.5266]. Сокращение биоразнообразия со временем дестабилизирует функционирование экосистем, в случае утраты биоразнообразия функционирование экосистем может даже стать невозможным [10, с.337; 11, с.188; 5, с.59]. Состав почвенных бактериальных сообществ изменяется под действием различного управления земельными ресурсами, например, как севооборот, обработка почвы, внесение удобрений [13, с.1; 6, с.12; 3, с.2297; 15, с.976]. Сохранение и увеличение разнообразия почвенных микробных сообществ важно для экосистем, в которых они задействованы, для продовольственной безопасности населения [17, с.2; 4, с.233].

Структура и разнообразие не всех почв достаточно изучены на данный момент, так как по некоторым данным до 99 % почвенных микроорганизмов являются некультивируемыми, а это значит, что они не могут быть идентифицированы методами культивирования на питательных средах [1, с.143]. Оценить структуру микробного сообщества *in situ* стало возможным только с помощью современных метагеномных технологий [9, с.4117].

Цель данного исследования - оценить с помощью секвенирования нового поколения (NGS) влияние длительного выращивания сельскохозяйственных культур в полевом севообороте с применением органических удобрений на таксономическую структуру и разнообразие прокариот карбонатного чернозема. В условиях Молдовы такие исследования проводятся впервые.

Результаты и обсуждение

В данной работе были изучены такие биологические параметры почвы, как структура и биоразнообразие прокариотного микробного сообщества. Исследования проводились с применением технологии высокопроизводительного секвенирования, т.е. «считывания» нуклеотидных последовательностей в нуклеиновой кислоте. Биоразнообразие карбонатного чернозёма Молдовы было изучено впервые с использованием метагеномного анализа. Работа выполнена в рамках научно-исследовательского проекта «Эффективное использование почвенных ресурсов и микробного разнообразия за счет применения элементов биологического (органического) земледелия» № 20.80009.5107.08.

Исследования проводились в длительном стационарном полевом опыте, заложенном в 1950 году на экспериментальной станции Кетросы в Центральной зоне Молдовы (с. Кетросу, Новые Анены). Почва – карбонатный чернозём или Calcic chernozem в World reference base for soil resources: легкий суглинок с 2,5-3,0% гумуса, 0,8-1,5 мг/100 г подвижного фосфата (по Мачигину), 18-22 мг/100 г обменного калия и 1,8-2,2% карбонатов в слое 0-20 см. Севооборот восьмипольный: кукуруза на зерно – горох – озимая пшеница – озимая пшеница – кукуруза на зерно – горох – озимая пшеница – подсолнечник. Изучались следующие варианты полевого севооборота: 1. без внесения удобрений с 1950 г., 2. длительное внесение органических удобрений – прямое действие полуперепревшего навоза (более 25 лет). Доза навоза составляла всего на севооборот 144 т/га, это включало по 40 т под каждую кукурузу на зерно, 22 т под озимую пшеницу перед кукурузой и перед подсолнечником, 20 т под подсолнечник. Пробы почвы отбирались весной из слоя 0–20 см, повторность трёхкратная. Срок отбора проб почвы был одинаковым для всех исследованных вариантов.

Метагеномный анализ проводился с использованием оборудования ЦКП «Геномные технологии, протеомика и клеточная биология» ФГБНУ ВНИИСХМ. Секвенирование генов

16S рРНК проводили на генетическом анализаторе MiSeq от Illumina (США). Таксономическая идентификация ОТЕ была выполнена с помощью базы данных RDP (SILVA), классификация уточнена с помощью онлайн базы данных Национального центра биотехнологической информации США (NCBI, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/taxonomy>) и базы данных The List of Prokaryotic names with Standing in Nomenclature (LPSN, <https://lpsn.dsmz.de/>), которая соответствует требованиям таксономии и постановлениям Международного кодекса номенклатуры прокариот (ICNP) [14, с.5607].

Для количественной оценки биоразнообразия прокариотных сообществ карбонатного чернозёма были рассчитаны основные индексы: Симпсона, Шеннона, Пиелу, Маргалёфа, Менхиникка и индекс полидоминантности Вильямса.

В результате метагеномного анализа верхнего слоя карбонатного чернозёма (0-20 см) на варианте с органикой было выделено 15 филумов: 2 филума архей и 13 бактериальных филумов. На контроле без применения удобрений было выделено только 13 филумов: 2 филума архей и 11 бактериальных филумов (рис. 1).

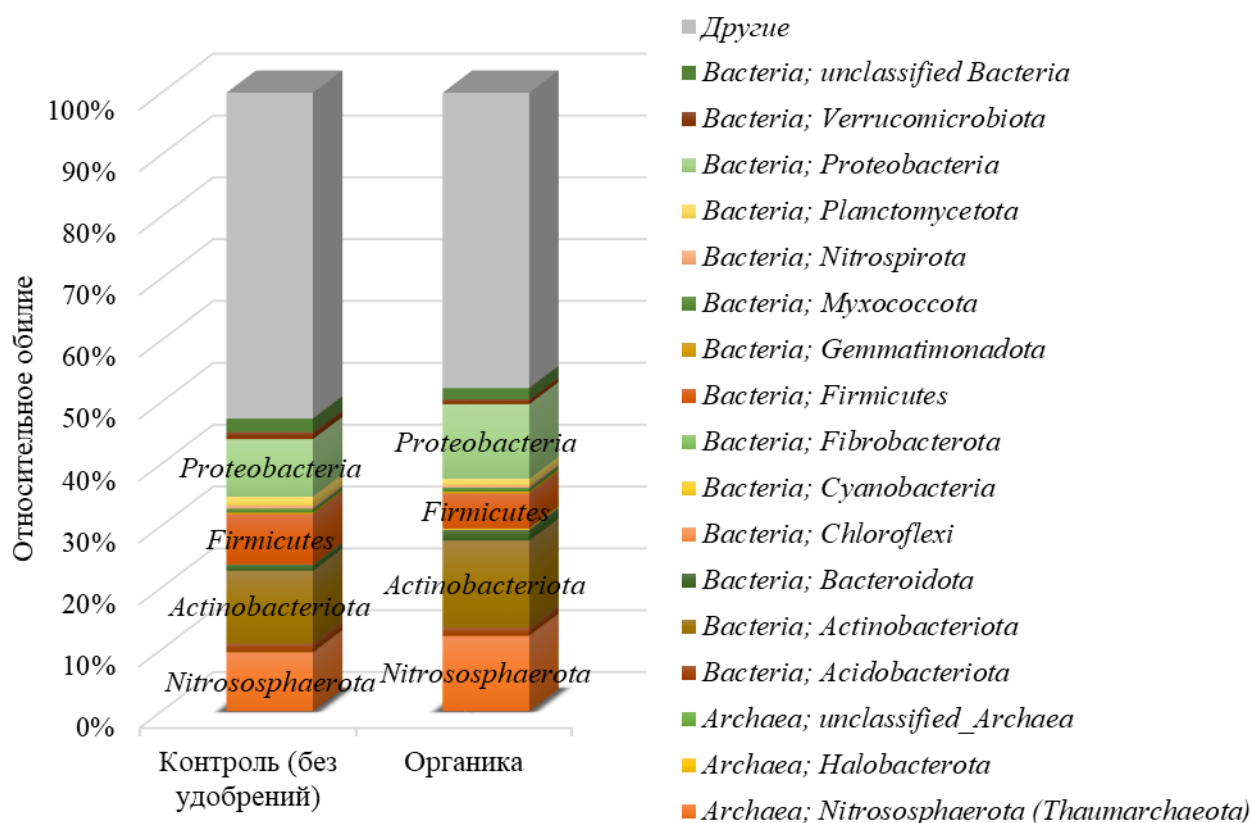


Рис. 1. Таксономический состав прокариот на уровне филума в верхнем слое карбонатного чернозёма (0-20 см) в условиях полевого севооборота с длительным применением удобрений

Основную часть почвенного прокариотного сообщества составляют следующие филумы бактерий: *Actinobacteriota*, *Proteobacteria*, *Firmicutes*, *Acidobacteriota*, *Bacteroidota*, *Planctomycetota*, *Verrucomicrobiota*, *Myxococcota*, *Nitrospirata*, *Gemmatimonadota*. По численности преобладали бактериальные филумы *Actinobacteriota*, *Proteobacteria*, *Firmicutes* и архейный филум *Nitrososphaerota*, известный также как *Thaumarchaeota*. Порядка 2%

бактерий не были классифицированы, среди архей неклассифицированными были только около 0,015%. Обнаружено довольно много неклассифицированных прокариот даже на уровне филумов – от 47,7 до 52,7% (рис. 1). При изучении микроорганизмов методом метагеномного секвенирования довольно часто обнаруживаются неклассифицированные организмы, это открывает перспективу для дальнейших исследований.

Доля доминирующих филумов, за исключением *Firmicutes*, существенно увеличивалась на варианте с навозом. Доля самого доминирующего филума *Actinobacteriota* увеличилась от 11,76% на контроле до 14,04% на органическом фоне, доля филума *Nitrososphaerota* (*Thaumarchaeota*) увеличилась от 9,47% до 12,16%, доля *Proteobacteria* увеличилась от 9,29% до 12,08%, а доля *Firmicutes* снизилась с 8,12% на контроле до 5,62% на фоне с органикой (рис. 2).

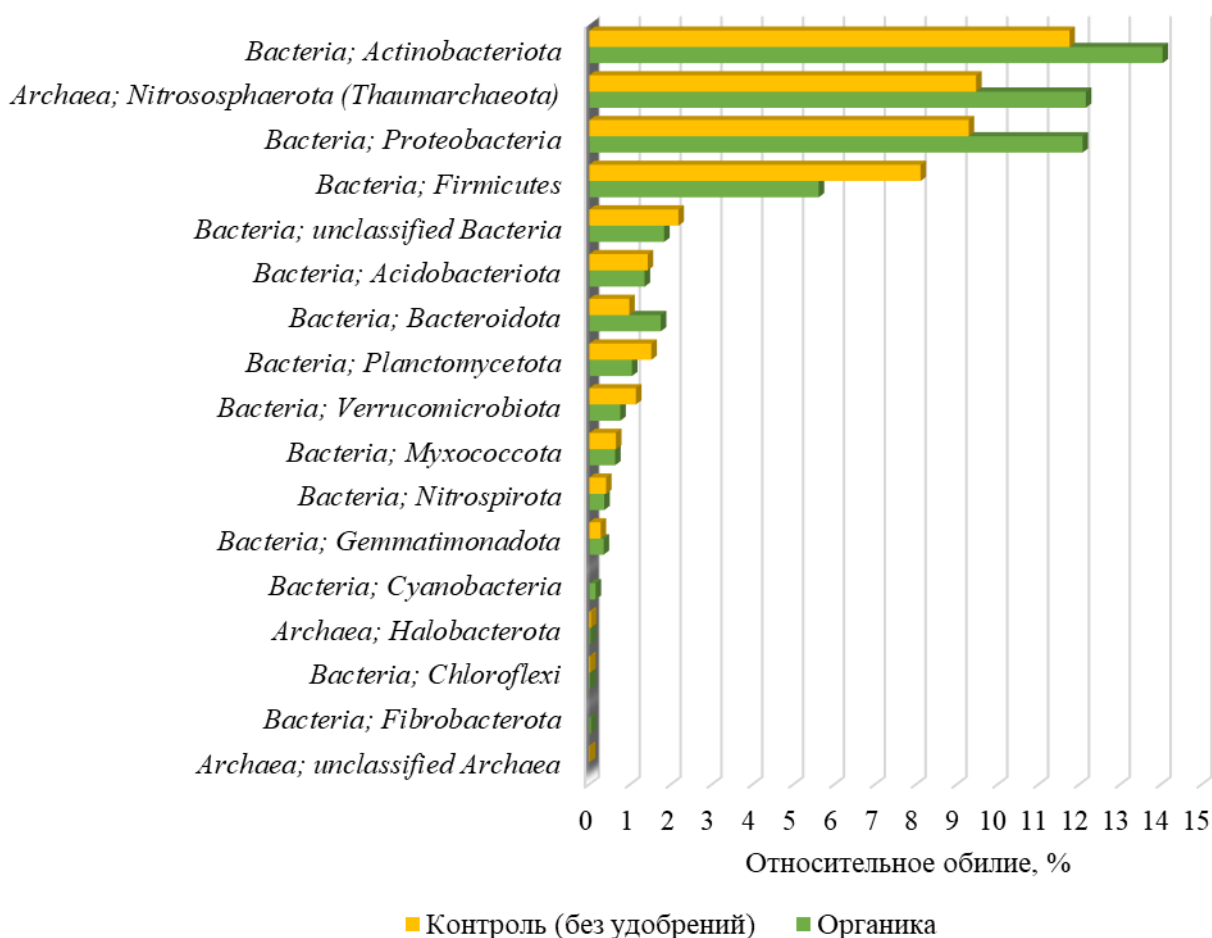


Рис. 2. Относительная частота встречаемости представленных филумов прокариот в верхнем слое карбонатного чернозема

Доли менее встречаемых филумов, за исключением *Gemmatimonadota* и *Bacteroidota*, снижались по сравнению с контролем (без удобрений): доля *Acidobacteriota* – с 1,43% до 1,36%, доля *Planctomycetota* – с 1,52% до 1,05%, *Verrucomicrobiota* – с 1,14% до 0,76%, *Мухосoccota* – с 0,65% до 0,63%, *Nitrospirota* – с 0,41% до 0,37%, доля *Bacteroidota* и *Gemmatimonadota* увеличилась соответственно от 0,98% до 1,75% и от 0,28% до 0,35% (рис. 2).

К наименее представленным филумам прокариот относится *Cyanobacteria*, а также следующие филумы с долей <0,1%: филум домена *Archaea* – *Halobacterota* и бактериальные филумы *Fibrobacterota* и *Chloroflexi* (рис. 3). *Cyanobacteria* и *Fibrobacterota* были обнаружены только на вариантах с органикой.

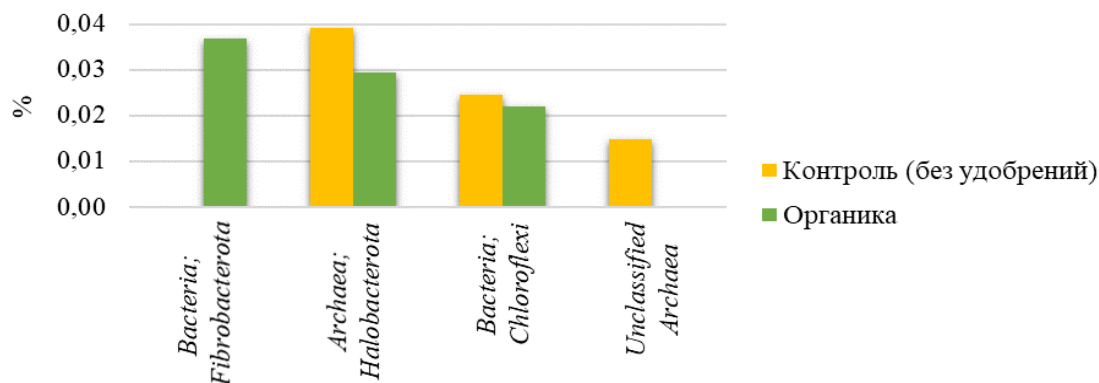


Рис. 3. Относительная частота встречаемости наименее представленных филумов прокариот (<0,1%) в верхнем слое карбонатного чернозема

Доли наименее представленных филумов *Halobacterota* и *Chloroflexi* уменьшались соответственно с 0,04% до 0,03% и с 0,025% до 0,022%. Неклассифицированные *Archaea* были обнаружены только на варианте без применения удобрений (рис. 3).

Было проведено сравнение видового богатства прокариотических микроорганизмов в верхнем слое 0-20 см карбонатного чернозёма на уровне филума с помощью ранжирования – кривых разнообразия прокариотного комплекса. Согласно кривым разнообразия, видовое богатство на уровне филума было выше на варианте с органикой, чем на контроле без внесения удобрений (рис. 4).

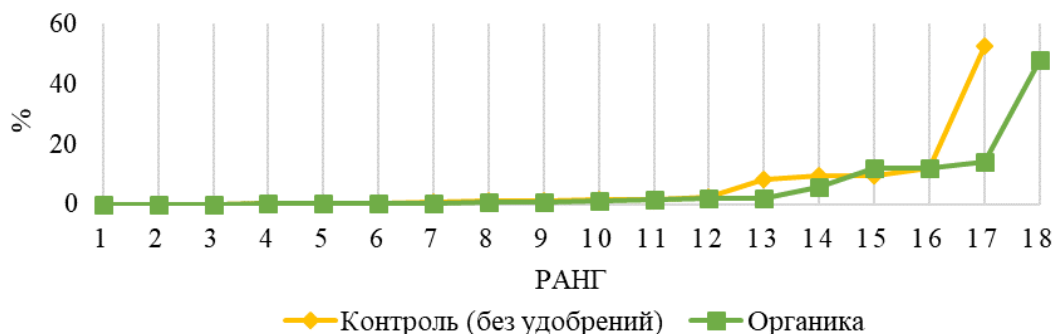


Рис. 4. Кривые разнообразия (ранжирование) прокариот на уровне филума в верхнем слое карбонатного чернозема (0-20 см)

Биоразнообразию прокариотных сообществ верхнего слоя (0-20 см) карбонатного чернозёма были оценены по основным экологическим индексам: Симпсона, Шеннона, Пиелу, Маргалефа, Менхиника и Вильямса. Известно, что чем ближе индекс доминирования Симпсона к 1, тем ниже разнообразие. На контроле индекс Симпсона был выше, чем на варианте с применением навоза, что свидетельствует о более низком разнообразии на контроле и более высоком разнообразии на органическом фоне (рис. 5).

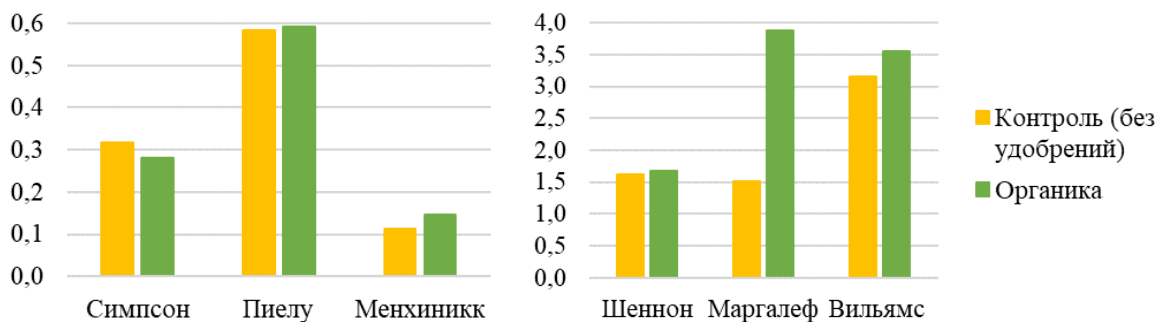


Рис. 5. Индексы биоразнообразия прокариот на уровне филума в верхнем слое карбонатного чернозема (0-20 см)

Увеличение индекса Шеннона, показателя видового разнообразия, говорит о возрастании неопределенности и однородности структуры системы. На варианте с органикой индекс Шеннона был немного выше, чем при длительном выращивании культур полевого севооборота без применения удобрений, то есть видовое разнообразие прокариотного сообщества было всё же больше в почве удобренной навозом. Индекс полидоминантности Вильямса также выше на варианте с органикой по сравнению с контролем, что также указывает на увеличение разнообразия от применения органических удобрений. Индекс Маргалефа, отражающий видовое богатство, был намного выше в почве варианта с длительным применением навоза, что также указывает на большое видовое богатство прокариотного сообщества на органическом фоне. Индекс видового богатства Менхиника и индекс Пиелу, характеризующий степень выравненности экологических сообществ (equitability, evenness), в почве с органикой были немного выше, чем на неудобренном варианте. Таким образом, все основные индексы биоразнообразия, рассчитанные в целом для сообщества, указывали на большее разнообразие на органическом фоне, по сравнению с контролем.

Выводы

Длительное применение органических удобрений, в частности навоза, изменило богатство прокариотного сообщества изучаемого верхнего слоя карбонатного чернозёма, увеличило биоразнообразие прокариот. На вариантах с длительным применением органических удобрений (навоза) с помощью высокопроизводительного секвенирования было выделено 15 филумов: 2 филума архей и 13 бактериальных филумов, а на контроле без применения удобрений – только 13 филумов: 2 филума архей и 11 бактериальных филумов.

Основную часть почвенного прокариотного сообщества составили один архейный филум *Nitrososphaerota (Thaumarchaeota)* и следующие бактериальные филумы: *Actinobacteriota*, *Proteobacteria*, *Firmicutes*, *Acidobacteriota*, *Bacteroidota*, *Planctomycetota*, *Verrucomicrobiota*, *Muxococcota*, *Nitrospirota*, *Gemmatimonadota*. Филумы *Actinobacteriota*, *Proteobacteria*, *Firmicutes* и *Nitrososphaerota (Thaumarchaeota)* были доминирующими филумами в прокариотном сообществе верхнего слоя (0-20 см) карбонатного чернозёма.

Применение навоза привело к существенному увеличению относительной численности таких филумов, как *Actinobacteriota*, *Proteobacteria*, *Nitrososphaerota (Thaumarchaeota)*, *Bacteroidota*, а также к уменьшению доминирующего филума *Firmicutes* и других менее представленных филумов. Менее представленные филумы *Cyanobacteria* и *Fibrobacterota* были обнаружены в слое 0-20 см только на вариантах с органикой.

Все основные индексы биоразнообразия (Симпсона, Шеннона, Пиелу, Маргалефа, Менхиника, Вильямса), рассчитанные в целом для сообщества, указывали на большее, более богатое разнообразие прокариотных сообществ карбонатного чернозёма на варианте с длительным применением органических удобрений (навоза) по сравнению с контролем (без удобрений). Таким образом, применение такого органического удобрения, как навоз приводит к повышению биоразнообразия прокариотных сообществ изученного верхнего слоя (0-20 см) карбонатного чернозёма.

Литература

1. AMANN, R.I.; LUDWIG, W.; SCHLEIFER, K.H. Phylogenetic identification and in-situ detection of individual microbial cells without cultivation. *Microbiol. Rev.* 1995, 59, p. 143-169. ISSN: 1098-5557. <https://doi.org/10.1128/mr.59.1.143-169.1995> (IF: 13.044).
2. BARDGETT, R. D.; VAN DER PUTTEN, W. H. Belowground biodiversity and ecosystem functioning. *Nature*. 2014, 515, p. 505–511. ISSN 1476-4687. <https://doi.org/10.1038/nature13855> (IF: 63.580).
3. BIRKHOFFER, K. Long-term organic farming fosters below and aboveground biota: for soil quality, biological control and productivity. *Soil*. 2008, 40, p. 2297–2308. ISSN: 1879-3428. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2008.05.007> (IF: 8.546).
4. BRUSSAARD, L.; DE RUITER, P. C.; BROWN, G. G. Soil biodiversity for agricultural sustainability. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 2007, 121, p. 233–244. ISSN: 0167-8809. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2006.12.013> (IF: 6.576).
5. CARDINALE, B.J. Biodiversity loss and its impact on humanity. *Nature*. 2012, 486, p. 59–67. ISSN: 1476-4687. <https://doi.org/10.1038/nature11148> (IF: 63.580).
6. COUDRAIN, V.; HEDDE, M.; CHAUVAT, M.; MARON, P.-A.; BOURGEOIS, E.; MARY, B.; LÉONARD, J.; EKELUND, F.; VILLENAVE, C.; RECOUS, S. Temporal differentiation of soil communities in response to arable crop management strategies. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 2016, 225, p. 12–21. ISSN: 0167-8809. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2016.03.029> (IF: 6.576).
7. DELGADO-BAQUERIZO, M.; MAESTRE, F. T.; REICH, P. B.; JEFFRIES, T. C.; GAITAN, J. J.; ENCINAR, D.; SINGH, B. K. Microbial diversity drives multifunctionality in terrestrial ecosystems. *Nature Communications*. 2016, 7, p. 10541. ISSN: 2041-1723. <https://doi.org/10.1038/ncomms10541> (IF: 17.763).
8. DELGADO-BAQUERIZO, M.; REICH, P. B.; TRIVEDI, C.; ELDRIDGE, D. J.; ABADES, S.; ALFARO, F. D.; SINGH, B. K. Multiple elements of soil biodiversity drive ecosystem functions across biomes. *Nature Ecology & Evolution*. 2020, 4, p. 210–220. ISSN: 2397-334X. <https://doi.org/10.1038/s41559-019-1084-y> (IF: 18.622).
9. FIERER, N.; JACKSON, J. A.; VILGALYS, R.; JACKSON, R.B. Assessment of soil microbial community structure by use of taxon-specific quantitative PCR assays. *Appl. Environ. Microbiol.* 2005, 71, p. 4117-4120. ISSN: 1098-5336. <https://doi.org/10.1128/aem.71.7.4117-4120.2005> (IF: 4.716).
10. HAUTIER, Y.; TILMAN, D.; ISBELL, F.; SEABLOOM, E. W.; BORER, E. T.; REICH, P. B. Environmental changes affect ecosystem stability via biodiversity. *Science*. 2015, 348, p. 336–340. ISSN: 1095-9203 <https://doi.org/10.1126/science.aaa1788> (IF: 59.921).
11. HECTOR, A.; BAGCHI, R. Biodiversity and ecosystem multifunctionality. *Nature*. 2007, 448, p. 188–190. ISSN: 1476-4687. <https://doi.org/10.1038/nature05947> (IF: 63.580).
12. JING, X.; SANDERS, N. J.; SHI, Y.; CHU, H.; CLASSEN, A. T.; ZHAO, K.; HE, J.-S. The links between ecosystem multifunctionality and above- and belowground biodiversity are mediated by climate. *Nature Communications*. 2015, 6, p. 8159. ISSN: 2041-1723. <https://doi.org/10.1038/ncomms9159> (IF: 17.763).
13. LAUBER, C. L.; RAMIREZ, K. S.; AANDERUD, Z.; LENNON, J.; FIERER, N. Temporal variability in soil microbial communities across land-use types. *ISME*. 2013, 7, p. 1641–1650. eISSN: 1751-7370. <https://doi.org/10.1038/ismej.2013.50> (IF: 13.214).
14. PARTE, A.C.; SARDÀ CARBASSE, J.; MEIER-KOLTHOFF, J.P.; REIMER, L.C.; GÖKER, M. List of Prokaryotic names with Standing in Nomenclature (LPSN) moves to the DSMZ. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*. 2020, 70, p. 5607-5612. E-ISSN: 1466-5034. <https://doi.org/10.1099/ijsem.0.004332> (IF: 2.9).
15. TSIAFOULI, M. A.; THÉBAULT, E.; SGARDELIS, S. P.; DE RUITER, P. C.; VAN DER PUTTEN, W. H.; BIRKHOFFER, K.; HEDLUND, K. Intensive agriculture reduces soil biodiversity across Europe. *Global Change Biology*. 2015, 21, p. 973–985. ISSN: 1365-2486. <https://doi.org/10.1111/gcb.12752> (IF: 13.111).
16. WAGG, C.; BENDER, S. F.; WIDMER, F.; VAN DER HEIJDEN, M. G. A. Soil biodiversity and soil community composition determine ecosystem multifunctionality. *PNAS*. 2014, 111, p. 5266–5270. ISSN 0027-8424. <https://doi.org/10.1073/pnas.1320054111> (IF: 12.779).
17. WAGG, C.; HAUTIER, Y.; PELLKOFER, S.; BANERJEE, S.; SCHMID, B.; GA VAN DER HEIJDEN, M. Diversity and asynchrony in soil microbial communities stabilizes ecosystem functioning. *eLife*. 2021, 10, e62813. ISSN: 2050-084X. <https://doi.org/10.7554/eLife.62813>. (IF: 8.14).

CZU: 582.572.224:581.4

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p250-252

**КОЛЛЕКЦИЯ *ALOE L.* В НАЦИОНАЛЬНОМ БОТАНИЧЕСКОМ САДУ им.
А.А. ЧУБОТАРУ**

**COLLECTION OF THE GENUS *ALOE L.* IN THE NATIONAL BOTANICAL GARDEN
A.A. CHUBOTARU**

Наталья Тодираш, к.б.н., вед. науч. сотр. ГУМ, НБС(И), Кишинев
Татьяна Танаки, науч. сотр. ГУМ, НБС(И), Кишинев

Natalia Todiraş, PhD.research associate., USM, GBN(I) from Chisinau
ORCID: 0009-0003-6968-5546
Tatiana Tanachi, scient.ressear. USM, GBN(I) from Chişinău
ORCID: 0000-0002-4711-1053

Резюме: В данной в статье рассмотрена характеристика рода *Aloe*. Дана динамика развития коллекции представителей рода *Aloe* в Национальном Ботаническом саду им А.А.Чуботару. Представлены итоги исследования морфотипов и особенностей роста и развития представителей рода имеющихся в наших коллекциях. Представлены данные фенологических наблюдений.

Ключевые слова: *Asphodelaceae Yuss.*, род *Aloe L.* интродукция, классификация, морфология, фенология.

Summary: In this article, the characteristics of the genus *Aloe* are considered. The dynamics of the development of the collection of representatives of the genus *Aloe* in the National Botanical Garden named after A.A. Chubotaru is given. The results of the study of morphotypes and features of the growth and development of representatives of the genus available in our collections are presented. The data of phenological observations are presented.

Keywords: *Asphodelaceae Yuss.*, genus *Aloe L.* introduction, classification, morphology.

Введение

Одной из задач ботанических садов является сохранения биоразнообразия растительности всего земного шара и пропаганда идей защиты его. Основной задачей коллекции фондовой оранжереи Национального Ботанического сада им А. Чуботару является ознакомление посетителей нашей экспозиции с разнообразием флоры тропических и субтропических областей Земного шара. Наиболее широко в наших коллекциях представлена флора пустынь и полупустынь. Коллекция суккулентных растений (включая кактусы) составляет более 50 % всех наших коллекционных растений. Представители рода *Aloe* занимают среди них видное место.

Род алое относится к семейству *Asphodelaceae Yuss.* и объединяет более 300 видов растений, распространенных в тропических районах Африки, на острове Мадагаскар и Аравийском полуострове. Название происходит от арабского слова «alloe», что означает горькое растение. Габитус различных видов очень разнообразен - среди них есть и розеточные, и древовидные, и ползучие формы. Как правило листья у них мясистые, цельнокрайние, расположены в розетках.[1]

Интродукция видов алое в закрытый грунт Республики Молдова была начата еще в 60-тых годах прошлого столетия. К 1975 году в коллекции было 12 видов алое. А к 1985 году эта коллекция насчитывала 21 вид. [2] В данный момент и в нашей коллекции имеется 61 таксон алое. Из них 53 вида, 1 сорт, 3 гибрида, 4 культивара. Они и стали объектами изучения особенностей роста и развития в условиях закрытого грунта Республики Молдова.

Результаты и обсуждение

Изучение морфологических особенностей роста представленных в коллекции видов алое позволило нам все имеющиеся в коллекции виды на восемь морфотипов. Понятие морфотипа было введено Е.С. Смирновой. В ее понимании морфотип любого растения определяется сочетанием формы роста и способа ветвления особи в целом. Форма роста, в свою очередь, является комплексным признаком, характеризующимся модификацией стебля, образующего осевую основу особи, олиственностью побега (длинно- или короткомерностью) и направлением роста осей.[3] Учитывая все перечисленные признаки морфологического строения представителей рода алое мы выделили 8 морфотипов имеющих место в коллекциях рода. К первому морфотипу нами были отнесены растения образующие одиночную плотную розетку. В эту группу вошли следующие виды алое: *Aloe aristata* Haw., *Aloe agavaefolia* Tod , *Aloe elgonica* Bullock, *Aloe kendongensis* Reyn. , *Aloe lateritia* Engl., *Aloe jucunda* Pole Evans., *Aloe lutescens* Groenew., *Aloe maculata* Forsk , *Aloe secundiflora* Engl, *Aloe striata* Haw., *Aloe succotrina* Lam., *Aloe suprofoliolata* Pole Evans. , *Aloe vituensis* Bak. *Aloe wickensii* Pole Evans, Второй выделенный нами морфотип был представлен сильно ветвящимися растениями, образующими плотные куртины. К ним были отнесены *Aloe brevifolia* Mill., *Aloe descoinsii* Reyn., *Aloe humilis* (L.) Mill., *Aloe jucunda* Reyn., *Aloe parvibracteata* Schoenl. *Aloe zebrina* Bak. Третий морфотип составили виды, являющиеся розеточными растениями, образующие небольшие группы. К этому морфотипу мы отнесли *Aloe barbadensis* Mill., *Aloe mudenensis* Reyn., *Aloe obscura* Mill., *Aloe saponaria* Haw. , *Aloe somaliensis* Watson, К четвертому морфотипу были причислены виды алое прямостоячие, ветвящиеся от основания побега: *Aloe arborescens* Mill., *Aloe cyrtophylla* Lavrano, *Aloe divaricata* Bgr. *Aloe jacksonii* Reyn. Представители пятого морфотипа характеризовались как кустовые формы сначала прямостоячие, затем лежащие . К этой группе были отнесены следующие виды: *Aloe aculeata* Pole Evans, *Aloe cremophylla* Reyn., *Aloe eru* Bgr., *Aloe variegata* L., *Aloe x delaetti* Radl. Шестой морфотип объединил виды с длинными ползучими побегами: *Aloe arenicola* Reyn., *Aloe ciliaris* Haw. *Aloe gracilis* Haw., *Aloe squarrosa* Bak. ex Balf., *Aloe distans* Haw. Представители седьмого морфотипа были определены как древовидные растения достигающие 4-6 м в высоту. Эту группу составили *Aloe africana* Mill., *Aloe ferox* Mill., *Aloe marlottii* Bgr., *Aloe speciosa* Bak., *Aloe traskii* Bak., *Aloe vaombe* Decorse et Poisson. Восьмой морфотип представляет в нашей коллекции всего один вид *Aloe plicatilis* (L.)Mill., который является небольшим кустарником с дихотомическим ветвлением побегов.

