UNIVERSITATEA
DE STAT DIN MOLDOVA

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Conferința științifică națională cu participare internațională „INTEGRARE PRIN CERCETARE ŞI INOVARE”

dedicată Zilei internaționale a Științei pentru Pace și Dezvoltare

9-10 noiembrie 2023

Științe ale naturii și exacte

Chișinău, 2024

CZU 5+6(082)=135.1=111=161.1

I-58

Conferinţa ştiinţifică naţională cu participare internaţională
„INTEGRARE PRIN CERCETARE ŞI INOVARE”
dedicată Zilei internaționale a Științei pentru pace și dezvoltare
10-11 noiembrie 2023

Responsabil de ediție:

Georgeta STEPANOV, dr. hab., prof. univ.,
prorector pentru activitate științifică

DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII
DIN REPUBLICA MOLDOVA

Integrare prin cercetare și inovare", conferință științifică națională (2023; Chișinău). Conferința științifică națională cu participare internațională "Integrare prin cercetare și inovare", dedicată Zilei internaționale a Științei pentru Pace și Dezvoltare, 9-10 noiembrie 2023 / comitetul științific: Igor Şarov [et al.]. – Chişinău: [S. n.], 2024 (CEP USM) – . – ISBN 978-9975-62-687-3.

Cerinţe de sistem: PDF Reader.

Ştiinţe ale naturii şi exacte. – 2024. – 864 p.: fig., tab. – Antetit.: Universitatea de Stat din Moldova, HR Excellence in Research. – Texte, rez.: lb. rom., engl., rusă. – Referinţe bibliogr. la sfârşitul art. – ISBN 978-9975-62-690-3 (PDF).

5+6(082)=135.1=111=161.1

I-58

ISBN 978-9975-62-690-3

© Universitatea de Stat din Moldova, 2024

Conferința științifică națională cu participare internațională
„Integrare prin Cercetare și Inovare”, dedicată Zilei internaționale a Științei pentru Pace și Dezvoltare

Comitetul științific:

Igor Șarov	Universitatea de Stat din Moldova, Rector, dr., prof. univ.
Otilia Dandara	Universitatea de Stat din Moldova, Prim-prorector, dr. hab., prof. univ.
Georgeta Stepanov	Universitatea de Stat din Moldova, Prorector, dr. hab., prof. univ.
Violeta Cojocaru	Universitatea de Stat din Moldova, Prorector, dr. hab., prof. univ.
Aurelia Hanganu	Universitatea de Stat din Moldova, Prorector, dr. hab., conf. univ.
Tudorel Toader	Universitatea „A.I.Cuza” din Iași, România, Rector, dr., prof. univ.
Volker Wittberg	Fachhochschule des Mittelstands (FHM) – Universitatea de Științe Aplicate, Germania, Prorector, dr.h.c., prof. univ.
Ionel Mangalagiu	Universitatea „A.I. Cuza” din Iași, Romania, Prorector pentru programe de cercetare științifică și transfer de cunoștințe, dr., prof. univ.
Corneliu Iațu	Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, România, Prorector, președinte Societatea de Geografie din România, dr., prof. univ.
N.D Halangot	Institutul de Endocrinologie și Boli Metabolice, Ucraina, dr. hab., prof. univ.
Iurie Bejan	Universitatea de Stat din Moldova, Directorul Institutului de Ecologie și Geografie, dr.
Liviu Dan Miron	Universitatea de Științele Vieții „Ion Ionescu de la Brad” Iași, România, dr., prof. univ.
Igor Nicoară	Universitatea de Stat din Moldova, Directorul Institutului de Geologie și Seismologie, dr.
Tatiana Sîrbu	Université catholique de Louvain, Belgia, dr.
Agatha Popescu	Universitatea de Stiințe Agronomice și Medicină Veterinară, Bucuresti, Romania, dr., prof.univ.
Dumitru Mirel Popa	Universitatea „Apollonia”, Iași, Romania, dr., prof., univ.
Milena Yankova	Universitatea Neofit Rilski, Blagoevgrad, Bulgaria, dr.
Adelina Dumitraș	Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară, Cluj-Napoca, România, dr., prof. univ.
Victor Juc	Universitatea de Stat din Moldova, Directorul Institutului de Cercetări Juridice, Politice, Sociologice, dr. hab.
Veronica Prisăcaru	Universitatea de Stat din Moldova, Șef Departament Cercetare și Inovare, dr., conf. univ.
Vitalie Sochircă	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultății de Biologie și Geoștiințe, dr., conf. univ.
Viorica Gladchi	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultății de Chimie și Tehnologie Chimică, dr., prof. univ.
Sergiu Brînza	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultății de Drept, dr. hab., prof. univ.
Adrian Stoica Constantin	Universitatea „Ovidius” din Constanța, România, Decanul Facultății de Drept și Științe Administrative, dr. hab., prof. univ.
Ion Roșca	Universitatea de Stat din Moldova, Directorul Grădinii Botanice Naționale (Institut) „Alexandru Ciubotaru”, dr.
Liliana Dmitroglo	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultății de Fizică și Inginerie, dr., conf. univ.
Ștef Marius	Universitatea de Vest din Timișoara, România, dr., conf. univ.
Serghei Palihovici	Universitatea de Stat din Moldova, Directorul Institutului de Administrație Publică, dr.
George Culea	Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, România, dr., prof. univ.
Aculina Arâcu	Universitatea de Stat din Moldova, Directorul Institutului de Chimie, dr. hab.
Tatiana Ivanova	Universitatea de Științe ale Vieții, Praga, Cehia, dr., conf. univ.
Florentina Nițu	Universitatea din București, Decanul Facultății de Istorie, dr., conf. univ.
Constantin Manolache	Universitatea de Stat din Moldova, Directorul Bibliotecii Științifice Centrale „A.Lupan”, dr. hab.
Viorel Vizureanu	Universitatea din București, Decanul Facultății de Filosofie, dr., prof.univ.
Gheorghe Cojocaru	Universitatea de Stat din Moldova, Directorul Institutului de Istorie, membru corespondent al AȘM, dr. hab.
Ioan Bolovan	Institutul de Istorie „George Barițiu” – Filiala Cluj-Napoca a Academiei Române, România, Director, membru corespondent al Academiei Române, dr., prof. univ.
Victoria Bulicanu	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultății de Jurnalism și Științe ale Comunicării, dr., conf. univ.
Romina Surugiu	Universitatea din București, România, Facultatea de Jurnalism și Științe ale Comunicării, prodecan, dr., conf. univ.
Nina Corcinschi	Universitatea de Stat din Moldova, Directorul Institutului de Filologie Română „Bogdan Petriceicu-Hasdeu”, dr. hab.
Florin Ardelean	Universitatea din Oradea, România, Facultatea de Științe Politice și Științele Comunicării, dr., conf. univ.
Laurența Ungureanu	Universitatea de Stat din Moldova, Directorul Institutului de Zoologie, dr. hab.
Ludmila Usatâi	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultății de Litere, dr., conf. univ.
Grațiela Benga-Țuțuianu	Institutul de Studii Banatice „Titu Maiorescu”, Academia Română, Filiala Timișoara, România, dr., cercetătoare
Igor Nicoară	Universitatea de Stat din Moldova, Directorul Institutului de Geologie și Seismologie, dr.
Sabine Krause	Universitatea din Leipzig, Germania, dr., conf. univ.
Ion Mereuță	Universitatea de Stat din Moldova, Directorul Institutului de Fiziologie și Sanocreatologie, dr. hab.
Valeriu Ungureanu	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultății de Matematică și Informatică, dr., conf. univ.
Vladimir Guțu	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultății de Psihologie, Științe ale Educației, Sociologie și Asistență Socială, dr. hab., prof. univ.
Larisa Andronic	Universitatea de Stat din Moldova, Directorul Institutului de Genetică, Fiziologie și Protecția Plantelor, dr. hab.
Simona Sava	Universitatea de Vest din Timișoara, dr., prof. univ.
Laurențiu Șoitu	Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, România, dr., prof. univ.
Olga Sikimaka	Universitatea de Stat din Moldova, Directorul Institutului de Fizică Aplicată, dr.
Alexandru Solcan	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultății de Relații Internaționale, Științe Politice și Administrative, dr., conf. univ.
Cristian Banciu	Institutul de Biologie, Bucuresti, România, dr., cercetător.
Inga Țîțchiev	Universitatea de Stat din Moldova, Directorul Institutului de Matematică și Informatică „VladimirAndrunachievici”, dr.
Maria Hămuraru	Universitatea de Stat din Moldova, Decan al Facultății de Științe Economice, dr., conf. univ.
Mirce-Alexandru Nedelea	Universitatea „Ștefan cel Mare” din Suceava, România, dr., conf. univ.

COMITETUL ORGANIZATORIC CU ATRIBUȚII DE COORDONARE GENERALĂ A EVENIMENTULUI ȘTIINȚIFIC

Sergiu Corlat	Prorector
Maria Duca	Director al școlii doctorale „Științe ale Naturii”, dr. hab., prof. univ., academician
Aliona Grati	Director al școlii doctorale „Științe Umaniste și ale Educației”, dr. hab., prof. univ.
Zinaida Bolea	Director al școlii doctorale „Științe Sociale”, dr. conf. univ.
Svetlana Slusarenco	Director al școlii doctorale „Științe Juridice și Economice”, dr., conf. univ.
Igor Bercu	Decan al Facultății de Istorie și Filosofie, lector univ.
Eugenia Tofan	Șef Secție Promovarea și protecția rezultatelor științifice
Elena Nirean	Șef Oficiu Asigurarea calității în cercetare, dr., conf.univ.
Marianna Savva	Secția Promovarea și protecția rezultatelor științifice, dr., specialist principal
Lilia Dogoter	Directorul Bibliotecii USM
Ghenadie Sîrbu	Directorul Editurii USM, dr.

COMITETELE ORGANIZATORICE ALE SECȚIUNILOR/ATELIERELOR

Științe ale naturii și exacte

Biologie și Ecologie	Aurelia Crivoi, dr. hab., prof. univ. Steliana Clapco, șef CCȘ, dr., conf. cercet. Ion Balan, dr. hab., conf. univ. Lucia Bileț chi, dr., conf. cercet. Irina Sfeclă, dr., cercet. știin. coord.
Geoștiințe și Silvicultură	Ilie Boian, dr., conf. univ. Iurie Bejan, dr., conf. univ., director Institutul de Ecologie și Geografie
Chimie și Tehnologie Chimică	Elena Stratulat, dr., conf.univ. Maria Cocu, secretar științific, dr., conf.cercet.
Fizică și Inginerie	Natalia Nedeoglo, dr., conf. univ.
Atelierul științifico-practic „Tehnologii fizice avansate cu aplicarea UVS în monitorizarea și modelarea factorilor de mediu”, Ediția a IV-a	Veaceslav Sprincean, dr., conf. univ.

Științe umanistice

Istorie și Arheologie	Emil Dragnev, dr., conf. univ. Silvia Corlăteanu-Granciuc, dr., conf. univ.
Filosofie și Antropologie	Dumitru Dodul, dr., conf. univ.
Litere	Cristina Grossu-Chiriac, dr., conf. univ. Aliona Sobol, dr., lector univ. Eugenia Mincu, dr. hab.

Științe juridice și economice

Drept penal	Mariana Grama, dr., conf. univ. Vitalie Stati, dr., prof. univ. Valeriu Cușnir, dr. hab., prof. univ.
Drept public	Ion Guceac, academician, dr. hab. Elena Aramă, dr. hab., prof. univ.
Drept internațional	Lilia Gribincea, dr., conf. univ. Valentin Roșca, dr., lector univ.
Drept privat	Alexandru Cuznețov, dr., conf. univ. Tatiana Mihailov, dr., lector univ.
Drept procedural	Elena Belei, dr., conf. univ. Igor Dolea, dr. hab., prof. univ.
Științe Economice	Adriana Buzdugan, dr., conf. univ. Lucia Nepotu, asist. univ., drd.