С целью установить степень акклиматизации различных видов алое в условиях закрытого грунта Молдовы нами в течении 6 лет были проведены фенологические наблюдения за коллекционными растениями. Методика фенологических наблюдений была следующей: каждые 10 дней (т.е. 3 раза в месяц) отмечалась стадия генеративного развития растений.(1стадия -видимого бутона, 2стадия - окрашенного бутона, 3- начало цветения,4-конец цветения, 5- наличие плодоношения. Как известно, критерием успешности акклиматизации растений в новых условиях может служить стабильное и регулярное цветение, а также наличие плодоношения. Регулярным называется цветение наблюдаемое ежегодно. Стабильное цветение отмечается не только ежегодно, но в один и тот же период. Данные, полученные за период наблюдений, показали, что в генеративную фазу из 61 таксона рода алое вступали 38таксонов. Отсутствие цветения у части исследуемых видов объясняется высоким возрастным цензом генеративной фазы развития у некоторых видов алое. Так из

ювенильного возраста в нашей коллекции еще не вышли *Aloe aculeata* Pole Evans, *Aloe marlottii* Bgr., *Aloe speciosa* Bak., *Aloe vaombe* Decorse et Poisson. *Aloe elgonica* Bullock, *Aloe secundiflora* Engl, *Aloe vituensis* Bak. *Aloe suprofoliolata* Pole Evans. Стабильное и регулярное цветение наблюдалось у 16 видов. Это *A.africana*, *A.brevifolia*, *A.ciliaris*, *A.ferox*, *A.hemingii*, *A.humilis*, *A.jacksonii*, *A.jucunda*, *A.kendongensis*, *A.laterita*, *A.lutescens*, *A.pluridens*, *A.saponaria*, *A.somaliensis*, *A.succotrina*, *A.traskii*. Всего один раз за весь период наблюдений цветение наблюдалось у 5 таксонов: *A.dawei*, *A.plicatilis*, *A.striata*, *A.striata* cv. *Coral*. *A.cv "Cosmo Grimm"*. У 17 видов переход в генеративную фазу наблюдался не регулярно с резким изменением периода цветения. Это *A.agavefolia*, *A.arenicola*, *A.aristata*, *A.barbadensis*, *A.cryptopoda*, *A.x delaete*, *A.devaricata*, *A. Eru v.maculata*, *A.kendongensis*, *A.komatiensis*, *A.longibracteata*, *A.maculata*, *A.mudenensis*, *A.obscura*, *A.quelli*, *A.vituensis*, *A.wickensis*, *A.zebrina*. Плодоношение за период наблюдений имело место у 10 видов. Удично оно отмечено у *Aloe agavaefolia*, *Aloe aristata* *Aloe ciliaris*, *Aloe divaricata* *Aloe jucunda*, *A.plicatilis*. Регулярное плодоношение наблюдалось у всего у 4 видов: *A.laterita*, *A.longibracteata*, *A.maculata*, *A.saponaria*. Следовательно именно эти четыре вида мы и можем отнести как наиболее успешно акклиматизированным в условиях закрытого грунта Республики Молдова.

Выводы.

Коллекция видов рода Алое, имеющих в фондовой оранжереи Национального Ботанического сада им. А.Чуботару дает представление о морфологическом разнообразии представителей этого рода в природе. В результате проведенного исследования были выделены по морфологическим признакам восемь морфотипов, имеющих место среди коллекционных растений рода алое.

Результаты проведенных фенологических наблюдений показали, что 62 % коллекционных видов достигают в наших условиях генеративной фазы. Что позволяет сделать вывод о высокой степени акклиматизации видов алое к условиям закрытого грунта Республики Молдова. Виды со стабильным и регулярным цветением составили 26% от всего состава коллекции. Это достаточно высокий показатель для растений закрытого грунта. Безусловно, лучше всего акклиматизированы виды имеющие полный цикл развития т.е. регулярно проходят все стадии развития растения: вегетативный рост, генеративное развитие и плодоношение. По полученным результатам к этим видам относятся *A.laterita*, *A.longibracteata*, *A.maculata*, *A.saponaria*.

Список литературы

1. JACOBSON H. *Das Sukkulenten lexicon*. Veb, Gustav Fischer Verlag, Vena, 1970, s.60-94.
2. ДВОРЯНИНОВА Л.Ф., ШЕСТАК В.И. *Тропические и субтропические растения в оранжереях Ботанического сада АН МССР Кишинев, "Штинца"*, 1985, с.131-134.
3. СМЕРНОВА Е.С. *Морфологические типы и формирование облика растений*. -Бюл.ГБС, 1974 вып. 93 с. 49-57.

CZU: 504-054:546.8/9:355-4:543.061

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p253-255

О НЕОБХОДИМОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПОДГОТОВКИ ДЛЯ ЭТОГО СПЕЦИАЛИСТОВ

ON THE NEED FOR ENVIRONMENTAL RESEARCH AND TRAINING OF SPECIALISTS FOR THIS

Светлана Пирожкова, заведующая лабораторией, врач-лаборант-гигиенист высшей категории Государственного учреждения «Черниговский лабораторный центр контроля и профилактики болезней Министерства охраны здоровья Украины», г. Чернигов, Украина

Svitlana Pyrozhkova, head of laboratory, medical laboratory scientist-hygienist of the highest category State Institution "Chernihiv Laboratory Center for Disease Control and Prevention of the Ministry of Health of Ukraine", Chernihiv, Ukraine

ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0008-0818-9086>, svetapirozh@gmail.com

Аннотация. Автор указывает на необходимость качественной подготовки специалистов для исследования окружающей среды. Это вызвано климатическими и прочими изменениями вызванными деятельностью человека. Рассмотрена проблема загрязнения почв вследствие боевых действий и приведены данные по содержанию в них тяжёлых металлов. Проанализированы основные инструментальные методы исследований воды, воздуха, грунта и пищевых продуктов. Выводы и предложения автора сделаны на основе многолетнего опыта работы врачом-лаборантом, а позднее и заведующей санитарно-гигиенической лабораторией в Черниговском лабораторном центре контроля и профилактики болезней.

Ключевые слова: тяжёлые металлы, военные действия, загрязнения, инструментальные методы, спектрофотометрия.

Abstract. The author points out the need for high-quality training of specialists for the study of the environment. This is due to climate and other changes caused by human activities. The problem of soil pollution due to hostilities is considered and data on the content of heavy metals in them are given. The main instrumental methods for studying water, air, soil and food products are analyzed. The conclusions and suggestions of the author are made on the basis of many years of experience as a laboratory doctor, and later as the head of the sanitary and hygienic laboratory at the Chernihiv Laboratory Center for Disease Control and Prevention.

Key words: heavy metals, military actions, pollution, instrumental methods, spectrophotometry.

По данным некоммерческой организации Pure Earth («Чистая Земля»), занимающейся проблемами экологии, загрязнение окружающей среды ежегодно убивает 9 млн. человек. Для сравнения, по данным на май 2022, от КОВИДа скончались 6,7 млн. человек. ООН утверждает, что 99% людей на планете дышат загрязненным воздухом. На состояние окружающей среды постоянно, и, как правило, негативно, влияет человеческий фактор. К сожалению, человек по отношению к среде обитания и её обитателям совсем не похож на «венец творения».

Вследствие экстенсивного ведения сельского хозяйства наблюдается рост загрязнённости пестицидами грунтов. Большой вред приносят техногенные катастрофы, наиболее известные из них – Чернобыльская катастрофа, загрязнение залива вблизи японского города Минамото ртутью и из последних – техногенная катастрофа в американском штате Огайо, по последствиям, аналогичная Чернобыльской.

Огромный урон окружающей среде приносят военные действия. Кроме непосредственного разрушения флоры и фауны вследствие механического повреждения гусеницами танков, осколками снарядов, пожарами, загрязнения атмосферы отработанным ракетным топливом, можно наблюдать факторы опосредованного влияния, такие как загрязнение грунта тяжёлыми металлами, соединениями серы, нефтепродуктами.

Грунты аккумулируют все вредные вещества, часть из которых попадает в грунтовые воды, часть связывается алюмосиликатами. Часть металлов попадает в растения, грибы, после чего они включаются в метаболические циклы, приводя к физиологическим изменениям и деградации. Серые лесные грунты имеют слабокислую реакцию pH, что приводит к увеличению подвижности металлов, а значит, повышению их доступности для растений. Самоочищение грунта происходит очень медленно [2]. По пищевой цепочке идёт дальнейшее попадание металлов в организм насекомых, например, пчёл [3]. При употреблении человеком загрязнённых продуктов питания (грибов, мёда), лекарственных трав, они могут вызвать острое или хроническое отравление.

Специалистами санитарно-гигиенической лаборатории Черниговского лабораторного центра контроля и профилактики болезней МОЗ Украины» были проведены исследования 93 проб грунта в местах, где происходили активные боевые действия в феврале – марте 2022р. (сельская местность полесской части Черниговской области, г. Чернигов в зоне взрывов боеприпасов).

Измерения проводились методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре «С-115-М1» с использованием ацетатно-аммонийного буфера (pH 4,8). В 83% проб грунта содержание тяжёлых металлов было меньше нижней границы линейного диапазона измерений (1 мг/кг), или ниже соответствующего ПДК. Соответственно в 17% (16 пробах) или пятой части образцов грунта фиксировались превышения ПДК, иногда значительные. Например, в с. Ивановка Черниговской области фиксировались превышения по свинцу в 14,7 раз, а в с. Вишнёвое в 13,6 раз. Чаще всего превышения фиксировались по цинку (в 1,5- 5 раза). Цинк и свинец относятся к металлам, которые наиболее активно накапливаются в грунте и их коэффициент биологического поглощения также выше, чем у многих других тяжёлых металлов [1].

Можно спрогнозировать, что такое же, или ещё большее загрязнение можно ожидать в других местах боевых действий, что может привести к ухудшению состояния окружающей среды и деградации генофонда экосистем.

Таким образом, для сохранения здоровья биосферы и человека, как её части, необходим постоянный мониторинг окружающей среды с использованием современных методов исследований. Очевидно, что для этого требуется качественная подготовка специалистов (химиков, биологов, экологов и т.п.). Программа обучения методам исследования окружающей среды должна включать современные инструментальные методы анализа воды, грунта, воздуха, пищевых продуктов и развивать исследовательские способности студентов.

Основными в практике современных аналитических лабораторий по исследованию воды, воздуха, грунта, пищевых продуктов являются следующие инструментальные методы анализа: спектрофотометрия, атомно-абсорбционная спектрофотометрия, газовая и газожидкостная хроматография, жидкостная хроматография (ВЭЖХ).

Приборы для инструментального анализа постоянно совершенствуются. В нашей лаборатории, проходит валидацию новый атомно-абсорбционный спектрофотометр Analytik Jena contra 800D, имеющий мультиспектральную лампу, позволяющую проводить измерения практически всех элементов таблицы Менделеева. Газовый хроматограф с вакуумным манифольдом и автоматическим испарителем даёт возможность определять большой спектр

летучих хлорорганических соединений в воде. Ионный хроматограф позволяет определять неорганические анионы (нитраты, нитриты и т.д.) в воде, которые раньше определяли лишь рутинными фотокolorиметрическими методами. Комбинированная система Duetta с флюоресцентным детектором даёт возможность определять нефтепродукты в воде.

При подготовке будущих специалистов необходимо обратить внимание на то, что при всём многообразии инструментальных методов и совершенствовании соответствующих приборов, все количественное определение основано на измерении какой-либо физической характеристики определяемого вещества (интенсивности светового потока или спектральных линий, площади хроматограммы и т.п.), которая пропорционально связана с количеством (или концентрацией) определяемого вещества.

Литература:

1. Вплив важких металів на врожайність сільськогосподарських культур. URL: <https://supragronom.com> время доступа 29.01.2023)
2. ИЛЬИН В.Б. Тяжёлые металлы в системе почва-растение. Новосибирск: Наука. Сиб.отд-ние, 1991. 150с.
3. ЛУКАШ О.В., ПИРОЖКОВ Є.П., ДАВИДЕНКО А.А. Бджільництво як традиційна екологічна галузь поліської частини Чернігівської області та чинники загрози їй внаслідок військових дій. «Екологія. Довкілля. Енергозбереження». 2022»: Збірник матеріалів III Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Довкілля. Енергозбереження» (1-2 грудня 2022 року, Полтава). Полтава: НУПП, 2022. С.160-163.

CZU: 574.9:069.5:582.565

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p256-257

**БИОРАЗНООБРАЗИЕ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА КОММЕЛИНОВЫЕ
(COMMELINACEAE MIRB.) В КОЛЛЕКЦИИ НАЦИОНАЛЬНОГО
БОТАНИЧЕСКОГО САДА (ИНСТИТУТ) "А. ЧУБОТАРУ"**

**BIODIVERSITY OF THE COMMELINACEAE FAMILY (COMMELINACEAE MIRB.) IN
THE COLLECTION OF THE NATIONAL BOTANICAL GARDEN (INSTITUTE) "A.
CIUBOTARU"**

Юрий Лифенко, научный сотрудник, ГУМ, НБС (И) г. Кишинев

*Iurii Lifenco, scientific researcher, USM, NBG (I) from Chisinau
ORCID: 0009-0000-1899-9682, iurilifenco@gmail.com*

Резюме. Приведена динамика развития коллекции семейства коммелиновые в условиях оранжереи Национального Ботанического Сада (Институт) "Александру Чуботару". Дана краткая характеристика родов присутствующих в коллекции Национального Ботанического Сада (Институт) "Александру Чуботару".

Ключевые слова: биоразнообразие, интродукция, коллекция, род, вид, семейство.

Abstract. The dynamics of the development of the collection of the Commeline family in the conditions of the greenhouse of the National Botanical Garden (Institute) "Alexandru Ciubotaru" is given. A brief description of the genera present in the collection of the National Botanical Garden (Institute) "Alexandru Chubotaru" is given.

Keywords: biodiversity, introduction, collection, genus, species, family.

Введение

Целью данной работы является показать разнообразие растений семейства *Commelinaceae* в условиях оранжереи Национального Ботанического Сада (Институт).

Семейство растений *Commelinaceae* представлено многолетними, реже однолетними травами обычно с более или мене мясистыми, узловатыми стеблями и листьями и волокнистыми, реже сильно и клубневидными корнями. Среди них лианы и эпифиты. Семейство *Commelinaceae* по разным источникам насчитывает от 38 до 47 родов и 500 до 700 видов. Распространены в тропических и субтропических областях обоих полушарий – в Америке, Азии (за исключением северной части), в Африке и Австралии.

Результаты и обсуждение

Интродукция – один из важнейших путей обогащения местного генофонда растений и биоразнообразия, а также позволяет решать теоретические и самые различные практические задачи, дает возможность подобрать лучшие виды с ценными хозяйственными признаками.

В коллекции Национального Ботанического Сада (Институт) семейство коммелиновые представлено 10 родами: *Calisia* Loefl, *Campelia* L., *Commelina* L., *Cyanothis* L., *Dichorisandra* (L.Linden & Rodigas) H.E.Moore, *Gibasis* (Jacq.) Rohweder, *Rheo* St. Lager & St.-Lag., *Setcreasia* (Rose) D.R.Hunt, *Spironeima* (Lindl.) Woodson, *Tradescantia* L, а также 30 видами.

В ходе фенологических наблюдений за семейством наибольшее количество ветущих растений наблюдалось у рода *Tradescantia* -11 видов и *Rheo* 2. Общее количество цветущих растений составило 20 видов.

Род *Calisia* многолетние травянистые растения. Распространены в Центральной и Южной Америке, Мексике. В коллекции представлена тремя видами: *C. elegans* Alexsander, *C.*

Repens (Jacq.) L. и *C. Repens v. Pink Lady*. Один из видов *C. elegans* представляет собой растение с ползучими, укореняющимися в узлах красноватыми стеблями. Листья очередные, сидячие, продолговатые, до 6 см, ярко-зелёные сверху и красные снизу, с продольными серебристыми полосками.

Род *Commelina* – многолетние травянистые растения, часто со стелющимися побегами. Распространены повсеместно в тропических странах, некоторые из них – в субтропических районах. В коллекции представлен *C. cyanea* С.В. Clarke.

Род *Cyanothis* в коллекции представлен одним видом *C. longifolia* Benth. произрастает в Африке. Многолетнее травянистое растение с ползучими стеблями. У данного вида листья очередные, сидячие, до 15 см, ярко-зелёного цвета, красноватые снизу, с белыми полосками-бахромой по краям. Цветки голубого цвета.

Род *Dichorisandra* – многолетнее травянистое растение. У растений данного рода листья цельные, эллиптические и ланцетовидные, у основания расширенные в виде влагалища. Цветки расположены в кистевидные или метельчатые соцветия, верхушечные, иногда пазушные, синие. Распространены в тропической Америке (Бразилия и другие страны). В роде 35 видов из которых в коллекции представлены три вида: *D. tyrsifolia* Mart., *D. thyrsifolia v. variegata*, *D. reginae* W. Ludw.

Род *Rheo* в коллекции представлен четырьмя видами: *R. Discolor* (L'Hér.) Hance, *R. discolor v. vittata* (L'Hér.) Hance, *R. spathaceae* (Sw.) Stearn, *R. spathaceae v. variegata* (Sw.) Stearn. Один из видов *R. discolor* распространено в тропических влажных лесах Центральной Америки. Многолетнее травянистое корневищное растение, образует многопобеговый кустик. Листья до 20 см, сидячие, на верхушке заострённые, тёмно-зелёного цвета сверху и красноватые снизу. Цветки мелкие, белые, в соцветиях.

Род *Setcreasia* – многолетнее травянистое растение. Распространено в штате Техас и Мексике. Род состоит из 9 видов. В коллекции представлена одним видом *S. purpurea* (Rose) D.R.Hunt. Многолетнее травянистое растение с ползучими, приподнимающимися длинными стеблями. Листья сидячие, опушённые редкими длинными волосками. Цветки розовые, стебли и листья пурпурно-фиолетовые.

Род *Tradescantia* – многолетние травянистые растения. Побеги ползучие или прямостоячие. Листья эллиптические, яйцевидные, ланцетные, очередные. Соцветия пазушные, расположены в пазухах вверху листьев и верхушечные. Коллекция представлена 13 видами: *T. albiflora albo-vitata*, *T. blosfeldiana*, *T. brevifolia*, *T. chrysophylla* M.Pei, *T. fluminensis* Vell., *T. fluminensis Quick-silver* Vell., *T. fluminensis Whit Strip* Vell., *T. fluminensis Tricolor* Vell., *T. pilosa* L., *T. reginae* (L.Linden & Rodigas) H.E.Moore, *T. zebrina Purpusii* L., *T. zebrina* L., *T. Baby Bunny Bellies* L. [2, 3]

Выводы: На данный момент коллекция растений сем. коммелиновых представлена 10 родами из которых больше всего представлены: *Tradescantia* (13), *Rheo* (4), *Dichorisandra* (3), *Calisia* (3).

Surse bibliografice

1. СААКОВ С. Г. *Оранжевые и комнатные растения и уход за ними*. — Л.: Наука, 1985. — 621 с.
2. *Жизнь растений*: в 6 т. / гл. ред. А. Л. ТАХТАДЖЯН. — М.: Просвещение, 1982. — Т. 6: Цветковые растения / под ред. А. Л. ТАХТАДЖЯНА. — 543 с.
3. ДВОРЯНИНОВА, К.Ф.; ШЕСТАК В.И. *Тропические и субтропические растения в оранжереях ботанического сада АН СССР*. — Кишинев: Штиинца, 1985. — 192с

MATERIALE NOI ȘI BIOTEHNOLOGII
NEW MATERIALS AND BIOTECHNOLOGIES

CZU: 615.471:61:57:535.375.5

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p259-261

**NANOTUBURI DE CARBON CU UN SINGUR PERETE DECORATE CU
NANOPARTICULE DE AUR PENTRU APLICAȚII ÎN IMAGISTICA RAMAN A
CELULELOR**

**SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES DECORATED WITH GOLD
NANOPARTICLES FOR APPLICATIONS IN RAMAN IMAGING OF CELLS**

*Alexandru Rotaru, dr., Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași, Romania;
Institutul de Cercetare, Inovare și Transfer Tehnologic, UPS „Ion Creangă” din Chișinău
Victor Ciornea, dr., conf. univ., UPS „Ion Creangă” din Chișinău*

*Alexandru Rotaru, PhD, Institute of Macromolecular Chemistry „Petru Poni” from Iași, Romania;
Institute for Research, Innovation and Technology Transfer, UPS “Ion Creanga” from Chisinau,
ORCID: 0000-0002-1280-9515, rotaru_a@yahoo.com.com
Victor Ciornea, PhD, lecturer, UPS “Ion Creanga” from Chisinau,
ORCID: 0009-0000-6704-8728*

Abstract. *Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are 1D structures with unique physical and chemical properties that are promising for use in a variety of fields, including biomedicine. However, their low solubility in water makes them difficult to use for biomedical applications. To overcome this, different methods have been developed to make them soluble, including wrapping them in polymers or biopolymers, or chemically modifying them. SWNTs also have unique optical properties, such as photoluminescence in the NIR and strong resonant Raman signatures, making them useful as nanoprobes in biomedical imaging and phototherapies. By decorating SWNTs with noble metal nanoparticles, such as gold nanoparticles (AuNPs), the composite material can exhibit an excellent surface-enhanced Raman scattering (SERS) effect, which has potential applications in cell imaging. The presentation describes a new and easy way to decorate SWNTs with AuNPs using synthetic DNA, which strongly enhances their Raman signal. One of the benefits of this method is the presence of free DNA around the SWNT-AuNPs, which allows for further modification of the nanocomposite using complementary DNA strands containing molecules of interest.*

Keywords: *Carbon nanotubes, DNA, Gold nanoparticles, surface-enhanced Raman scattering (SERS), cell imaging.*

Introducere

Nanotuburile de carbon cu un singur perete (single-walled carbon nanotubes (SWNT)) au atras un interes semnificativ în domeniul medicinei bio-orientate cu potențialele aplicații în detectarea biologică, administrarea de medicamente, fototerapie și imagistica biomedicală [1]. Aceste aplicații se datorează structurii unidimensionale unice a SWNT care prezintă semnale Raman distinctive pentru imagistica Raman. Aplicațiile nanotuburilor de carbon nemodificate sunt limitate datorită coeficientului de extincție molar relativ scăzut și, prin urmare, de un timp relativ lung de achiziție spectrală. Împrăștierea Raman îmbunătățită de suprafață (surface-enhanced Raman scattering (SERS)) este un efect capabil să îmbunătățească puternic semnalele Raman ale moleculelor din apropierea suprafețelor de metal nobile sau a nanoparticulelor metalice. În studiul prezentat, raportăm utilizarea nanoparticulelor de aur (AuNP) funcționalizate cu multiple secvențe de ADN sintetic monocatenar, pentru a prepara nanocompozite funcționale SWNT-AuNP. Nanocompozitele SWNT-AuNPs au fost testate cu succes pentru imagistica SERS a celulelor canceroase HeLa [2].

Rezultate și discuții

În prima etapă, AuNP de 20 nm acoperite cu citrat obținute prin metoda standard Turkevich au fost supuse concentrării și stabilizării ulterioare cu sare dipotasică de bis(*p*-sulfonatofenil)fenilfosfină

[3]. Această procedură ne-a permis să obținem o soluție stoc de 1 μM de AuNP stabilizate cu fosfină, utilizate ulterior pentru funcționalizarea cu secvențe de ADN. Pentru a acoperi complet suprafața AuNP cu ADN monocatenar, secvența de ADN (T)40 modificată cu 3'-tiol a fost utilizată într-un exces de 200 de ori, incubată la temperatura camerei într-o soluție tampon 1xTAE (pH = 7.00) timp de 48 de ore. AuNP funcționalizate cu ADN (AuNPs-DNA) obținute au fost caracterizate prin TEM (Fig. 1.) și utilizate pentru funcționalizarea SWNT-urilor.

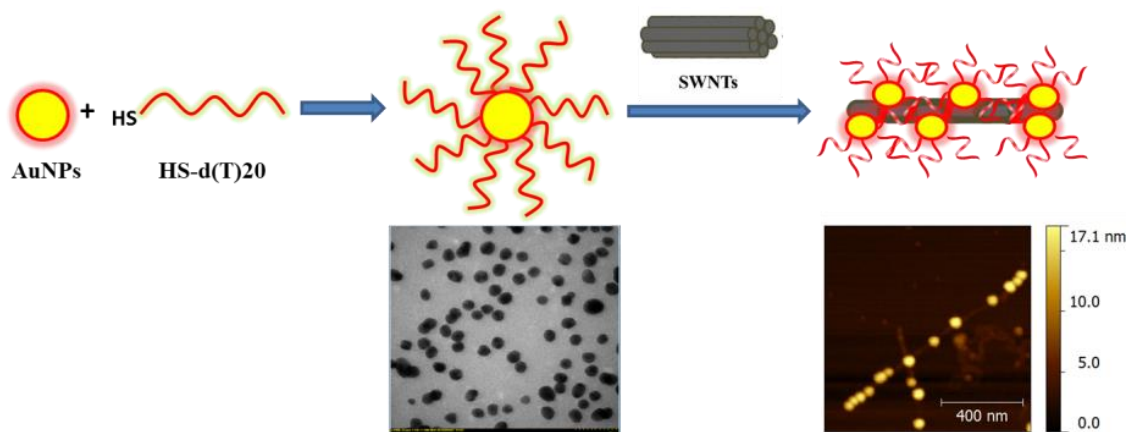


Fig. 1. Proiectarea nanoconjugatelor SWNT-AuNPs: funcționalizarea AuNP cu ADN (jos- imaginea TEM); decorarea SWNT individuale cu AuNP funcționale cu ADN (jos-imaginea AFM)

Așteptările noastre au fost ca, în timpul ultrasonificării, o parte din secvențele lungi de ADN atașate de AuNP să se înfășoare în jurul SWNT individuale, ducând la atașarea AuNP la suportul de carbon. Alicote din amestecul de reacție în timpul sonicării au fost colectate la fiecare 30 de minute și îmbunătățirea semnalului Raman a fost monitorizată prin măsurarea spectrelor sub excitație laser de 633 nm. În special, a fost observat picul benzii G la $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$, fiind cea mai intensă caracteristică Raman a SWNT, folosită și ca măsură directă pentru distribuția SWNT în interiorul probelor biologice.

În continuare, celulele canceroase HeLa au fost incubate cu SWNT-AuNP proaspăt preparate timp de 24 de ore, spălate intens cu apă ultrapură și apoi fixate cu glutaraldehidă 2,5% înainte de imagistica Raman (Fig. 2.).

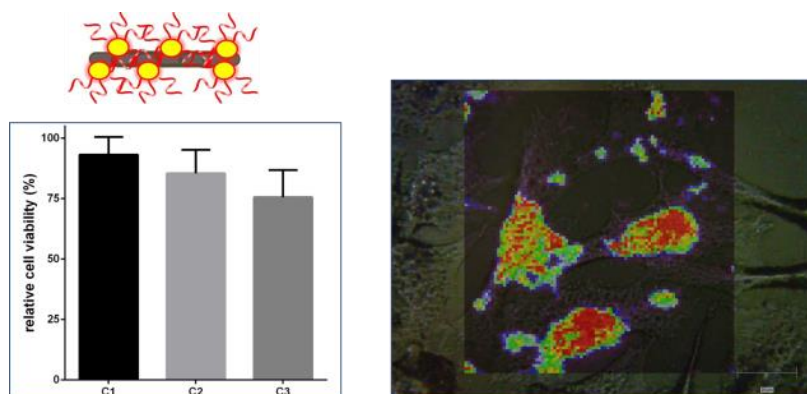


Fig. 2. Citotoxicitatea a SWNT-AuNPs (testul MTS) și imagistica Raman suprapusă cu imagistica optică a celulelor HeLa

Imaginile au fost efectuate folosind un laser de 633 nm (17 mW) ca sursă de lumină de excitație. În plus, a fost folosit un microscop optic echipat cu obiectiv $\times 50$ pentru a compara imaginile optice și imaginile Raman ale zonei investigate. În aceste condiții experimentale, au fost observate semnale Raman puternice și zonele colorate au corespuns intensităților benzii G care pot fi utilizate ca indicator al prezenței compozitelor SWNT-AuNP în celulele analizate. Prin suprapunerea imaginilor optice și Raman, am putut observa că semnalele colorate furnizate de SWNT-AuNP au fost localizate predominant pe celulele HeLa, cu puține sau deloc semnale de fundal observate în imaginile analizate, arătând atașarea specifică a SWNT-AuNP-urilor la celule.

Concluzii

A fost dezvoltată o metodă pentru a decora nanoparticulele de aur pe nanotuburi de carbon individuale asistată de ADN în faza de soluție, producând nanocompozite SWNT-AuNP care au prezentat un efect SERS vizibil. Datorită semnalelor Raman îmbunătățite ale nanotuburilor de către SERS, a fost posibilă imagistica Raman a celulelor canceroase HeLa.

Bibliografie

1. BARTELMESS, J.; QUINN, S.J.; GIORDANI, S. Carbon nanomaterials: multi-functional agents for biomedical fluorescence and Raman imaging. *Chem Soc Rev.* 2015, 44, 4672–4698, (IF: 54.56).
2. URSU, E.; DOROFTEI, F.; PEPTANARIU, D.; PINTEALA, M.; ROTARU, A. DNA-assisted decoration of single-walled carbon nanotubes with gold nanoparticles for applications in surface-enhanced Raman scattering imaging of cells, *Journal of Nanoparticle Research.* 2017, 19, 181, (IF: 2.255).
3. DING, B.Q.; DENG, Z.T.; YAN, H.; CABRINI, S.; ZUCKERMANN, R.N.; BOKOR, J. Gold nanoparticle self-similar chain structure organized by DNA origami. *J Am Chem Soc.* 2010, 132, 3248–3249, (IF: 16.38).

CZU: 54-386:547.913:581.1

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p262-268

**EFECTUL UNOR COMPUȘI COORDINATIVI ASUPRA CREȘTERII ȘI
PRODUCTIVITĂȚII PLANTELOR DE CULTURĂ**

**THE EFFECT OF SOME COORDINATION COMPOUNDS ON THE GROWTH AND
PRODUCTIVITY OF CROP PLANTS**

*Anastasia Ștefîrță, dr. hab., prof. cerc., Istitutul de Chimie al USM,
Istitutul de Genetică Fiziologie și Protecție a Plantelor al USM
Ion Bulhac, dr. hab., conf. cerc., Istitutul de Chimie al USM
Lilia Brînză, dr., conf. cerc., UPS „Ion Creangă” din Chișinău,
Istitutul de Chimie al USM*

*Eduard Coropceanu, dr., prof. univ., UPS „Ion Creangă” din Chișinău
Nicolai Aluchi, dr., conf. univ., UPS „Ion Creangă” din Chișinău
Maria Cocu, dr., conf. cerc., Istitutul de Chimie al USM,*

*Anastasia Ștefîrță, Doctor Habilitate, Professor, Institute of Chemistry of MSU,
Institute of Genetics, Physiology and Plant Protection of MSU
ORCID: 0009-0009-7254-2806, anastasia.stefirta@gmail.com*

*Ion Bulhac, Doctor Habilitate, Associated Professor, Institute of Chemistry of MSU,
ORCID: 0000-0002-2437-2875*

*Lilia Brînză, PhD, Associated Professor, UPS „Ion Creangă” from Chisinau,
Institute of Chemistry of MSU,
ORCID: 0000-0003-1936-4376*

*Eduard Coropceanu, PhD, Univ. Professor, UPS „Ion Creangă” din Chișinău
ORCID: 0000-0003-1073-828X*

*Nicolai Aluchi, PhD, Associated Professor, UPS „Ion Creangă” from Chisinau
ORCID: 0000-0003-1874-8474*

*Maria Cocu, PhD, Associated Professor, Institute of Chemistry of MSU,
ORCID: 0000-0001-8572-0258*

Abstract. *In vegetation and field experiments over several years, the effect of biologically active coordination compounds (BACC) on the growth, productivity and yield of corn, soybean, sorghum, bean, cucumber, tomato, peanut plants were studied. It has been established that the pre-treatment of seeds for sowing and the foliar apparatus during vegetative growth with BACC significantly influences the functional processes of plants both at the initial stages of ontogenesis and in critical periods. The effect is due to the increase in the ability to optimize water homeostasis, the content of assimilatory pigments, photosynthesis, the efficiency of water use for the formation of a production unit. Plants pre-treated with BACC are characterized by productivity, adaptability and increased resistance to insufficient moisture, heat and temperature drops.*

Key-words: *biologically active coordination compounds, plants, growth, productivity, resistance*

Introducere

Securitatea alimentară și sporirea productivității plantelor în condițiile schimbării Climei reprezintă la momentul actual una dintre cele mai stringente probleme ale societății [2]. Condițiile nefavorabile din mediul ambiant au o influență nefastă asupra creșterii, dezvoltării și productivității plantelor cu urmări subletale sau letale. În legătură cu aceasta în ultimii ani tot mai des apare necesitatea sporirii rezistenței la secetă și majorării/stabilizării productivității celor mai importante

culturi agricole. O posibilitate importantă și încă nevalorificată de majorare a productivității culturilor agricole în condiții suboptimale de mediu este considerată utilizarea substanțelor fiziologic active (SFA) cu efect de modificare a diferitor procese metabolice și de reglare a creșterii, dezvoltării plantelor. Printre SFA de ultimă generație merită atenție compușii coordinativi biologic activi, care au ca agenți de helatare substanțe native proprii organismului vegetal și ioni de metale-microelemente, care, ușor pot fi incluși în metabolism și care sunt efectivi în concentrații mai mici [1, 12, 15, 20]. Acest fapt permite reducerea dozelor de preparate chimice utilizate și celor de tip hormonal, precum și presing-ul asupra mediului înconjurător. Prospecțiunea SFA efective și netoxice devine îndeosebi de oportună la etapa actuală de dezvoltare a economiei naționale în legătură cu problemele ecologiei și necesitatea majorării productivității culturilor agricole.

Reieșind din cele relatate, *obiectivul general* al investigațiilor a constatat în prospecțiunea căilor de temperare a impactului secetei, condițiilor hipo- și hipertermice din timpul vegetației asupra plantelor, prin utilizarea unor compuși coordinativi în care ca agenți de helatare au servit substanțe native proprii organismului vegetal.

Lucrarea dată conține o scurtă trecere în revistă a celor mai importante rezultate ale investigațiilor de mai mulți ani realizate în acest aspect.

Materiale și metode de cercetare

Cercetările s-au realizat în laboratoarele, Complexul de Vegetație și pe câmpurile Institutului de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor al USM, pe parcele mici conform cerințelor Centrului de Stat pentru testarea și omologarea produselor fertilizante și fitoameliorante. CCBA au fost sintetizați în laboratorul Chimie Coordinativă al Institutului de Chimie al USM.

În calitate de obiecte de studiu au servit plante de *Zea mays* L., hibrizii M291, P459 și P458; *Phaseolus vulgaris*, L., soiul Porumbița; *Glycine max* (L.) Merr., soiurile Bucuria, Nadejda, Deea, Moldovița; *Cucumis sativus* L., soiurile Concurent și Mirabela și hibrizii Rodnicioc F₁ și Icar F₁; *Lycopersicon esculentum* L., cv. Lider; *Arachis hypogaeae* (L.) soiul Fazenda 2; plante de sfeclă roșie (*Béta vulgaris* L. var. *conditiva Alef.*), soiurile Egipteana plată și Cilindrica; sfeclă de zahăr (*Béta vulgaris* L.), soiul Baracuda; plante de usturoi (*Allium sativum*, L.), cv. Izumrud; și al.

În experiențe de câmp semințele au fost incrustate cu SFA înainte de semănat și tratate foliar cu soluția respectivă în timpul creșterii vegetative a plantelor. Experiențele s-au realizat prin metoda de blocuri în trei repetări cu variantele amplasate randomizat. Despre efectul CCBA asupra plantelor s-a conchis prin identificarea diferențelor parametrilor morfofiziologici ai proceselor de creștere, productivității primare și părții agricol valoroase a plantelor pre-tratate cu CCBA și plantelor martor. Estimarea reacțiilor adaptive s-a efectuat prin gradul de modificare a intensității proceselor fiziologice și biochimice, înălțimii, suprafeței foliare, biomasei, productivității și structurii recoltei plantelor.

Rezultate și discuții

Rezultatele investigațiilor au demonstrat, că la pre-tratarea plantelor de *Zea mays* L., cu clasteri trinucleari Trifeden și Difecoden și supuse acțiunii stresului hidric (Sh), condiționat de secetă, are loc sporirea nivelului aminoacizilor liberi, ce provin din acidul piruvic, oxoglutarat și oxaloacetat, precum și a aminoacizilor aromatici – fenilalaninei și tirozinei. Clusterii trinucleari în baza N,N-dietilnicotinamidei cu nucleul [Fe³⁺Co²⁺O] induc majorarea conținutului proteinelor ușor solubile (PUS) în organele plantelor în condiții optime de umiditate și menținerea la un nivel stabil în condiții de secetă. Modificările cantitative și calitative ale PUS, induse de CCBA cu Fe³⁺ și Co²⁺, la etapele inițiale de creștere se păstrează și în organele plantelor mature, ceea ce permite de presupus formarea

unui anumit fenotip de plante, rezistente la acțiunea secetei [13]. Stabilizarea reacțiilor biochimice și proceselor fiziologice (tab. 1 și 2) în organismul vegetal este asociată cu majorarea potențialului de rezistență a plantelor la stresul cauzat de secetă și stabilizarea productivității.

Productivitatea plantelor de porumb și fasolea pre-tratate cu CCBA în condiții optime de umiditate cât și de secetă moderată, se mențin la un nivel mai ridicat comparativ cu plantele martor [3, 4, 9, 10, 11, 17, 18].

Se știe, că dacă timpul secetos coincide cu etapa inițială a organogenezei pierderile de roadă sunt maxime din cauza perturbării procesului de divizare a celulelor, reducerii energiei de germinare și densității plantelor pe unitate de suprafață, precum și acumulării fitomasei plantulelor.

Tabelul 1. Indicii de productivitate a plantelor de *Phaseolus vulgaris* L., pre-tratate cu CCBA

Variante	Productivitatea, g / plantă		Numărul boabelor, buc./plantă		Masa a 1000 de boabe, g	
	M ± m	Δ, % martor	M ± m	Δ, % martor	M ± m	Δ, % martor
Martor	$\frac{9,11 \pm 0,21^*}{6,42 \pm 0,12^{**}}$		$\frac{57,85 \pm 0,48}{40,67 \pm 0,25}$		$\frac{162,33 \pm 2,14}{157,86 \pm 1,97}$	
Conimid, 0,001%	$\frac{10,92 \pm 0,17}{8,37 \pm 0,09}$	$\frac{+19,86}{+30,37}$	$\frac{60,45 \pm 1,13}{49,16 \pm 0,81}$	$\frac{+4,49}{+20,87}$	$\frac{180,65 \pm 1,45}{170,25 \pm 2,01}$	$\frac{+11,29}{+7,85}$

*- indicii plantelor de pe fond optim de umiditate;

** - indicii plantelor pe fond de insuficiență de umiditate.

Tabelul 2. Efectul CCBA asupra proceselor de asimilație în frunzele plantelor în condiții de secetă moderată

Variante	Intensitatea fotosintezei, mmol/m ² /h	Intensitatea transpirației, mmol/m ² /h	EUA,* mmol CO ₂ /mmol H ₂ O	Conductibilitatea stomatală, mmol/m ² /h
	M ± m	M ± m	M ± m	M ± m
<i>Phaseolus vulgaris</i> L.				
Martor	3,59 ± 0,09	1,31 ± 0,009	2,74 ± 0,08	0,015 ± 0,0002
Conimid	5,04 ± 0,07	1,70 ± 0,005	2,96 ± 0,07	0,020 ± 0,0008
<i>Zea mays</i> L.				
Martor	3,16 ± 0,02	3,42 ± 0,01	0,92 ± 0,01	0,20 ± 0,0007
Coditiaz	6,21 ± 0,03	3,94 ± 0,01	1,58 ± 0,02	0,27 ± 0,0009

Rezultatele multiplelor experiențe de laborator au demonstrat efectul benefic și autentic al clusterilor trinucleari luați în studiu asupra energiei de germinare, mobilizării și utilizării asimilatelor din cariopse, creșterii și acumulării biomasei plantulelor, precum și asupra rizogenezei și formării aparatului asimilator la etapele inițiale ale ontogenezei.

Efect major asupra activizării proceselor vitale la germinarea semințelor și creșterii plantulelor de *Zea mays* L. a fost înregistrat la utilizarea Difecoden-ului și a constituit 145,25 la sută. Energia de germinare a semințelor la un potențial al apei în substrat de numai -1,5 – -1,7 MPa în varianta control s-a micșorat de 2,42 ori, iar la semințele tratate cu Trifeden și Difecoden energia de germinare a fost

de 1,4-1,5 ori mai mare comparativ cu martorul, expus în aceleași condiții de stres hidric. Utilizarea compușilor coordinați ai Fe^{3+} , dar, mai cu seamă, cei ce conțin și Fe^{3+} și Co^{2+} , au condiționat o sporire veridică a fondului de pigmenți în frunze. Productivitatea plantelor de porumb pre-tratate cu Coditiaz, Trifeden și Difecoden în condiții de secetă moderată se menține la un nivel mai ridicat comparativ cu plantele martor: cu 124,4; 135,0 și 157,0% respectiv. Reducerea recoltei în condiții de deficit de umezeală a constituit 60,4% la plantele martor și 46,7% – la plantele tratate cu Trifeden și 41,0% respectiv la plantele tratate cu Difecoden.

S-a stabilit, că administrarea suplimentară a Trifenamid-ului, Difecoden-ului și Difemanden-ului favorizează procesele de creștere, dezvoltare și productivitate a plantelor de *Cucumis sativus* L., *Lycopersicon esculentum* L. și *Arahis hypogae* L. – unele dintre culturile ce necesită o tehnologie de cultivare cât mai inocivă din punct de vedere ecologic [7, 14, 16, 19]. Testările au demonstrat (tab. 3) accelerarea creșterii plantelor deja la stadiile inițiale ale ontogenezei.

Tabelul 3. Influența unor CCBA asupra productivității plantelor

Variante	Productivitatea, g/pl		Recolta	
	M ± m	Δ, % martor	M ± m	Δ, % martor
<i>Cucumis sativus</i> L. soiul Concurent				
Martor	291,9 ± 5,6		2087,5 ± 50,8 (g/m ²)	
Trifenamid	407,2 ± 9,8	39,50	3664,4 ± 88,6 (g/m ²)	75,54
<i>Arahis hypogae</i>, L. soiul Fazenda 2				
Martor	9,4 ± 0,3		19,8 ± 0,6 (q/ha)	
Difecoden	11,8 ± 0,6	25,54	24,8 ± 1,2 (q/ha)	25,25
Difemanden	14,6 ± 0,6	55,32	29,9 ± 1,4 (q/ha)	51,01

Tratarea semințelor cu Trifeden și Trifenamid condiționează majorarea energiei de germinare a semințelor, accelerarea rizogenezei, acumulării biomasei plantei, precum și a gradului de ramificare a rădăcinilor adventive. S-au înregistrat modificări cantitative ale unor componente ale productivității plantelor de castraveți și tomate - stimularea fructificării și vitezei de creștere a fructelor, ceea ce asigură majorarea productivității plantelor comparativ cu plantele martor. Efect major asupra plantelor de castraveți și arahide a condiționat tratarea cu compuși în baza vitaminei PP. Recolte majore s-au obținut și la colectarea producției timpurii.

Se știe, că lipsa borului provoacă putrezirea „inimii” sfeclei de zahăr, reduce viteza de transport a zahărului, fenomen manifestat deosebit de evident în verile secetoase. Actualmente se pune problema de eficientizare a aplicării fertilizanților pentru optimizarea productivității și acumulării zahărului în rizocarpul sfeclei de zahăr prin minimizarea administrării lor în sol, vizând evitarea poluării mediului. Prin prisma acestui obiectiv a fost testat efectul Difecoden-ului – compus coordinațiv, ce conține fier și cobalt, și Cobamid-ului - compus coordinațiv al cobaltului(III) și borului asupra recoltei și producției de zahăr a plantelor de sfecla de zahăr (*Beta vulgaris* L. *saccharifera*), soiul Baracuda. S-a înregistrat o accelerare a germinării și creșterii plantelor sub influența compușilor luați în studiu, ceea ce indirect demonstrează efectul lor asupra dividerii celulelor și biosintezei componentelor citoplasmei. Administrarea CCBA cu Co și Fe, Co și B a

condiționat formarea unui aparat asimilator cu conținut sporit de pigmenți. Amendamentele de CCBA au influențat veridic productivitatea plantelor (tab. 4).

Pre-tratarea plantelor cu soluții apoase de Difecoden și Cobamid, asigură comparativ cu plantele martor majorarea recoltei de rizocarpi, conținutului de zahăr din ei, ceea ce are drept urmare sporirea producției de zahăr la unitate de suprafață (cu 13 și 18% respectiv). Efect maxim se obține la tratarea semințelor înainte de semănat și aparatului foliar al plantelor cu soluții apoase de Cobamid [5].

Tabelul 4. Influența SFA asupra recoltei plantelor și conținutului de zahăr în rizocarpii sfeclii de zahăr

Variante	Recolta				Conținutul de zahăr în rizocarpi, %		Conținutul total de zahăr, t / ha	
	parcelă - 15 m ² , kg		hectar, tone		M ± m	Δ, % martor	M ± m	Δ, % martor
	M ± m	Δ, % martor	M ± m	Δ, % martor				
Martor	54,2 ± 0,7		37,4 ± 0,5		19,2 ± 0,6		5,6 ± 0,2	
Difecoden, 0,001%	57,0 ± 0,9	5,2	39,3 ± 0,7	5,1	20,9 ± 0,7	7,21	6,1 ± 0,2	13,1
Cobamid, 0,001%	60,5 ± 0,9	11,6	41,7 ± 0,6	11,5	20,7 ± 0,4	5,67	6,5 ± 0,1	18,4

Plantele de sfeclă roșie (*Béta vulgaris* L. var. *conditiva Alef.*) de soiurile Cilindrica și Egipteana plată, tratate cu soluția preparatului Compozit se caracterizează prin conținut mai înalt de pigmenți asimilatori (tab. 5), prin intensificarea proceselor de asimilare a carbonului, transpirației și eficienței utilizării apei, o mai bună creștere și dezvoltare comparativ cu plantele tratate cu soluțiile elementelor corespunzătoare sub formă de săruri minerale și, îndeosebi, comparativ cu plantele martor (tab. 6).

Tabelul 5. Conținutul pigmentilor asimilatori (mg · 100 g⁻¹ m. p.) în frunzele plantelor sfeclă roșie, cv. Cilindrica, tratate cu SFA

Variante	Clorofila a, mg/100 g m. p.		Clorofila b, mg/100 g m. p.		Carotenoizi, mg/100 g m. p.	
	M ± m	Δ, % martor	M ± m	Δ, % martor	M ± m	Δ, % martor
Martor	47,98 ± 0,44		11,76 ± 0,21		12,79 ± 0,34	
Compozit	91,40 ± 0,83	+ 90,50	35,58 ± 0,36	+202,5	28,04 ± 0,72	+119,2

Tabelul 6. Influența substanțelor fiziologic active asupra intensității fotosintezei, transpirației și conductibilității stomatale la plantele de sfeclă roșie

Variante	Intensitatea fotosintezei, mmol/m ² /h	Intensitatea transpirației, mmol/m ² /h	EUA, mmol CO ₂ /mmol H ₂ O	Conductibilitatea stomatală, mmol/m ² /h
Martor	10,95 ± 0,28	3,55 ± 0,12	3,08 ± 0,09	0,39 ± 0,009
Compozit	14,14 ± 0,49	4,02 ± 0,10	3,52 ± 0,08	0,85 ± 0,008

Fertilizarea extraradiculară a plantelor cu preparatul Compozit are un impact pozitiv asupra productivității plantelor și calității producției. La plantele tratate cu soluții apoase de Compozit în totalitatea producției predomină fracția "mare" și "medie" de rizocarpi [6].

Optimizarea creșterii și productivității plantelor de porumb și fasolea se poate realiza prin tratarea semințelor pentru semănat și aparatului foliar pe parcursul vegetației cu soluție apoasă de Galmet – preparat ce conține galați de K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} și săruri de molibdat de potasiu și paramolibdat de amoniu [3]. Sărurile acidului galic cu K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Mo^{2+} , au o influență veridic benefică asupra creșterii, productivității și eficienței utilizării apei de către plante atât în condiții favorabile, cât și la un deficit de umiditate în sol [8]. Pre-tratarea semințelor pentru semănat și aparatului foliar în perioada de vegetație în condiții naturale de umiditate condiționează sporirea recoltei de boabe la porumb cu 8-17%; la fasolea de zahăr – cu 9-25%; la *Cucumis sativus* L. – cu 20-50% și la *Lycopersicon esculentum* L. – cu 25-40% comparativ cu controlul.

Rezultatele obținute au demonstrat efectul veridic și semnificativ al tratării semințelor cu CCBA asupra vitezei de mobilizare și utilizare a asimilatelor din cariopse și cotiledoane, energiei de germinare a semințelor, asupra creșterii și acumulării biomasei plantulei, rizogenezei și formării aparatului foliar la etapele inițiale a ontogenezei.

Concluzii

Compușii coordinațivi cu liganzi oximici posedă proprietăți de substanțe bioactive cu impact pozitiv asupra creșterii, dezvoltării, rezistenței și productivității plantelor atât în condiții favorabile cât și moderat nefavorabile.

CCBA amplifică toleranța plantelor la condițiile nefavorabile din mediul extern prin majorarea conținutului aminoacizilor liberi, stabilizarea conținutului proteinelor ușor solubile, majorarea eficienței utilizării apei în procesul de formare a productivității, prin intensificarea proceselor de asimilare a dioxidului de carbon ceea ce asigură menținerea la un nivel semnificativ mai mare al acumulării biomasei și productivității plantelor.

În condiții de umiditate redusă CCBA au o influență de diminuare a efectului secetei asupra formării aparatului asimilator, acumulării biomasei și recoltei plantelor.

Cercetările au fost realizate în cadrul proiectului finanțat de ANCD: 20.80009.5007.28, titlul: Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complecșilor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentanți.

Bibliografie

1. COROPCEANU, E.; CILOCI, A.; ȘTEFÎRȚĂ, A.; BULHAC, I. *Study of useful properties of some coordination compounds containing oxime ligands*. Academica Greifswald, Germany. 2020, 266 p.
2. JENTSCH, A.; KREYLING, J.; ELMER, M.; GELLESCH, E. et al. *Climate extremes initiate ecosystem-regulating functions while maintaining productivity*. Published in: *Journal of Ecology*. 2011, 99, p. 689-702.
3. PISCORSCAIA, V.; ȘIȘCANU, G.; ȘTEFÎRȚĂ, A. și al. *Procedeu de tratare a semințelor de soia*. Brevet de invenție MD 1386.
4. PISCORSCAIA, V.; ȘIȘCANU, G.; ȘTEFÎRȚĂ, A. și al. *Procedeu de sporire a rezistenței plantelor de soia la temperaturi joase*. Brevet de invenție MD 1015.
5. ȘTEFÎRȚĂ, A.; BULHAC, I.; LISNIC, S. și al. *Procedeu de cultivare a sfecei de zahăr*. Brevet de invenție MD 510. 2012-11-30.
6. ȘTEFÎRȚĂ, A.; BULHAC, I.; BOTNARI, V. și al. *Procedeu de cultivare a sfecei roșii Beta vulgaris L.* Brevet de invenție MD 813. 2015-04-30

7. ȘTEFÎRȚĂ, A.; ALUCHI, N.; BUCEACEIA, S. și al. *Hexa- μ -acetato(0,0)- μ_3 -oxo-tris(N,N-dietilnicotinamidă)-difier(III)mangan(II) dihidrat – regulator al creșterii arahidelor și procedeu de tratare a acestora*. Brevet de invenție MD 2361.
8. ȘTEFÎRȚĂ, A.; BRÎNZĂ, L.; MELENCIUC, M. și al. *Procedeu de cultivare a plantelor*. Brevet de invenție MD 3391. 2007-09-30
9. ȘTEFÎRȚĂ, A.; TURTĂ, C.; TOMA, S. și al. *Procedeu de sporire a rezistenței plantelor la condiții suboptimale de umiditate*. Brevet de invenție MD 1131.
10. ȘTEFÎRȚĂ, A.; BULHAC, I.; MELENCIUC, M. și al. *Azotat de trans-(dimetilgloximato) bis(nicotinamid)cobalt(III)dihidrat – substanță cu proprietăți antioxidative*. Brevet de invenție MD 4274. 2014.09.30
11. ȘTEFÎRȚĂ, A.; BULHAC, I.; MELENCIUC, M. et al. *Procedeu de cultivare a plantelor*. Brevet de invenție MD 511. 2012-11-30.
12. ȘTEFÎRȚĂ, A.; BRÎNZĂ, L.; TOMA, S. și al. *Opțiuni fiziologice de fortificare a plantelor în condiții de insuficiență de umiditate*. În: Diminuarea impactului factorilor pedoclimatici extremali asupra plantelor de cultură. Chișinău. 2008, p. 166-203.
13. ȘTEFÎRȚĂ, A.; BRÎNZĂ, L.; VARBIE, V.; ALUCHI, N. *Fiziologia stresului, adaptării și rezistenței la secetă a plantelor de cultură*. Chișinău, 2017. TAȘM. 2017, 372 p. ISBN 978-9975-62-408-4.
14. ȘTEFÎRȚĂ, A.; BUCEACEIA, S.; BRÎNZĂ, L. și al. *Procedeu de cultivare a plantelor legumicole*. Brevet de invenție MD 3495.
15. ȘTEFÎRȚĂ, A.; BULHAC, I.; COROPCEANU, E.; VOLOȘCIUC, L.; BRÎNZĂ, L. *Effect of Cytokinin-Type Compounds on The Self-Regulation of Plant Water Status Under Conditions of Adverse Humidity Variation and Repeated Water Stress*. SSRG International Journal of Agriculture and Environmental Science. 2021, 8 (3), p. 1-7.
16. ȘTEFÎRȚĂ, A.; CERNAT, V.; BUCEACEIA, S. și al. *Procedeu de sporire a rezistenței plantelor la frig*. Brevet de invenție MD 684.
17. ȘTEFÎRȚĂ, A.; CERNAT, V.; BUCEACEIA, S. și al. *Procedeu de tratament seminal al plantelor*. Brevet de invenție MD 857.
18. ȘTEFÎRȚĂ, A.; CERNAT, V.; BUCEACEIA, S.; ALUCHI, N. și al. *Hexa-u-acetato-(0,0')-oxo-tris(N,N-dietilnico-tinamid)-difier(III)-cobalt(II) monohidrat în calitate de substanță bioactivă*. Brevet de invenție MD 955.
19. ȘTEFÎRȚĂ, A.; VRABIE, V.; TOMA, S.; TURTĂ, C.; BULHAC, I. *Procedeu de cultivare a plantelor de castraveți Cucumis sativus L*. Brevet de invenție MD 2044.
20. ШТЕФЫРЦЭ, А.А. Физиолого-биохимические особенности адаптации яблони к неустойчивому влагообеспечению. Кишинев: Штиинца. 1993. 200 с.

CZU: 546.733:54-386

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p269-271

STRUCTURA CRISTALINĂ A CLORO-BIS(DIMETILGLIOXIMATO)COBALT(III) CU DERIVAȚI AI PIRIDINEI

CRYSTAL STRUCTURE OF A CHLORO-BIS(DIMETHYLGLYOXIMATO)- COBALT(III) WITH PYRIDINE DERIVATIVES

Anastasia Veveriță, Institutul de Fizică Aplicată al USM din Chișinău
Eduard Coropceanu, dr., prof. univ., UPS „Ion Creangă” din Chișinău
Paulina Bouroș, dr., conf. cerc., Institutul de Fizică Aplicată al USM din Chișinău

Anastasia Veverita, Institute of Applied Physics of MSU from Chisinau
ORCID:0009-0004-1179-9767

Eduard Coropceanu, Dr., Univ. Prof., SPU "Ion Creangă" from Chisinau
ORCID: 0000-0003-1073-828X, coropceanu.eduard@upsc.md

Paulina Bourosh, Dr., Assoc. Prof., Institute of Applied Physics of MSU from Chisinau
ORCID: 0000-0002-3418-531X

Abstract. The interaction of the building block $[Co(DH)_2Cl(H_2O)]$ (DH_2 – dimethylglyoxime) with a series of ligands, derivatives of pyridine established the creation of new compounds, in which the latter replaced the coordinated water molecule. The IR spectra of these complexes show bands characteristic of cobalt(III) trans-dioximates. X-ray study established the molecular and crystal structures, resulting in their formulas as $[Co(D)(DH_2)Cl(4-PyAO)] \cdot H_2O$, $[Co(DH)_2Cl(4-PyAmO)] \cdot DMF$ and $[Co(DH)_2Cl(4-Hpyta)] \cdot H_2O$ (4-PyAO – 4-pyridylalldoxime, 4-PyAmO – 4-pyridylamidoxime, 4-Hpyta – 4-pyridylthioacetic acid).

Key-words: Co(III), dioxime building block, substitution, pyridine derivs, molecular and crystal structure.

Introducere

Din diversitatea mare a compușilor complecși ai metalelor de tranziție se identifică de o importanță majoră cei care conțin liganzii organici bi- ori polidentati, ce coordonează cu formarea ciclurilor metalice. Printre acești liganzi se evidențiază α -dioximele, care în majoritatea cazurilor coordonează bidentat-chelat la atomii de metal. În prezent, α -dioximații metalelor de tranziție reprezintă deja un compartiment larg al chimiei coordinative, așa cum începutul acestor lucrări este legat de lucrările lui L.A. Ciugaev, care încă în 1905 a elaborat metoda de obținerea a acestora atât în formă de cationi ori anioni complecși, cât și în formă de combinații complexe neutre [1]. Interesul față de ei se explică prin vasta varietate a acestor compuși cu particularitățile lor structurale, dar cu un fragment ecuatorial destul de stabil, precum și proprietățile chimice și fizice, care stau la baza posibilităților utilizării lor practice. În *trans*-dioximații cobaltului(III) cu formula generală $[Co(DH)_2AX]$, unitatea structurală de bază $Co(DH)_2$ prezintă construcția moleculară consolidată ce ocupă cele patru poziții de coordonare a ionului central, iar la acțiunea reagenților se supun substituției numai liganzii axiali din alte două poziții de coordonare (1,6) [2, 3].

Rezultate și discuții

Cu scopul obținerii unor compuși binucleari, utilizând agenți de coordonare cu diverși atomi donori de electroni, care ar putea conecta ionii metalici, a fost realizată o serie de substituții a unuia dintre liganzii din pozițiile 1,6 a blocului de construcție cloro-bis(dimetilglioximato)cobalt(III). Anterior au fost obținuți compuși binucleari în baza liganzilor punte bipiridinici [4].

Spectrele IR ale acestor complecși prezintă benzi caracteristice *trans*-dioximaților de cobalt(III). Compușii $[\text{Co}(\text{D})(\text{DH})_2\text{Cl}(4\text{-PyAO})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}(4\text{-PyAmO})]\cdot\text{DMF}$ (**2**) și $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}(4\text{-Hpyta})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**3**) (4-PyAO – 4-piridilaldoximă, 4-PyAmO – 4-piridilamidoximă, 4-Hpyta – acid 4-piridiltioacetic) au fost obținuți în fază monocristalină la substituția moleculelor de apă cu moleculele 4-PyAO, 4-PyAmO, 4-Hpyta. Studiul cu raze X a stabilit, că **1** și **2** cristalizează în grupurile spațiale monoclinice $P2_1/c$ și $P2_1/n$, iar **3** – în grupul spațial triclinic $P-1$. Toti trei compuși cristalizează antrenând în cristal și molecule de solvent: molecule de apă în **1** și **3**, molecule de dimetilformamidă în **2**. Compușii complecși ai Co(III) sunt compuși moleculari cu poliedrul de coordinare al atomului central în formă de octaedru. Dacă în compușii **2** și **3** fiecare ligand de dioximă coordinează monodeprotonat (DH) bidenta-chelat prin atomii de azot, formând două cicluri metalice din cinci atomi așezați în planul ecuatorial al compusului, atunci în **1** a fost stabilit același mod de coordinare al acestui ligand, însă mod diferit de deprotonare: unul din cei doi liganzi coordinați este bideprotonat, iar celălalt – coordinează în forma sa neutră (Figura 1).

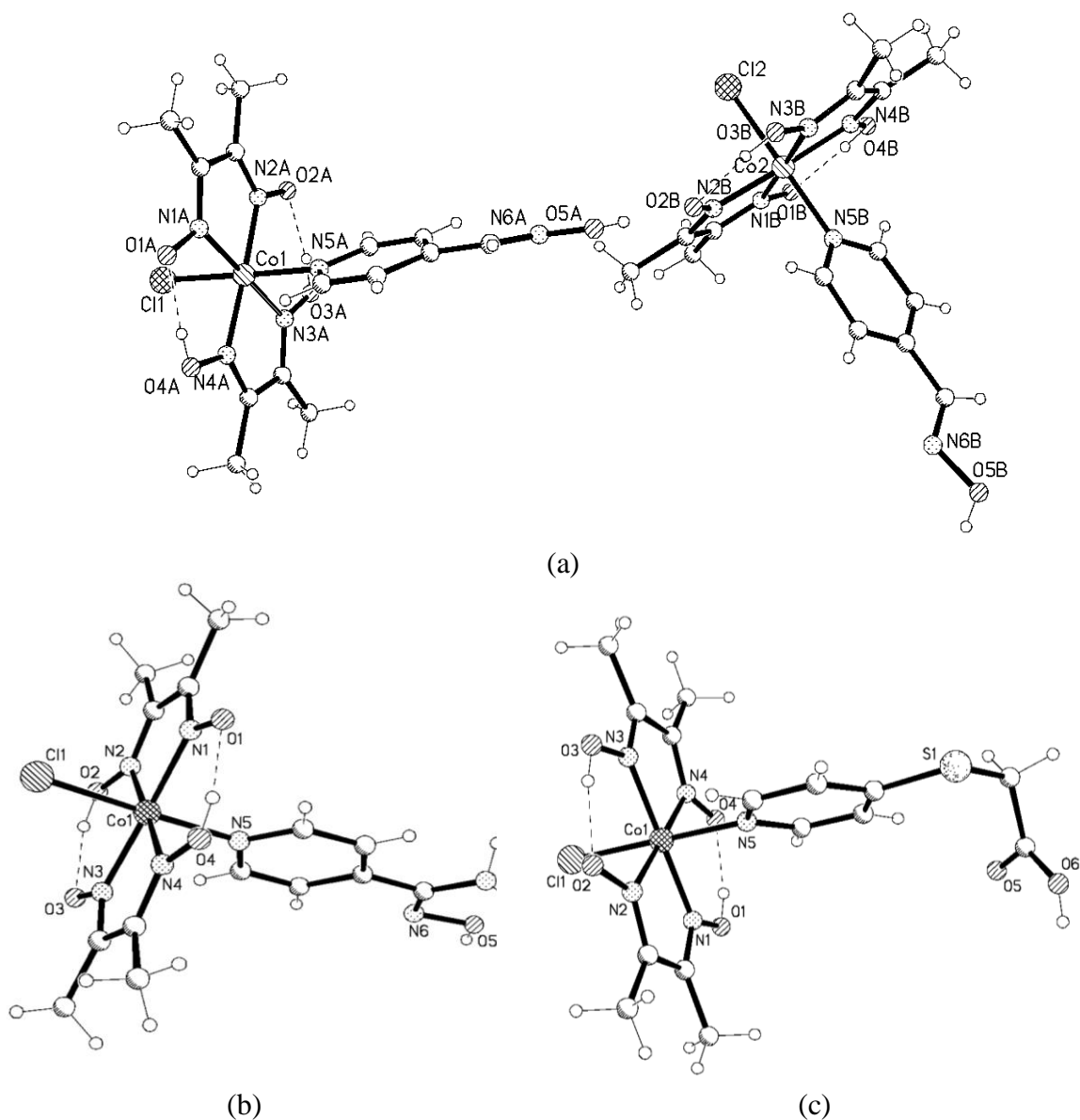


Fig. 1. Structura compușilor complecși 1 (a), 2 (b) și 3 (c)

Ca rezultat, acești liganzi oximici se unesc între ei prin legături de hidrogen intramoleculare, formând două pseudometalocicluri din șase atomi, ce alternează cu primele, stabilizând structura compusului. În pozițiile apicale ale poliedrului de coordinare a metalului sun situați anionii Cl^- și în poziție *trans* acestuia – atomii de azot din derivații piridinici. Distanțele interatomice Co–N din planul ecuatorial în **1-3** sunt în intervalul 1.876(5) – 1.907(4) Å, Co–N_{axial} sunt în intervalul 1.962(3) – 1.975(4) Å, iar Co–Cl în intervalul 2.178(2) – 2.237(1) Å.

Concluzii

La interacțiunea dintre blocul de construcție $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ (DH_2 – dimetilglioximă) cu un șir de liganzi, derivați ai piridinei, au fost obținuți trei compuși noi, în care ultimii au înlocuit molecula de apă coordnată.

Poliedrul de coordinare al ionilor de metal Co(III) este format din setul de atomi donori N_5Cl , patru atomi de azot aparținând celor doi liganzi de dioximat, un atom de azot – ligandului piridinic.

Ca rezultat a fost confirmată reacția de substituție a moleculei de apă coordnată prin moleculele organice 4-PyAO, 4-PyAmO și 4-Hpyta antrenate în reacție.

Cercetările au fost realizate în cadrul Programului de Stat 2020-2023, finanțat de către ANCD, proiectele 20.80009.5007.28 (UPS „Ion Creangă”) și 20.80009.5007.15 (Institutul de Fizică Aplicată).