Științe sociale

Comunicare și Teoria Informării	Laura Tugarev, dr., lector univ.
Jurnalism și procese mediatice	Mariana Tacu, dr., conf. univ.
Relații Internaționale	Carolina Budurina-Goreacii, dr., lector univ.
Științe Politice și Administrative	Ciobanu Tatiana dr., conf., univ. Bevziuc Victoria, dr., lector univ. Serghei Sprincean, dr. hab., conf. univ.
Psihologie	Angela Potâng, dr., conf. univ.
Științe ale Educației	Maia Șevciuc, dr., prof. univ. Nadejda Butnari, dr., lector univ.
Sociologie și Asistență Socială	Stela Milicenco, dr., conf. univ. Anastasia Oceretnîi, dr., conf. univ. Victor Mocanu, dr., conf. cercet.
Educație fizică – între tradițional și modern	Nicolae Bragarenco, dr., conf. univ. Constantin Ciorbă, dr.hab., prof. univ. Ivan Carp, dr., prof. univ.

RĂSPUNSURI CITOPATICE INDUSE DE VIRUSURI LA TOMATE CU DIFERITĂ REACȚIE LA PATOGENI

VIRUS-INDUCED CYTOPATHIC RESPONSES IN TOMATOES WITH DIFFERENT REACTION TO PATHOGENS

Larisa ANDRONIC, ORCID: 0000-0002-2761-9917
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor al USM,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 632.38:635.64

e-mail: larisa.andronic@sti.usm.md

Evaluation of cells ultrastructure of the mesophyll and endothecium of tomato plants infected with tomato aspermy virus, tobacco mosaic virus, potato virus X, revealed the peculiarities of intracellular accumulation of particles and viral inclusions (Pinwheels structures, crystalloids), representing specific reactions (associated with virion replication and localization) which may serve as a criterion for pathogen detection. Also, are described the nonspecific reactions of organelles based on the typical restructuring principles, reflecting the pathogenicity of the viral agent. The cytopathic changes induced at the cellular level show heterogeneity in the degree of expression within a cell, as well as of the cells of the same tissue.

Keywords: *viruses, cell organelles, cytopathology, stereotypical reactions, viral inclusions.*

INTRODUCERE

Pe parcursul co-evoluției, virusurile au dezvoltat diferite strategii alternative pentru a asigura ciclul vital propriu care se află în concurență cu procesele celulare ale gazdei. Pentru explicarea procesului de patogeneză sunt propuse două modele generale potrivit cărora se analizează formarea simptomelor și dezvoltarea bolii. Modelul autogenezei competitive sugerează că replicarea virusurilor se produce cu o asemenea intensitate, încât să utilizeze la maximum resursele metabolice ale plantei, afectând astfel în mod negativ creșterea și dezvoltarea acesteia. Alternativ, conform celui de-al doilea model, simptomele de boală pot apărea prin perturbări ale proceselor cauzate de interacțiunea dintre componentele specifice ale virusului și cele ale gazdei.

Ciclul vital viral este un proces dinamic care contribuie la reorganizarea celulară a gazdei. Reproducerea virusurilor și dezvoltarea simptomelor sunt în relații de concurență cu elementele celulare ce asigură procesele de transcriere și translație. Caracterizarea compartimentării subcelulare constituie un element cheie pentru înțelegerea reorganizări spațio-temporale și a mecanismului molecular al infecției virale. Locali-

zarea subcelulară a componentelor virale și a virionilor reflectă strategia de replicare și asamblare a particulelor virale necesare pentru stabilirea unui proces infecțios [11]. Organitele celulare precum mitocondriile, reticulul endoplasmatic, peroxizomii joacă un rol important în asigurarea procesului infecțios și de apărare al gazdei [6]. Pentru mai multe virusuri este descrisă dependența de structurile nucleare [14]. De asemenea, incluziunile citoplasmatice, inclusiv viroplasmele, concentrează proteinele virale și cele ale gazdei necesare pentru replicarea genomului viral, dar și protejează genomul viral de nucleazele celulare [2]. Pentru formarea acestor formațiuni virusurile modifică metabolismul în primul rând al acizilor grași, induc rearanjarea componentelor membranelor și, de asemenea, invocă constituenții celulari pentru sinteza enzimelor esențiale necesare pentru replicarea lor [13].

Cu toate progresele obținute în aplicarea tehnicilor microscopice și a studiilor de biologie celulară și moleculară, înțelegerea reorganizării organitelor celulare în cazul infecțiilor virale nu este pe deplin cunoscută. Lucrarea de față are drept scop analiza sumativă pentru diferite sisteme citopatice a rezultatelor studiilor ultrastucturale privind celulele plantelor de tomate infectate cu virusuri.

MATERIALE ȘI METODE

Cercetările au fost realizate pe plante de tomate infectate mecanic cu extract vegetal proaspăt obținut din plante infectate cu agenți virali, identificați prin metode de diagnostic (metoda contrastării negative, metoda imunosorbentă).

Pentru studierea aspectelor citopatice au fost utilizate genotipuri de tomate (*Solanum lycopersicum* L.) reprezentate prin soiurile susceptibile Fakel, Nistru, Prizior, Elvira, soiurile deținătoare de gene de rezistență la VMT: Craigella ($Tm\text{-}2^2/Tm\text{-}2^2$) și Craigella (Tm-1/Tm1), specia *S. pimpinellifolium* L. și varietatea *S. pimpinellifolium* var. *racemigerum*. Plantele au fost infectate în faza de 3-4 frunzulițe cu virusurile aspermiei tomatelor (VAT), mozaicului tutunului (VMT) sau X al cartofului (VXC). Identificarea plantelor bolnave a fost realizată prin metoda contrastării negative la 10-15 zile după infectarea mecanică. În studiile ulterioare au fost utilizate numai plantele depistate purtătoare de germeni virali.

Pentru evaluarea ultrastructurii celulelor plantelor sănătoase și ale celor infectate cu virusuri a fost aplicată tehnica microscopiei electronice prin transmisie. În acest scop, fragmente de țesuturi vegetale (limb foliar, antere) au fost fixate în aldehidă glutarică de 2 % timp de 4 ore și postfixate în soluție de tetraoxid de osmiu de 2 % pe durata a 2 ore; după deshidratare în soluții de etanol în concentrație crescândă piesele au fost plasate în soluție de oxid de propilenă. Deshidratarea a fost urmată de impregnarea în amestecul de oxid de propilenă și rășini epoxidice în raportul 3:1, 1:1 și 1:3. Incluzionarea a fost realizată în amestecul de rășini epoxidice (DDSA, MNA și Epon 812). Secțiunile ultrafine, obținute la ultramicrotomul UMTP-4 (Sumî, Ucraina) și LKB UM III (Suedia), au fost contrastate în soluție de acetat de uranil și citrat de plumb, ulterior examinate în microscopul electronic prin transmisie EM 125K și JEM 100SX.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

La infectarea plantelor de tomate genotipurile ce au prezentat susceptibilitate la virusurile analizate (soiurile Fakel, Nistru, Prizior, Elvira) au expus simptome exterioare de boală cu un grad variat de deformare a limbului frunzelor și a componentelor organelor reproductive în funcție de agresivitatea virusului și reacția genotipului. Prin analiza ultrastructurală, au fost detectați virioni în citoplasma celulelor mezofilului, sepalelor, peretelui anterelor, ultimele prezentând un nivel mai intens de concentrare a particulelor virale (Figura 1). Incidența particulelor virale în interiorul celulelor infectate a fost diferită. În cazul infectării cu VAT, virionii erau vizualizați în apropierea sau chiar în matricea plastidelor. Localizarea virusurilor în interiorul organitelor este o dovadă a supoziției, potrivit căreia agenții din genul *Cucumovirus* utilizează membranele tilacoidale în replicarea genomului viral și matricea plastidiană în asamblarea particulelor [8; 10].

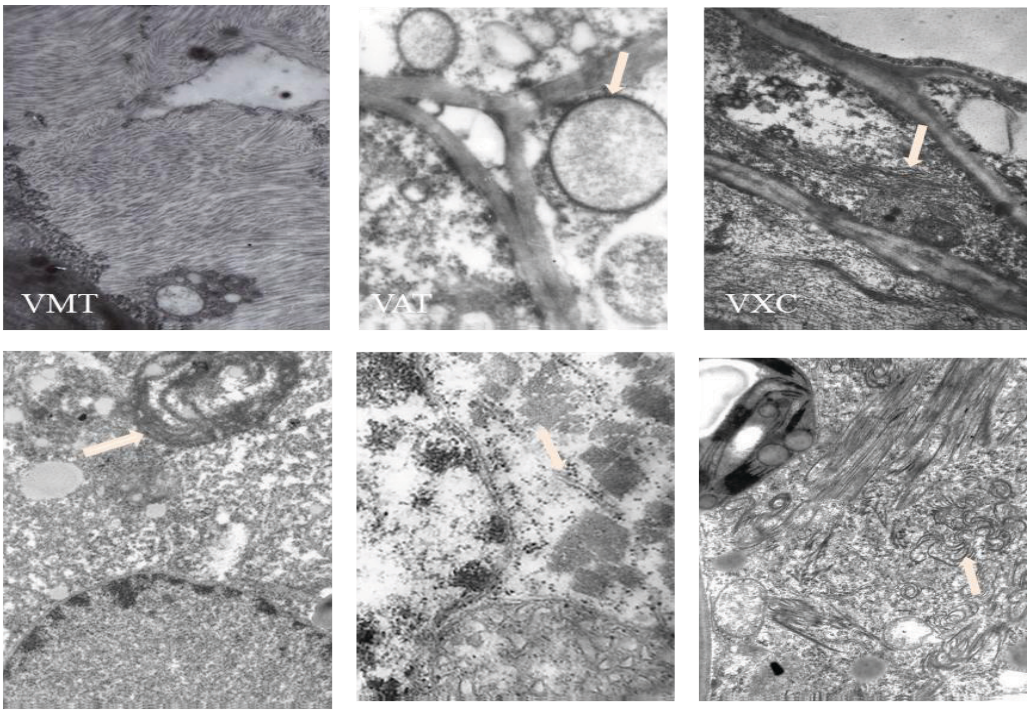


Figura 1. Structuri specifice induse de infecțiile virale în sistemele virus-gazdă la tomate.

Este important de precizat că conglomerări ale particulelor virale în plastide au fost vizualizate la genotipurile susceptibile, dar și cu toleranță, precum formele spontane, ultimele păstrând integritatea morfostructurală. Complementar particulelor virale în celulele infectate, cu o frecvență mai mare în țesutul tapetal și în endoteciu comparativ cu celulele mezofilului, erau atestate structuri precum agregatele cristaloi-

de specifice VAT, incluziuni concentrice membranare, *Pinwheels,* caracteristice VXC, structuri considerate drept suport pentru fixarea complexului reproductiv viral [7].

Analiza comparativă a celulelor plantelor infectate a scos în evidență acumulări ale structurilor de tip mielină (formațiuni concentrice membranare) stabilite în cantități sporite în cazul VAT față de VXC și VMT. Conform unor date din literatură, unitățile membranare nu sunt considerate structuri specifice infecției virale în contextul în care sunt atestate și în celulele sănătoase, precum și în condiții de stres cauzate de alți factori [4]. Se consideră că aceste formațiuni provin din membranele reticulului endoplasmatic și dețin un rol major în detoxifierea celulelor. Este important de menționat că elementele mielinice formate în cazul infecțiilor virale sunt mult mai abundente și au o structură multipartită comparativ cu celulele sănătoase [9]. Structurile membranare induse de virusuri sunt labile, însușire necesară pentru a asigura transportul ARN-ului viral de la *site*-urile de sinteză la plasmodesme pentru realizarea transportului de la celulă la celulă. Potrivit autorilor, asocierea complexelor de replicare a virusurilor cu membranele intracelulare și cu traficul intercelular al particulelor explică inducerea rapidă și intensă a formării structurilor membranare în cazul infecțiilor virale.