Bibliografie

1. CHUGAEV, L. Zeitschrift für anorganische Chemie. 1905, 46, 144.
2. BOTOSHANSKII, M.M.; DVORKIN A.A.; SIMONOV Yu.A., MALINOWSKII T.I. Stroenie dimetilglioximatov perehodnih metallov. In: Kristallicheskie structuri neorganiceskih soedinenii. Știința, Chișinău. 1974, 26-61.
3. CHAKRAVORTY, A. Structural chemistry of transition metal complexes of dioximes. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 1974, 13(1), 1-64. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80250-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80250-7)
4. COROPCEANU, E., RIJA, A., LOZAN, V., BULHAC, I., DUCA, GH., KRAVTSOV, V., BOUROSH, P. Discrete binuclear cobalt(III) bis-dioximates with wheel-and-axle topology as building blocks to afford porous supramolecular metal–organic frameworks. In: *Crystal Growth & Design*. 2016, 16, pp. 814-820. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01402>

CZU: 663.1:54-386:546.62:620.952

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p272-274

INFLUENȚA UNUI COMPUS COORDINATIV AL Zn(II) ASUPRA PRODUCTIVITĂȚII CIANOBACTERIEI *SPIRULINA PLATENSIS*

THE INFLUENCE OF A Zn(II) COORDINATION COMPOUND ON THE PRODUCTIVITY OF THE CYANOBACTERIA *SPIRULINA PLATENSIS*

Boris Nedbaliuc, dr., conf. univ., UPS „Ion Creangă” din Chișinău
Eugeniu Ciobanu, asistent universitar, UPS „Ion Creangă” din Chișinău
Sofia Grigorcea, dr., conf. univ., UPS „Ion Creangă” din Chișinău
Olga Danilescu, dr., conf. univ., USM, Institutul de Chimie

Boris Nedbaliuc, PhD, associate professor, UPS “Ion Creanga” from Chisinau
ORCID ID: 0000-0002-9116-4515, nedbaliuc.boris@upsc.md
Eugeniu Ciobanu, university assistant, “Ion Creanga” from Chisinau
ORCID ID: 0000-0003-3595-4421
Sofia Grigorcea, PhD, associate professor, UPS “Ion Creanga” from Chisinau
ORCID ID: 0000-0002-4948-6430
Olga Danilescu, PhD, associate professor, MSU, Institute of Chemistry
ORCID ID: 0000-0001-9090-7164

Abstract. *This study presents the experimental results related to the productivity of the cyanobacterium *Spirulina platensis* (Nordst.) Geitl - CALU - 835, which was cultivated for 8 days on modified nutrient media supplemented with a Zn(II) coordination compound. According to the results of the study, a greater amount of fresh biomass was obtained when cultivating spirulina on the Zarrouk culture medium supplemented with Zn(II) coordinating compound in a concentration of 5 mg/L. The biomass accumulated in these experimental variants was 9.55 g/L, exceeding that accumulated by the control by about 4.6%.*

Key words: *Spirulina platensis, coordination compound, productivity, stimulation, cultivation, biomass.*

Introducere

Cianobacteriile reprezintă un grup mare de organisme fotolitoautotrofe care se întâlnesc în natură peste tot. Cultivate în condiții de laborator devin pretențioase față de componentele chimice ale mediului nutritiv, concentrația de bioxid de carbon, agitare mecanică, temperatură, intensitatea luminii etc. [2]. Modificările compoziției chimice ale mediului nutritiv standard poate cauza schimbări în productivitatea tulpinilor de cianobacterii stimulând sau inhibând procesele metabolice celulare, precum și cu impact direct față de efectivul celular [1; 4]. Cele menționate indică necesitatea efectuării studiilor asupra influenței anumitor compuși chimici suplimentați la mediile standard de cultură, care ar spori productivitatea acestora, optimizând tehnologiile de cultivare ale lor.

Material și metode

În calitate de obiect de studiu a servit tulpina cianobacteriei *Spirulina platensis* (Nordst.) Geitl – CALU – 835, preluată de la Universitatea de Stat din Moldova, laboratorul de cercetări științifice în Algologie „Vasile Șalaru”. Cultivarea spirulinei s-a realizat în baloane Erlenmeyer cu volumul de 100 mL, la o iluminare artificială de circa 4000 lx și temperatura de 27°C, folosind mediul nutritiv

lichid Zarrouk [2]. După a doua zi de cultivare în variantele experimentale a fost administrat compusul coordinativ $\{[Zn_3(L)_2(H_2O)_6](HSO_4)_2 \cdot 2C_2H_5OH \cdot 1,5H_2O\}_n$ (**1**) ($H_2L=2,6$ -diacetilpiridină bis(izonicotinoil hidrazona), în concentrație de 1 mg/L, 5 mg/L, și 10 mg/L. Compusul polimeric **1** a fost sintetizat de către colaboratorii Laboratorului „Chimie Coordinativă” al Institutului de Chimie al USM sub conducerea doctorului habilitat, conferențiar cercetător Ion Bulhac.

Tulpina a fost supusă studiului după 8 zile de cultivare în prezența complexului **1**. Datele obținute au fost prelucrate statistic folosind programul computerizat „STATISTICA 7”, determinând totodată și eroarea standard a mediei. Productivitatea spirulinei a fost determinată conform metodologiei în vigoare [3].

Rezultate și discuții

Zincul reprezintă un microelement chimic important pentru procesele metabolice care decurg în celule. Este necesar tuturor organismelor deoarece intră în componența multor enzime cu acțiune benefică față de procesul de sinteză a proteinelor și acizilor nucleici, de asemenea este necesar pentru stabilizarea structurii ADN-ului, ARN-ului și ribozomilor, având un rol important în procesul de replicare și translație, care determină creșterea și multiplicarea celulelor. Participă la formarea ATP-ului. În procesul de fotosinteză are un rol important în transformarea zaharurilor în amidon. Zincul acționează și ca stabilizator al componentelor membranelor celulare, de asemenea asigură o mai bună permeabilitate a lor. În doze de 5-20 mg/L poate fi utilizat la înlăturarea bacteriilor din culturile de microalge infectate [2].

În cadrul laboratorului Biotehnologiei ecologice a Universității Pedagogice de Stat „Ion Creangă” a fost testat compusul coordinativ **1** asupra productivității tulpinii *Spirulina platensis*. S-a stabilit că biomasa produsă de tulpina *Spirulina platensis* depinde de conținutul chimic al mediului de cultură utilizat, de natura și concentrația preparatului suplimentat la acest mediu nutritiv, precum și de factorii abiotici ce însoțesc cultivarea. Pentru stimularea dezvoltării acesteia trebuie menținute și respectate condițiile specifice de temperatură, iluminare și agitare, ce vor asigura o productivitate optimă a tulpinii cercetate. Astfel, după 8 zile de cultivare a spirulinei, pe mediul nutritiv lichid suplimentat cu complexul **1**, un nivel mai sporit de biomasă s-a obținut în variantele experimentale suplimentate cu **1** în concentrație de 5 mg/L, acumulând circa 9,55 g/L biomasă umedă sau cu 4,6% mai mare decât cea acumulată de martor (tab. 1). Compusul coordinativ **1** a stimulat procesul de creștere a tulpinii de spirulină acumulând în decurs de 8 zile o biomasă mai mare de circa 19 ori în comparație cu cea administrată inițial. La concentrația de 10 mg/L a compusului testat tulpina a înregistrat valori mai mici ca cele din varianta martor, biomasa fiind estimată la 8,81 g/L. Concentrațiile sporite ale compusului coordinativ de 10 mg/L și 50 mg/L inhibă creșterea și dezvoltarea tulpinii *Spirulina platensis*. Compusul administrat în concentrație de 1 mg/L a avut efect stimulator neînsemnat, la care biomasa proaspătă acumulată de tulpina cercetată a fost aproximativ la nivelul variantei martor și nu depășea 9,23 g/L.

Tab. 1. Biomasa proaspătă acumulată de *Spirulina platensis* la tratarea cu compusul coordinativ **1**

Nr.	Varianta	Biomasa proaspătă start g/1000 mL	Biomasa proaspătă după 8 zile de cultivare g/1000 mL		
			$\bar{x} \pm m_x$	σ	Δ
1.	Martor	0,5	9,13±0,62	1,25	0
2.	1 – 10 mg/L	0,5	8,81±0,40	0,81	-3,6
3.	1 – 5 mg/L	0,5	9,55±0,76	1,51	4,6
4.	1 – 1 mg/L	0,5	9,23±0,67	1,33	0,9

La concentrația de 5 mg/L a compusului coordinativ **1** lungimea medie a trihomilor de spirulină au fost de circa 360μ, sau cu 0,55% mai mari în raport cu martorul. Odată cu sporirea concentrațiilor compusului coordinativ **1** lungimea medie a trihomilor descrește. Nu au fost evidențiate diferențieri mari la parametrii ce țin de grosimea trihomilor, aceștia variind în limite de 5,2 – 5,4 μ.

Concluzii

Rezultatele obținute au demonstrat că compusul coordinativ $\{[Zn_3(L)_2(H_2O)_6](HSO_4)_2 \cdot 2C_2H_5OH \cdot 1,5H_2O\}_n$ suplimentat la mediul nutritiv lichid Zarrouk are acțiune de stimulare diferită asupra culturii *Spirulina platensis*. Efectul depinde de concentrația compusului administrat, precum și de factorii abiotici ce însoțesc cultivarea.

Concentrațiile de 5 mg/L și 1 mg/L de compus coordinativ **1** au stimulat productivitatea tulpinii *Spirulina platensis*, care a acumulat o biomasă de 9,55 g/L și 9,23 g/L, fiind mai mare decât martorul cu 4,6 și respectiv 0,9%.

Bibliografie

1. BATÎR, L.; ELENCIUC, D.; ZOSIM, L. Studiul comparativ al indicilor morfologici ai cianobacteriei *Spirulina platensis* cultivată în prezența unor compuși coordinativi ai Cu(II). In: *Integrare prin cercetare și inovare. Științe ale naturii. Științe exacte*. R, SNE, 10-11 noiembrie 2014, Chișinău. Universitatea de Stat din Moldova, 2014, pp. 41-43. ISBN: 978-9975-71-568-3.
2. DOBROJAN, S.; ȘALARU, V.; ȘALARU, V.; MELNIC, V.; DOBROJAN, G. Cultivarea algelor. Chișinău, CEP USM, 2016, 173 p. ISBN 978-9975-71-736-6.
3. RUDIC, V.; GUDUMAC, V.; BULIMAGA, V. ș.a. *Metode de investigații în ficobiotehnologie*. - Chișinău: CE USM, 2002. - 61 p. ISBN: 9975-70-254-6.
4. RUDIC, V.; BATÎR, L.; GULEA, A.; ȚAPCOV, V. Studiul influenței compușilor coordinativi ai Cu(II) asupra productivității cianobacteriei *Spirulina platensis*. In: *Studia Universitatis Moldaviae (Seria Științe Reale și ale Naturii)*. 2009, nr. 1(21), pp. 29-33. ISSN 1814-3237.

Studiul a fost realizat în cadrul proiectului de cercetări științifice „Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complexilor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentati”, inclus în „Program de stat” (2020-2023), Prioritatea V: Competitivitate economică și tehnologii inovative, cifra 20.80009.5007.28, cu suportul financiar oferit de ANCD.

CZU: 635.51:631.576.3:547.913:577

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p275-282

**CERCETĂRI PRIVITOR LA DETERMINAREA INDICILOR FIZICO-CHIMICI CARE
APRECIAZĂ CALITATEA ULEIULUI EXTRAS DIN DIFERITE SOIURI DE NUCI
AUTOHTONE**

**RESEARCH ON THE DETERMINATION OF PHYSICO-CHEMICAL INDICES THAT
ASSESS THE QUALITY OF THE OIL EXTRACTED FROM DIFFERENT VARIETIES
OF NATIVE WALNUTS**

*Claudia Gheorghiuța, studentă, UPS „Ion Creangă” din Chișinău
Eugenia Melentiev, dr., conf. univ., UPS „Ion Creangă”*

*Claudia Gheorghiuța, student, UPS „Ion Creanga” from Chisinau
ORCID: 0009-0007-9034-5764, claudiabaciu533@gmail.com
Eugenia Melentiev, PhD, lecturer, UPS „Ion Creanga” from Chisinau
ORCID: 0000-0003-4919-4726*

Abstract. *Nut growing is a strategic branch in the agriculture of the Republic of Moldova. The importance of walnut cultivation (*Juglans Regia L*) is determined by the nutritional and energetic value of walnuts, which derives from their unique composition with certain nutrients and phytochemicals responsible for the many beneficial effects of their consumption on the human body. Walnut core and oil present products of a complex composition, contain lipids, proteins, carbohydrates as well as mineral substances, vitamins, biologically active compounds with relevant antioxidant activity. In the work it is attested the examination of the variability of the composition of three varieties of walnuts grown on the territory of the republic; determination of the sensory characteristics of the walnut core, extracted from the walnuts selected for analysis, qualitative capitalization of the oil stored from the walnut core according to the physico-chemical parameters and assessing the quality of stored oils.*

Keywords: *biologically active substances, walnut kernels, walnut oil, essential fatty acids, ω -3, ω -6, ω -9, physico-chemical indices.*

Introducere

Nucului (*Juglans Regia L*) este unul dintre cel mai răspândit pom nucifer din republica noastră și conține nutrienți de o importanță remarcabilă. Miezul și uleiul de nucă cu o gamă bogată de constituenți chimici au o valoare alimentară și în special energetică apreciabilă și prezintă interes deosebit pentru consumul lor în stare proaspătă și ca materie primă pentru industria alimentară [1].

Miezul de nucă conține o cantitate mare de lipide bogate în acizi grași polinesaturați; proteine și aminoacizi; glucide; fibre alimentare; substanțe minerale și vitamine; furnizează energie în valoare de 234-268 kJ/g [2]. Compoziția chimică a miezului de nucă este redată în Figura 1.

Proprietățile unice ale miezului de nucă constau în prezența: *lipidelor* ce prezintă gliceridele cu acizi grași polinesaturați în cea mai mare cantitate acidul alfa-linolenic cu o importanță semnificativă pentru organismul uman; *proteinelor* în compoziția cărora se disting un șir de aminoacizi esențiali, care nu se sintetizează în organism, dar organismul uman le primește prin dietă; *substanțe minerale* ce conțin: potasiu - 380 mg, magneziu - 158,73 mg, calciu - 98,76 mg, fierul - 28,92 mg la 100g miez [3].

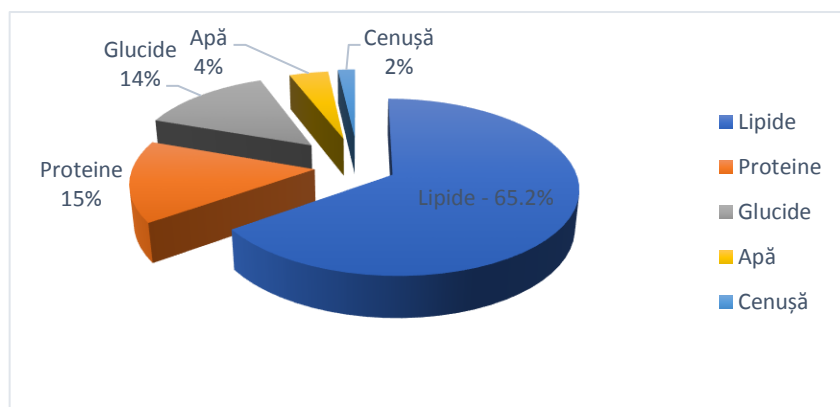


Fig. 1. Diagrama compoziției chimice a miezului de nucă

O altă grupă de compuși din miezul de nucă sunt *compușii biologic activi*, majoritatea fiind concentrați în pelicula acestuia, cu proprietăți de antioxidanți, capabili de a neutraliza radicalii liberi din organism, un rol potențial în prevenirea unor boli cardiovasculare, reglează nivelul colesterolului în sânge și implicit tensiunea arterială. Studiile recente denotă că miezul de nucă prezintă o sursă bogată în compuși bioactivi precum flavonoidele (622-835mg/100g); acizi fenolici, taninuri, acidul elagic, galic, cumaric, galatul de metil și juglona – principalul polifenol din nuci (2-4%) cu proprietăți anti-fungice.

De remarcat și conținutul relevant de *vitamine* din grupa B, E, f-caroten și o cantitate majorată de tocoferoli (Figura 2):

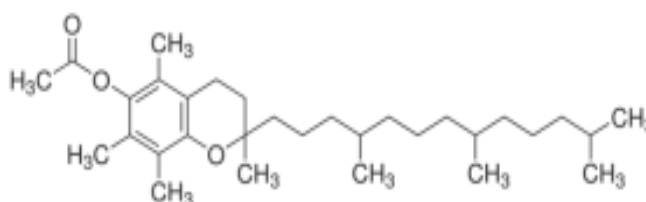


Fig. 2. Structura chimică a tocoferolilor

Tocoferolii se află în cantități semnificative în nuci, având cel mai mare potențial antioxidant [4].

Uleiul de nucă-reprezintă un produs de calitate cu valoare nutritivă înaltă, stocat prin presare la rece din miez de nucă. El este o sursă importantă de acizi grași (90%) în care se regăsesc: acizi grași saturați (palmitic, stearic); acizi grași mononesaturați (oleic \square -9) și îndeosebi acizi grași polinesaturați (acidul linoleic \square -6 și acidul linolenic \square -3).

De remarcat că uleiul de nucă are un conținut bogat în acid linolenic (\square -3), care constituie peste 10% din cantitatea totală de grăsimi și are un raport optim de \square -3 și \square -6 de 1:4, comparativ cu alte uleiuri precum uleiul de măsline sau de floarea-soarelui. Grație conținutului înalt de acizi grași polinesaturați și unui raport optim de \square -3 și \square -6, uleiul de nucă este un aliment, care asigură organismul cu cantități necesare de nutrienți într-un regim alimentar bine echilibrat. Uleiul de nucă are un termen de valabilitate mic (20-30 zile), datorită unui conținut înalt de acizi grași polinesaturați, care sub influența unor factori decisivi se supun procesului de autooxidare cu formarea produselor secundare, care conferă un miros și gust neplăcut [5].

La păstrare uleiul de nucă se supune autooxidării catalitice (sub influența oxigenului, radiației solară, ionilor de metale), care generează peroxizi, hidroperoxizi, aldehide, cetone, substanțe volatile (Figura 4):

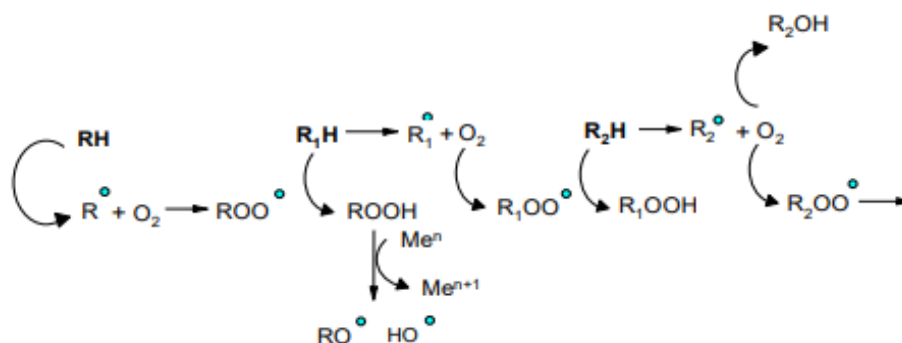


Fig. 3. Schema procesului de autooxidare a acizilor grași polinesaturați: RH; R₁H; R₂H - acizi grași polinesaturați; ROO• - radical de peroxid, ROOH - hidroperoxid, R•, R₁•, R₂• - radicalii acizilor grași, RO•; HO• - radicali de alcoxil și hidroxil; Meⁿ; Meⁿ⁺¹ - metale de valență variabilă [6]

Deși, uleiul de nucă conține în componență compuși andioxidanți (polifenoli, flavanoide, tocoferoli), însă ei sunt în cantități mici și nu pot preveni procesul oxidativ a grăsimilor, pentru aceasta pot fi folosiți antioxidanți naturali precum β -carotenul. Evitarea sau micșorarea gradului de degradare oxidativă a uleiurilor cu un conținut bogat de acizi grași polinesaturați este o problemă primordială în tehnologia industrială a uleiurilor vegetale.

Investigațiile privitor la determinarea parametrilor senzoriali și fizico-chimici a miezului de nucă și uleiurilor extrase din diferite soiuri de nuci au un rol important la aprecierea calității acestora.

Scopul cercetărilor constă în caracterizarea variabilității compoziției a trei soiuri de nuci autohtone; optimizarea sistemelor de extracție; evaluarea și aprecierea calității uleiurilor de nucă după parametrii senzoriali și fizico-chimici; aprecierea calității uleiurilor stocate.

Materialle și metode

În calitate de materie primă de bază ca obiect de studiu a fost luat uleiul extras din trei soiuri de nucă, recoltate din livezile Republicii Moldova.

1. Soiul de nucă – Pescianski.
2. Soiul de nucă – Cogâlniceanu.
3. Soiul de nucă – Codrene.

În experiment s-a analizat și uleiul de nucă comercializat, obținut prin presare la rece.

Pe parcurs s-a cercetat:

- a) masa nucilor în număr de 100 bucăți;
- b) umiditatea nucilor din fiecare soi ;
- c) partea de masă a miezului de nucă din fiecare probă;
- d) partea de masă a uleiului stocat din miezul de nucă pentru fiecare soi de nuci selectate pentru analiză.

Fiecare probă în număr de 100 nuci au fost cântărite, apoi uscate la o temperatură de 50°C, timp de o oră și din nou cântărite și s-a calculat umiditatea nucilor. Nucile uscate au fost strivite și s-a extras miezul din fiecare probă, apoi miezul de nucă s-a cântărit pentru a determina masa

miezului din fiecare probă. La presarea la rece, din miezul de nucă din fiecare probă s-a stocat uleiul, s-a calculat partea de masă a uleiului de nucă și s-a apreciat calitatea soiurilor de nuci selectate.

S-a examinat: aspectul exterior al soiurilor de nucă, calitatea miezului și caracteristicile senzoriale ale uleiurilor, stocate din nucile autohtone (Figura 4):

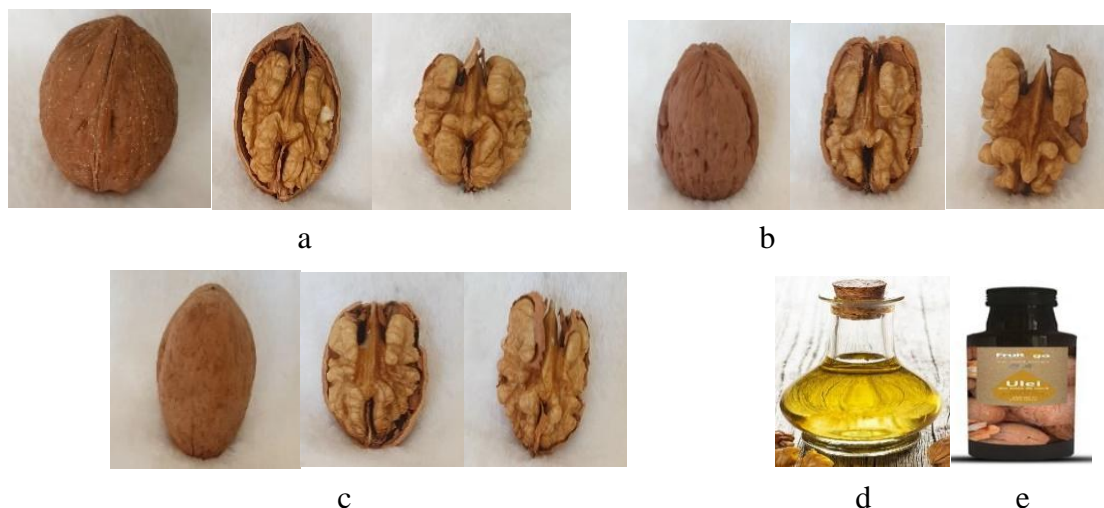


Fig. 4. Aspectul exterior a celor trei soiuri de nuci selectate și uleiul extras prin presare la rece: a) Soi Pescianski, b) Soi Codrene, c) Soi Cogălniceanu, d) ulei de nucă stocat din nucile selectate, e) ulei comercializat

În baza experimentului se atestă parametrii: caracteristicile celor patru soiuri de nucă, miezului, conținutul de umiditate și fracția masică a uleiurilor stocate din soiurile de nuci selectate pentru analiză (tabelul 1):

Tabelul 1. Caracteristicile nucilor, miezului și conținutul procentual al uleiului extras din soiurile de nucă (100 bucăți) selectate pentru analiză

Proba de nucă	Umiditatea, %	Masa nucilor până la uscare, g	Masa nucilor după uscare, g	Masa miezului de nucă, g	Conținutul procentual al uleiului, %
Soiul Pescianski	1,14	1315	1300	660	51,51
Soiul Cogălniceanu	4,78	1775	1690	660	37,87
Soiul Codrene	1,80	1385	1360	510	46,08

Din datele expuse în tabel rezultă că cea mai mare cantitate de ulei a fost extras din soiul de nucă Pescianski, iar o cantitate mai mică din soiul Cogălniceanu.

În experiment au fost determinați indicatorii fizico-chimici ce caracterizează calitatea uleiului de nucă.

Indicele de aciditate - exprimă cantitatea de mg KOH, consumată pentru a neutraliza acizii grași liberi care se conțin în 1g de ulei. Acest indice denotă durata și condițiile de depozitare. Lipidele proaspete de obicei au un conținut minim de acizi. Indicele de aciditate al uleiurilor alimentare nu trebuie să depășească valoarea 4,0.

Indicele de saponificare - caracterizează masa moleculară a acizilor grași componenți ai grăsimii. Se exprimă prin mg de KOH necesare pentru saponificarea a 1g de ulei.

Indicele de iod - caracterizează cantitatea de acizi grași nesaturați din compoziția grăsimii. Acest indice exprimă cantitatea de iod (g) necesară pentru saturarea acizilor grași nesaturați din 100g ulei. Pentru determinarea acestui indicator se utilizează soluție de iod de 0,1N. Principiul metodei constă în titrarea probei de analizat cu soluție de tiosulfat de sodiu de 0,1N.

Indicele de peroxid - la oxidarea grăsimilor se formează o serie de produși (peroxizi, aldehide, cetone) care dau un gust și miros neplăcut. Determinarea indicelui de peroxid se bazează pe proprietatea peroxidului de a elibera iodul din iodura de potasiu în mediu acid. Indicele de peroxid se exprimă prin numărul de grame de iod pus în libertate de către peroxizi din 100 g de grăsime.

Rezultate și discuții

Valorificarea unor indici de calitate a uleiurilor stocate din diferite soiuri de nucă pentru aprecierea calității uleiurilor s-a utilizat metode senzoriale și fizico-chimice de analiză.

Proprietățile senzoriale ale uleiurilor cercetate (aspectul exterior, mirosul, gustul, culoarea) au fost apreciate conform STAS R 52472-2005.

În urma examinării caracteristicilor morfologice ale nucilor se denotă că cea mai mare cantitate de ulei s-a extras din soiul Pescianski, iar din soiul Cogâlniceanu s-a obținut cea mai mică conținut de ulei.

Caracteristicile senzoriale și valorile parametrilor chimici ale uleiurilor extrase din soiurile de nucă Pescianski (proba I), Cogâlniceanu (proba II) și Codrene (proba III) sunt prezentate în tabelul 2:

Tabelul 2. Caracteristicile senzoriale și valorile parametrilor chimici ale uleiurilor extrase din nucile selectate pentru investigații

Proba de ulei	Aspect exterior, gust, miros, culoare	Densitatea, g/ml	Umiditatea, %	pH-ul	Indicele de refracție
Proba I	limpede, foarte plăcut, neutru, galben închis	0,9267	0,0952	6,35	1,4741
Proba II	limpede, neutru, cu miros de miez, galben	0,8970	0,0968	6,5	1,4735
Proba III	limpede, plăcut, miros slab de miez, galben deschis	0,9204	0,0964	7,16	1,4737
Ulei comercializat	limpede, neutru, plăcut, galben	0,9206	0,093	6,8	1,4740

În urma cercetărilor s-a stabilit: un gust foarte plăcut, culoarea care diferă de la galben deschis (Soi Codrene) până la galben închis (Soi Pescianski) prin urmare toate uleiurile analizate corespund calității conform regulamentului. Uleiul stocat din soiul Pescianski are cea mai mare densitate și indice de refracție, în timp ce uleiului din proba II (Soi Cogâlniceanu) are densitatea mai mică, ce nu corespunde standardului în vigoare. Valorile pH-ului, pentru uleiurile examinate se află în intervalul de la 6,35 până la 7,16.

Valorificarea indicilor fizico-chimici de calitate (indicele de aciditate, de saponificare, de iod și de peroxid) a uleiurilor extrase din trei soiuri de nucă și a uleiului comercializat.

Rezultatele obținute în urma cercetărilor au fost comparate cu indicatorii prevăzuți în Reglementările tehnice „Uleiuri vegetale comestibile” [7]. Valorile estimate sunt indicate în tabelul 3 și Figurile 5-8.

Tabelul 3. Valorile indicatorilor fizico-chimici de calitate a uleiurilor de nucă: proba I (Soi Pescianski), proba II (Soi Cogâlniceanu), proba III (Soi Codrene)

Proba de ulei	Indicele de aciditate, mg KOH/g	Indicele de iod, gI ₂ /100g	Indicele de peroxid, μmol O/kg	Indicele de saponificare, mg KOH/g
Proba I	2,244	133,23	0,5	184,39
Proba II	2,524	137,16	0,7	189,31
Proba III	2,805	135,06	1,3	192,22
Ulei comercial	3,08	131,98	0,6	188,69

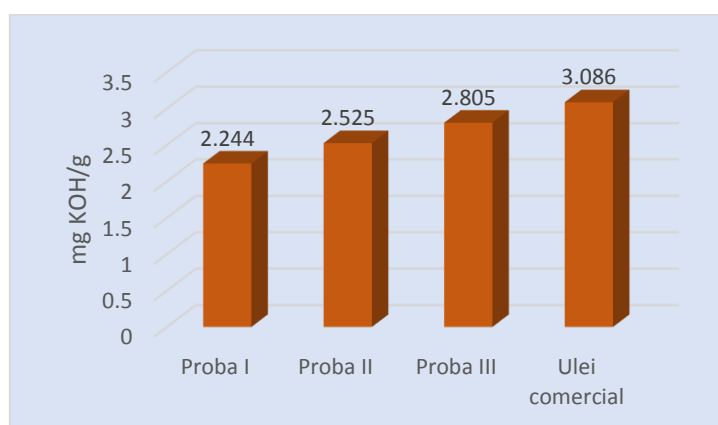


Fig. 5. Variația indicelui de aciditate a uleiului de nucă: proba I (Soi Pescianski), proba II (Soi Cogâlniceanu), proba III (Soi Codrene)

Datele experimentale în baza analizei indicelui de aciditate a uleiurilor examinate denotă că la majoritatea uleiurilor acest parametru corespunde standardului în vigoare și numai uleiului de nucă comercializat are un termen de valabilitate scăzut. Uleiul din proba I (Pescianski) are cea mai mică valoare a indicelui de aciditate, astfel este un ulei de cea mai bună calitate.

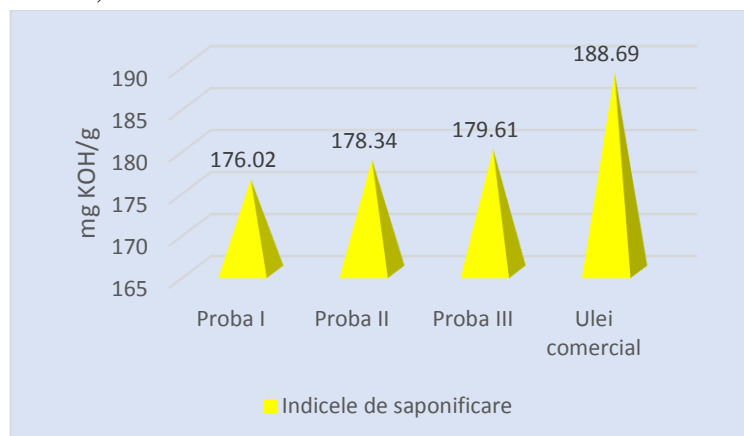


Fig. 6. Variația indicelui de saponificare a uleiului de nucă: proba I (Soi Pescianski), proba II (Soi Cogâlniceanu), proba III (Soi Codrene)

Comparând rezultatele obținute experimental se constată că indicele de saponificare diferă de la o proba la alta. Uleiul comercializat posedă o valoare maximă a indicelui de saponificare, în timp ce uleiul din proba I (Soi Pescianski) are un parametru scăzut (176,02 mg).

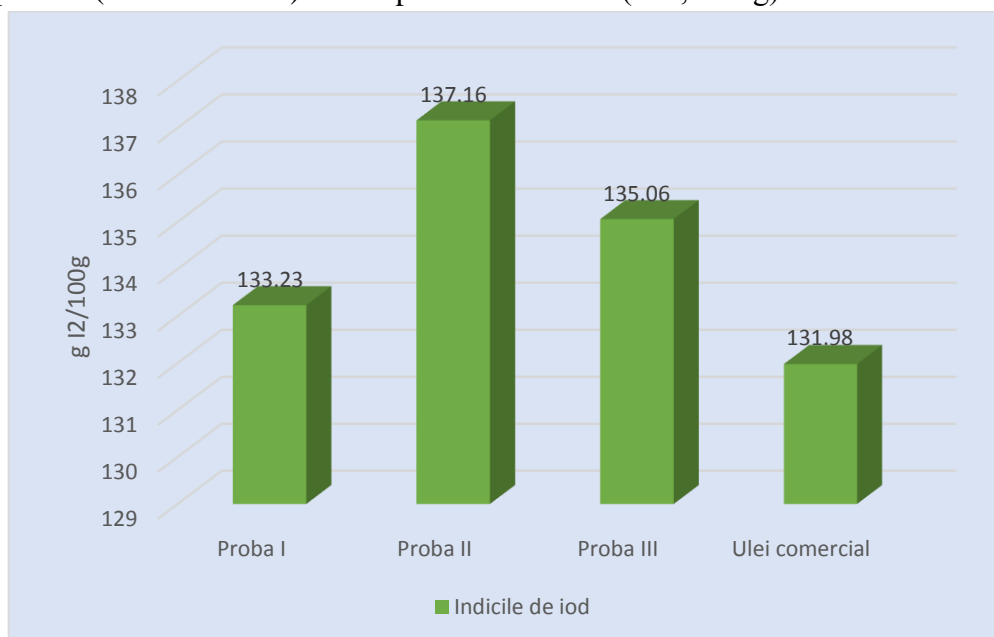


Fig. 7. Variația indicelui de iod a uleiului de nucă: proba I (Soi Pescianski), proba II (Soi Cogâlniceanu), proba III (Soi Codrene)

În baza datelor obținute se poate menționa că indicele de iod diferă în toate cele 4 probe de ulei și se afla în intervalul 131,98 - 137,16 g I₂/100g.

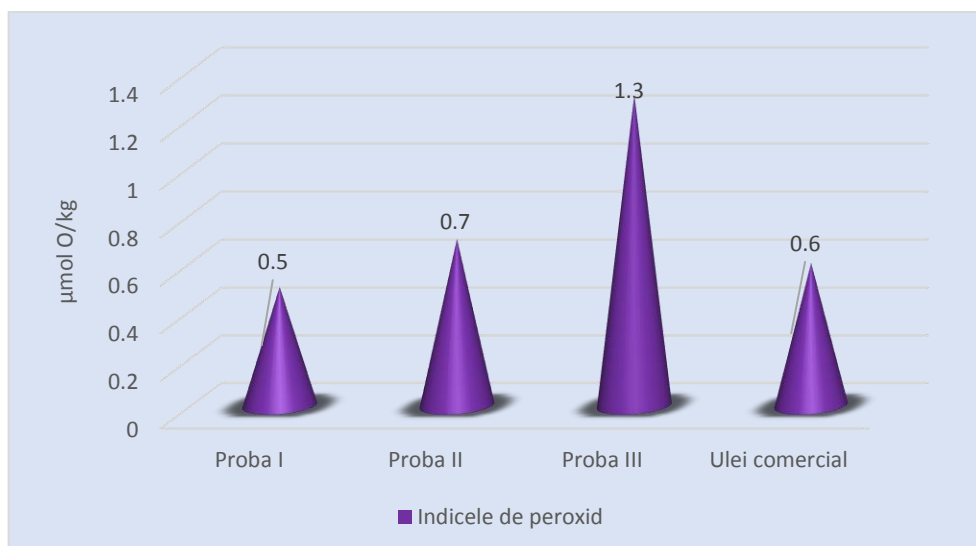


Fig. 8. Variația indicelui de peroxid a uleiului de nucă: proba I (Soi Pescianski), proba II (Soi Cogâlniceanu), proba III (Soi Codrene)

Rezultatele recente denotă ca valorile indicelui de peroxid variază în toate probele de ulei examinate și se află în intervalul 0,5 – 1,3 μmol O/kg. Comparativ cu concentrația limită admisibilă

(10,0 µmol O/kg), acest parametru se află cu mult sub limita cerințelor impuse de legislație. Prin urma aceste uleiuri sunt de calitate înaltă.

Concluzii

Mai recent a crescut interesul pentru utilizarea miezului de nucă ca aliment și în producerea de uleiuri, ca un produs natural de acizi grași ω -3, ω -6 și ca ingredient utilizat în industria alimentară, cu proprietăți benefice organismului uman.

Se menționează că acumularea substanțelor uleioase în miezul de nucă este influențată de anumiți factori de mediu (clima, solul, perioada de cultivare, seceta) și variază de la un soi la altul.

Studiile referitor la examinarea calității uleiurilor de nucă în baza indicilor senzoriali și de calitate atestă că culoarea variază de la un soi la altul, aroma – miros plăcut de nucă, cu un conținut de apă minim, iar valoarea pH-ului se menține în limita admisă pentru uleiurile vegetale.

În baza cercetărilor efectuate în acest studiu privitor la determinarea indicilor fizico-chimici (indicele de aciditate, de saponificare, de iod și de peroxid), se constată că probele de ulei cercetate au fost proaspete, iar valorile testate s-au încadrat în limitele admise de legislație.

Bibliografie

1. BOTNARI, I., SANDULACHI, E. *Estimarea proprietăților fizice ale nucilor Juglans regia L.* Disponibil:http://repository.utm.md/bitstream/handle/5014/98/MI_2013_1_pg_33_34.pdf?sequence=1&isAllowed=y (vizitat 02.02.2023).
2. SANDULACHI, E., NEMCIUC, M. *Miracolul nucilor.* In: Technical - Scientific Conference of Students and Doctoral Students. Chisinau, 2011, p.119-122.
3. GEMMA, B., JOSEP, B., MAGDA, R. *Nuts: source of energy and macronutrients.* British Journal of Nutrition. British Journal of Nutrition / Volume 96 / Supplement S2, 2006, p. 24-28.
4. RAKOVSKAIA, T. *Uleiurile vegetale autohtone: proprietăți și mecanisme.* Congresul consacrat aniversării a 75-a de la fondarea Universității de Stat de Medicină și Farmacie „Nicolae Testemițanu”. Chișinău, 2020, p.55.
5. DOROBANȚU, C. *Importanța alimentării și dietetică a uleiurilor vegetale.* Iași, Editura USV, 2010.
6. RADU, O. *Compoziții alimentare pe baza uleiului de nucă (Juglans regia L.) rezistente la degradări oxidative.* Teză de doctor în științe tehnice. Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău. 2020, 150 p.
7. HG Nr.434 din 27.05.2010. cu privire la aprobarea Reglementării tehnice, Uleiuri vegetale comestibile. Monitorul Oficial Nr. 87-90.

CZU: 535-515:547

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p283-285

EFFECTUL CONCENTRAȚIEI AZOCOLARANTULUI ASUPRA MODIFICĂRII BIREFRINGENȚEI FOTOINDUSE

THE EFFECT OF AZODYE CONCENTRATION ON BIREFRINGENCE MODIFICATION

Elena Achimova, Dr.Sci., assoc. prof. Institute of Applied Physics, Moldova State University
ORCID: 0000-0002-6017-1085

Vladimir Abaskin, Ph.D., assoc. prof. Institute of Applied Physics, Moldova State University
ORCID: 0000-0003-2814-2695

Constantin Losmanschii, Ph.D student, Institute of Applied Physics, Moldova State University
ORCID: 0000-0002-6990-7482

Alexei Meshalkin, Ph.D student, Institute of Applied Physics, Moldova State University
ORCID: 0000-0003-0971-140X

Vladislav Botnari, Master student, Institute of Applied Physics, Moldova State University
ORCID: 0009-0003-9955-0087, vladbotnari363@gmail.com

Rezumat. Birefrința fotoindusă este un parametru important pentru azopolimeri fotosensibili. În această lucrare prezentăm rezultatele măsurării prin polarimetrie a birefrinței în pelicule subțiri de polimer Poly-n-epoxipropilcarbazol-co-Solvent Yellow 3 (PEPC_co_SY3) obținute prin metoda de acoperire cu tije. Vă propunem posibilă explicație a rezultatelor noastre.

Cuvinte-cheie : Birefrință, azocolorant, azopolimer

Abstract. Photoinduced birefringence is important parameter of photosensitive azopolymers. In this paper we present the results of polarimetry measurement of birefringence in Poly-n-epoxypropylcarbazole-co-Solvent Yellow 3 (PEPC_co_SY3) polymer thin films obtained by rod-coating method. We propose the possible explanation of our results.

Keywords : Birefringence, azodye, azopolymer

Introduction

Photoinduced birefringence modification is an important phenomenon in materials science and optical technology. One of the most widely studied materials for photoinduced birefringence modification is azopolymers, in which azodye undergoes a trans-cis isomerization process causes a change in the molecular alignment and so the absorption, reflectance and refractive index of the material. [1,2]. While the photoinduced birefringence modification of azodye has been widely investigated, the effect of azodye concentration on this process is not well understood.

In this paper, we aim to investigate the effect of azodye concentration on the photoinduced birefringence modification process in PEPC-co-SY3. We present our experimental approach to measuring the birefringence changes induced by different concentrations of azodye in azopolymer thin film.

Material and methods

As described in our previous work [3], the photo-sensitive azopolymer was produced through the polymerization of poly-n-epoxypropyl carbazole (PEPC) with the azodye solvent yellow 3 (SY3) chromophore.

Using the rod-coating technique illustrated in Figure 1a, the solution was applied onto a substrate, to get uniform and thin layers. The thickness was measured using MII-4 microinterferometer.

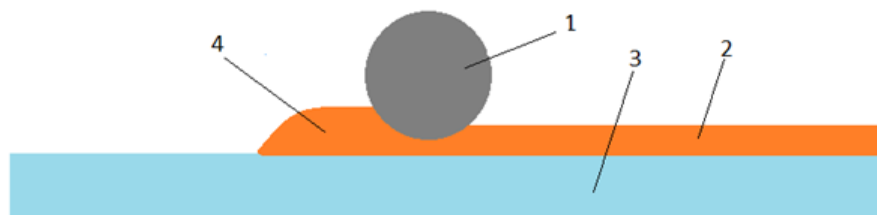


Fig. 1a. The rod-coating technique. 1 - rod, 2 - thin films of azopolymer, 3 - substrate, 4 - azopolymer solution

The optical arrangement utilized for measuring photoinduced anisotropy in thin polymer films. Our setup involved two lasers: a non-actinic He-Ne laser with a wavelength of 632 nm, which was unpolarized and multimode, and a single-mode DPSS laser with a wavelength of 473 nm. The He-Ne laser beam was polarized using a Glan-Thompson calcite polarizer with an extinction ratio of 100,000:1. The Soleil-Babinet compensator was employed as a continuously variable zero-order retarder wave plate, adjusted to function as a $\lambda/2$ waveplate with an orientation of $45^\circ \pm 0.05^\circ$ and an ellipticity of $\pm 0.05^\circ$, as indicated in Figure 1b. It is worth noting that the compensator ensured uniform retardance across the beam aperture at the selected setting. The He-Ne beam, passing normally through the sample surface and directed towards the polarimeter, was used to measure the anisotropy induced by the second DPSS laser beam. This second beam had a $\lambda/2$ wave plate with a wavelength of 473 nm, mounted inside a stepper motor rotative mount K10CR1, which resulted in step-by-step polarization state rotation. The optical expander BE5x was used to expand the laser beam on the sample surface, thereby achieving quasi-uniform intensities distribution.

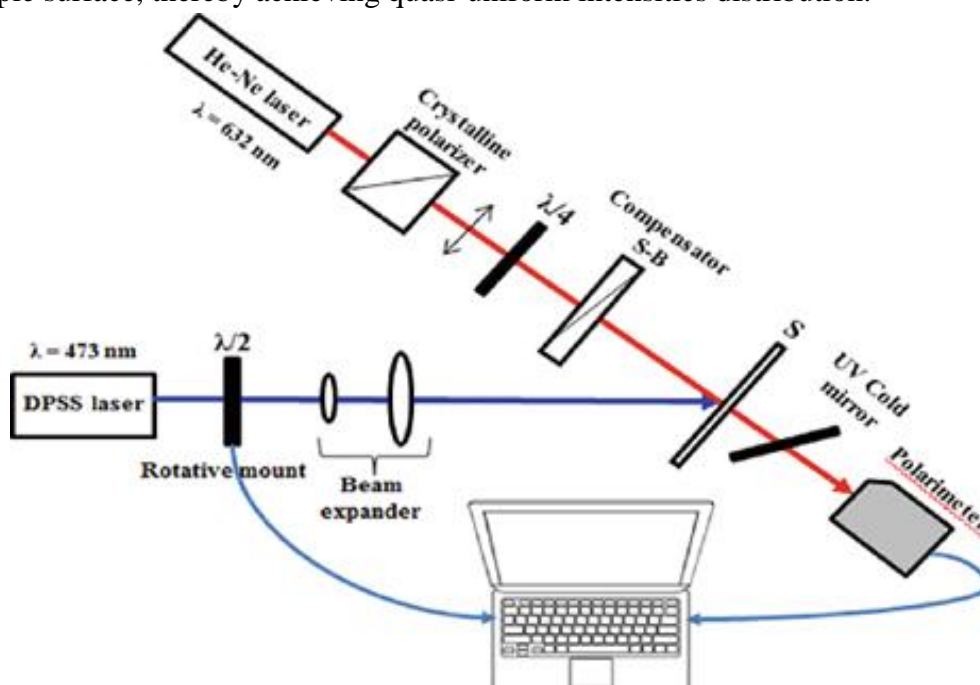


Fig. 1b. Optical scheme for polarimetry measurement

Results and discussions

A set of five thin films, each with varying thickness and concentrations, were produced. Table 1 provides the specific measurements for thickness and concentrations of each film.

Table 1. Concentration, name and thickness of the samples

10 wt%	20 wt%	30 wt%	40 wt%	50 wt%
SY11	SY12	SY13	SY14	SY15
250.13 nm	273.15 nm	293.4 nm	267.13 nm	287.46 nm

Photoinduced birefringence was calculated from formula :

$$\Delta n = \frac{\lambda}{2\pi d} \arctan \frac{S_3}{S_2} \quad (1)$$

where λ – wavelength, d – thickness, S_2 - the Stokes parameter describes the predominance of $+45^\circ$ over -45° and S_3 - the Stokes parameter describing the predominance of right-handed circular polarization over left-handed circular polarization. Figure 1c shows the angle dependences of the photoinduced birefringence when the polarization plane is rotated from 0 to 180° for the studied samples.

From the figure 1c one can see that the maximum Δn is at 10 wt% of azodye, while the minimum Δn is at 20 wt%. It can be explained that birefringence depends not only the concentration of azodye but the thickness of thin film (see eq1).

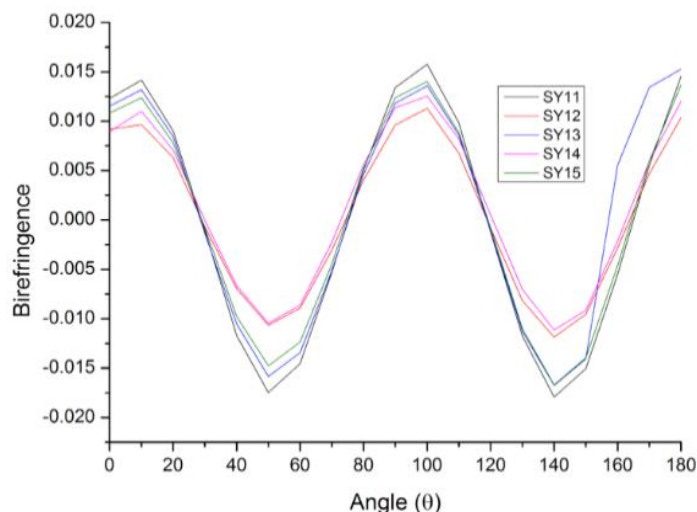


Fig. 1c. Angle dependese of the photoinduced birefringence

Conclusions

The photoinduced birefringence in PEPC_co_SY3 azopolymer depends on concentration of azodye SY3 and the thickness of thin films of the sample.

Bibliography

- MAVRONA, E.; MAILIS, S.; PODOLIAK, N.; D'ALESSANDRO, G.; TABIRYAN, N.; TRAPATSELI, M.; BLACH, J.-F.; KACZMAREK, M.; APOSTOLOPOULOS, V. (2018). *Intrinsic and photo-induced properties of high refractive index azobenzene based thin films [Invited]*. *Optical Materials Express*, 8(2), 420–. doi:10.1364/ome.8.000420
- MORINO, S.; MACHIDA, S.; YAMASHITA, T.; HORIE, K. (1995). *Photoinduced Refractive Index Change and Birefringence in Poly(methyl methacrylate) Containing p-(Dimethylamino)azobenzene*. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(25), 10280–10284. doi:10.1021/j100025a032
- CAZAC, VERONICA & ACHIMOVA, ELENA & ABASKIN, VLADIMIR & PRISACAR, ALEXANDR & LOSCHMANSCHII, CONSTANTIN & MESHALKIN, ALEXEI & EGI AZARIAN, KAREN. (2021). Polarization holographic recording of vortex diffractive optical elements on azopolymer thin films and 3D analysis via phase-shifting digital holographic microscopy. *Optics Express*. 29. 10.1364/OE.415639.

CZU: 579.67: 579.22

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p286-289

**CONȚINUTUL DE PROTEINE ȘI CARBOHIDRAȚI ÎN BIOMASA LEVURILOR
DUPĂ UN AN DE CONSERVARE ÎN PREZENȚA EXTRACTELOR POLICOMPONENTE
DIN SPIRULINĂ**

**THE PROTEINS AND CARBOHYDRATES CONTENT IN THE YEASTS
BIOMASS AFTER ONE YEAR OF LYOPHILIZED STATE IN THE PRESENCE OF
POLYCOMPONENT EXTRACTS FROM SPIRULINA**

*Ludmila Balan, dr. șt. biol., , conf. cercet., Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al UTM
Valerina Slanina, Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al UTM, Chișinău
Ludmila Rudi, dr. șt. biol., , conf. cercet., Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al UTM
Tatiana Chiriac, dr. șt. biol., , conf. cercet., Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al UTM*

*Ludmila Balan, PhD in biology, Institute of Microbiology and Biotechnology of TUM, Chisinau,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8319-6808>, ludmila.batir@imb.utm.md
Valerina Slanina, Institute of Microbiology and Biotechnology of TUM, Chisinau,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9833-7933>
Ludmila Rudi, PhD in biology, Institute of Microbiology and Biotechnology of TUM, Chisinau,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0752-8153>
Tatiana Chiriac, PhD in biology, Institute of Microbiology and Biotechnology of TUM, Chisinau,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2933-0751>*

Abstract. *The research presented in this article consisted in obtaining of polycomponent extracts from spirulina biomass and their use as a protective agent against osmotic and thermal shocks in the freeze-drying process of yeast strains. After one year of storage in a lyophilized state, the influence of the bioactive extracts from spirulina on the biochemical indices, of which the content of proteins and carbohydrates, in the yeast biomass, was established.*

Key-words: *proteins, carbohydrates, yeasts, polycomponent extracts, spirulina*

Introducere

Tulpinile de microorganisme, utilizate în biotehnologie prezintă valoare economică și comercială, iar problema menținerii cât mai îndelungate a proprietăților biosintetice a microorganismelor și celor economic valoroase a fost și este permanent în atenția savanților. Păstrarea microorganismelor și proprietăților acestora necesită utilizarea metodelor eficiente de conservare și monitorizare permanentă a eficacității acestor metode. Cea mai des și mai eficientă metodă de păstrare îndelungată a microorganismelor este prin metoda liofilizării, care constă în uscarea în vid a culturilor, timp de 8 ore, la presiunea de 6 – 7 Pa și temperatura de -94⁰C [6-9].

Păstrarea îndelungată a microorganismelor și a caracterelor morfologice și culturale, depinde în mare parte de mediul de protecție utilizat în timpul liofilizării. Pentru noi a prezentat interes studiul influenței unor preparate policomponente obținute din biomasa de spirulină, asupra componentelor biochimice (proteine și carbohidrați), a două tulpini de levuri de vin alb și roșu depuse în cadrul Colecției Naționale de Microorganisme Nematogene.

Scopul cercetărilor a constat în obținerea conservanților naturali în baza biomasei cianobacteriei *Spirulina platensis* și utilizarea acestora în calitate de agent protector asupra șocurilor osmotice și termice în procesul liofilizării a tulpinilor de levuri. Astfel, a fost stabilită influența

extractelor bioactive din spirulină, asupra indicilor biochimici a culturilor de levuri, după un an de păstrare în stare liofilizată în prezența acestora.

Materiale și metode de cercetare

În calitate de obiecte de studiu au servit microorganismele din grupul levurilor *Saccharomyces cerevisiae* CNMN-Y-20 și *Saccharomyces cerevisiae* CNMN-Y-21 – depozitate în cadrul Colecției Naționale de Microorganisme Neputogene ca surse de proteine și carbohidrați.

Ca metode de cercetare au servit: metoda de păstrare de lungă durată a microorganismelor din colecție prin liofilizare [7, 9] unde tulpinile de microorganisme au fost resuspendate în mediul protector constituit din lapte degresat cu adăugarea conservanților naturali extrași din biomasa de *Spirulina platensis*, în concentrație de 5% și 10%; metoda standard de cultivare și creștere a microorganismelor prin termostatarea acestora la +28⁰C; metoda de determinare a conținutului de proteine conform celei propuse de Lowry [5] și metoda de determinare a conținutului de carbohidrați prin metoda propusă de Filipovici care este bazată pe deshidratarea hexozelor în prezența acidului sulfuric concentrat, urmat de condensarea acestora cu antron, care rezultă cu obținerea unei colorații albastre-verzui [10].

Rezultate și discuții

Conținutul de proteine și carbohidrați în probe a fost determinat atât după primul pasaj de cultivare cât și după 3 pasaje, când cultura revine la starea sa fiziologică normală, în urma stresului suportat în procesul liofilizării.

Analiza rezultatelor obținute asupra conținutului de proteine în biomasa levurilor de vin a permis de a stabili că, după primul pasaj de cultivare un conținut sporit de proteine (cu 22,10 – 27,50%) avem în cazul extractelor etanolice în concentrații mici (5%) în biomasa levurii *Saccharomyces cerevisiae* CNMN-Y-20 și a celui proteic (cu 39,77%) [1, 2] în biomasa levurii *Saccharomyces cerevisiae* CNMN-Y-21 (Figura 1).

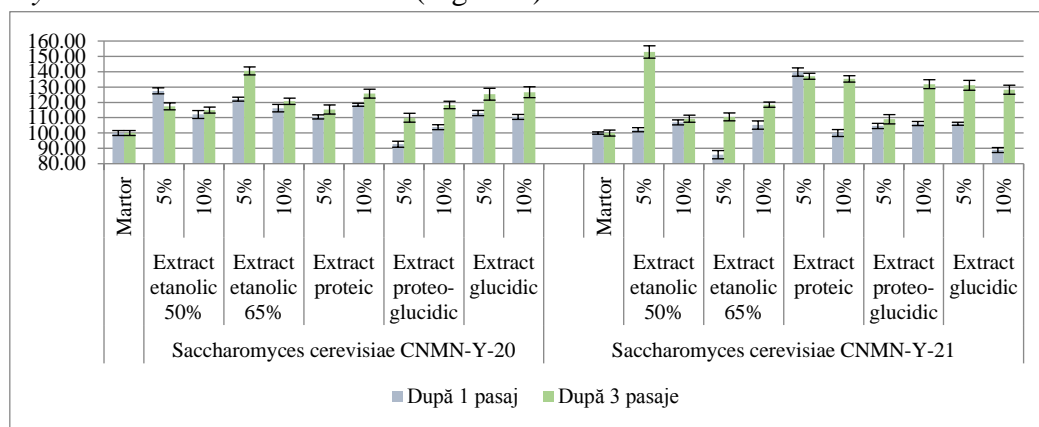


Fig. 1. Conținutul de proteine în biomasa levurilor după un an de conservare în stare liofilizată în prezența extractelor policomponente din spirulină

Restul extractelor studiate variază în limita probei martor sau o depășesc neesențial, cu excepția extractului etanolic 65% (5%) și a celui glucidic (10%) care duc la scăderea conținutului de proteine în biomasa levurii *Saccharomyces cerevisiae* CNMN-Y-21 cu 14,12% și 11,09%, respectiv, după primul pasaj de cultivare.

Investigațiile efectuate după 3 pasaje de cultivare a levurilor de vin au demonstrat că, conținutul de proteine este mai sporit față de martor în prezența tuturor extractelor policomponente testate. Astfel, conținutul de proteine este cu 9,98 – 40,48% mai mare în biomasa levurii *Saccharomyces cerevisiae* CNMN-Y-20 și cu 8,97 – 52,86% în biomasa levurii *Saccharomyces cerevisiae* CNMN-Y-21, ceea ce constituie de pînă la 1,1 – 1,5 ori mai mult [1-4].

Un alt component biochimic analizat și determinat în biomasa levurilor după un an de conservare în prezența extractelor policomponente obținute din biomasa de spirulină a fost conținutul de carbohidrați. Analiza conținutului acestora după primul pasaj de cultivare, după un an de conservare în prezența extractelor din spirulină, a permis de a stabili că, în prezența extractului proteic în biomasa ambelor culturi obținem un spor de 48,65 – 50,22% [1-4]. De asemenea, conținut sporit de carbohidrați după primul pasaj obținem și în prezența extractului etanolic 65% sporul fiind de 16,04 – 25,25%, în dependență de concentrația acestuia și tulpina studiată. Celelalte extracte după primul pasaj au dus la scăderea carbohidraților în biomasă cu pînă la 27,78 – 32,46%, față de prima martor [1-4] (Figura 2).

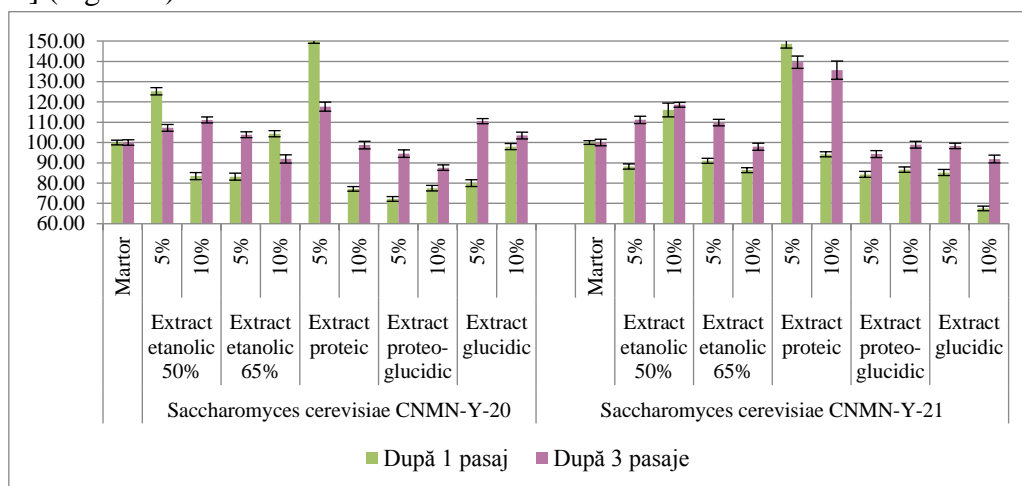


Fig. 2. Conținutul de carbohidrați în biomasa levurilor de vin după un an de conservare în stare liofilizată în prezența extractelor policomponente din spirulină

Analiza rezultatelor după 3 pasaje de cultivare a demonstrat că conținutul carbohidraților se mărește față de primul pasaj astfel încât valorile se apropie mai mult față de proba martor iar în unele cazuri chiar și o depășesc esențial. Cel mai bun efect a fost obținut în cazul liofilizării tulpinii de levuri *Saccharomyces cerevisiae* CNMN-Y-21 în prezența extractelor etanolic 50% (cu 11,16 – 18,59%) și proteic (cu 35,65 – 39,58%) [3-4]. În cazul tulpinii *Saccharomyces cerevisiae* CNMN-Y-20 efect pozitiv a avut de asemenea extractul proteic (cu 17,69%) și cel glucidic (cu 10,54%) în concentrații de 5% și extractul etanolic 50% (cu 7,24 – 11,13%) în ambele concentrații.

Analiza rezultatelor obținute asupra conținutului de proteine în biomasa levurilor, după un an de păstrare, a demonstrat că toate extractele policomponente au dus la majorarea conținutului dat cu 40,48% pentru *Saccharomyces cerevisiae* CNMN-Y-20 și cu 52,86% pentru *Saccharomyces cerevisiae* CNMN-Y-21.

Conținutul de carbohidrați în biomasa levurilor, după un an de conservare în prezența extractelor bioactive din spirulină, a variat în dependență de tulpina studiată și de concentrația extractului. Astfel, putem constata că pentru tulpina *Saccharomyces cerevisiae* CNMN-Y-20 un conținut de carbohidrați mai mic cu cca 8,1 – 12,3%, față de proba martor, s-a obținut la utilizarea

concentrațiilor de 10% a extractului proteoglicidic și etanolic 65%, în rest conținutul de carbohidrați este mai mare cu pînă la 17,7%.

În cazul tulpinii *Saccharomyces cerevisiae* CNMN-Y-21, după un an de păstrare în stare liofilizată în prezența extractelor proteoglicidic și glucidic, conținutul de carbohidrați a tins spre o scădere neesențială cu pînă la 5,7 și 8,1%, în dependență de concentrație. Cel mai mare conținut de carbohidrați în biomasa acestei levuri a fost obținut în cazul liofilizării în prezența extractului proteic în ambele concentrații sporul fiind cu 35,6 – 39,6% mai mare față de proba martor.

Bibliografie

1. BATÎR, L.; DJUR, S.; CEPOI, L.; RUDIC, V. *Procedeu de conservare a tulpinii de levuri Saccharomyces cerevisiae CNMN-Y-20*. Brevet de invenție MD 1380 2020-05-31.
2. BATÎR, L.; DJUR, S.; CHIRIAC, T.; CHISEȚILĂ, O.; RUDIC, V. *Procedeu de conservare a tulpinii de levuri Saccharomyces cerevisiae CNMN-Y-20*. Brevet de invenție MD 1379 2020-05-31.
3. BATÎR, L.; DJUR, S.; RUDI, L.; RUDIC, V. *Procedeu de conservare a tulpinii de levuri Saccharomyces cerevisiae CNMN-Y-21*. Brevet de invenție MD 1381 2020-05-31.
4. BATÎR, L.; DJUR, S.; SLANINA, V.; RUDIC, V. *Procedeu de conservare a tulpinii de levuri Saccharomyces cerevisiae CNMN-Y-21*. Brevet de invenție MD 1396 2020-06-30.
5. LOWRY, O., ROSEBROUGH, N., FARR, A. Protein Measurement with the Folin Phenol Reagent. In: J. Biol. Chem., 1951, vol. 193, nr 1, p. 265.
6. КРАСИЛЬНИКОВ, Н.А. *Методы хранения коллекционных культур микроорганизмов*. Москва: Наука, 1967. 152 с.
7. КУПЛЕТСКАЯ, М.Б., АРКАДЬЕВА, З.А. Методы длительного хранения коллекции микроорганизмов кафедры микробиологии Московского Государственного Университета. В: *Микробиология*. 1987, № 66(2), с. 283-288. ISSN 0026-3656.
8. КУПЛЕТСКАЯ, М.Б., НЕТРУСОВ, А.И. Жизнеспособность лиофилизированных микроорганизмов после 50 лет хранения. В: *Микробиология*. 2011, № 80(6), с. 842-846. ISSN 0026-3656.
9. СИДЯКИНА, Т. М. Методы консервации микроорганизмов. Пущино. 1988. 60с.
10. ФИЛИПPOBИЧ, Ю., ЕГОРОВА, Т., СЕВАСТЬЯНОВА, Г. Практикум по общей биохимии. Москва: Просвещение, 1982. с. 284-286.

CZU: 614.34-008.314.4

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p290-295

STRUCTURA ETIOLOGICĂ A BACTERIILOR DIN FAMILIA ENTEROBACTERIACEAE CARE PROVOACĂ BOLI DIAREICE ACUTE

ETIOLOGICAL STRUCTURE OF BACTERIA FROM THE FAMILY ENTEROBACTERIACEAE CAUSING ACUTE DIARRHEA DISEASES

*Nadejda Guțu, Instituția Medicală Sănătate Publică AMT Buiucani
Universitatea de Stat din Moldova, Școala Doctorală, Științe Biologice, Geonomice, Chimice și
Tehnologice*

*Nadejda Guțu, Public Health Medical Institution AMT Buiucani
State University of Moldova, Doctoral School, Biological, Geonomic, Chemical and Technological
Sciences*

ORCID: 0000-0002-0010-7700, nadejda_gutu@mail.ru

Abstract. The research was carried out between 2019 and 2021, in the microbiological laboratory of Public Health Medical Institution AMT Buiucani. During the study period, 1738 samples were processed, 347 strains (19.96%) were isolated and 12 etiological agents from the Enterobacteriaceae family were identified: 58.3% – conditionally pathogenic (*Klebsiella* spp., *Enterobacter* spp., *Serratia* spp., *Proteus* spp., *Citrobacter* spp., *Escherichia coli haemolytica*, *Morganella* spp.), 16.7% – pathogenic (*Shigella* spp., *Salmonella* spp.) and 25% – gram negative non-fermentative (*Pseudomonas aeruginosa*, *Acinetobacter* spp., *Aeromonas* spp.). From the total number of positive samples, the largest share of conditionally pathogenic microorganisms belongs to *Klebsiella* spp. (43.8%), among pathogenic – *Salmonella* spp. (2.59%), among the causative agents of enterocolitis *Pseudomonas aeruginosa* species (6.92%). Positive results for the presence of etiological agents were reported both in adults and in children 0-17 years old, constituting 63.98% and 36.02% respectively. The highest proportion of enterobacteria strains both in adults and in children 0-17 belongs to *Klebsiella* spp. – 38.3% and 53.6% respectively. During the study period, the dominant among microorganisms from the Enterobacteriaceae family was the genus *Klebsiella*, the share of which varied between 41.03% and 47.97%.