Modificările structurale descrise în patosistemele create dintre tomate și VMT, VXC sau VAT au prezentat trăsături similare, fiind remarcate deosebiri în gradul de expresie a reorganizărilor. Organitele sistemului energetic, mitocondriile și plastidele, au expus reliefări mai puternice la soiul susceptibil Elvira, comparativ cu specia *S. pimpinellifolium* sau varietatea *S. racemigerum.* În celulele mezofilului, endoteciului și tapetumului ale plantelor infectate cu VMT, VXC, VAT nucleele au prezentat redistribuiri și modificări în gradul de compactizare a cromatinei, cu prevalarea heterocromatinei perimembranare, zonă în care sunt distribuite secvențele telomerice și centromerice, iar sporirea gradului de condensare denotă o diminuare a activității nucleului. În special la soiurile Fakel și Elvira nucleolii dețineau o structură compactă, ce reprezintă, de asemenea, un indice al reprimării proceselor de sinteză a precursorilor ARN ribozomali. La specia *S. pimpinellifolium* se atestau nucleoli de tip nucleolar, precum și o compactizare mai redusă a cromatinei, ceea ce demonstrează o activitate transcripțională ridicată. În celulele acestui sistem citopatic a fost remarcat și un număr de mitocondrii cu structură normală comparativ mai mare față celulele soiurilor infectate cu același virus. Conform conceptelor clasice ale biologiei celulare, este acceptat că gradul de condensare a cromatinei indică nivelul activității transcripționale, cunoscând că cromatina condensară nu este accesibilă pentru factorii transcripționali [3]. Toate procesele celulare depind de expresia sau reprimarea diferitelor gene la anumite etape ontogenetice și stări funcționale. Chiar și o divergență mică în procesul de transcripție poate duce la defecte sau inducerea morții programate celulare [5]. S-a ipotetizat că genele din proximitatea regiunilor condensate ale heterocromatinei influențează expresia lor, astfel cromatina condensată reprezentând compartimente de silențiere.

Organitele sistemului vacuolar (aparatul Golgi, reticulul endoplasmatic, lizozomii, precum și vacuomul) au expus un grad diferit de reorganizare, cu aprofundarea restruc-

turărilor la soiurile susceptibile (Fachel, Elvira) și un nivel mai redus la genotipurile spontane (*S. pimpinellifolium* și *S. racemigerum*) (Figura 2). În cadrul aceleiași celule erau atestate organite cu diferit grad de expresie a modificărilor structurale: fragmentarea cisternelor reticulului endoplasmatic, pierderea ribozomilor, precum și canalicule morfologic normale cu ribozomi atașați.

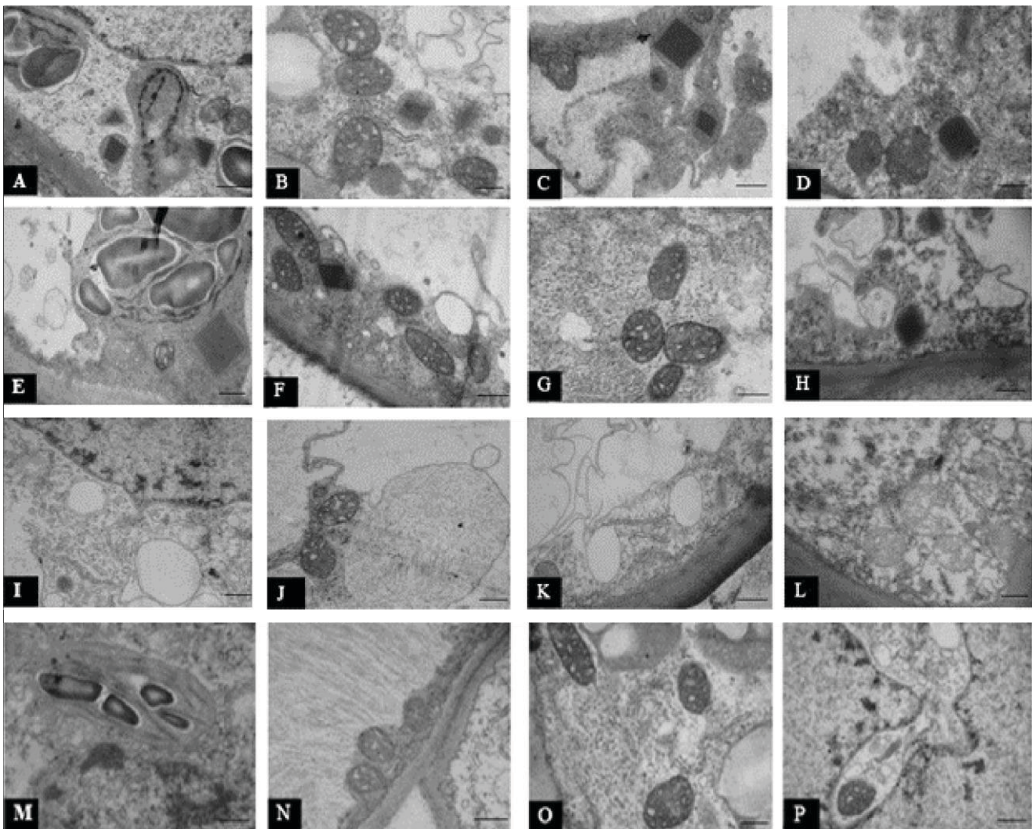


Figura 2. Expresii ultrastructurale ale organitelor celulelor mezofilului la infectarea cu virusuri a genotipurilor de tomate cu diferită reactivitate: s. Craigella (Tm-1/Tm-1) (A-D); s. Craigella ($Tm\text{-}2^2/Tm\text{-}2^2$) (E-H), s. Elvira (I-L), *S. pimpinellifolium* (M-P) în conformitate cu variantele martor (A, E, I, M), plante infectate cu VMT (B, F, J, N) și VAT (C, D, G, H, K, L, O, P) (scara barei 0,8 μm).

În cazul soiurilor cu gene de rezistență, la infectarea cu VMT, structura internă și organizarea ultrastructurală a suportat modificări mai puțin apreciabile: plastidele și mitocondriile au prezentat aspecte tipice martorului, normal dezvoltate, precum și un număr sporit de peroxizomi (Figura 2 B, F). Tendințe similare au fost puse în evidență în mezofilul soiurilor Craigella (Tm-1/Tm-1) și Craigella ($Tm\text{-}2^2/Tm\text{-}2^2$) infectate cu VAT.

Aceste sisteme s-au evidențiat la nivel intracelular prin prezența unui număr major al mitocondriilor și peroxizomilor, fapt ce atestă o reacție de apărare la factori de diferită natură, cuplați cu intensificarea proceselor de detoxifiere. Menținerea integrității structurale a fost descrisă în celulele mezofilului varietăților *S. pimpinellifolium*, infectate cu VMT sau VAT (Figura 2 N, O). Aparatul nuclear a prezentat un aspect eutrofic și invaginări nesemnificative ale membranei nucleare, care denotă activarea traficului nucleo-citoplasmatic. În celulele s. Elvira, caracterizate prin susceptibilitate față de VMT și VAT, s-a atestat un grad accentuat de reorganizate a structurii interne: vacuolizarea reticulului endoplasmatic, reducerea cristelor și destrucția matricei mitocondriale (Figura 2 J-L). În sistemele gazdă-patogen analizate s-a stabilit că reorganizările intracelulare corelează cu gradul de manifestare a simptomelor bolii.

Tabloul ultrastructural identificat în sistemele citopatice analizate este o reflecție a reacțiilor concurențională dintre metabolismul propriu al celulei și cel de reprogramare în susținerea reproducerii componenților virali. Aspectele morfologice vizualizate sunt o dovadă a capacității majore de menținere a integrității structurale la formele spontane (*S. pimpinellifolium* și *S. racemigerum*). Soiurile susceptibile (Fakel, Elvira) au prezentat vulnerabilitate la viroze cu menținerea capacității de asigurare a proceselor productive ale infecțiilor virale.

Similar celulelor mezofilului, în endoteciu în condițiile patogenezei virale se atestă cumularea excesivă a peroxizomilor. Prezența într-un număr mai mare a acestor organite în țesuturile lipsite de fotosinteză este legată de sporirea funcțiilor de oxidare și detoxifiere.

Generalizând rezultatele analizei ultrastructurale a celulelor mezofilului și endoteciului, țesutului tapetal al plantelor infectate cu virusuri, putem scoate în evidență caracterul specific al modificărilor cauzate, gradul cărora este influențat de reacția gazdei la patogen. Reorganizările structurale ale celulelor țesuturilor ce asigură proliferarea virionilor (celulele mezofilului, tapetumului și endoteciului) au prezentat la nivelul organitelor celulare modificări cu grad eterogen de reliefare.

În toate sistemele citopatice analizate a fost stabilită o eterogenitate a gradului de expresie a modificărilor în cadrul aceluiași țesut, precum și în celulă. Gradul de reorganizare a fost mai accentuat la genotipurile cu susceptibilitate comparativ cu varietățile spontane, având un spectru similar al restructurărilor. Genotipurile tolerante s-au distins prin sporirea numărului de peroxiziomi, menținerea integrității organitelor sistemului energetic (mitocondriilor și plastidelor) și deținerea unui număr mai mare de acumulări ale compușilor fenolici.

CONCLUZII

Răspunsul plantelor la infecțiile virale la nivel ultrastructural se exprimă prin reorganizări cu caracter specific (asociat replicării și localizării virionilor virali), care pot servi drept criteriu pentru detectarea patogenului, și nespecific, manifestat în baza principiilor restructurărilor tipice descrise pentru condiții de senescență, factori abiotici.

Evaluarea ultrastructurii celulelor mezofilului, endoteciului plantelor de tomate infectate cu VAT, VXC, VMT a pus în evidență în citoplasma celulelor infectate prezența particulelor virale, precum și a incluziunilor intracelulare specifice (structurilor membranare concentrice *Pinwheels*, formațiunilor cristaloide), ceea ce reprezintă reacții specifice. La soiurile sensibile de tomate s-a stabilit o acumulare sporită a germenilor virali în țesuturile sterile ale anterei comparativ cu celulele mezofilului.

Studiile ultrastructurale oferă date importante privitor la reorganizările structurale ale celulelor țesuturilor ce asigură proliferarea virionilor (celulelor mezofilului, stratului tapetal și endoteciului). Modificările citopatice induse la nivelul organitelor celulare poartă un character stereotipic, manifestând eterogenitate a gradului de expresie în cadrul unei celule, precum și a celulelor aceluiași țesut.

Bibliografie:

1. ANAND, S. K., TIKOO, S. K. Viruses as modulators of mitochondrial functions. In: *Adv Virol,* 2013, p.1-17.
2. GLINGSTON, R. S., DEB, R., KUMAR, S., NAGOTU, S. Organelle dynamics and viral infections: at cross roads. In: *Microbes and Infection*, 2019, vol. 21(1), p. 20-32.
3. GUO, T., FANG, Y. Functional organization and dynamics of the cell nucleus. In: *Front Plant Sci,* 2014, vol. 5, p. 1-12.
4. HULL, R. Plant viruses. 5th edition. John Innes Centre, Norwich, UK, 2014. 918 p.
5. JOST, L. K., BERTULAT, B., CARDOSO, C. M. Heterochromatin and gene positioning: inside, outside, any side? In: *Chromosoma*, 2012, vol. 121 (6), p. 555-563.
6. KAGAN, J. C. Signaling organelles of the innate immune system. In: *Cell*, 2012, vol. 151, p. 1168-1178.
7. KOPEK, B. G., PERKINS, G., MILLER, D. J. Three-dimensional analysis of a viral RNA replication complex reveals a virus-induced mini-organelle. In: *PLoS Biol*. 2007, 5: e220.
8. LALIBERTE, J. F., SANFACON, H. Cellular remodeling during plant virus infection. In: *Annu Rev Phytopathol*, 2010, vol. 48, p. 69-91.
9. LALIBERTE, J-F., ZHENG, H. Viral manipulation of plant host membranes. In: *Annual Review of Virology*, 2014, vol. 1, p. 237-259.
10. LYLES, D. S. Cytopathogenesis and inhibition of host gene expression by RNA viruses. In: *Microbiol. Mol. Biol. Rev*., 2000, vol. 64 (4), p. 709-724.
11. NOVOA, R.R., CALDERITA, G., ARRANZ, R. et al. Virus factories: associations of cell organelles for viral replication and morphogenesis. In: *J Cell Biol*, 2005, vol. 97, p. 147-172.