Keywords: acute diarrheal diseases, causative agent, Enterobacteriaceae

Introducere

Boala diareică acută (BDA) este una din cele mai comune boli infecțioase din lume, având entitate nozologică plurietiologică. Prezintă particularități etiologice și evolutive în funcție de zona geografică, condițiile economice, sezonabilitate, determinând la nivel global peste 500 de milioane de cazuri noi anual. Acest grup de maladii prezintă o problemă majoră de sănătate publică, atât prin frecvența înaltă, cât și prin manifestările clinice grave [1]. Bacteriile din familia Enterobacteriaceae atât patogene, cât și condiționat patogene, potrivit Organizației Mondiale a Sănătății (OMS) și Fondului Națiunilor Unite Pentru Copii (UNICEF) provoacă în întreaga lume anual aproximativ 2 miliarde de cazuri de boli diareice [5].

Familia Enterobacteriaceae cuprinde cel puțin 27 de genuri și 127 de specii, la care se mai adaugă 8 grupuri enterice. Fiind controversată, taxonomia familiei Enterobacteriaceae este supusă unor schimbări permanente. Bacteriile din familia Enterobacteriaceae se caracterizează printr-o eterogenitate pronunțată, fiind, pe de o parte, reprezentanți ai microflorei umane normale tranzitorii și, pe de altă parte, agenți patogeni ai bolilor infecțioase [6]. În prezent, în toate țările lumii există o activizare a microorganismelor condiționat patogene (MCP). În același timp, ponderea bolilor infecțioase, cauzate de enterobacteriile condiționat patogene, inclusiv bacteriile *Klebsiella* spp., în

structura generală a BDA de etiologie stabilită, după datele diferitor autori variază de la 12,8% - 21,2% până la 34,1% [8, 9]. *Enterobacter* spp. provoacă boli gastrointestinale și se întâlnește în sol, apă și produse alimentare [4]. Enterobacteriile patogene *Salmonella* spp., *Shigella* spp., etc. de asemenea sunt responsabile pentru milioane de cazuri de boli transmise prin produse alimentare. În țările în curs de dezvoltare, bolile cauzate de acești agenți patogeni sunt nu numai cele mai răspândite, dar sunt și asociate cu o rată mai mare a mortalității [2]. Diagnosticul infecțiilor intestinale acute cauzate de MCP sunt bazate pe datele clinice și de laborator, inclusiv identificarea microorganismul și creșterea titrului [3].

Organizației Mondiale a Sănătății în a. 2011 a inclus bacteriile condiționat patogene *Klebsiella* spp. în lista microorganismelor, care pot provoca infecții intestinale cu transmitere pe cale hidrică printre contingentul cu imunitate slăbită [10].

În Republica Moldova, morbiditatea sumară prin BDA (malul drept) s-a micșorat de la 509,4 la 100 mii în a.2019 până la 113,5 în a.2020 (a.2020 – 113,5), iar în a.2021 s-a înregistrat o creștere a morbidității până la 170,1. Indicii morbidității sumare prin BDA, inclusiv raioanele de Est, la fel sunt în creștere, în a.2021 – 203,6 (cu 41,1%), față de anul precedent (a.2020 – 144,2% a.2019 – 559,1%, la 100 mii populație). Creșterea morbidității în a.2021 se atestă la majoritatea nozologiilor: salmoneloză – cu 20,6%, escherihioză – cu 15,7%, inclusiv cu *E. coli haemolytica* – cu 40,3%; enterite, colite, gastroenterite provocate de agenți determinați – de 1,83 ori. Ponderele copiilor 0-17 ani (malul drept) în structura morbidității prin BDA în a.2021 a constituit 64,4% (a.2020 – 62,5%, a.2019 – 59,6%), fiind în creștere față de anii precedenți [7].

Scopul acestui studiu constă în identificarea microorganismelor din familia Enterobacteriaceae dominante în structura etiologică a bolilor diareice acute.

Materialle și metode

Cercetările au fost efectuate în perioada anilor 2019-2021. În total au fost investigate 1738 de probe clinice (mase fecale) în laboratorul microbiologic din Instituția Medicală Sănătate Publică (IMSP) AMT Buiucani.

Investigațiile bacteriologice au fost efectuate conform Ghidului practic de microbiologie medicală (1997), recomandat de Ministerul Sănătății [6]. Metoda bacteriologică de identificare a microorganismelor din familia Enterobacteriaceae presupune omogenizarea a 1 g material biologic cercetat cu 2 ml soluție salină sterilă NaCl 0,9%, apoi inocularea ulterioară pe mediile de cultura prin metoda striurilor perpendiculare și incubarea la $36\pm 1^{\circ}\text{C}$, timp de 24 ore. După perioada de incubare la coloniile de microorganisme crescute au fost examinate macroscopic caracterele de cultura și biochimice (după tipurile de colonii lactozo-negative). Pentru identificarea (după tipul coloniei S, M, sau R) și izolarea în cultură pură a enterobacteriilor au fost utilizate medii nutritive diferențiale (Liofilchem diagnostic, Italy): Endo agar, Citrat agar, Simmons agar, Acetat agar, Kligler Iron agar, UTI ChromoSelect Agar, Agar-sulfid de bismut și Geloză sânge [6].

Analiza și interpretarea grafică a rezultatelor s-a efectuat, utilizând programele Microsoft Excel și Word.

Rezultate și discuții

Pe parcursul perioadei de studiu în total au fost investigate 1738 de probe clinice, identificate 347 de tulpini (19,96%) și izolate 12 microorganisme, dintre care 7 tulpini (58,3%) – condiționat patogene (*Klebsiella* spp., *Enterobacter* spp., *Serratia* spp., *Proteus* spp., *Citrobacter* spp.,

Escherichia coli haemolytica, *Morganella* spp.), 2 tulpini (16,7%) – patogene (*Shigella* spp., *Salmonella* spp.) și 3 tulpini (25%) – gram negative nefermentative (*Pseudomonas aeruginosa*, *Acinetobacter* spp., *Aeromonas* spp.).

Din numărul total de probe pozitive ponderea cea mai mare a microorganismelor condiționat patogene îi revine *Klebsiella* spp. cu 43,8% (152 tulpini), iar cota celorlalte microorganisme a variat între 16,43% (*Enterobacter* spp.) și 1,15% (*Serratia* spp.) (Fig.1). Microorganismele patogene *Salmonella* spp. și *Shigella* spp. au avut o pondere de 2,59% și 0,86% respectiv. Printre agenții cauzali al enterocolitei ponderea cea mai mare a avut-o specia *Pseudomonas aeruginosa* cu 6,92% (24 tulpini), urmată de *Acinetobacter* spp. cu 1,15% (4 tulpini) și *Aeromonas* spp. – 0,29% (1 tulpină).

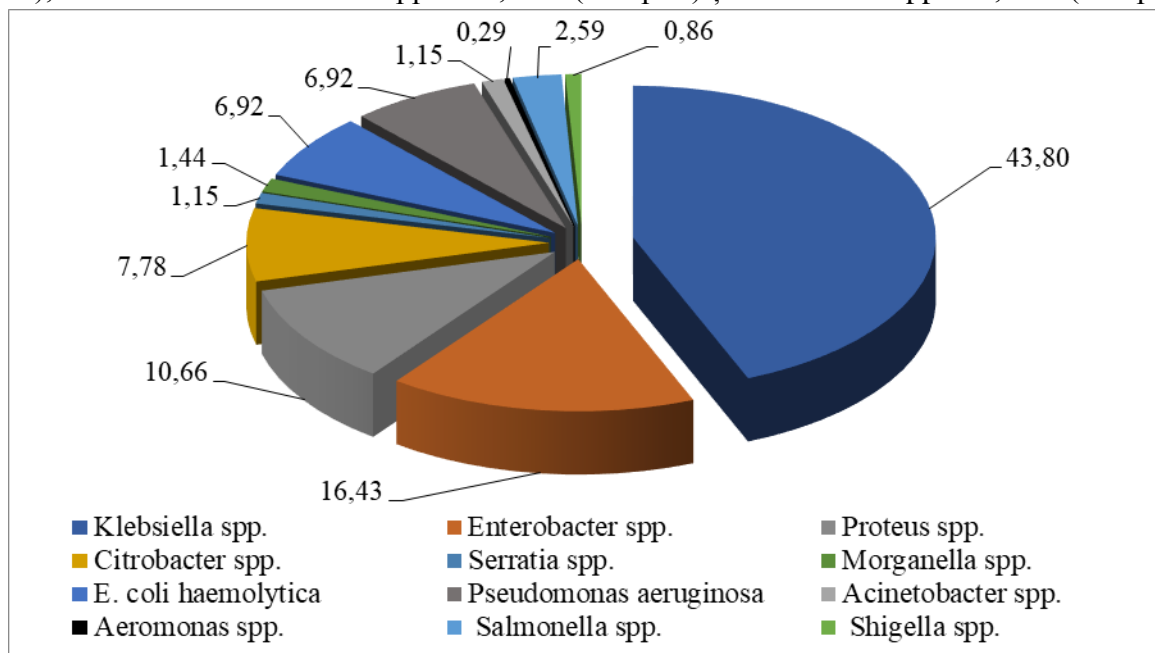


Fig. 1. Spectrul tulpinilor din familia Enterobacteriaceae izolate în perioada anilor 2019-2021, IMSP AMT Buiucani

Analiza repartizării datelor în dependență de vârstă denotă, că rezultate pozitive la prezența agenților etiologici din familia Enterobacteriaceae au fost semnalate atât la maturi, cât și la copiii 0 - 17 ani. Astfel, din 347 (19,96%) probe pozitive 222 tulpini (63,98%) – la maturi și 125 de tulpini (36,02%) revin copiilor 0 - 17 ani.

Din probele clinice ale persoanelor mature au fost izolați 12 agenți etiologici. Ponderea cea mai mare a tulpinilor de enterobacterii de asemenea a revenit *Klebsiella* spp. cu cca 38%, *Enterobacter* spp. – 17,12%, *Proteus* spp. – 10,36%, iar cele mai mici valori au revenit microorganismelor *Aeromonas* spp. – 0,45%, *Serratia* spp. – 0,90% și *Shigella* spp. – 1,35% (Fig.2).

Din probele clinice ale copiilor 0 – 17 ani au fost izolați doar 8 agenți etiologici. Din numărul total de probe ponderea cea mai mare a revenit tulpinilor *Klebsiella* spp., constituind cca 53%, *Enterobacter* spp. – 15,2% și *Proteus* spp. – 11,2%. Cele mai mici valori au revenit microorganismelor *Serratia* spp. și *Salmonella* spp. a câte 1,6% (Fig.2).

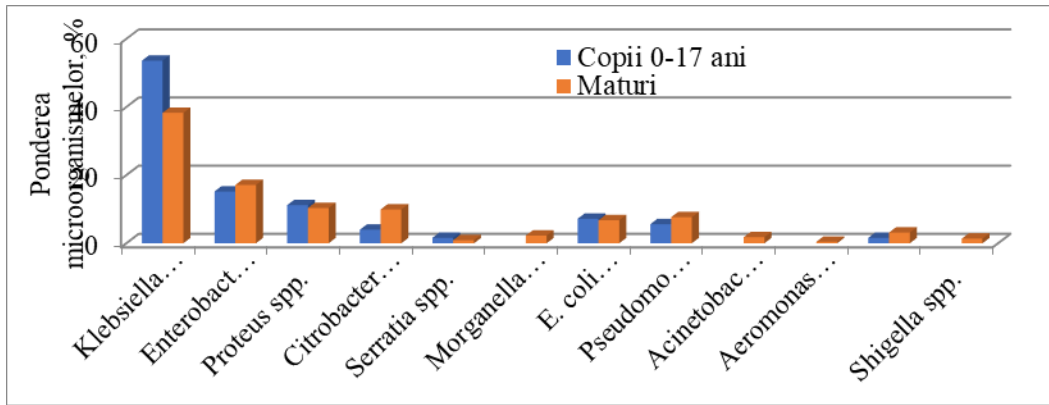


Fig. 2. Spectrul tulpinilor din familia Enterobacteriaceae izolate în dependență de vârstă în perioada anilor 2019-2021, IMSP AMT Buiucani

Evaluând rezultatele obținute s-a constatat, că în anul 2019 au fost izolate 117 tulpini din 804 probe de material biologic investigat, ponderea probelor pozitive constituind 14,55%. În perioada menționată au fost izolate 9 tulpini de enterobacterii. Tulpina dominantă a fost *Klebsiella* spp. cu 41,03% (n=48 tulpini) din numărul total de probe pozitive. *Enterobacter* spp. și *Proteus* spp. au avut o pondere a câte 14,53% (n=17) fiecare, urmate de specia *E. coli haemolytica* cu 10,26% (n=12). Cele mai puțin întâlnite tulpini au fost *Morganella* spp. (n=3) și *Shigella* spp. (n=2), constituind o pondere de 2,56% și 1,71% respectiv (Fig.3).

În anul 2020 din 349 probe de material biologic investigat au fost izolate 107 tulpini, constituind o pondere de 30,66% probe pozitive. Din numărul total de probe pozitive au fost izolate 12 microorganisme de enterobacterii. În perioada de cercetare dominant de asemenea a fost *Klebsiella* spp. cu cca 42% (n=45 tulpini), urmat de *Enterobacter* spp. – 17,76% (n=19), speciile *E. coli haemolytica* – 11,21% (n=12), *Pseudomonas aeruginosa* – 6,54% (n=7) și *Proteus* spp. – 5,61% (n=6) din numărul total de probe pozitive. Microorganismele *Citrobacter* spp., *Serratia* spp. și *Acinetobacter* spp. au fost izolate în număr de 4 (3,74%) tulpini fiecare, *Morganella* spp. și *Salmonella* spp. – a câte 2 tulpini (1,87%) și *Aeromonas* spp., *Shigella* spp. le revenea câte o tulpină, cu o pondere de 0,93% fiecare.

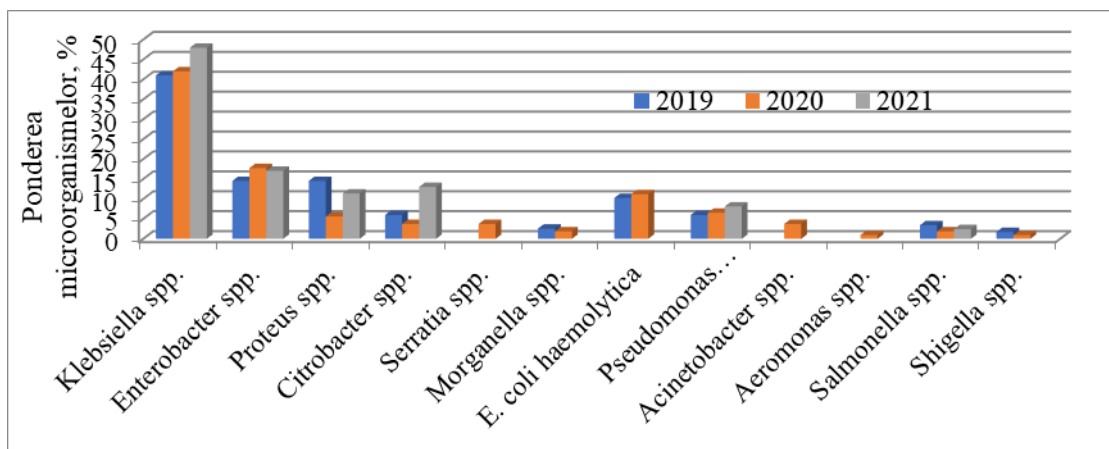


Fig. 3. Dinamica tulpinilor din familia Enterobacteriaceae determinate în perioada anilor de studiu 2019-2021, IMSP AMT Buiucani

În anul 2021 din 585 material biologic investigat au fost izolate 123 de tulpini, constituind o pondere de 21,03% probe pozitive. S-a constatat că în anul 2021 diversitatea microorganismelor a fost cea mai mică (n=6). Remarcăm, că din numărul total de probe pozitive, ca și în ceilalți ani de studiu dominantă a fost *Klebsiella* spp. cu cca 47% (n=59 tulpini), urmată de *Enterobacter* spp. cu 17,07% (n=21), *Citrobacter* spp. – 13,01% (n=16), specia *Pseudomonas aeruginosa* – 8,13% (n=10) și cele mai puține tulpini au fost izolate de *Salmonella* spp. – 2,44% (n=3).

Analizând rezultatele obținute constatăm următoarele: în anul 2020 au fost investigate cele mai puține probe, însă diversitatea microorganismelor din familia Enterobacteriaceae, care provoacă boli diareice acute a fost cea mai mare și numărul de tulpini izolate au fost cele mai multe, comparativ cu anii 2019 și 2021.

O importanță deosebită au programele de informare a populației privind măsurile de prevenire a BDA și necesitatea solicitării asistenței medicale în caz de boală, care pot contribui semnificativ la reducerea surselor de infecție în populație și limitarea răspândirii cazurilor noi de boală.

Concluzii

În perioada de cercetare în IMSP AMT Buiucani au fost prelucrate 1738 de probe, izolate 347 de tulpini (19,96%) și identificați 12 agenți etiologici din familia Enterobacteriaceae: 7 tulpini (58,3%) condiționat patogene (*Klebsiella* spp., *Enterobacter* spp., *Serratia* spp., *Proteus* spp., *Citrobacter* spp., *E. coli haemolytica*, *Morganella* spp.), 2 tulpini (16,7%) – patogene (*Shigella* spp., *Salmonella* spp.) și 3 tulpini (25%) – gram negative nefermentative (*Pseudomonas aeruginosa*, *Acinetobacter* spp., *Aeromonas* spp.).

Din numărul total de probe pozitive ponderea cea mai mare a microorganismelor condiționat patogene îi revine *Klebsiella* spp. cu 43,8%, celor patogene – *Salmonella* spp. cu 2,59% și dintre agenții cauzali al enterocolitei speciei *Pseudomonas aeruginosa* – cu 6,92%.

Rezultate pozitive la prezența agenților etiologici au fost semnalate atât la maturi, cât și la copii 0-17 ani, constituind 63,98% și 36,02% respectiv. Ponderea cea mai mare a tulpinilor de enterobacterii atât la maturi, cât și la copii 0-17 îi revine *Klebsiella* spp. – 38,3% și 53,6% respectiv.

La persoanele mature au fost izolați 12 agenți etiologici, iar la copii 0-17 ani – 8, ponderea cea mai mare a tulpinilor de enterobacterii atât la maturi, cât și copii 0-17 ani îi revine *Klebsiella* spp. – 38,3% și 53,6% respectiv.

Pe perioada de studiu dominant printre microorganismele din familia Enterobacteriaceae a fost *Klebsiella* spp., ponderea a variat între 41,03% și 47,97%.

Cercetarea a fost realizată în cadrul proiectului doctoral cu tema „Agenții patogeni ai bolilor diareice acute – particularități morfo-culturale, metode de identificare, antibioticorezistența și dinamica răspândirii în municipiul Chișinău”.

Bibliografie

1. BUIUC, D.; NEGUȚ, M. *Tratat de Microbiologie Clinică ediția III-a revizuită și adăugită. Diagnosticul de laborator al sindromului diareic infecțios*. Editura Medicală, București, 2017, p. 327-362. ISBN: 9789733905936.
2. DEKKER, J. P.; FRANK, K. M. *Salmonella, Shigella, and Yersinia. Clinics in laboratory medicine*. 2015, 35(2), p. 225–246. DOI:10.1016/j.cll.2015.02.002.
3. EVTODIENCO, V.; BURDUNIUC, O.; COJOCARU, R.; et al. *Diagnosticul microbiologic al infecțiilor intestinale: (Indicații metodice)*. Chișinău: Print-Caro, 2013, 90 p. ISBN 978-9975-56-103-7.

4. EVTODIENCO, V.; COJOCARU, R.; BURDUNIUC, O.; BUZATU, A.; COTEȚ, O.; ȘEVCIUC, S. Boala diareică acută: probleme și perspective. În: *Curierul medical*. 2010, 3(315), 185-189. ISSN 1875-0666.
5. FARTHING, M.; SALAM, M. A.; LINDBERG, G.; DITE, P.; KHALIF, I.; SALAZAR-LINDO, E.; RAMAKRISHNA, B. S.; GOH, K-L.; THOMSON, A.; KHAN, A.G.; KRABSHUIS, J.; LEMAIR, A. Acute diarrhea in adults and children: a global perspective. *Journal of clinical gastroenterology*. 2013, 47(1), p. 12-20. ISSN: 0192-0790. DOI: 10.1097/MCG.0b013e31826df662 (IF:1.375).
6. GALEȚCHI, P.; BUIUC, D.; PLUGARU, Ș. *Ghid practic de microbiologie medicală*. I.E.P. Știința, Chișinău, Editura Tehnică București, 1997, 471 p. ISBN 9975670091.
7. JELAMSCHI, N.; GUȘTIUC, V.; ȘALARU, I.; CUMPĂNĂ, M.; et al. Supravegherea de stat a sănătății publice în Republica Moldova: (Raport național, 2021). Chișinău: Agenția Națională pentru Sănătate Publică, (ANSP), 2022 (acces:www.ansp.md). p. 125-126. ISBN 978- 9975-4027-7-4.
8. MUKHERJEE, S.; NAHA, S.; BHADURY, P.; SAHA, B.; DUTTA, M.; DUTTA, S.; BASU, S. Emergence of OXA-232-producing hypervirulent *Klebsiella pneumoniae* ST23 causing neonatal sepsis. În: *J Antimicrob Chemother*. 2020 Jul 1, 75(7): 2004-2006. doi: 10.1093/jac/dkaa080. (IF:5.79).
9. RUSU, G.; JURAVLIOV, T.; VĂMĂȘESCU, A.; et al. *Boala diareică acută la copil. Protocol clinic național*. Chișinău. Ediția – I „T-PAR” SRL, 2009, 68 p.
10. WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, 4th ed. Vol. 1: Recommendations. Geneva: World Health Organizations; 2011, p. 242-243.

CZU: 579.6:547:577.1

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p296-298

PERSPECTIVE PENTRU SINTEZA DIHIDROPIRIMIDINELOR

PERSPECTIVES FOR THE SYNTHESIS OF DIHYDROPYRIMIDINES

Natalia Ciobanu, cerc. st., USM ICh din Chişinău
Fliur Macaev, prof., dr. hab. şt. chim., USM ICh din Chişinău

Natalia Ciobanu, scient. res., USM ICh from Chisinau
ORCID: 0000-0002-1321-9277, karakuianat@mail.ru/069283227
Fliur Macaev, prof., Dr. hab. chem. scien., USM ICh from Chisinau
ORCID: 0000-0002-3094-1990

Abstract. *Pyrimidines have been well known for quite some time. They are well known due to a wide range of different biological activities and in different fields. Pyrimidines are involved in all stages of development and human life, which guides their study, production and use in the field of research as constitutive, prophylactic drugs, including in the field of agriculture.*

Keywords: *pyrimidines, monastrol, oxymonastrol, ionic liquids, eutectic solutions.*

Introducere

Activitatea versatilă a pirimidinelor a contribuit la o stimulare destul de activă a dezvoltării unei game destul de largi de metode sintetice pentru producerea, purificarea, biodisponibilitatea și diferitele modificări chimice ale acestora, cum ar fi modulatorii canalelor de calciu, antagoniștii receptorilor $\alpha 1$ -adrenergici, agenții antibacterieni, inhibitori mitotici ai kinezinei (o familie de celule proteine motorii eucariote), activitate anticanceroasă, activitate antiparazitară, agenți antihipertensivi, medicamente antivirale și altele, care permite și direcționează activitățile de cercetare în această direcție. Aceasta directive este o direcție foarte promițătoare.

Scopul principal în sinteza dihidropirimidinelor este selectarea reactivilor și testarea diferiților catalizatori și condiții de reacție.

Rezultate și discuții

O caracteristică importantă în dezvoltarea strategiilor care fac posibilă abordarea condițiilor catalitice favorabile mediului pentru utilizare ulterioară în muncă și în producție este selectarea condițiilor specifice de reacție. Acest lucru este deosebit de important în alegerea catalizatorilor și solvenților. Amestecuri eutectice, lichide ionice, polizaharide naturale pot fi folosite ca o alternativă prietenoasă cu mediul și atractivă financiar la catalizatorii toxici și scumpi, care sunt acum criticate în domeniul ecosistemelor și al poluării mediului.

Pe parcursul a numeroase experimente, analiza catalizei, rolul ei, caracteristicile ecologice, poluarea mediului, deșeurile, costurile, au fost aplicati aceste concepte la sinteza structurilor importante, din punct de vedere biologic, ale derivatului 3,4-dihidropirimidin-2(1H)-(ti)one.

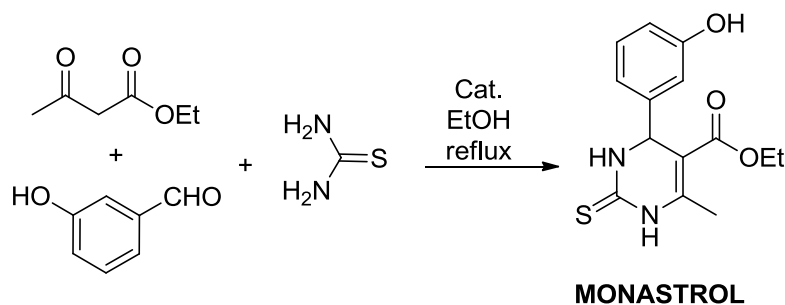


Fig. 1. Sinteza monastrolului in conditii lui Biginelli

Un astfel de derivat, deja bine studiat, este etil-6-metil-4-(3-hidroxiifenil-2-(ti)oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-5-carboxil, cunoscut sub numele lui trivial, monastrol, shema carui aratat in Fig.1. Structură a fost confirmata prin metode fizico-chimice și date spectrale: RMN, IR. Spectru IR este prezentat in Fig.2. Monastrol a fost sintetizat în condițiile unei reacții Biginelli într-o singură etapă, cu trei componente: 3-hidroxi-benzaldehida, tiourea, eter acetoacetic, în prezența diferiților catalizatori biodisponibili și biodegradabili.

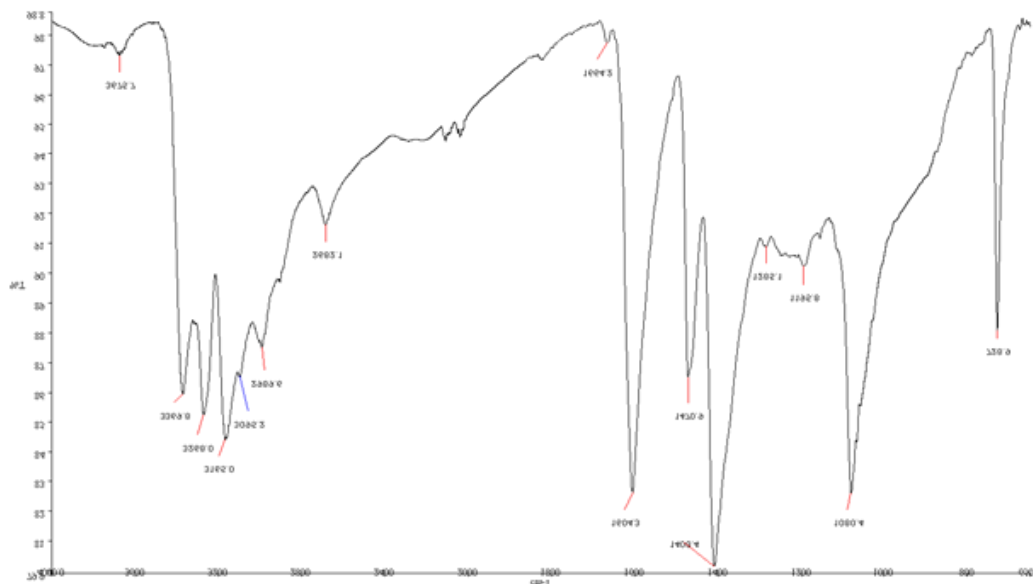


Fig. 2. Spectrele IR ale compusul monastrol

Sinteza a avut loc în prezența unilor solvenți – acetat de etil și alcool etilic. Folosirea solvent acetat de etil permite o reducere a etapei de purificare și un produs primar mai purificat. Acest lucru este important pentru economii în ceea ce privește atractivitatea financiară și menținerea ecologiei mediului incujurator. Acum este de un interes considerabil pentru permeabilitatea sa celulară ca inhibitor al proteinei fusului cu molecule mici din familia kinesin-5, ca proteină motorie pentru bipolaritatea fusului. Astfel de substanțe, care blochează mitoză, pot fi o nouă modalitate de a dirija lupta împotriva cancerului. Monastrol, analogul său, oximonastrol, cu înlocuirea unui atom de sulf cu oxigen, și compușii înrudiți, care leagă alte proteine decât tubulina, pot avea mai puțină toxicitate și prezintă mai puține efecte secundare în aplicarea diferitelor scheme și metode de tratament al cancerului, în comparație cu substanțe, care se leagă de tubulină și sunt utilizate în prezent. Aceste proprietăți sunt, de asemenea, caracteristice monastrolului racemic și oximonastrolului racemic.

Concluzii

Avantajele metodei propuse sunt: disponibilitatea reactivilor utilizați, simplitatea metodei de sinteză și a metodei de purificare a produsului final prin cristalizare, respectarea legăturii liniare dintre principiile teoretice ale chimiei verzi și experiența practică de aplicare, caracteristicile care fac posibilă apropierea cât mai mult de condițiile catalitice ecologice.

Bibliografie:

1. ABBASOV, V., M.; BADALOVA, Gh., N.; TALABOV, A., Gh. Эффективный метод получения дигидропиримидинов в присутствии ионной жидкости N-метилпирролидоний гидросульфата. In: Актуальные вопросы современного материаловедения, 2017, (3), pp. 300-303.
2. BOSE, D.S.; KUMAR, R., K. ; 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.
3. DE BONIS, S. et al. Interaction of the mitotic inhibitor monastrol with human kinesin Eg5. In: Biochemistry, 2003, (42), pp.338-349.
4. DESHMUKH, M., B.; ANBHULE, P., V.; JADHAV, S., D.; MALI, A., R.; JAGTAP, S., S.; DESHMUKH, S., A.; 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. In: Temperature.Chem., 2007, 46(B), p. 1545.
5. DONDONI, A.; MASSI, A.; SABBATINI, S. Improved Synthesis and Preparative Scale Resolution for Racemic Monastrol. In: Tetrahedron Lett., 2002, 43, p. 5913.
6. MACAEV, F. Green chemistry protocols: specific ionic liquids as recyclable reagents, catalysts, solvents and extractors. Environmental Security Assessment and Management of Obsolete Pesticides in Southeast Europe. In: SPRINGER Science&Business media, 2013. pp. 313-331.
7. OLIVER, KAPPE, C.; SHISHKIN, O.; URAYA, G.; VERDINOVA, P. X-Ray Structure, Conformational Analysis, Enantioseparation and Determination of Absolute Configuration of the Mitotic Kinesin Eg5 Inhibitor Monastrol. In: BMC Chem Biol, (6 :2), 2006.
8. VDOVINA, S.; MAMEDOV, A. New possibilities of Biginelli reaction. In : *Advances in chemistry*, 2008, 77(12), pp. 1091-1128.

Autorii sunt recunoscători Agenției pentru Cercetare și Dezvoltare (ACD) a Republicii Moldova pentru finanțarea acordată în cadrul proiectului de stat 20.80009.5007.17.

CZU: 547:638.17:638.138:638.16

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p299-305

STUDIUL COMPARATIV PRIVITOR LA COMPOZIȚIA FIZICO-CHIMICĂ A UNOR PRODUSE APICOLE AUTOHTONE

COMPARATIVE STUDY REGARDING THE PHYSICAL-CHEMICAL COMPOSITION OF SOME INDIGENOUS BEE PRODUCTS

Silvia Vutcariov, studentă, UPS „Ion Creangă” din Chișinău
Eugenia Melentiev, dr., conf. univ., UPS „Ion Creangă” din Chișinău

Silvia Vutcariov, student, UPS „Ion Creanga” from Chisinau
ORCID:0009-0008-7594-5320, *silviacapatina5@gmail.com*
Eugenia Melentiev, PhD, lecturer, UPS „Ion Creanga” from Chisinau
ORCID: 0000-0003-4919-4726

Abstract. Interest in purely ecological, balanced and healthy food products has grown significantly in recent years. Among such foods, special attention is paid to bee products, namely pollen, bee honey, pasture, propolis, royal jelly with high nutritional values, with a positive effect for health and suitable therapeutically.

The researches were focused on the examination of the physico-chemical composition of 4 types of bee honey (linden, acacia, sunflower and polyfloral honey) and the pollen of the respective honey plants; evaluating and assessing the quality of bee honey according to sensory and physico-chemical parameters. The revealed results were used to assess the physico-chemical characteristics of the investigated samples and to establish the main differences between their properties.

Keywords: bee products, pollen, honey, electrical conductivity, pH, hydroxymethylfurfural, invert sugar, diastatic index.

Introducere

Produsele apicole sunt produși naturali complecși rezultat al nectarului floral sau diverse lichide dulci din plante și îmbogățirea lor de către albine (*Apis mellifera*) cu substanțe proprii, prin acțiunea sucului secretat de glandele acestora. La produsele apicole aparțin, polenul, mierea de albine, păstura, propolisul și lăptișorul de matcă, care sunt bogate în substanțe biologice active. Importanța terapeutică a acestor produse apicole este cunoscută încă din cele mai vechi timpuri, datorită proprietăților bioactive ca antioxidanți, antiinflamatori, antimicrobieni dar și anticancerigeni.