12. PFEIFFER, P., HOHN, T. Involvement of reverse transcription in the replication of cauliflower mosaic virus: A detailed model and test of some aspects. In: *Cell,* 1983, vol. 33, p. 781-789.
13. ROMERO-BREY, I., BARTENSCHLAGER, R. Endoplasmic reticulum: the favorite intracellular niche for viral replication and assembly. In: *Viruses*, 2016, vol. 8, p. 160.
14. ZAKARYAN, H., STAMMINGER, T. Nuclear remodelling during viral infections. In: *Cell Microbiol*, 2011, vol. 13, p. 806-813.

CONSERVAREA BIODIVERSITĂŢII PRIN EDUCAŢIE ECOLOGICĂ

BIODIVERSITY CONSERVATION THROUGH ENVIRONMENTAL EDUCATION

Gabriela VLĂSCEANU, ORCID: 0000-0002-4489-2528
Nicole PETCULESCU, ORCID:
Floarea NICOLAE, ORCID:
Universitatea Bioterra, București, România

CZU: 37.016:574

e-mail: ga.vlasceanu@yahoo.com

We witness the technological advances of modern civilization; as it advances, the natural environment seems to be reduced, due to the influences and aggressive actions of people. That is why a way of life is necessary in which we are aware of the importance of everything that surrounds us because the ecological crises are getting worse. In this context, an idea was born, a "shoot" project, which has given good results since 2015. The "NATURA A.S.A." project proposed for high school students, post-high school students, and students, in partnership with the "Dimitrie Brândza" Botanical Garden of the University of Bucharest, the Faculty of Biology proved to be an innovative and necessary idea. The purpose of the project was the organization of events and activities for the conservation of biodiversity and the formation of a healthy lifestyle. The methodology harmoniously combined components of a scientific, artistic, touristic, social, and sports nature, and the results obtained aimed at a useful and formative way of spending free time. In conclusion, ecological education is the premise for the development of the human being's sense of responsibility in relation to everything that surrounds us.

Cuvinte-cheie: *biodiversitate, educație ecologică.*

INTRODUCERE

Deteriorarea mediului natural, reducerea continuă a biodiversităţii, necesitatea utilizării raţionale a resurselor planetei fac din ce în ce mai importantă educaţia în spiritul conştientizării problemelor omenirii, al respectării şi protejării valorilor naturale. Locurile cele mai potrivite pentru realizarea educaţiei pentru mediu par să fie grădinile botanice şi, într-adevăr, în lumea întreagă acestea îşi asumă un rol important, mai ales în ultimile decenii, în desfăşurarea activităţilor de educaţie, de conştientizare a problematicii legată de relaţia omului cu natura, de conservarea biodiversităţii. [1]

MATERIAL ȘI METODĂ

(A) Locația inițială (2015) a proiectului „NATURA A.S.A.” a fost Grădina Botanică “Dimitrie Brândză” a Universităţii din Bucureşti, Facultatea de Biologie. Grădina are o suprafaţă de circa 18 hectare, organizată pe sectoare:

- *plante decorative* - selectate să asigure peisajistica în toate cele patru anotimpuri.
- *plante rare din flora ţării noastre* - specii de ghiocei și orhidee din Dobrogea, brânduşe, bujori, laleaua pestriţă şi altele.
- *plante mediteraneene* - arbuşti precum smochinul sau rodiul și numeroase plante erbacee.
- *colina dobrogeană*, sector ce grupează plante caracteristice tufărişurilor şi pajiştilor din Dobrogea - specii de stânjenei, bujori, dar şi arbustul *Paliurus spina-christi* (Spinul lui Christos)
- *zona cascadei* cu chiparoşi de baltă şi alte conifer.
- *grădina italiană* caracterizată de un parter gazonat și decorat cu merișor.
- *grădina de remedii* - plante medicinale grupate funcție de proprietățile fito-terapeutice
- *grădina bunicii – plante și legume specific gospodăriilor din zonele rurale*
- *bazin cu plante acvatice autohtone*: stuf, papură, obligeană, buzduganul apelor, nuferi.
- *Rosarium* - adăposteşte o colecţie de peste 200 de specii şi soiuri de trandafiri.
- *Iridarium* - grupează circa 50 specii şi soiuri de stânjenei.

De asemenea, Grădină Botanică din București oferă turiştilor locuri excelente pentru recreere și puncte de atracţie deosebite:

- *serele vechi*, construite în 1891 şi incluse în patrimoniul naţional;
- *muzeul* – clădire de patrimoniu care adăposteşte colecţiile de plante conservate dar şi un număr impresionant de aquarele reprezentând imaginile unor plante autohtone sau exotice;
- *arborii seculari* (frasin, stejar) rămaşi aici ca dovadă a vegetaţiei de odinioară a luncii Dâmboviţei.
- *evenimentele, expoziţiile şi programele* ce vizează educaţia ecologică (Şcoala naturii). [1,2]

(B) În anul 2016 evenimentele de educație ecologică s-au concentrat pe conservarea biodiversității prin implicarea elevilor de la Şcoala postliceală „Atlas” (cu calificările: *Asistent Medical de Farmacie* și *Editor de Imagine)* și a studenţilor Universităţii Ecologice din Bucureşti (cercul ECOING), în domeniul: *ecologie* (de la Facultatea de Ecologie şi Protecţia Mediului), *ştiinţele comunicării* (de la Facultatea de Ştiinţele Comunicării), *ingineria mediului* (de la Facultatea de Inginerie Managerială şi a Mediului). [3]

(C) Grădinile botanice din țară și străinătate au fost sursa de inspirație pentru cadrele didactice și studenții din cadrul programelor de studii: *Controlul și Expertiza Produselor Alimentare, Asistență Medicală Generală* ale Universității Bioterra București, care își

propun pentru anul academic 2023-2024, prin colaborare interdisciplinară, înființarea unor "*Grădini senzoriale*" în cadrul centrelor de practică ale universității din București, Comorova (Neptun), Delta Dunării, Bușteni-Predeal, Buzău.

Conceptul de grădină senzorială vizează un spaţiu de relaxare dar mai ales de cunoaştere, deoarece se poate pune în valoare biodiversitatea patrimoniului vegetal al zonelor, se pot înființa sectoare pentru colecţii de plante aromatice, condimentare și medicinale, precum și alei terapeutice, care oferă vizitatorilor posibilitatea să experimenteze mersul desculţ pe diferite suprafeţe şi materiale naturale (scoarţă de copac, conuri de brad, fân uscat, trunchiuri de copaci, secţiuni de trunchi, cărămidă, nisip, pietre şi gazon) iar din loc în loc pot fi amplasate grădini verticale.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

(A) Grădina Botanică "Dimitrie Brândză" din București adăpostește colecţii de plante vii şi conservate, care reprezintă baza de studiu deosebit de important pentru studenţii facultăţilor de biologie, farmacie, medicină veterinară, dar şi pentru preşcolarii, şcolarii, adulţii care vin să înveţe despre natură… de la natură. Un rol important îi revine Grădinii Botanice în cercetarea ştiinţifică, studiile desfăşurate aici fiind orientate spre conservarea diversităţii vegetale, aclimatizarea speciilor exotice şi taxonomie.

Centrul de educaţie ecologică „Şcoala Naturii" al Grădinii Botanice din București oferă cadrul necesar desfăşurării în bune condiţii a activităţilor de educaţie ecologică, în orice moment al anului. (Fig. 1)

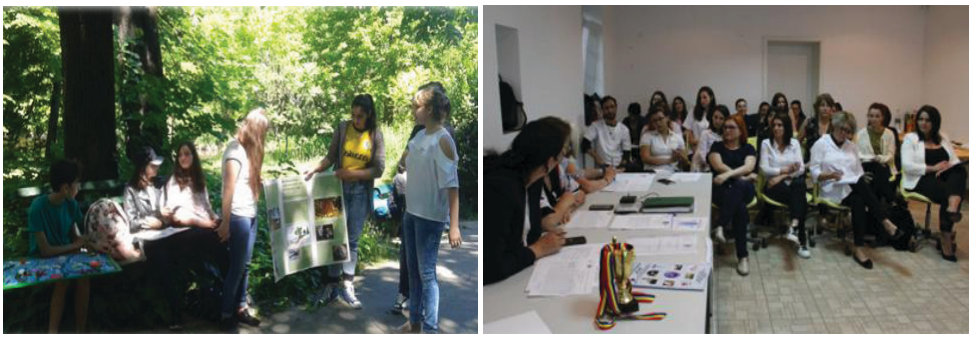


Figura 1. Activități organizate în cadrul proiectului NATURA A.S.A în colaborare cu Centrul de educație ecologică “Școala naturii” al Grădinii Botanice din București [2]

(B) În cadrul proiectului NATURA A.S.A. studenţii de la UEB (Facultatea de Ştiinţele Comunicării și Cercul studenţesc ECOING) au învăţat să îşi folosească creativitatea pentru a pune în practică prezentări, afişe şi alte metode de a atrage atenţia asupra necesităţii de a proteja natura, activități care în anul 2016 s-au finalizat cu o lucrare de licenţă bazată pe definirea ecologiei prin ceea ce se află în structura fiecărui individ, emiţând teoria-slogan: *ecologia minţii* (ECOTHINK). (Fig.2) [3]

Figura 2. Afișul proiectului NATURA A.S.A ediția 2016 [3]

Studiile sociologice arată faptul că tinerii sunt în număr mare prezenţi şi îşi petrec o mare parte din timp pe reţele de socializare. Din aceste motive canalele de comunicare din mediul on-line sunt extrem de eficiente în a învăţa generaţia tânără să fie atentă şi la natură. Cu toate acestea şi metodele clasice sunt eficiente pentru că se apropie mai mult de sufletul publicului, prin abordarea directă (Fig. 2). Design-ul unui afiş, fără o încărcătură mare de informaţii şi elemente grafice, poate să transmită un mesaj important către psihologia individuală sau de grup.[3]

(C) În cadrul unei Grădinii Senzoriale (după modelul Grădinii Botanice din Galați) pot avea loc activități de educaţie ecologică sub sloganul "Terapiile Naturii", ce presupun instruirea unor "ghizii senzoriali" care orientează vizitatorii (de regulă grupuri de elevi de liceu şi gimnaziu, studenți, dar şi grupuri de copii cu nevoi speciale), să identifice plante aromatice prin utilizarea diverselor simţuri. La final se pot relaxa într-un cadru natural, pe şezlongurile special amenajate. (Fig. 3). [4]

Figura 3. Model de alee terapeutică (Galați, România) [4]

Grădina Botanică din Iași a înființat în anul 1991 în cadrul sectorului "Ornamental", subsecția „Nevăzători" în scopul de a încuraja și oferi posibilitatea persoanelor cu dizabilități de vedere de a explora și cunoaște speciile de plante prin intermediul simțurilor tactil și olfactiv. Această subsecție a fost reorganizată și extinsă în anul 2008 cu înființarea unei alei destinate persoanelor care nu pot admira culorile și morfologia plantelor. (Fig. 4). [5]

Figura 4. Model de alee pentru nevăzători (Iași, România) [5]

Centrele de practică ale Universității Bioterra din București, Comorova (Neptun), Delta Dunării, Bușteni-Predeal, Buzău oferă condiții pedoclimatice diferite, premise favorabile implementării proiectului interdisciplinară de înființare a unor “*Grădini senzoriale*”, respectând principiile eticii mediului și conservării biodiversității. (Fig. 5). [6]

Figura 5. Centre de practică ale Universității Bioterra (România) [6]

CONCLUZII

- Grădinile Botanice, instituţii de învăţământ şi cercetare, de cultură şi educaţie, sunt un factor activ de conştientizare a relaţiei omului cu natura.
- Grădinile botanice sunt locurile cele mai potrivite pentru realizarea educaţiei pentru mediu, deoarece acest tip de instituţie îşi asumă un rol important în desfăşurarea activităţilor de educaţie rcologică și conservare a biodiversităţii.

- Trebuie să ne pregătim tinerii pentru o eră în care putem trăi doar dacă protejăm conştient mediul înconjurător şi gestionăm responsabil resursele naturii.

Referințe:

1. CRIŞAN I., SOPOREAN M., VLĂSCEANU G., *Profesorul Dimitrie Brândză (1846-1895) şi Grădina Botanică din Bucureşti,* Sesiunea de comunicări ştiinţifice „D.Brândză", 8 noiembrie 2014, Bucureşti
2. ANASTASIU P., *Grădina Botanică "Dimitrie Brândză" a Universităţii din Bucureşti,* Revista "Hofigal – Natură şi sănătate", nr.46, decembrie 2014 – februarie 2015
3. MAROSY Z.I., ANDREI OCTAVIAN CARZOL, *Ecologia minţii*, Revista "Hofigal – Natură şi sănătate", nr. 53, septembrie-noiembrie 2016
4. Dr. Ing. Paul Lupoae, Complexul Muzeal de Ştiinţele Naturii "Răsvan Angheluţă" Galați, România, Available: https://www.agerpres.ro/social/2018/05/30/galati-gradina-senzoriala-a-fost-redeschisa-la-complexul-muzeal-de-stiintele-naturii--117780 [Accessed: 14.09.2023]
5. Prof. univ. Dr. Cătălin Tănase, Grădina Botanică „Anastasie Fătu" Iași, România, Available: https://botanica.uaic.ro/docs/Journal%20of%20Plant%20Development2009.pdf [Accessed: 15.09.2023]
6. Prof. univ. Dr. Ing. Floarea Nicolae, Universitatea Bioterra din București, România, Available: https://bioterra.ro/man_agro_prezentare.php [Accessed: 15.09.2023]

BACTERIILE GENULUI *SPHIGNOMONAS* – TAXONI CHEIE IN MICROBIOMUL SOLULUI AGRICOL

SPHINGOMONAS GENUS BACTERIA – KEYSTONE TAXA IN THE AGRICULTURAL SOIL MICROBIOME

Laurenția ARTIOMOV, ORCID: 0000-0002-4478-4375
Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al UTM,
Republica Moldova

CZU: 631.461

e-mail: laurentia.artiomov@imb.utm.md

The paper presents the result of the research of the the typical chernozem microbiome of. The aim of the work was to identify the key taxa of the most abundant phylum - Proteobacteria. Characterization of the compositional diversity of the soil microbiome from the "Biotron" Experimental Station of the Academy of Sciences *of* Moldova *was achieved by the 16S rRNA amplicon sequencing (Scientific Center "Genomic Technologies, Proteomics and Cell Biology" of FSBSI ARRIAM, St. Petersburg, Russia). For the interpretation of the results, a bibliographic study was carried out. It was found that the dominant genera of Proteobacteria were Sphingomonas, Microvirga, Skermanella. Among these, the genus Sphingomonas had the highest relative abundance: 1.23-6.58% in cultivated agricultural soil and can be considered a keystone taxa. Deeper knowledge of the ecological distribution and diversity of Sphingomonas bacteria in soil may provide new insights to explore its agricultural potential in promoting plant growth, remediating polluted soils, mitigating abiotic stress.*

Keywords: *Sphingomonas genus, chernozem microbiome, keystone taxa.*
Cuvinte-cheie: *genul Sphingomonas, microbiomul cernoziomului, taxoni cheie*.

Introducere. Taxonul cu importanță comunitară neobișnuit de mare este considerat taxon cheie. Impactul taxonului cheie se realizează fie prin abundența mare, fie prin prezență. *Taxonii cheie* din comunitățile ecologice sunt taxoni autohtoni care joacă un rol deosebit de important în funcționarea și stabilitatea ecosistemului [1, p. 7] și este foarte importantă identificarea acestora.

Filumul *Proteobacteria* include o diversitate morfologică, fiziologică și metabolică enormă de bacterii. Reprezentanții săi au o importanță deosebită pentru ciclul global al carbonului, azotului și sulfului. Genul *Sphingomonas,* clasificat în familia *Sphingomonadaceae,* ordinul *Sphingomonadales*, clasa *Alphaproteobacteria*, filumul *Proteobacteria,* este larg răspândit în sol și rizosfera plantelor și este considerat taxon cheie pentru solul agricol. La momentul redactării acestui articol, genul Sphingomonas cuprinde în total 217 specii, dintre care 158 cu denumiri valide publicate (https://www.bacterio.net/genus/sphingomonas)

Speciile aparținând genului *Sphingomonas* posedă funcții diverse, de la remedierea contaminărilor mediului până la producerea de fitohormoni extrem de beneficii pentru

creșterea plantelor. Studii recente au demonstrat și implicarea speciilor genului *Sphingomonas* în degradarea compușilor organometalici. Cu toate acestea, potențialul biotehnologic real al acestui gen necesită o evaluare suplimentară. S-a observat, de asemenea, că unele dintre speciile din gen îmbunătățesc creșterea plantelor în condiții de stres abiotic, cum ar fi seceta, salinitatea , metalele grele din solul agricol, etc. Acest rol a fost atribuit potențialului lor de a produce hormoni de creștere a plantelor, de exemplu, gibereline și acid indol acetic **[**2, p. 138**].**

Material și metode. În calitate de material pentru cercetare au servit microbiomii cernoziomului tipic. Investigațiile s-au realizat în două sisteme de utilizare a terenului: în fâșia forestieră și pe terenurile arabile a două asolamente furajere (I – cu lucernă, II – fără lucernă) ale Staționarului multianual „Biotron", Chișinău. În fiecare asolament s-au examinat câte trei variante: 1 – martor, fără fertilizare, 2 – fertilizare minerală, 3 – fertilizare organic cu gunoi de grajd (bovine).

Structura și diversitatea microbiomului solului în diferite sisteme de management agricol s-a studiat prin aplicarea metodelor metagenomice. Au fost analizați taxonii structurali de procariote, identificați prin secvențiere nucleotidică a genei amplificate ARNr 16S (Illumina 3.rar) în secția *Tehnologii Genomice ale Centrului științific „Tehnologii genomice, proteomică și biologie celulară"* Institutului de cercetări științifice în domeniul Microbiologiei agricole, *Sankt Petersburg, Rusia.*

Rezultate și discuții. Comunitatea microbiană a cernoziomului Stației Experimentale „Biotron" a fost dominată de filumul *Proteobacteria*, cu o abundență care a variat între 14-34% .Cea mai mare abundență a proteobacteriilor s-a determinat în solul agricol cu fertilizare minerală și organică, iar cea mai mică abundență relativă a fost înregistrată în solul necultivat al fâșiei forestiere. Genurile dominante de *Proteobacteria* au fost *Sphingomonas*, *Microvirga*, *Skermanella*. Genul *Sphingomonas* a avut cea mai mare abundență relativă în solul agricol cultivat: 1,23-6,58%. În solul necultivat al fâșiei forestiere abundența reprezentanților *Sphingomonas* a fost mult mai joasă: 0,23% - 0,95%. Rolul genului *Sphingomonas* a fost reflectat în multe publicații științifice, ce reflectă rezultatele studierii microbiomilor diferitor tipuri de soluri.

Rolul bacteriilor Sphingomonas în decontaminarea solurilor de poluanți

Degradarea solului în zonele cu sol negru amenință serios aprovizionarea cu alimente și ecosistemele naturale ale diverselor țări. Ca cheie pentru refacerea solurilor degradate, este crucial să se determine modificările microbiotei solului în aceste tipuri de soluri. Yang, J. și colaboratorii **[**3, p. 1 **].** studiază reacția microbiomului la degradarea solurilor negre (cernoziomuri) și constată că genul *Sphingomonas* este afectat semnificativ de degradarea solului și poate fi considerat biomarker al degradării ușoare în zonele cu sol negru.

Anterior Abulaizi, M. et al. **[** 4, p.12 **]** au studiat reacțiile comunităților bacteriene la diferite grade de degradare a solului zonei umede alpine aride Bayinbuluk prin secvențierea cu randament înalt a genei ARNr 16S. Autorii au constatat că *Sphingomonas* (clasa: *Alphaproteobacteria*) a fost cel mai abundent biomarker în solurile cu un

nivel înalt de degradare. Conținutul bacteriilor genului *Sphingomonas* a crescut semnificativ odată cu creșterea degradării. Cercetătorii sugerează că *Sphingomonas* ar putea fi folosit ca potențial biomarker al zonelor umede alpine degradate. *Sphingomonas* poate supraviețui în medii extreme, deoarece bacteriile acestui gen au un mecanism special de reglare metabolică pentru a se adapta la mediul schimbător (în special mediul cu deficit de nutrienți) și își poate ajusta eficient propria creștere pentru a rezista multor schimbări negative ale mediului [5, p. 431].

Li, H., et al. [6, 2022, p. 14] au constatat că îngrășământul microbian Special 8™, alcătuit în principal din tulpinile bacteriene benefice de *Pseudomonas*, *Arthrobacter* și *Lactobacillus*, precum și din alte 19 bacterii benefice a indus o acumulare semnificativă de *Sphingomonas* în solul terenurilor cultivate cu crin dulce de China (*Lilium davidii* var. unicolor). *Sphingomonas* este o bacterie antagonistă importantă a fungilor fitopatogeni. Autorii consideră că filumul bacterian *Proteobacteria* și genul său *Sphingomonas* sunt indicatori ai sănătății solului în sistemul de replantare a crinului și sunt implicați în refacerea și promovarea sănătății solului afectat de fumigarea chimică.

Practicile agricole durabile, cum ar fi culturile intercalate duc la creșterea abundenței microorganismelor benefice ale solului, inclusiv a genului *Sphingomonas*, care pot promova creșterea plantelor și protecția lor de agenții patogeni [7, p.11]. Mulți membri ai genurilor Sphingomonas posedă abilități unice în degradarea poluanților organici refractari [8 , p. 251; 9, p. 303,].

Genul *Sphingomonas* este printre taxoni identificați care contribuie la biotransformarea hexabromociclododecanilor (HBCD) [10, p. 9]. HBCD sunt poluanți organici prevalenți și persistenți (POP) la nivel global, enumerați de către Convenția de la Stockholm din 2013. Din cauza caracteristicilor bioacumulative, hexabromociclododecanii reprezintă o problemă urgentă de sănătate publică. Bacteriile *Sphingomonas* sunt capabile să descompună diverse pesticide toxice. Li, J. și colaboratorii [11, p. 14] au constatat o creștere a abundenței bacteriilor genului *Sphingomonas* în solurile fumegate cu insecticidul cloropicrină, acest fenomen fiind asociat cu implicarea acestor bacterii în biodegradarea cloropicrinei.

Numeroase tulpini de *Sphingomonas* au fost izolate din medii contaminate cu compuși toxici, unde prezintă capacitatea de a utiliza contaminanții ca nutrienți. Datorită capacității lor de biodegradare, tulpinile de *Sphingomonas* au fost utilizate pentru o gamă largă de aplicații biotehnologice, precum și pentru bioremedierea contaminanților de mediu. Rezultatele recente ale lui Zhou M. și colaboratorilor [12, p. 6] au demonstrat că *Sphingomonas sp*. integrează o gamă largă de căi metabolice aromatice, care ajuta bacteriile să se adapteze la habitatul dur și să metabolizeze compușii aromatici policiclici (HAP) și diverse substraturi, cum ar fi stirenul și atrazina și să mențină avantajul de nișă. Aceste rezultate au permis înțelegerea rolului microorganismelor care cu funcții ecologice cheie în siturile contaminate cu hidrocarburi aromatice policiclice, au ilustrat contribuția importantă și marele potențial al *Sphingomonas* în degradarea HAP și au valoare de referință pentru restaurarea zonelor contaminate cu HAP.