Componentele biologice active din aceste produse sunt: carbohidrații, proteine, amonoacizi, lipide, vitamine, polifenoli, flavonoide și substanțe minerale, conținutul cărora diferă în fiecare produs constituent.

Polenul și mierea de albine prezintă cele mai importante alimente nutritive, cu o capacitate calorică semnificativă și nu lipsesc dintr-o dietă bine echilibrată. *Polenul* este o pulbere galbenă (datorită prezenței flavonoidelor) constituită din grăuncioare microscopice recoltate de albine de pe flori, bogată în enzime speciale care reprezintă hrana de bază a albinilor. El conține o gamă largă de macro- și micronutrienți precum carbohidrați (55%), proteine cu circa 20 aminoacizi esențiali (35%), vitamine, enzime și minerale (3%), acizi grași (2%), fitohormoni, polifenoli, flavonoide și alte substanțe nutritive (5%). Polenul proaspăt conține apă până la 20-30%, iar pe parcursul deshidratării atinge cifra de 11%. Îndeosebi, polenul este bogat în acizi grași polinesaturați cum ar fi acidul linolenic (omega-3) și acidul linoleic (omega-6) [1].

Mierea de albine (din latină *melem*; în greacă înseamnă „albină”) este un produs natural complex obținut prin prelucrarea și transformarea nectarului de către albine și depozitat în celulele fagurilor pentru hrana populației din stup.

Mierea are o compoziție chimică complexă și este un amestec bogat în compuși chimici de natură diferită. Elementele care intră în compoziția mierii pot fi împărțite în trei grupe [2]:

Apa caracterizează gradul de maturitate și calitate a mierii de albine, de conținutul în apă depinde conservarea și cristalizarea ei.

Substanțele zaharoase sunt principalele componente constitutive ale mierii de albine. Principalele zaharuri sunt fructoza și glucoza, ce sunt produse prin invertirea zaharozei.

Substanțele nezaharoase sunt reprezentate prin acizii organici, proteine, aminoacizi, enzime, săruri minerale, vitamine, polifenoli, flavonoide și alte substanțe nutritive.

Cercerările recente au constatat că cele mai active substanțe bioactive din polen și miere sunt compușii fenolici și flavonoidele cu proprietăți antioxidante semnificative. Principalele clase de substanțe biologice active din mierea de albine, care posedă caracteristici antioxidante sunt flavonoidele: quercetina, kaempferol, apigenina (Figura 1.):

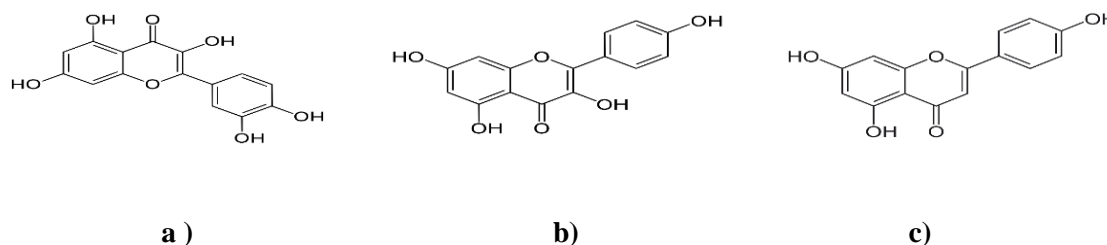


Fig. 1. Formula structurală: a) quercetina; b) kaempferol; c) apigenina

În baza cercetărilor efectuate au fost identificate cantități diferite de compuși fenolici și flavonoide conținute în polen și în mierea de albine.

De menționat că probele de polen au prezentat cele mai mari valori a conținutului de compuși fenolici și de flavonoide, iar cel mai scăzut conținut a fost determinat la miere.

Conform studiilor recente, [3] compoziția chimică a mierii de albine este una complexă, care depinde de mai mulți factori: originea florală, zona climaterică, de lumina soarelui, modul de recoltare și de depozitare a acesteia.

Principalii componenți sunt: carbohidrații, proteinele, apa și cenușa (Figura 2.).

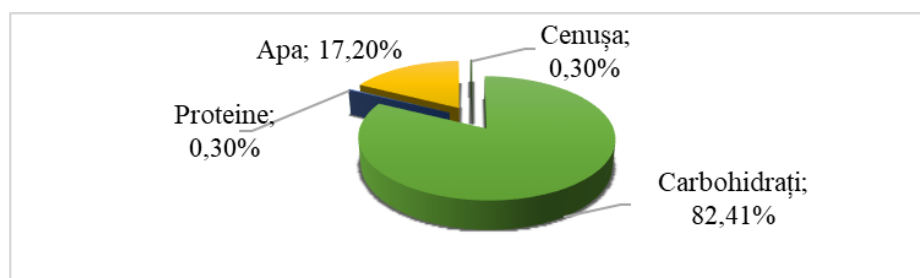


Fig. 2. Compoziția chimică a mierii de albine

Scopul lucrării constă în studierea compoziției chimice a unor sortimente de miere de albine și polen; valorificarea autenticității și originea botanică a probelor de miere selectate; evaluarea și aprecierea calității mierii, utilizând metodele: analiza polinică și senzorială, determinarea unor parametri fizico-chimici de calitate pentru a stabili deosebirile dintre caracteristicile acestora.

Materiale și metode

Pentru identificarea și evaluarea calității mierii se efectuează un studiu senzorial în combinație cu determinarea parametrilor fizico-chimici de calitate.

Ca obiect al cercetării au fost selectate 4 probe de miere de albine: miere de salcâm, tei, floarea soarelui și mierea de flori (mierea polifloră).

Analiza polinică la sorturile de miere colectate are ca scop identificarea polenului, care are diferite forme de la o specie la alta. Cu ajutorul microscopului se realizează legătura directă între forma grăunciorului de polen și floarea de care provine (Figura 3.).

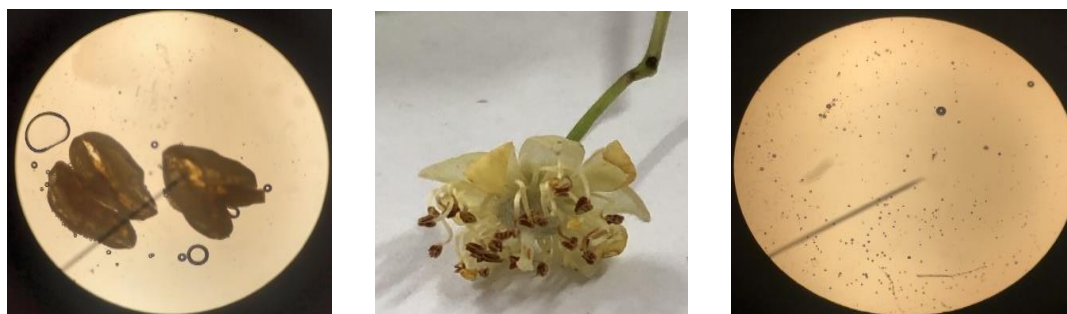


Fig. 3. Tipul de polen indentificat în mierea de tei

Analiza senzorială este primul test care generează date importante privitor la aprecierea calității și autentificării mierii de albine. Prin analiza senzorială se evaluează: culoarea, aspectul, consistența, gustul, mirosul și aroma precum și gradul de impuritate.

Culoarea mierii este unul dintre cei mai importanți indicatori ai calității a acestui produs, caracterizându-i într-o anumită măsură originea botanică. Depinde în principal de natura substanțelor colorante conținute în nectar. Culoarea mierii este afectată și de origine, timpul de colectare și locul de creștere a plantelor melifere. **Aroma mierii** se datorează unui complex de substanțe aromatice. Fiecare tip de miere are o aromă specifică doar pentru ea. Pe baza acestui indicator, se poate aprecia calitatea și, într-o oarecare măsură, originea botanică a mierii. **Consistența mierii** depinde de compoziția chimică, temperatură și timpul de păstrare. Poate fi uniformă, fluidă, vâscoasă, cu diferite grade de cristalizare. La mierea cristalizată se estimează consistența și caracterul cristalelor (fine, nisipoase, grosolane etc). **Puritatea** se examinează o dată cu determinarea culorii, unde se observă eventuala prezență a părților de albini sau compuși anorganici și se notează caracteristica tipului de miere: transparent, mai puțin transparent, prezența unor corpuri străine. Puritatea se apreciază doar la mierea în stare lichidă, deaceia mierea cristalizată se lichifiază [4].

Determinarea indicatorilor fizico-chimici standard ai calității mierii au fost efectuate după (GOST 19792-87) [5].

Conductivitatea electrică – un indicator semnificativ în controlul calității mierii, dar și pentru identificarea originii botanice a mierii. Acest indicator depinde de conținutul de acizi de cenușă din miere: cu cât conținutul lor este mai mare, cu atât valoarea conductivității este mai mare. Principiul metodei constă în măsurarea conductivității electrice a soluției de miere cu ajutorul aparatului conductometru, iar rezultatele se exprimă în unități speciale de măsură numite Siemens.

Umiditatea sau conținutul de apă în miere caracterizează maturitatea și determină păstrarea pe termen lung. Conținutul de umiditate se determină prin două metode: metoda refractometrică care are la bază calcularea procentului de apă cu ajutorul refractometrului Abbe-Zeiss, iar metoda prin uscare la etuvă are scopul de a calcula conținutul de umiditate.

Conținutul de cenușă constă în descompunerea completă a substanțelor organice ale produsului apicol prin arderea probei într-un cuptor de calcinare la temperatura controlată de 525 °C.

Aciditatea totală a mierii este un parametru de calitate care ajută la aprecierea gradului de prospețime a mierii. În miere se conțin acizi organici și acizi anorganici, iar de cantitatea și tăria lor va depinde și aciditatea totală a produsului final. Pentru determinarea acidității soluția de miere se titrează cu o soluție de hidroxid de sodiu cu concentrația de 0,1 N, în prezența fenolftaleinei. Valarea pH-lui pentru mierea de albină are o valoare semnificativă pentru calitatea produsului final.

Zahărul direct reducător se realizează prin metoda Elser. Zahărul reducător din miere: glucoza și fructoza, are capacitatea de a transforma, în mediu alcalin și la cald sulfatul de cupru în oxid de cupru (I). În funcție de cantitatea de Cu₂O format se calculează conținutul de zahăr reducător și se exprimă convențional în zahăr invertit.

Zaharoza caracterizează mierea din punct de vedere al maturității, calității și poate fi unul dintre indicatorii originii botanice a mierii de albine. Zaharoza direct reducător se determină înainte și după invertire (hidroliza acidă), iar prin diferență se calculează cantitatea de zaharoză. Determinarea zaharozei se realizează după metoda Elser, soluția de miere se amestecă cu acidul HCl cu concentrația de 0,1 N, apoi se neutralizează cu soluție NaOH cu concentrația de 0,1 N.

Hidroximetilfurfural caracterizează natura mierii și gradul de conservare în timpul depozitării și prelucrării. Este un produs intermediar, care apare în procesul de degradare a hexozelor, tratate cu acid la cald. Prin invertirea artificială a zaharozei, o parte din fructoză se degradează, punând în libertate hidroximetilfurfural. Este utilizat pentru a detecta falsificarea mierii naturale. Metoda constă în formarea unui compus roșu la interacțiunea hidroximetilfurfural cu acidul barbituric în prezența p-toluidinei [6].

Indicele diastazic este unul dintre principalii indicatorii importanți și informativi ai calității și autenticității mierii. Indicele diastazic se determină activitatea amilazei se exprimă prin numărul de mililitri dintr-o soluție de amidon 1% care a fost transformată în dextrine în timp de 1 oră la temperatura de 45 °C de către amilază conținută într-un gram de miere.

Rezultate și discuții

În urma analizei polinică s-a reușit de identificat doar mierea de tei, în timp ce mierea de salcâm și floarea soarelui, conținea un număr mic de polen, iar mierea de flori conținea un număr de polen cu forme nedeterminate. Proprietățile senzoriale pentru cele patru probe de miere cercetate sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Proprietățile senzoriale pentru cele 4 probe de miere cercetate

Sorturile	Culoarea	Mirosul, gustul și aroma	Consistența
<i>Mierea de salcâm</i>	Incoloră-galben deschis auriu	Aromă plăcută și gust dulce datorită florilor de salcâm	Lichidă, omogenă și fluidă, fără impurități
<i>Mierea de tei</i>	Galben-portocaliu	Dulce cu aroma pronunțată specific florilor de tei	Lichidă, fluidă și fără impurități
<i>Mierea de floarea soarelui</i>	Galben-auriu	Dulce, placut și o aromă puternică	Fluidă-vâscoasă, slab cristalizată, fără impurități
<i>Mierea de flori</i>	Galben-roșcat	Plăcut, dulce aroma specifică	Lichidă, omogenă și fără impurități

Conform cerințelor de calitate cele 4 sorturi de miera de albine după aspect sunt curate, omogene fără impurități și spumă, doar *consistența* mieri de floarea soarelui este fluidă-vâscoasă, slab cristalizată, restul fiind lichide și omogene, *culoarea* sorturilor de miere are o paletă de culori specifice în funcție de pigmenții din nectar. La mierea din sorturile monoflorale culorile sunt mai deschise comparativ cu mierea florală, polifloră galben deschisă până la brun deschisă, *gust și miros* – dulce, plăcut.

Valorile indicilor de calitate: conductivitatea electrică, umeditatea, conținutul de cenușă, aciditatea totală și pH ale celor 4 sorturi de miere sunt indicate în Tabelul 2.

Tabelul 2. Valorile indicilor de calitate ale sorturilor de miere analizate

Indicii	Valorile indicilor testați				Valoarea medie a indicilor testați	Concentrația maximă admisibilă
	Mierea de salcâm	Mierea de tei	Mierea de floarea soarelui	Mierea de flori		
Conductivitatea electrică, mS/cm	0,13	0,70	1,01	0,70	0,635	max. 0,80
Umiditatea, %	16,20	19,80	17,00	17,50	17,625	max. 20,00
Conținutul de cenușă, %	0,08	0,20	0,64	0,30	0,305	max. 0,50
Aciditatea totală, ml soluție NaOH 100 g de miere	0,90	2,53	3,68	3,33	2,61	max. 4,00 min. 0,05
pH-ul, %	3,46	3,96	3,29	4,07	3,70	-

Privitor la conductivitatea electrică în urma analizei, toate probele de miere s-au încadrat în limitele admisibile cu valori cuprinse între 0,13 mS/cm (mierea de salcâm) și 1,01 mS/cm (mierea de floarea soarelui), cu o medie de 0,635 mS/cm.

Conținutul de umeditate al probelor de miere examinate variază între 16,20 % (mierea de salcâm) și 19,80 % (mierea de tei), în medie constituind 17,625 % încadrându-se în cerințele normative.

Fracția masici de cenușă variază între 0,08 % (mierea de salcâm) și 0,64 % (mierea de floarea soarelui), în medie de 0,305 %.

Datele obținute în urma analizei mierii, denotă o aciditate între 0,90 (mierea de salcâm) - 3,68 ml sol. NaOH/100 g (mierea de floarea soarelui) în medie de 2,61 ml sol. NaOH/100 g. pH-ul mierii variază între 3,29 % (mierea de floarea soarelui) - 4,07 % (mierea de flori) cu o medie de 3,70 %.

Pe parcursul exeperimentului au fost examinați indicatorii fizico-chimici de calitate a celor 4 sorturi de miere: zahăr invertit, zaharoză, hidroximetilfurfural și indicele diastazic (Tabelul 3, Figura 2-4.)

Tabelul 3. Valorile indicilor fizico-chimici obținuți la examinarea ale celor 4 sorturi de miere cercetate

Indicii	Valorile indicilor testați				Valoarea medie a indicilor testați	Concentrația maximă admisibilă
	Mierea de salcâm	Mierea de tei	Mierea de floarea soarelui	Mierea de flori		
Fracția masică de zahăr invertit, %	76,60	78,00	77,00	75,90	76,87	min. 65,00
Fracția masică de zaharoză, %	2,30	1,80	2,50	1,40	2,00	max. 8,00
Conținutul de hidroximetilfurfural (HMF), mg/100 g de miere	2,20	3,65	4,22	1,80	2,97	max. 20,00
Indicele diastazic, un. Gote	10,90	15,86	22,16	29,00	19,48	min. 8,00

În baza rezultatelor obținute denotă că fracția masică de zahăr invertit a constituit în medie 76,87 %, cu variația între 75,90 % (mierea de flori) și 78,00 % (mierea de tei), iar fracția masică de zaharoză a variat între 1,40 % (mierea de flori) - 2,50 % (mierea de floarea soarelui) în medie fiind 2 %. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 4. și Figura 5.

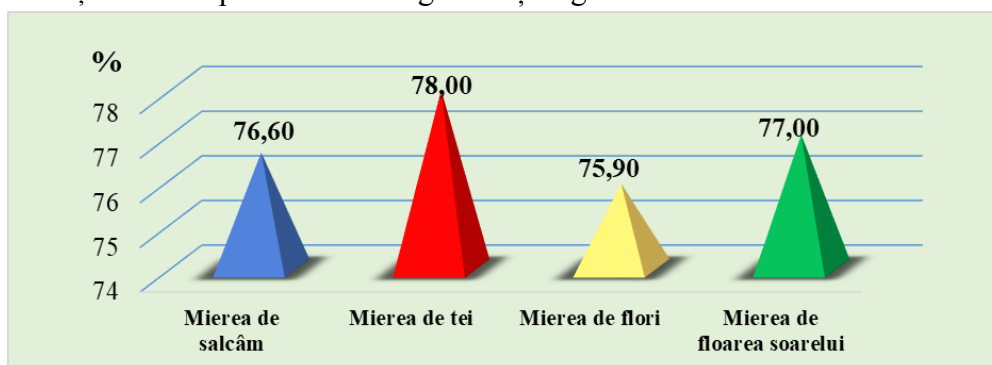


Fig. 4. Conținutul de zahăr invertit în cele 4 probe de miere analizate

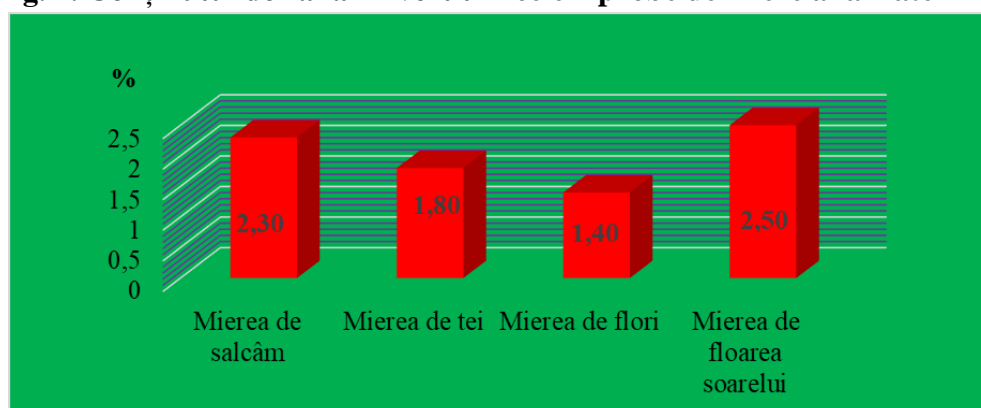


Fig. 5. Frația masică de zaharoză în cele 4 probe de miere investigate

Datele recente constată că cantitatea de hidroximetilfurfural (care determină prospețimea mierii) în sorturile de mierea cercetată variază între 1,80 mg/100 g (mierea de florală) – 4,22 mg/100 g (mierea de floarea soarelui), în medie constituind 2,97 mg/100 g.

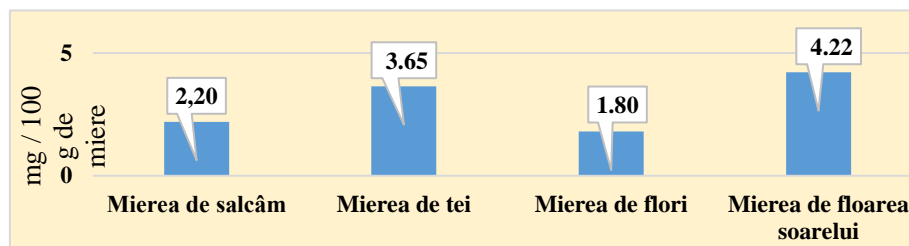


Fig. 6. Dinamica conținutului de hidroximetilfurfural a celor 4 probe de miere cercetate

Indicele diastazic a fost în medie de 19,48 un. Gote, cu variația între 10,90 (mierea de salcâm) și 29,00 un. Gote (mierea de flori). În urma cercetărilor se rezultă că sorturile de miere testate sunt de calitate bună.

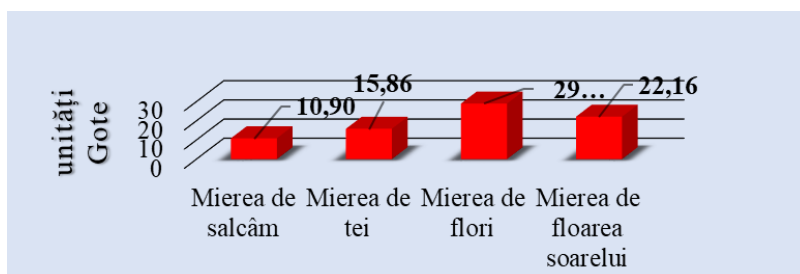


Fig. 7. Dinamica conținutului indicelui diastazic a celor 4 probe de miere cercetate

Concluzii

Apreciind proprietățile benefice ale mierii de albine ca aliment și care prezintă efecte antimicrobiene, antiinflamatorii și antioxidante, studiul indicatorilor fizico-chimici atestă că origina botanică a avut o influență semnificativă asupra variației acestor parametri.

În baza datelor recente se atestă: fiecare sort de miere are o paletă de culori specifice în funcție de pigmenții din nectar. La mierea din sorturile florale culorile sunt mai deschise comparativ cu mierea poliflorală. După consistență doar mierea de floarea soarelui este fluidă-vâscoasă, slab cristalizată, restul în stare lichidă, sorturile de miere sunt transparente, fără prezența unor substanțe străine.

Toate probele de miere testate respectă standardele de calitate, permise prin legislație și parametrii de calitate precum conținutul de umiditate, valoarea pH-ului, aciditatea, conductivitatea electrică au indicat autenticitatea sorturile de miere cercetate.

Pentru probele de miere analizate în acest studiu privitor la indicii fizico-chimici ca conținutul de zaharoză, zahărul invertit, hidroximetilfurfural și indicele diastazic, rezultatele obținute denotă ca probele de miere cercetate au fost proaspete, iar valorile testate s-au încadrat în limitele Regulamentului în vigoare.

Bibliografie

1. BANU C. Calitatea și controlul calității produselor alimentare. Editura AGIR. București, 2002, p. 462-465.
2. LAZAR S. Apicultura. Editura Alfa. Iași, 2007, 659 p.
3. ALEXANDRU V. Manualul apicultorului Ediția a VII. Tipografia Apimondia. București, 2000, p. 322.
4. ЗАЙКИНА В. И. Экспертиза меда и способы обнаружения его фальсификации. Издательско торговая корпорация Дашков и К°. Москва, 2012, с.168
5. ГОСТ 19792 - 87, <https://files.stroyinf.ru/Data/452/45252.pdf>
6. MARIAN N. Spectral Determination of the Structure of 5-Hydroxymethylfurfurylidene Barbituric Acid. Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communicatio. <http://dx.doi.org/10.1080/00387018708081590>

CZU: 546:546.561

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p306-308

STRUCTURA CRISTALINĂ ȘI STUDIUL SPECTROSCOPIC IR AL COMPLECȘILOR MACROCICLICI [Cu(HL)Cl] ȘI [Cu(HL)Br]

CRYSTAL STRUCTURE AND IR SPECTROSCOPIC STUDY OF THE MACROCYCLIC COMPLEXES [Cu(HL)Cl] AND [Cu(HL)Br]

*Vasile Lozovan, dr., Institutul de Chimie al USM din Chișinău
UPS „Ion Creangă” din Chișinău*

*Ion Bulhac, dr.hab., conf.cerc., Institutul de Chimie al USM din Chișinău
Paulina Bouroș, dr., conf.cerc., Institutul de Fizică Aplicată al USM din Chișinău
Victor Kravtsov, dr., conf.cerc., Institutul de Fizică Aplicată al USM din Chișinău*

*Vasile Lozovan, dr., Institute of Chemistry of MSU from Chisinau,
UPS “Ion Creanga” from Chisinau,*

ORCID:0000-0003-0455-1101, lozovanvasile90@gmail.com

Ion Bulhac, Dr. Hab., Assoc. Prof., Institute of Chemistry of MSU from Chisinau

ORCID: 0000-0002-2437-2875

Paulina Bourosh, Dr., Assoc. Prof., Institute of Applied Physics of MSU from Chisinau

ORCID: 0000-0002-3418-531X

Victor Kravtsov, Dr., Assoc. Prof., Institute of Applied Physics of MSU

ORCID: 0000-0002-1955-8480

Rezumat. La interacțiunea sărurilor de Cu(II) cu 2,6-piridindicarbohidrazida și 2,6-diacetilpiridina se obțin compuși complecși macrociclici, ca rezultat al condensării pe matricea metalului a componentelor organice. Macrociclul din 14 atomi coordinează la atomul de metal prin setul de atomi donori N₄, rezultând formarea a patru metalocicluri din 5 și 6 atomi ce alternează după aranjament. Poliedrele de coordinare ale metalului în acești doi compuși primesc forma unei piramide tetragonale, construită prin coordinarea anionilor de halogenură.

Cuvinte cheie: Cu(II), reacții pe matrice de metal, macrocicluri.

Introducere

Complecșii macrociclici au atras o atenție deosebită datorită prezenței lor în multe sisteme biologice importante cum ar fi clorofila, hemoglobina, vitamina B₁₂ și a. Cercetările în acest domeniu au o importanță semnificativă pentru medicină, chimia bioanorganică, chimia analitică, chimia organică sintetică și alte domenii științifice [1]. Compușii complecși care conțin atomi de azot în inelul macrociclic sunt unele dintre cele mai reprezentative grupuri de sisteme macrociclice. Astfel de compuși coordinativi sunt foarte des sintetizați prin reacții template în prezența cationilor metalici [2].

Rezultate și discuții

În urma reacției de condensare dintre 2,6-piridindicarbohidrazidă și 2,6-diacetilpiridină, folosind în calitate de templat cationul Cu²⁺, au fost sintetizați doi compuși complecși macrociclici ce cristalizează în grupuri spațiale diferite: dacă compusul [Cu(HL)Cl]·1.35H₂O (**1**) cristalizează în grupul spațial monoclinic C2/c, atunci [Cu(HL)Br]·CH₃OH (**2**) – în grupul spațial ortorombic Pbcu. Cu toate acestea compușii respectivi sunt solvatomorfi. Structura compușilor complecși **1** și **2** a fost determinată prin difracția razelor X pe monocristal.

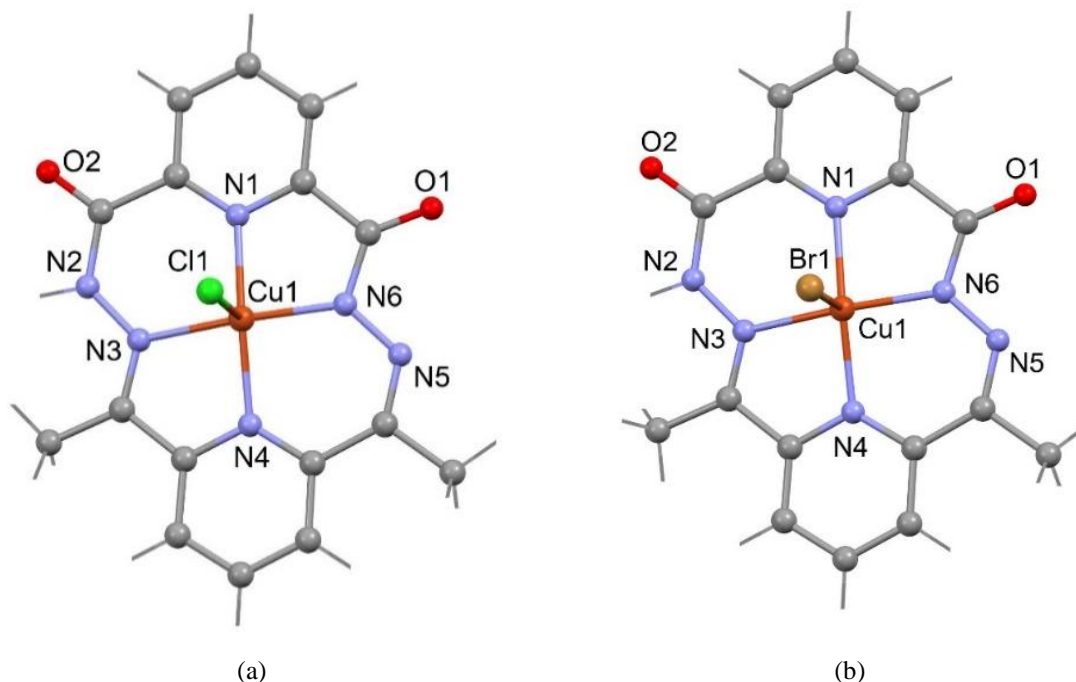


Fig. 1. Structura compușilor complecși macrociclici 1 (a) și 2 (b).

Spectrele IR ale compușilor complecși sunt practic identice în intervalul spectral 4000-400 cm^{-1} . În ambele spectre în intervalul 3600-3300 cm^{-1} se observă două benzi de intensitate înaltă cu maximele la 3494 (1) și 3502 (2) cm^{-1} , care sunt atribuite oscilațiilor $\nu(\text{OH})$ ale moleculelor de apă și $\nu(\text{NH})$ ale ligandului. Banda de absorbție la 1677 cm^{-1} este atribuită oscilațiilor $\nu(\text{C}=\text{N})$. Cele mai intense benzi din spectru 1642 (1) și 1650 (2) cm^{-1} se atribuie oscilațiilor $\nu(\text{C}=\text{O})$. Benzile de absorbție la 1651, 1599, 1585 și 1450 (1) și 1637, 1596, 1585 și 1445 (2) cm^{-1} se atribuie oscilațiilor în plan ale legăturilor (C=C) din inelele aromatice. Oscilațiile $\delta_{\text{nepl.}}(\text{CH})$ în inelele aromatice se manifestă prin benzi de absorbție foarte intense la 816 cm^{-1} ceea ce corespunde prezenței a 3 atomi de hidrogen nesubstituiți alăturați în inelul benzenic [3].

Studiul cu raze X a stabilit că ambii compuși complecși ai Cu(II) sunt similari – moleculari, în care la atomii centrali de metal coordinează ligandul macrociclic tetradentat în formă monodeprotonată HL^- . Sarcina pozitivă a fragmentelor $[\text{Cu}(\text{HL})]^+$ este compensată de cea a anionilor de halogenură. Setul de atomi donori al macrociclului format din 14 atomi antrenat în coordinare este N_4 . În rezultatul coordinerii se formează patru metalocicluri formate din 5 și 6 atomi, ce alternează în aranjamentul lor. Poliedrele de coordinare ale metalelor din **1** și **2** au forma unei piramide tetragonale, la baza căreia sunt cei patru atomi donori de azot ai ligandului HL^- , iar în vârful piramidei sunt poziționați ionii Cl^- în **1** și Br^- în **2**. Distanțele interatomice Cu-N în **1** și **2** sunt cuprinse în intervalul 1.885(3) – 1.960(4) Å, iar Cu-Cl = 2.5362(10) Å și Cu-Br = 2.6223(7) Å. Devierile atomului central de metal din planul bazal al atomilor de azot în **1** și **2** sunt egale cu 0.2687 și 0.2835 Å, respectiv.

Concluzii:

1. La interacțiunea dintre cationul Cu^{2+} cu 2,6-piridindicarbohidrazida și 2,6-diacetilpiridina, se obțin compuși complecși macrociclici, ca rezultat al condensării pe matricea metalului a componentelor organice.
2. Macrociclul din 14 atomi coordinează la atomul de metal prin setul de atomi donori N_4 , formând planul bazal al piramidei tetragonale.

3. În rezultatul coordinării la atomul central al macrociclului se formează patru metalocicluri din 5 și 6 atomi ce alternează după aranjament.

Cercetările au fost realizate în cadrul Programelor de Stat 2020-2023, prin proiectele 20.80009.5007.28 (Institutul de Chimie) și 20.80009.5007.15 (Institutul de Fizică Aplicată) cu finanțarea de către ANCD.

Bibliografie

1. MEWIS, R.E.; ARCHIBALD, S.J. Biomedical Applications of Macrocyclic Ligand Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2010, 254, 1686–1712, ISSN 0010-8545. doi:10.1016/j.ccr.2010.02.025.
2. GERBELEU, N.V.; ARION, V.B.; BURGESS, J. Template synthesis of macrocyclic compound. *Wiley-VCH: Weinheim*, 1999. 565 p. ISBN 3-527-29559-3.
3. BELLAMY, L.J. The Infrared Spectra of Complex Molecules. *Springer Dordrecht*, 2012, XII, 300 p. ISBN 978-94-011-6522-8.

CZU: 543.427.4:615.849+535.37:547-3

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p309-311

STRUCTURA CRISTALINĂ ȘI PROPRIETĂȚI FOTOLUMINESCENTE ALE

$[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{iso-C}_9\text{H}_6\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})$

CRYSTAL STRUCTURE AND PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF

$[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{iso-C}_9\text{H}_6\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})$

Victor Krațov, dr, conf. cerc., Institutul de Fizica Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova

Nikita Siminel, cerc., Institutul de Fizica Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova

Marina Fonari, dr, conf. cerc., Institutul de Fizica Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova

Elena Lucenti, dr, Institute of Chemical Sciences and Technologies "Giulio Natta", Milano, Italy

Victor Kravtsov, PhD, Institute of Applied Physics, Moldova State University

ORCID:0000-0002-1955-8480

Nikita Siminel, Institute of Applied Physics, Moldova State University

ORCID:0000-0002-1055-7078

Marina Fonari, PhD, Institute of Applied Physics, Moldova State University

ORCID:0000-0002-2508-5368 fonari.xray@gmail.com

Elena Lucenti, PhD, Institute of Chemical Sciences and Technologies "Giulio Natta", Milano, Italy

ORCID:0000-0002-2418-7565

Rezumat. Structura cristalului și proprietățile de emisie bazate pe liganzi sunt raportate pentru compusul de incluziune $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{iso-C}_9\text{H}_6\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})$, unde $\text{iso-C}_9\text{H}_6\text{N}_6 = \text{triimidazo}[1,2-a:1',2'-c:1'',5''-e][1,3,5]$ triazine.

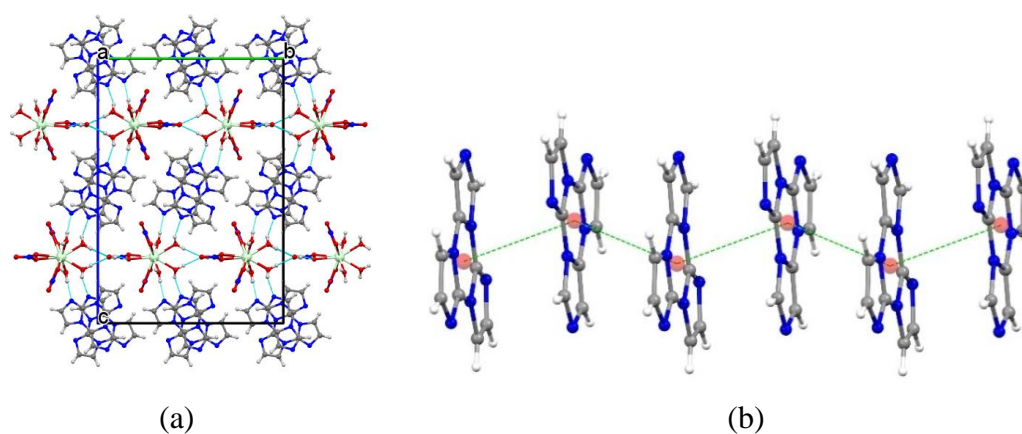
Cuvinte cheie: raze X, fotoluminescență, fluorofor organic.

Abstract. Crystal structure and ligand-based emission properties are reported for inclusion compound $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{iso-C}_9\text{H}_6\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})$, where $\text{iso-C}_9\text{H}_6\text{N}_6 = \text{triimidazo}[1,2-a:1',2'-c:1'',5''-e][1,3,5]$ triazine.

Keywords: X-ray, photoluminescence, organic fluorophore

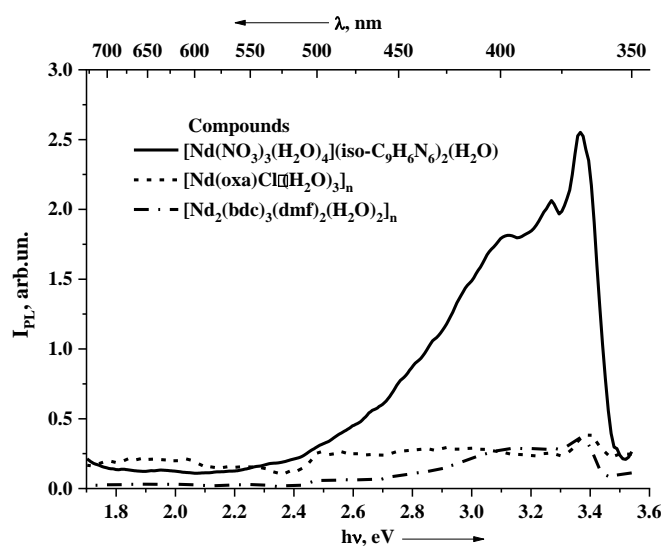
The Nd(III)-containing systems emitting in the near-infrared (NIR, 800-1700 nm) region receive much attention due to their line-like emission spectra and high-luminescence quantum efficiency. These systems are considered as useful infrared luminescent materials for application in laser systems (1064 nm laser) and for in vivo disease diagnostics due to the relative transparency of human tissue at approximately 1000 nm. However, the emission intensity strongly depends on the organic phosphor which, if coordinated to Nd(III), protects metal ions from vibrational coupling and increases the light absorption cross section by "antenna effects" [1]. The previous research revealed meaningful emission properties for two cyclic triimidazoles, triimidazo[1,2-a:1',2'-c:1'',2''-e][1,3,5]-triazine ($\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_6$), and its positional isomer, triimidazo[1,2-a:1',2'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine) ($\text{iso-C}_9\text{H}_6\text{N}_6$) [2]. Both chromophores demonstrated excellent coordinating abilities with Cu(II), Zn(II) and Cd(II) [3,4]. Here we report on the interaction of $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with $\text{iso-C}_9\text{H}_6\text{N}_6$ resulting in partial replacement of water molecules by chromophore and its inclusion in the matrix of inorganic salt crystal with the formation of H-bonded adduct. Compound $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{iso-C}_9\text{H}_6\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})$ crystallizes in the orthorhombic *Pbcn* space group, $a=6.7312(3)$, $b=17.6785(8)$, $c=25.2085(16)$ Å, $V=2999.8(3)$ Å³, $Z=4$. The mononuclear inorganic complex $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]$

occupies position on the two-fold axis with Nd atom in O₁₀ coordination environment provided by three bidentate-chelate nitrate-groups and four water molecules. The Nd-O distances are in the range 2.410(4)-2.641(4) Å. The complexes are associated in the H-bonded layer parallel to the *ab* plane through OH...O hydrogen bonds with participation of coordinated and outer-sphere water molecules and nitrate-groups. Along the *c*-axis the inorganic layers are separated by the rows of iso-C₉H₆N₆ chromophores that attach to the inorganic layers through OH...N hydrogen bonds and form stacking columns (Fig. 1a). Inside the columns chromophore molecules show significant overlap with the alternating rather short separations of 3.647 and 3.668 Å between the centroids of organic molecules (Fig. 1b). No short contacts between the iso-C₉H₆N₆ columns were registered. The lack of direct Nd(III)-N(iso-C₉H₆N₆) coordination resulted in the absence of antenna effect, while the irradiation of sample by Excitation YAG:Nd³⁺ laser (λ=355 nm, room temperature) allowed to register the emission specific for the pure phase of iso-C₉H₆N₆ chromophore (Fig. 1c) [2]. For comparison, no notable emission was registered in the same experimental conditions for [Nd(oxa)Cl(H₂O)₃]_n (oxa=oxalate) and [Nd₂(bdc)₃(dmf)₂(H₂O)₂]_n (bdc=1,4-benzenedicarboxylate) [5].



(a)

(b)



(c)

Fig. 1. (a) Crystal packing in [Nd(NO₃)₃(H₂O)₄](iso-C₉H₆N₆)₂(H₂O) with indication of hydrogen bonds. (b) The column of stacked ligands. (c) Emission spectra for [Nd(NO₃)₃(H₂O)₄](iso-C₉H₆N₆)₂(H₂O) (solid line), [Nd(oxa)Cl(H₂O)₃]_n (dashed line) and [Nd₂(bdc)₃(dmf)₂(H₂O)₂]_n (dash-dotted line)

Acknowledgement. The authors thank the project **ANCD 20.80009.5007.15** for support.

References

1. SUN, L.-N.; ZHANG, H.-J.; MENG, Q.-G.; LIU, F.-Y.; FU, L.-S.; PENG, C.-Y.; YU, J.-B.; ZHENG, G.-L.; WANG, S.-B. Near-Infrared Luminescent Hybrid Materials Doped with Lanthanide (Ln) Complexes (Ln) Nd, Yb) and Their Possible Laser Application, *Journal of Physical Chemistry. B* 2005, 109(13), 6174-6182 (I.F. 3.466).
2. LUCENTIE.; FORNI A.; BOTTA, C.; CARLUCCI, L.; GIANNINI, C.; MARINOTTO, D.; PREVITALI, A.; RIGHETTO, S.; CARIATI, E. H-Aggregates Granting Crystallization-Induced Emissive Behavior and Ultralong Phosphorescence from a Pure Organic Molecule. *Journal of Physical Chemistry. Letters.* 2017, 8 (8), 1894–1898 (I.F. 6.888).
3. MELNIC, E.; KRAVTSOV, V. CH.; LUCENTI, E.; CARIATI, E.; FORNI, A.; SIMINEL, N.; FONARI, M.S. Regulation of $\pi \dots \pi$ stacking interactions between triimidazole luminophores and comprehensive emission quenching by coordination to Cu(II) *New Journal of Chemistry.* 2021, 45 (20), 9040-9052 (I.F. 3.925).
4. FONARI, M.S.; KRAVTSOV, V. CH.; BOLD, V.; LUCENTI, E.; CARIATI, E.; MARINOTTO, D.; FORNI, A. Structural Landscape of Zn(II) and Cd(II) Coordination Compounds with Two Isomeric Triimidazole Luminophores: Impact of Crystal Packing Patterns on Emission Properties, *Crystal Growth and Design.* 2021, 21 (7), 4184-4200 (I.F. 4.010).
5. FONARI, M.S.; LOZOVAN, V.; KRAVTSOV, V. 2D and 3D Nd(III) Coordination Polymers Assembled via Bridging 1,4-Benzenedicarboxylate and Oxalate Linkers, The 7th International Conference: "Ecological and Environmental Chemistry-2022", March 3-4, 2022, Chisinau, Republic of Moldova EEC-2022 Abstract Book, Volume 1, DOI: <http://dx.doi.org/10.19261/eec.2022.v1>

CZU: 551.43:535.4:538.37:614.893.2
DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p312-314

THE SPECTRAL DEPENDENCE OF RELIEF GRATINGS DIFFRACTION EFFICIENCY DIRECTLY FORMED IN NANOMULTILAYERS $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Se}$

Ghennadi Triduh, Institute of Applied Physics, Moldova State University
ORCID: 0009-0005-4177-9051; triduh@mail.ru

Alexei Meshalkin., Institute of Applied Physics, Moldova State University
ORCID: 0000-0003-0971-140X

Alexandr Prisacar, Institute of Applied Physics, Moldova State University
ORCID: 0009-0008-6497-410X

Vladimir Abashkin, Institute of Applied Physics, Moldova State University
ORCID: 0000-0003-2814-2695

Elena Achimova, Institute of Applied Physics, Moldova State University
ORCID: 0000-0002-6017-1085

Serghei Moldovanu, Institute of Applied Physics, Moldova State University
ORCID: 0009-0001-0144-0898

Abstract. *In this work the measurements of the spectral dependence of relief gratings diffraction efficiency formed in $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Se}$ nanomultilayers were carried out on the modernized spectrophotometer SF-46. It was shown that a characteristic feature of the spectral dependence of the diffraction efficiency of gratings was non-monotonic decay of its values in the spectral region of 550-1000 nm. The maximum values of the diffraction efficiency of gratings recorded in the NML structure $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Se}$ was observed in spectral region of 550nm.*

Keywords: *surface relief grating, diffraction efficiency, spectral dependence, chalcogenide glasses.*

Chalcogenide glasses, photo-induced properties and application of this materials as recording media are extensively studied. It was shown that diffraction gratings could be obtained on chalcogenide photosensitive materials that involves exposure of the thin film to an interference pattern. During the holographic recording two coupling gratings are formed simultaneously:

- 1 - phase grating, due to modulation of the refractive index and
- 2 - amplitude grating, resulting from the changes of absorption coefficient.

Recently, new structure based on multilayer composition of chalcogenide glasses have attracted much attention for the fabrication of surface relief structures [1]. New possibility to direct formation of surface relief gratings on chalcogenide multilayer structures without any subsequent processing under a interference light irradiation was shown in [2]. Several theoretical models were proposed to explain the mechanism of surface relief grating formation but the mechanism is still not fully explained.

To obtain a multi-layer structure by thermal evaporation in vacuum has created a special attachment to the vacuum post VUP-4, allowing simultaneous evaporation of two materials on a rotating substrate. In addition there was created an additional power supply system of the second evaporator, a mechanical system to control the opening of valves.

Nanomultilayers (NML) of the composition As_2S_3 -Se were prepared by computer controlled cyclic thermal vacuum deposition of two materials As_2S_3 and Se from two separated boats on continuously rotated glass substrate at room temperature in one vacuum deposition cycle.

The monitoring and determining of the total NML film thickness was carried out during the thermal evaporation by 2 interference thickness sensors at $\lambda=0.94 \mu m$ in transmission mode. Resulting sample was NML structure of the composition As_2S_3 -Se with total thickness of 1700 nm.

We have first recorded the visible transmission spectrum of the obtained structure. The interference in transmission indicates the good quality of thin films. From transmission spectra the optical constants such refractive index, absorption coefficient and thickness of films were calculated using method proposed by Swanepoel. Direct one step relief grating formation by laser beams on the surface of amorphous chalcogenide NML was realized. An interferometric holographic recording was used to record grating based on DPSS single mode laser operated at wavelength $\lambda=532nm$ and averaged beam power density $225 mW/cm^2$. The holographic gratings with a period of $\Lambda=1,0 \mu m$ were recorded by two symmetrically angled laser beams respecting to the sample surface normal. The intensity ratio 1:1 of recording beams was used in order to achieve maximum interference fringes contrast. The two beams were then combined, by using two mirrors, and interfered on the NML structure.

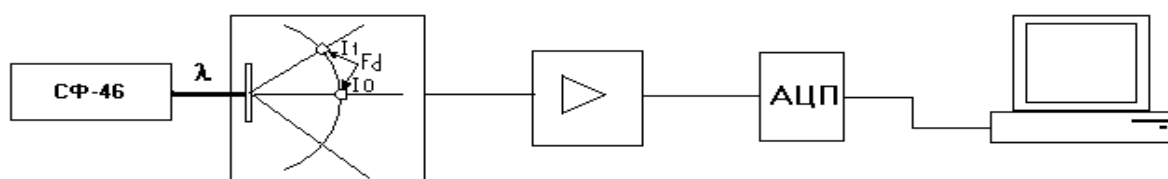


Fig. 1. The general scheme of measurement of the spectral dependence of the diffraction efficiency.

Measurements of the spectral dependence of relief gratings diffraction efficiency formed in nanomultilayers As_2S_3 -Se conducted on the modernized for this purpose, the spectrophotometer SF-46.

Modernization of spectrophotometer SF-46 was that the solution to this problem in the camera of the examined sample set movable axis with a silicon photodiode for measuring passed through the sample the light beams I_0 and I_1 . There is also a pre-amplifier of analog signals I_0 and I_1 , which are then transferred to analog-to-digital converter and further readings are displayed on a computer monitor [1].

The intensities of light I_0 transmitted through the grating and I_1 diffracted in the first order at various wavelengths in the spectral region 550-1000 nm were measured on the spectrophotometer SF-46. The calculation of the diffraction efficiency of the gratings was carried out according to the

following formula
$$\eta = \frac{I_1}{I_0 + 2I_1} * 100\% .$$

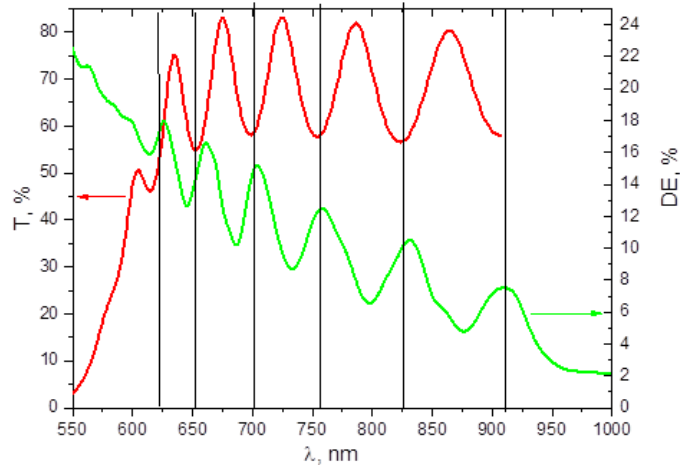


Fig. 2. The spectral dependence of transmittance T and diffraction efficiency η of NML structure $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Se}$.

It was shown that the maximum values of the diffraction efficiency of gratings recorded in the NML structure $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Se}$ was observed in spectral region of 550nm.

A characteristic feature of the spectral dependence of the diffraction efficiency of gratings is non-monotonic decay of its values in the spectral region of 550-1000 nm. The observed variation of relief gratings diffraction efficiency of NML structure $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Se}$ can be associated with interference phenomena in a thin film for I_0 and I_1 beams due to the different optical path for normally incident I_0 and for propagating on different angles I_1 .

Acknowledgements: This work has received funding from the ANCD projects (20.80009.5007.03 and 21.80013.5007.1M).

References

1. PORFIREV, A.; KHONINA, S.; MESHALKIN, A.; IVLIEV, N.; ACHIMOVA, E.; ABASHKIN, V.; PRISACAR, A.; PODLIPNOV, V. Two-step maskless fabrication of compound fork-shaped gratings in nanomultilayer structures based on chalcogenide glasses . *Opt Lett*. 2021, 46(13), 3037-3040.
2. CAZAC, V.; MESHALKIN, A.; ACHIMOVA, E.; ABASHKIN, V.; KATKOVNIK, V.; SHEVKUNOV, I.; CLAUS, D.; PEDRINI, G. Surface relief and refractive index gratings patterned in chalcogenide glasses and studied by off-axis digital holography. *Appl Optics*. 2018, 57(3), 507—513.

CZU: 536.7:537.312.7:536.14:537.872.2

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p315-319

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕПЛООБМЕНА В МИНИКАНАЛАХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

INTENSIFICATION OF HEAT TRANSFER IN MINI-CHANNELS UNDER THE INFLUENCE OF AN ELECTRIC FIELD

Олег Моторин, к.т.н., вед.н.с., ИПФ ГУМ, Кишинев
Мирча Болога, д.т.н., профессор, ИПФ ГУМ, Кишинев

Oleg Motorin, PhD, ld. res., IAP MSU from Chisinau
ORCID: 0000-0001-7529-2616, motorin@yahoo.com
Mircea Bologa, PhD, professor, IAP MSU from Chisinau
ORCID: 0000-0002-5262-9666

Аннотация. Изучено влияние плотности теплового потока и электрического поля на теплообмен при прокачке диэлектрической жидкости в миниканалах с помощью электрогидродинамического насоса. Установлено, что с ростом теплового потока коэффициент теплоотдачи возрастает во всем исследованном диапазоне напряжений на электродах. Наиболее сильное влияние поля на теплообмен наблюдается при низких плотностях теплового потока. Электрическое поле действует как на паровые пузырьки, так и на диэлектрическую жидкость, изменяя таким образом гидродинамику движения жидкости, а следовательно, и интенсивность теплообмена. Проведено обобщение экспериментальных данных, показано хорошее согласование экспериментальных данных с рассчитанными по аналитическим зависимостям. Результаты проведенного исследования могут найти применение при проектировании систем охлаждения различного назначения.

Ключевые слова: *mini-channels, electric field, heat transfer, heat flux density.*

Abstract. *The influence of the heat flux density and electric field on heat transfer during pumping of a dielectric liquid in mini-channels is studied. It is established that with an increase in the heat flux, the heat transfer coefficient increases in the entire studied range of voltages on the electrodes. The strongest influence of the field on heat transfer is observed at low heat flux densities. The electric field acts both on the vapor bubbles and on the dielectric liquid, thus changing the hydrodynamics of the liquid motion and, consequently, the intensity of heat transfer. Generalization of experimental data is carried out, good agreement between experimental data and those calculated from analytical dependences is shown. The results of the study can be used in the design of cooling systems for various purposes.*

Keywords: *boiling, heat transfer, heat flow, electric field*

Введение

Миниатюризация, начавшаяся в конце прошлого века, привела к появлению малогабаритных устройств в различных областях нашей жизни: в промышленности, медицине, бытовой технике, в космосе. Плотности тепловых потоков в них могут превышать 100 Вт/см^2 [1], поэтому эффективность и надежность работы этих устройств во многом зависит от правильной организации теплоотвода. Вследствие малых размеров охлаждаемых объектов, традиционные способы охлаждения, такие как естественная и вынужденная

конвекции воздуха, не справляются с поддержанием требуемых температурных режимов. Использование микканалов, наряду с погружным охлаждением и тепловыми трубами, является одним из способов существенной интенсификации теплоотвода. В предлагаемой работе рассматривается охлаждение в микканалах при прокачке теплоносителя с помощью малогабаритного электрогидродинамического (ЭГД) насоса совместно с одновременным воздействием электрического поля на зону теплосъема. Эксперименты проводились при в диапазоне изменения режимных параметров $q = 5 \cdot 10^3 - 6,5 \cdot 10^5$ Вт/м², $U = 0 - 20$ кВ.

Экспериментальная установка и методика исследований

Исследование теплообмена проводилось на установке, схема которой представлена на Рис. 1.

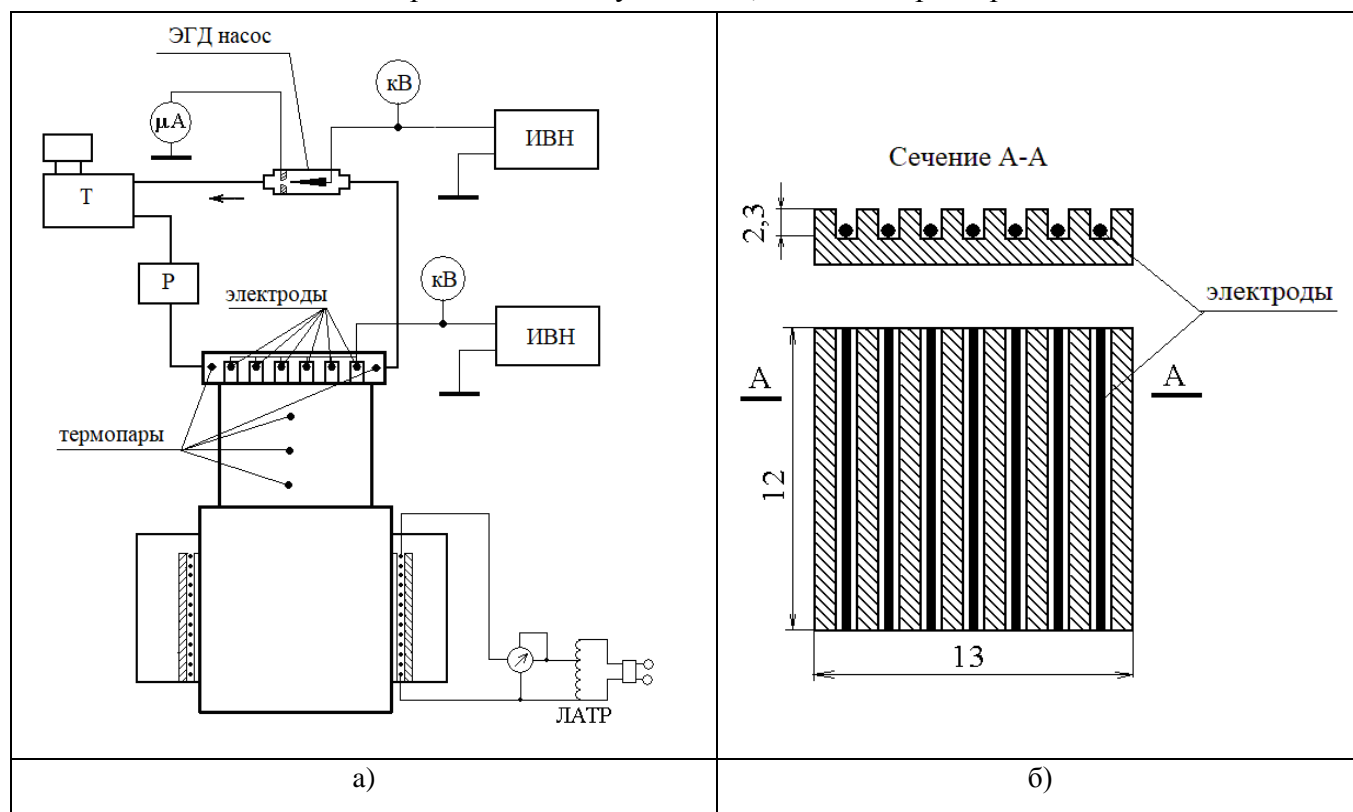


Рис. 1. (а) Схема экспериментальной установки; (б) Вид сверху и поперечное сечение микканалов из плексигласа. Т – термостат, Р – расходомер, ИВН – источник высокого напряжения, кВ – киловольтметр, μ А – микроамперметр

Установка состоит из следующих основных частей: исследуемый участок, нагреватель, ЭГД-насос, термостат, источники высокого напряжения и измерительная часть. Исследуемый участок представлял собой пластину из плексигласа, в которой были вырезаны 7 каналов прямоугольного сечения с размерами 0,65x 2,3 мм. В качестве высоковольтных электродов использовались отрезки медной проволоки диаметром 0,45 мм, которые устанавливались в верхней части каналов параллельно поверхности нагревателя (заземленного электрода). Пластина из плексигласа с помощью специальных разъемов плотно прижималась к латунному стержню круглого сечения, который одновременно служил и нагревателем и заземленным электродом. Для герметизации соединения между пластиной и стержнем устанавливалась тонкая резиновая прокладка. Плотность подводимого теплового потока измерялась с

помощью трех медь-константановых термопар, установленных с шагом 10 мм вдоль стержня. Циркуляция теплоносителя в контуре осуществлялась ЭГД-насосом, а его постоянная температура на входе в исследуемый участок обеспечивалась пропусканием теплоносителя через змеевик, погруженный в термостат. Расход теплоносителя определялся с помощью калориметрического расходомера, который представляет собой стеклянную трубку с внутренним диаметром 3 мм, внешним диаметром 5 мм и длиной 110 мм. Нагрев осуществляется с помощью нихромовой спирали длиной 10 мм, расположенной в центральной части расходомера. На расстоянии 20 мм от концов спирали, по обе ее стороны, на внешней стороне стеклянной трубки были установлены термопары. Нагреватель, а также сам расходомер были тщательно теплоизолированы.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для подтверждения правильности методики измерения проводились предварительные исследования зависимости $a = f(q)$ в отсутствие электрического поля. Получены результаты, которые удовлетворительно согласуются с известными из литературы опытными данными по теплообмену в микканалах [2,3]. Зависимости средней температуры дна каналов от скорости прокачки в зависимости от напряжения на высоковольтных электродах представлены на рис. 2. Установлено, что увеличением напряжения на электродах температура теплоотдающей поверхности уменьшается для всего диапазона скоростей ЭГД прокачки. Интенсивность теплообмена в микканале определяется совместным влиянием движения прокачиваемой жидкости и воздействием поля на процесс кипения. Воздействие поля приводит к более раннему отрыву пузырьков от поверхности нагрева. После отрыва пузырька его место занимают более холодные слои жидкости. В результате возникает режим интенсивного перемешивания, который приводит к значительному росту интенсивности теплоотдачи. Обобщение экспериментальных зависимостей коэффициента теплоотдачи от плотности теплового потока при различных напряжениях проводилось согласно методике, подробно описанной в [4].

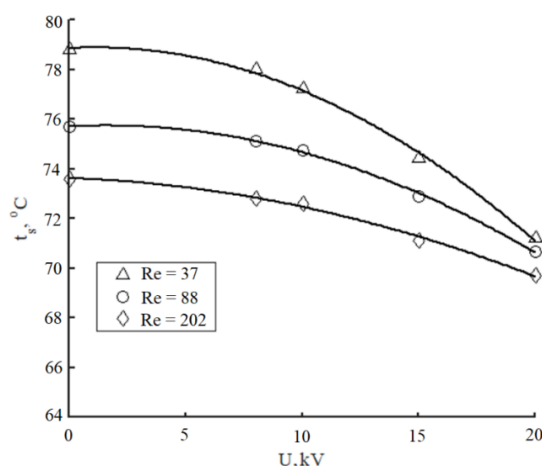


Рис. 2. Зависимость средней температуры дна канала нагревателя от напряжения на электродах. Теплоноситель – н-гексан, подводимая тепловая мощность 25 Вт

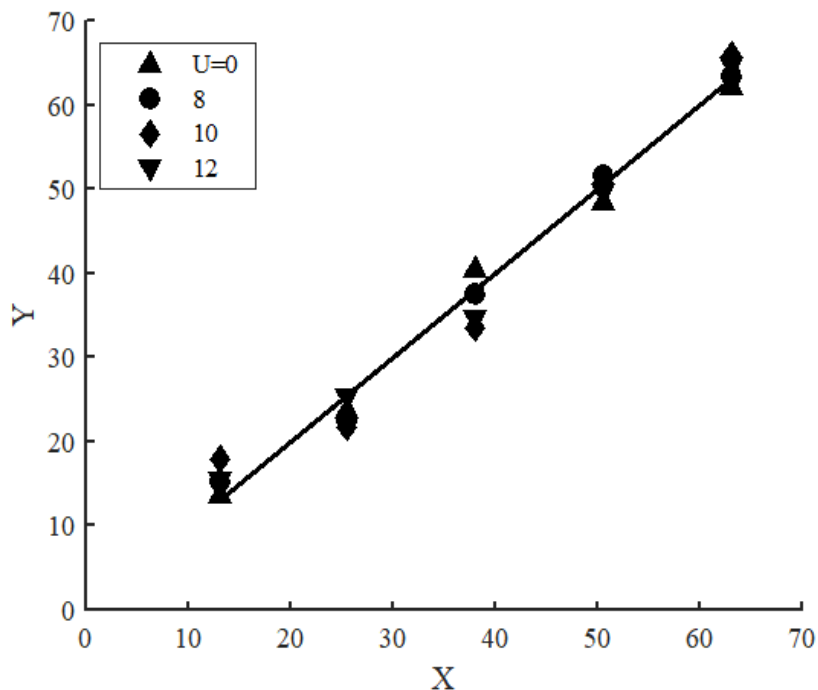


Рис. 3. Обобщенная зависимость коэффициента теплоотдачи от плотности теплового потока при различных напряжениях U на электродах.
 Теплоноситель: н-гексан, массовый расход теплоносителя $2,9 \cdot 10^{-4}$ кг/с

Предположив, что зависимость коэффициента теплоотдачи от напряжения в исследованном диапазоне является квазилинейной, можно написать:

$$\alpha(U, q) = (\varepsilon + \beta \cdot U) \cdot q + \gamma + \delta \cdot U, \quad (1)$$

где коэффициенты ε , β , γ , δ находятся с помощью предварительно построенных зависимостей $a = f(q)$ при выбранных значениях U . Усредненные значения этих коэффициентов, следующие:

$$\varepsilon = 4,2480, \beta = 3,4341, \gamma = -0,0114, \delta = 23,9793.$$

Отложив по оси ординат выражение

$$Y \in (a - g - d\psi) / (e + b\psi) = q \quad (2)$$

с учетом значений числовых коэффициентов,

$$Y \equiv \frac{\alpha + 0,0114 - 23,9793 \cdot U}{4,2480 + 3,4341 \cdot U} = X \equiv q, \quad (3)$$

и вместо нескольких прямых $a = f(q)$, получим биссектрису (Рис. 3), судя по которой, можно заключить, что общая аппроксимация (1) достаточно хорошо отражает зависимость коэффициента теплоотдачи как от плотности теплового потока q , так и от напряжения на электродах U .

Выводы

Электрическое поле является эффективным методом интенсификации теплообмена в микросканалах и может с успехом использоваться при разработке и создании систем охлаждения для различной аппаратуры.

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках Институционального проекта ANCD 20.80009.5007.06 при поддержке правительства Республики Молдова.

Список литературы

1. ZHANG, Y.; FAGHRI, A. Advances and unsolved issues in pulsating heat pipes. *Heat Transfer Engineering*. 2008, 29(1), 20–44. doi: 10.1080/01457630701677114 (IF: 2.431).
2. LIU, D.; GARIMELLA, S.V. Flow boiling heat transfer in microchannels. *ASME Journal of Heat Transfer*. 2007, 129, 1321–1332. doi: 10.1115/1.2754944 (IF: 1.855).
3. DIAZ, M.C.; SCHMIDT, J. Flow boiling of n-hexane in small channels: heat transfer measurements and flow pattern observations. *Chemical Engineering and Technology*. 2007, 30, 389–394. doi: 10.1002/ceat.200600338 (IF: 1.728).
4. БОЛОГА, М.К.; ГРОСУ, Ф.П.; КОЖЕВНИКОВ, И.В.; ПОЛИКАРПОВ, А.А.; МОТОРИН, О.В. Теплообмен в тепловой трубе со встроенным электрогидродинамическим насосом // Труды шестой Российской национальной конференции по теплообмену. В 3 томах. Т.2. – М.: Издательский дом МЭИ, 2014. с. 181-182. ISBN 978-5-383-00911-6