Rolul bacteriilor genului Sphingomonas în promovarea creșterii plantelor și atenuarea stresului abiotic

Numeroase cercetări au demonstrat că anumite tulpini de *Sphingomonas* au capacitatea de a promova creșterea plantelor [13, p.6] și de a atenua stresul abiotic [14, 2014, p.8; 15, p, 388; 16, p. 15]. Studii recente au detaliat rolul speciilor *Sphingomonas* în promovarea creșterii plantelor prin producerea de fitohormoni și creșterea toleranței la stres. *S. paucimobilis ZJSH1* produce fitohormoni precum acid indolil acetic (IAA) , acid salicilic, zeatină, acid abscisic și ajută la fixarea azotului. Bacteriile *Sphingomonas sp*. *LK11*, izolate din frunzele plantei medicinale *Tephrosia apollinea*, ce crește în zone aride, produce auxine și gibereline și crește la plantele de tomate toleranța la stresul cauzat de salinitate și cadmiu (17, p.123). Analiza genomică a *Sphingomonas sp.* LK11 a dezvăluit, de asemenea, gene pentru producția de peroxid de hidrogen care îmbunătățesc creșterea plantelor, germinarea semințelor și colonizarea rădăcinilor, gene pentru absorbția fosfatului, stresul osmotic și stresul cauzat de poluarea cu metale grele. Analiza genomică a *Sphingomonas panacis DCY99T* izolat din rădăcinile de *Panax ginseng* a identificat gene responsabile pentru degradarea compușilor fenolici, producerea de IAA, solubilizarea fosfatului, toleranța la stresul indus de metale grele [18, p.14].

Zhou Y. și coautorii [19, p.7] menționează că plantele sunt determinanții cheie care modelează în mod diferențiat structura și funcționarea comunității microbiene din sol (CMS). În experimentul cercetătorilor abundenta bacteriilor *Sphingomonas* și *Sphingobium* a fost mai mare în solurile cultivate cu ***Paspalum notatum*** (graminee) în comparație cu solurile pe care se cultiva ***Stylosanthes guianensis*** **(SG)** (plantă leguminoasă). Anterior alți cercetători [20, p. 1228; 21, p. 6552] au susținut că *Sphingomonadalele* sunt specifice monocotiledonelor (grâu și porumb) care au demonstrat capacitatea de a utiliza exsudatele proaspete ale rădăcinilor plantelor gazdă. Borowik A. și colaboratorii [22, p.13], de asemenea, au identificat genul *Sphingomonas* printre genurile dominante în solul cultivat cu porumb. Abundența relativă a bacteriilor acestui gen s-a diminuat la aplicarea insecticidului permetrină.

Bacteriile *Sphingomonas* din rizosfera plantelor de porumb au fost și în atenția cercetătorilor Wang F. et al. [23,p. 12] care au demonstrat că *Sphingomonas sp. Hbc-6* modifică metabolismul fiziologic și recrutează bacterii benefice din rizosferă care îmbunătățesc creșterea plantelor și toleranța la secetă. În urma cercetărilor s-a descoperit că *Sphingomonas sp. Hbc-6* a crescut biomasa porumbului în condiții normale și stres de secetă. De exemplu, greutatea rădăcinii proaspete și greutatea lăstarilor uscați a porumbului inoculat au crescut cu 39,1% și, respectiv, 34,8%, comparativ cu planta neinoculată, în timp ce au crescut cu 61,3% și, respectiv, 96,3% în condiții de secetă. Inocularea cu această tulpină de *Sphingomonas*, a stimulat, de asemenea, germinarea semințelor, a menținut morfologia stomatelor și a crescut conținutul de clorofilă, astfel s-a îmbunătățit fotosinteza plantelor. Aceste efecte s-au asigurat prin creșterea activităților enzimelor antioxidante (catalază, superoxid peroxidază), acumularea substanțelor de osmoreglare (prolină, zahăr solubil) și sporirea conținutului metaboliților benefici (resveratrol, etc.). Descoperirile recente pun

bazele pentru explorarea mecanismelor complexe de interacțiuni dintre *Sphingomonas* și plante și este important că *Sphingomonas sp. Hbc-6* poate fi folosit ca un potențial biofertilizant în producția agricolă, ceea ce va ajuta la găsirea de noi soluții pentru îmbunătățirea creșterii și a randamentului culturilor în zonele aride. Bacteriile *Sphingomonas sp. LK11* au crescut toleranța la secetă a plantelor de soia inoculate prin producția crescută de zaharuri și aminoacizi (glicină, glutamat și prolină) [24, p 7389].

CONCLUZII

Genul *Sphingomonas* este cel mai abundent gen din filumul *Proteobacteria* are importanță deosebit de mare în cernoziomul tipic cultivat și poate fi considerat taxon cheie.

Majoritatea speciilor de *Sphingomonas* posedă capacitatea de a degrada o varietate de compuși aromatici și poluanți industriali, contribuind astfel în mod semnificativ la remedierea mediului și la producția industrială.

Unele tulpini de *Sphingomonas* pot fi utilizate în calitate de biofertilizanți care stimulează direct creșterea plantelor, dar și induc acumularea altor bacterii benefice în rizosfera plantelor cultivate.

Cunoștințele mai ample despre distribuția ecologică și diversitatea bacteriilor genului *Sphingomonas* asociate cu plantele pot oferi noi perspective pentru a explora potențialul său agricol pentru promovează creșterea plantelor, remedierea solurilor poluate, atenuarea stresului abiotic.

Bibliografie:

1. Amit, G., Bashan, A. Top-down identification of keystone taxa in the microbiome. In: *Nature Communications*. 2023. Vol. 14(1), art. 3951. *https://www.nature.com/articles/s41467-023-39459-5*
2. Asaf, S., Numan, M., Khan, A. L., Al-Harrasi, A. *Sphingomonas*: from diversity and genomics to functional role in environmental remediation and plant growth. In: *Critical Reviews in Biotechnology*. 2020. vol.40(2), p.138-152. https://doi.org/10.1080/07388551.2019.1709793
3. Yang, J., He, J., Jia, L., Gu, H. Integrating metagenomics and metabolomics to study the response of microbiota in black soil degradation. In: *Science of The Total Environment*, 2023. vol. 899, art. 165486. http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4448842
4. Abulaizi, M., Chen, M., Yang, Z., Hu, Y., Zhu, X., Jia, H. Response of soil bacterial community to alpine wetland degradation in arid Central Asia. In: *Frontiers in Plant Science*, 2023, vol. 13, art. 990597.
5. Hu, J. Progress in research of *Sphingomonas*. In: *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*. 2007. Vol. 13(3), p.431-437. https://doi.org/10.3321/j.issn:1006-687X.2007.03.030

6. Li, H., Yang, H., Calderón-Urrea, A., Li, Y., Zhang, L., Yu, Y., Shi, G. Microbial Fertilization Improves Soil Health When Compared to Chemical Fumigation in Sweet Lily. In: *Journal of Fungi*, 2022. Vol. *8*(8), art. 847. https://doi.org/10.3390/jof8080847
7. Cuartero, J., Pascual, J. A., Vivo, J. M., Özbolat, O., Sánchez-Navarro, V., Weiss, J., ... Ros, M. Melon/cowpea intercropping pattern influenced the N and C soil cycling and the abundance of soil rare bacterial taxa. In: *Frontiers in Microbiology*, 2022. vol. 13, Art. 1004593. https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.1004593
8. Leung, K. T., Chang, Y. J., Gan, Y. D., Peacock, A., Macnaughton, S. J., Stephen, J. R., White, D. C. Detection of Sphingomonas spp in soil by PCR and sphingolipid biomarker analysis. In: *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 1999. vol. *23*(4-5), p. 252-260. https://doi.org/10.1038/sj.jim.2900677
9. White, D. C., Sutton, S. D., & Ringelberg, D. B. The genus Sphingomonas: physiology and ecology. In: *Current Opinion in Biotechnology*. 1996, vol. 7(3), p. 301-306. https://doi.org/10.1016/S0958-1669(96)80034-6
10. Li*, Y. J., Chuang, C. H., Cheng, W. C., Chen, S. H., Chen, W. L., Lin, Y. J., . Shih, Y. H. A metagenomics study of hexabromocyclododecane degradation with a soil microbial community. In: *Journal of Hazardous Materials*, 2022, vol.430, art. 128465. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128465
11. Li, J., Huang, B., Wang, Q., Li, Y., Fang, W., Yan, D., Cao, A. Effect of fumigation with chloropicrin on soil bacterial communities and genes encoding key enzymes involved in nitrogen cycling. In: *Environmental pollution*. 2017. vol. 227, p. 534-542. http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.envpol.2017.03.076
12. Zhou, M., Liu, Z., Wang, J., Zhao, Y., Hu, B. Sphingomonas relies on chemotaxis to degrade polycyclic aromatic hydrocarbons and maintain dominance in coking sites. In: *Microorganisms*. 2022. vol.10(6), art.1109. https://doi.org/10.3390/microorganisms10061109
13. Sukweenadhi, J., Kim, Y. J., Kang, C. H., Farh Mel, A., Nguyen, N. L., Hoang, V.A., et al. Sphingomonas panaciterrae sp. nov., a plant growth-promoting bacterium isolated from soil of a ginseng field. In: *Arch. Microbiol*. 2015, vol.197, 973–981. http://dx.doi.org/10.1007/s00203-015-1134-z
14. Chen, B., Shen, J., Zhang, X., Pan, F., Yang, X., and Feng, Y. The endophytic bacterium, Sphingomonas SaMR12, improves the potential for zinc phytoremediation by its host, Sedum alfredii. In:*PloS One.* 2014. vol. 9, art. e106826. https://doi.org/10.1371/journal.pone.010682
15. Asaf, S., Khan, A. L., Khan, M. A., Al-Harrasi, A., and Lee, I. J. Complete genome sequencing and analysis of endophytic *Sphingomonas sp LK11* and its potential in plant growth. In: *Biotech.* 2018.vol. 8, art. 389. https://doi.org/10.1007/s13205-018-1403-z
16. Luo, Y., Wang, F., Huang, Y. L., Zhou, M., Gao, J. L., Yan, T. Z., et al. *Sphingo-*

monas sp. Cra20 increases plant growth rate and alters rhizosphere microbial community structure of Arabidopsis thaliana under drought stress. In: *Front. Microbiol*. 2019.
vol. 10. art.1221. https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.01221
17. Halo BA, Khan AL, Waqas M, Al-Harrasi A, Hussain J, Ali L, Adnan M, Lee IJ. Endophytic bacteria (Sphingomonas sp. LK11) and gibberellin can improve Solanum lycopersicum growth and oxidative stress under salinity. In: *J Plant Interactions.* 2015*,* vol. 10, p. 117–125. https://doi.org/10.1080/17429145.2015.1033659.
18. Kim Y-J, Park JY, Balusamy SR, Huo Y, Nong LK, Thi Le H, Yang DC, Kim D. Comprehensive genome analysis on the novel species *Sphingomonas panacis DCY99T* reveals insights into iron tolerance of ginseng. In: *Int. J. Mol, Sci.* 2020. vol, 21, art.2019. https://doi.org/10.3390/ijms21062019.
19. Zhou, Y., Zhu, H., Fu, S., Yao, Q. Metagenomic evidence of stronger effect of stylo (legume) than bahiagrass (grass) on taxonomic and functional profiles of the soil microbial community. In: *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7(1), art. 10195. https://doi.org/10.1038/s41598-017-10613-6
20. Haichar, F. E. Z., Marol, C., Berge, O., Rangel-Castro, et al. Plant host habitat and root exudates shape soil bacterial community structure. In: *The ISME journal*,. 2008. vol. *2*(12), p. 1221-1230. https://hal.inrae.fr/hal-02667867
21. Peiffer, J, Spor, A., Koren, O.,et. al. Diversity and heritability of the maize rhizosphere microbiome under field conditions. In: *Proc Natl. Acad. Sci. U S A.* 2013. vol. 110(16), p. 6548-6553. https://doi.org/10.1073/pnas.1302837110
22. Borowik, A., Wyszkowska, J., Zaborowska, M., Kucharski, J. Microbial Diversity and Enzyme Activity as Indicators of Permethrin-Exposed Soil Health. In: *Molecules*. 2023. vol. 28(12), art. 4756. https://doi.org/10.3390/molecules28124756
23. Wang, F., Wei, Y., Yan, T., Wang, C., Chao, Y., Jia, M., Sheng, H. *Sphingomonas sp. Hbc-6* alters physiological metabolism and recruits beneficial rhizosphere bacteria to improve plant growth and drought tolerance. In: *Frontiers in Plant Science*. 2022. vol. 13, art. 1002772. https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1002772
24. Ullah, A., Nisar, M., Ali, H., Hazrat, A., Hayat, K., Keerio, A. A.,Yang, X. Drought tolerance improvement in plants: an endophytic bacterial approach. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2019. vol. 103, p. 7385-7397. https://doi.org/10.1007/s00253-019-10045-4

Finanțarea lucrării. Lucrarea a fost realizată în cadrul proiectului **20.80009.5107** «Eficientizarea utilizării resurselor de sol şi a diversităţii microbiene prin aplicarea elementelor agriculturii biologice (organice)».

STUDIEREA INFLUENŢEI NUTRIENŢILOR GENERATORI DE ENERGIE PENTRU TIPUL NORMOSTENIC AL CONSTITUŢIEI ASUPRA METABOLISMULUI INTERMEDIAR AL AMINOACIZILOR

STUDY OF THE NUTRIENCIES OF ENERGY GENERATORS FOR THE NORMOSTENIC TYPE OF THE CONSTITUTION ON THE INTERMEDIATE METABOLISM OF AMINOACIDS

Anastasia BABILEVA, ORCID: 0000-0002-1126-172X
Universitatea de Stat din Moldova,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 616-056: 612.398.192
e-mail: anastasia.babileva@gmail.com

The development of individualized nutrition systems is relevant to the personalized medicine of the future. The paper presents the fundamental principles of sanogenic nutrition according to the type of constitution (the normosthenic type of constitution), which was used as a criterion for individualization. In order to perform the tasks of the research stage, 4 variants of rations with different calorific value for the normosthenic type of constitution were elaborated. In order to interpret the biological value of the rations used more widely, the entire spectrum of amino acids has been studied. For the assessment of general physiological status, free amino acid pool in rat blood serum and erythrocytes was evaluated. In normosthenic rats, maintained with rations with 16-20% protein, the antioxidant potential of the body is within stable limits, which reflects the limits of the compensatory possibilities of the organism of normosthenic rats. The optimal coefficient of distribution of amino nitrogen between erythrocytes and serum in the blood is also 1.8 and is closer to the optimal one.

Cuvinte-cheie: *algoritmi metabolici, aminoacizi esențiali liberi, tip normostenic, rații alimentare.*

INTRODUCERE

Alimentaţia este unul din factorii ce au o influenţă semnificativă asupra menţinerii, consolidării şi modelării sănătăţii. Utilizarea unui sistem de alimentaţie echilibrat, care în prezent se consideră a fi mult mai desăvârşit fiind bazat pe dovezi ştiinţifice, a demonstrat că satisface necesităţile individuale doar a 26% din populaţie. Motivul situaţiei create este faptul că sistemele de alimentaţie existente sunt concepute pentru o persoană medie şi nu corespund necesităţilor individuale ale majorităţii populaţiei. Prin urmare, devine evident că doar sistemul de alimentaţie direcţionat spre atenţia maximă şi satisfacerea necesităţilor individuale, poate să asigure sanogenitatea organismului.

O abordare individualizată a alimentaţiei necesită o estimare complexă şi testarea persoanei printr-o varietate de indicatori şi caracteristici. Având în vedere complexitatea stabilirii criteriului universal de individualizare, în prezent nu există un model individualizat de alimentaţie. O abordare constructivă în această privinţă reprezintă elaborarea sistemului de alimentaţie în raport cu tipul constituţiei, care poate asigura progres, inovaţie şi succes considerabil în această direcţie.

În traducerea din latină cuvântul “constitution” înseamnă stare, alcătuire sau particularitate. În antropologia constituţională, constituţia este înţeleasă ca sinonim pentru cuvântul “fizic”. Cu toate acestea, însuşi fizicul este doar o parte a constituţiei umane - manifestarea sa morfofiziologică exterioară. Vorbind despre constituţia fizică, care, la rândul său, este doar cea mai evidentă şi mai convenabilă pentru percepţia noastră de manifestare individuală a complexului de particularităţi morfofiziologice, biochimice şi psihice ale individului, ansamblul acestor particularităţi individuale ale omului este numit constituţie.

Criteriile existente de evaluare a unei persoane după tipul de constituţie înglobează o gamă largă de date individuale. Conform previziunilor preliminare ale experţilor, ele permit constituirea unui sistem de alimentaţie, care ar satisface până la 70% din necesităţile individuale ale organismului uman. Iar după evaluarea obiectivă şi organizarea corectă a alimentaţiei, acest indice poate fi mărit până la 80%.

Având în vedere caracterul complex de manifestare a constituţiei, fenomenul integral de estimare a ei este sănătatea individului, rezistenţa lui la influenţa factorilor exogeni şi endogeni, capacitatea de a se adapta la schimbările şi fluctuaţiile acestora.

MATERIAL ȘI METODĂ

Conţinutul aminoacizilor este analizat prin metoda cromatografiei lichide la analizatorul de aminoacizi AAA339M. Pentru determinarea tipului de constituţie a animalelor experimentale este elucidat nivelul reactivităţii nespecifice generale a organismului animalelor, nivelul de streso-reactivitate al acestora stabilit cu ajutorul unora dintre cele mai simple şi adecvate modele, care dau o evaluare obiectivă, cum ar fi: modelul “înotului forţat”, “insula de apă” sau “labirintul ridicat în formă de cruce” [1, 3, 4].

Experimentele au fost efectuate pe animalele de laborator (şobolani albi linia Wistar) selectate pe baza tipului normo-reactiv al organismului (analog tipului normostenic). Din animalele cu tipul normo-reactiv al organismului au format conform principiului analogic (masă corporală, vârsta, sexul) 4 grupe de animale experimentale şi una de control, a câte 4-5 indivizi în fiecare, care au fost menţinute în aceleaşi condiţii cu un regim alimentar analog. Diferenţa va consta în faptul că, fiecare grupă de animale experimentale, a primit raţia alimentară care a deosebit după structura calorică. Grupa de control a fost menţinută cu raţia pentru alimentarea animalelor martor, şobolani albi linia Wistar. Structura calorică a raţiilor alimentare este reprezentată în tabel 1. Durata experimentului – 2 luni.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Cercetările efectuate sunt elaborate în baza conceptului și a principiilor alimentaţiei în concordanță cu tipul de constituție. În pofida scopului comun al alimentaţiei orientată spre satisfacerea simţului foamei și fortificarea sănătății, reprezentanții fiecărui tip de constituție o abordează în diferite moduri. Totodată, căile și elementele realizării obiectivului final, de regulă, nu sunt aceleași, și, uneori, chiar urmăresc abordări complet opuse pentru atingerea acestui obiectiv.

Pentru a realiza sarcinile etapei de cercetare au fost elaborate 4 variante de raţii cu diferită structură calorică pentru tipul normostenic de constituție. La elaborarea și calcularea structurii calorice a raţiilor pentru normostenici, ne-am bazat în primul rând pe faptul că ei ocupă o poziție intermediară între astenici și hiperstenci, la fel și caracteristicile lor tipice metabolismului. La caracteristicile tipice normostenicilor se adaugă capacitatea lor de a adăuga repede în greutate și de a pierde ușor masa corpului. Această particularitate indică faptul că ei posedă un metabolism puternic și un mecanism de reglare durabil, având o influență majoră asupra modificării masei corporale. Metabolismul puternic este asigurat de o digestie intensă și stabilă, care la rândul ei asigură o poftă de mâncare bună și o alimentație variată. Reprezentanții acestui tip nu au restricții similare cu celelalte tipuri de constituții și pot utiliza toate produsele.

Variantele de structură calorică a raţiilor elaborate au fost repartizate în 4 grupe experimentale de animale. Prima grupă experimentală de animale primea o rație compusă din 14% proteine, 28% lipide și 58% glucide. A 2-a grupă experimentală primea o rație compoziția căreia constituia: proteine – 16%, lipide – 26% și glucide – 58%. Rația grupei a 3-a conținea: proteine – 18%, lipide – 25% și glucide – 57%. Animalele grupei a 4-a primeau o rație, structura calorică a căreia constituia 20% proteine, 23% lipide și 57% glucide.

Tabelul 1

Structura calorică a raţiilor alimentare conform grupelor experimentale (%)

Indicii	Grupele experimentale				Control
	I	II	III	IV	V
Proteine	14	16	18	20	12,5
Lipide	28	26	25	23	4,5
Glucide	58	58	57	57	83

În vederea unei interpretări mai largi a valorii biologice a raţiilor utilizate, a fost studiat întreg spectrul de aminoacizi (Tabelul 2).

Tabelul 2

Conţinutul aminoacizilor raţiilor testate pentru tipul normostenic de constituţie

Aminoacizii liberi şi derivaţii metabolismului azotat	GRUPA I	GRUPA II	GRUPA III	GRUPA IV	GRUPA V (control)
Acidul cisteinic (s)	0,0080	0,0087	0,0097	0,0114	0,0054
Taurina (s)	0,0629	0,0646	0,0656	0,0676	0,0509
Acidul aspartic (g,n,i)	0,1428	0,1606	0,1825	0,2071	0,0774
Treonina (g,i,e)	0,0768	0,0844	0,0929	0,1036	0,0449
Serina (g,n,i)	0,0917	0,1000	0,1080	0,1193	0,0585
Acidul glutamic (n,i)	0,5353	0,5631	0,5918	0,6314	0,3939
Prolina (n)	0,2948	0,3069	0,3149	0,3340	0,2454
Glicina (g,n)	0,0662	0,0723	0,0792	0,0873	0,0427
Alanina (g,n,i)	0,1052	0,1131	0,1205	0,1314	0,0720
Valina (g,i,e)	0,0915	0,1006	0,1106	0,1232	0,0546
Cisteina (s,n,i)	0,0385	0,0440	0,0512	0,0591	0,0158
Metionina (s)	0,0413	0,0506	0,0639	0,0779	0,0090
Izoleucina (c,e)	0,0870	0,0987	0,1120	0,1289	0,0424
Leucina (c,i,e)	0,2162	0,2425	0,2699	0,3073	0,1198
Tirozina (c,n,i,)	0,0673	0,0785	0,0916	0,1076	0,0273
Fenilalanina (c,i,e)	0,1054	0,1195	0,1363	0,1568	0,0499
Acidul γ-aminobutiric(i)	0,0031	0,0015	0,0019	0,0021	0,0015
Triptofan (c,i,e)	0,0461	0,0481	0,0489	0,0522	0,0331
Lizina (c,e)	0,0826	0,0952	0,1099	0,1276	0,0393
Histidina (e)	0,0546	0,0631	0,0722	0,0833	0,0292
Arginina (e)	0,1657	0,1909	0,2222	0,2582	0,0693
Amoniacul	0,0381	0,0390	0,0382	0,0411	0,0293
∑ A Liberi	2,3893	2,6148	2,8617	3,1822	1,4885
∑ Ind, Metab, Azotat	2,4219	2,6468	2,8958	3,2181	1,5127
∑ AL neesenţiali	1,3431	1,4393	1,5404	1,6780	0,9333
∑ AL esenţiali	0,9683	1,0948	1,2390	1,4185	0,4912
∑ AL imunoactivi	1,1298	1,2170	1,3094	1,4305	0,7524
∑ AL glicogeni	0,5821	0,6317	0,6942	0,7727	0,3505
∑ AL cetogeni	0,6051	0,6840	0,7695	0,8811	0,3123
∑ AL proteinogeni	2,3116	2,5339	2,7794	3,0966	1,4245
∑ AL ce conţin sulf	0,1500	0,1680	0,1898	0,2149	0,0818

Dinamica aminoacizilor în toate variantele structurii calorice ale raţiilor are o tendinţă pozitivă în conformitate cu creşterea nivelului de proteine, ceea ce denotă faptul

că, ele au fost echilibrate şi susţinute conform structurii calorice planificate pentru tipul normostenic. Din datele prezentate în tabelul 2, putem face o concluzie preliminară precum că nivelul optim al raţiilor echilibrate conform structurii calorice pentru tipul normostenic de constituţie, trebuie să conţină un raport de aminoacizi esenţiali şi neesenţiali la nivelul de 0,67.

Pentru evaluarea statutului fiziologic general al organismului este foarte importantă evaluarea pool-ului de aminoacizi în conținutul atât a aminoacizilor individuali, cât și a grupelor funcționale ale acestora, care participă la diferite procese fiziologice și biochimice: aminoacizi imunoactivi, glicogeni, ketogeni și proteinogeni.

Tabelul 3.

Conţinutul de aminoacizi liberi (Mmol/100 ml) în serul sanguin al şobolanilor normostenici cu diferită raţie alimentară

Aminoacizi	**Grupele**				
	I	**II**	**III**	**IV**	**V Control**
ac.cisteinic	1,47±0,23	1,34±0,23	1,37±0,14	1,08±0,21	1,16±0,13
taurina	53,32±2,33 **	34,84±6,59	28,22±2,55	32,76±4,44	23,03±3,05*
fosfoetanolamina	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ac.aspartic	8,36±1,11 **	4,78±0,62	6,47±1,03*	4,68±0,95	5,13±0,28
hidroxiprolina	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
treonina	25,74±3,79	22,03±5,00	17,87±1,49	17,42±3,24	18,543±1,87
serina	29,05±4,92 *	20,42±2,50	19,00±1,72	17,77±2,44	21,76±1,43
asparagina	17,68±2,57 **	7,07±1,38	6,21±2,16	7,44±2,40	4,86±0,60*
ac.glutamic	18,68±2,10**	9,88±1,41	18,62±2,48*	21,59±1,73**	20,24±2,25**
glutamina	61,92±6,81 **	31,07±1,74	14,05±3,89**	21,60±2,39**	18,11±5,12**
ac.α-aminoadipinic	0,80±0,07	0,89±0,13	1,10±0,08*	1,26±0,08**	1,20±0,16*
prolina	17,33±2,88	21,11±1,56	12,59±1,92**	13,81±1,10**	14,72±3,27*
glicina	18,09±2,72	17,43±2,38	20,08±3,25	15,47±0,70	21,49±0,78
alanina	40,67±1,74**	27,35±2,92	43,03±7,85**	31,76±4,44	37,82±3,59**
citrulina	0,84±0,1455	0,78±0,05	0,68±0,06*	0,85±0,05	0,79±0,07
ac.α-aminobutiric	0,86±0,12	0,84±0,09	0,65±0,12 *	0,94±0,05	0,88±0,11
valina	15,07±3,40	13,72±0,63	12,51±1,88	15,57±1,49	10,84±2,14*
cisteina	2,46±0,4847**	5,23±0,69	2,11±0,23 **	2,36±2,17	2,84±0,42**
homocisteina	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
metionina	0,92±0,06 **	1,27±0,14	1,47±0,15	2,24±0,15 **	1,81±0,27*
cistationina	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
izoleucina	10,74±0,37**	8,6749±0,48	5,09±0,55**	5,36±1,07**	3,53±0,53**
leucina	14,14±1,99	13,11±1,89	9,26±1,46*	11,86±0,97	6,40±0,84**
tirozina	13,33±0,50 **	9,03±0,40	5,90±0,68**	5,90±0,84**	8,66±0,53
fenilalanina	6,75±0,35 **	4,82±0,388	4,47±0,97	4,13±1,01	3,86±0,64*
β-alanina	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ac.β-aminobutiric	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ac.γ-aminobutiric	0,90±0,14	0,77±0,09	0,54±0,12*	0,66±0,08*	0,64±0,09

etanolamina	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
triptofan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ornitina	2,82±0,42**	4,47±0,72	3,88±0,24	3,48±0,64	2,42±0,69
lizina	32,48±1,34 *	29,48±1,15	21,75±1,50**	24,78±5,14	14,08±2,33**
histidina	4,33±0,63	4,59±0,14	6,34±1,05*	6,32±0,43**	3,97±1,02
1-metilhistidina	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3-metilhistidina	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
arginina	6,75±0,45	7,12±0,25	8,70±0,61**	11,09±1,06**	7,40±0,99
ureea	122,04±14,76	132,71±29,43	109,83±9,37	112,08±20,75	74,10±14,63*
amoniac	179,25±18,63	214,90±19,53	163,81±13,43**	181,16±6,87*	169,07±10,27**
Σ aminoacizi liberi	405,52±27,44**	302,16±16,34	271,99±26,14	282,24±30,53	256,56±23,88*
Σ indicii metab. azotat	706,82±14,12**	649,78±13,74	545,63±23,59*	575,48±49,72*	499,74±44,06**
Σ am.neesențiali	227,57±20,08**	153,39±9,74	148,07±20,93	142,40±13,27	155,64±14,11
Σ am.esențiali	116,92±9,70	104,83±5,47	87,47±4,04**	98,79±12,52	70,45±8,46**
Σ am.imunoactive	158,63±15,97**	111,26±9,34	126,37±15,75	119,27±14,64	122,04±10,22
Σ am.glicogeni	136,99±15,08 *	105,73±11,49	118,96±15,47	102,68±12,03	115,59±7,12
Σ am.ketogeni	77,44±3,22 **	65,12±2,09	46,47±2,79**	52,04±8,92*	36,54±4,35**
Σ am.proteinogeni	344,49±28,22**	258,22±2,09	235,54±24,32	241,20±25,47	226,08±21,35
Σ am.cu conținut de S	58,18±2,76 **	42,70±5,71	33,18±2,50*	38,46±4,42	28,84±3,26**

* p≤0,01, ** p≤0,001

Datele prezentate în tabelul 3 indică faptul că conținutul total de aminoacizi liberi în serul sanguin al șobolanilor din grupele II, III și IV este aproape același, totuși, în rația 1 este evident (p <0,001) mai ridicat (405,52 ± 27,44 μm / 100 ml). În același timp, în grupa de control, acest indice este (p<0,01) mai redus comparativ cu grupa a II-a și vizibil crescut (p<0,001) comparativ cu I-a grupă.

Conținutul total de aminoacizi liberi în serul din sângele șobolanilor normostenici, menținuți cu rația a 5-a este nesemnificativ mai mic (cu 15% decât cu rația a 2-a, cu 5,7% cu rația a 3-a, cu 9,1% cu rația a 4-a).

Totuși, acest indice la șobolanii din grupa a V-a este substanțial mai mic (cu 36,7%) comparativ cu rația 1. Această diferență semnificativă poate fi cauzată de particularitățile structurii calorice a acestor rații. Menționăm că, în rația a 5-a, hrana conține 83% glucide (în comparație cu 58% în 1-a rație). Întrucât rația a 5-a include o cantitate mai mare de glucide, în organism se secretă o cantitate mai ridicată de insulină, care stimulează încorporarea aminoacizilor în proteine și depunerea acestora în țesutul muscular. Probabil, la animalele cu rația 1 conținutul de insulină este mai mic decât la animalele cu rația a 5-a, ceea ce favorizează scindarea proteinelor și creșterea cantității de aminoacizi în sânge.

Într-adevăr, la conținutul de proteine de 14,0%, în rația primei grupe de animale, conținutul total de aminoacizi liberi în serul sanguin al șobolanilor normostenici este vădit mai ridicat. Dacă animalele sunt întreținute cu o rație cu conținut scăzut de proteine,

atunci la ei se dezvoltă foarte repede deficitul de proteine, caracterizat prin dereglarea unui șir de funcții fiziologice importante ale organismului. În experimentele efectuate pe șobolani, s-a demonstrat că deficitul de proteine la animale nu se manifestă în micșorarea organelor și țesuturilor și nici în scăderea activității enzimelor, care reprezintă substanțe absolut necesare pentru toate transformările chimice din organism.

Concomitent cu tulburările generale ale metabolismului proteinelor, în deficitul de proteine pot apărea și dereglări specifice în metabolismul aminoacizilor individuali. De exemplu, în deficitul de proteine, funcția enzimelor care participă la oxidarea histidinei este redusă brusc, iar funcția histidindecarboxilazei, în rezultatul acțiunii căreia din histidină se formează histamina, din contra, se intensifică. Acest lucru implică o creștere semnificativă a formării și acumulării histaminei în organism. Starea este caracterizată de leziunea pielii, dereglarea activității cardiace și funcției tractului gastro-intestinal. Având în vedere cele expuse mai sus, se poate spune că 1-a rație este mai puțin indicată pentru hrănirea șobolanilor normostenici.

În același timp, la rațiile ce conțin 16-20% proteine, conținutul total de aminoacizi liberi în serul sanguin nu se diferențiază esențial. Aceasta poate demonstra capacitatea ridicată a normostenicilor de a menține în stare stabilă pool-ul aminoacizilor liberi din ser în sânge în condiții cu diferit conținut de proteine în rația lor.

Raportul dintre aminoacizii esențiali și neesențiali a fost de 0,45 în grupa a V-a, 0,51 în grupa I-a, 0,68 în grupul a II-a, 0,60 în grupa a III-a și 0,69 în grupa a IV-a. În general, o dată cu creșterea procentului conținutului de proteine din rație, se observă creșterea raportului dintre aminoacizii esențiali și neesențiali $K_{esențiali/neesențiali}$.

În condițiile în care rațiile au un conținut de proteine de 16-20%, raportul dintre aminoacizii esențiali și neesențiali a fost mai mare de 0,55, ceea ce constituie raportul optimal pentru animalele sănătoase mature în condiții confortogene, conform datelor lui Nevoia A [1].

Aminoacizii neesențiali influențează semnificativ asupra necesității de aminoacizi esențiali. Astfel, necesitatea de metionină (H3) este determinată de conținutul de cistină [3] în rație. Cu cât mai multă cistină este în hrană, cu atât mai puțin este utilizată metionina pentru sinteza biologică a cistinei. Unii aminoacizi neesențiali devin esențiali dacă nu sunt furnizați concomitent cu hrana, deoarece organismul nu face față sintezei lor. Astfel, insuficiența de cistină duce la inhibarea creșterii celulelor chiar și în prezența tuturor celorlalți aminoacizi în mediu. Analiza tabelului arată că conținutul de cisteină este într-adevăr mai mare în sângele animalelor din grupa a II-a. În acest caz, raportul cisteină/metionină este respectiv de 1,57 în grupa V, 1,43 în grupa III-a, 1,05 în grupa a IV-a, 2,67 în grupa I-a. Acest indice este maxim 4,11 în grupa a II-a, care indică raportul cel mai optim de cisteină/metionină pentru asigurarea creșterii animalelor.

Analiza comparativă a procentului de aminoacizi liberi glicogeni în suma totală de aminoacizi liberi a arătat că este mai mare în grupa V (45,0% comparativ cu 33,8% în I-a grupă, 35,0% în a II-a grupă, 43,7% în a III-a grupă, 36,4% în a IV-a grupă), ceea ce poate fi explicat printr-un procent maxim de glucide în rația grupei V.

Este interesant faptul că ponderea conținutului total de ΣAL în volumul total al indicilor metabolismului azotat rămâne relativ constant (46,5% în a II-a grupă, 49,8% în a III-a grupă, 49,04% în a IV-a grupă, 51,33% în grupa V). În același timp, ponderea produselor finale ale metabolismului azotat este mai semnificativă la animalele din a II-a grupă (53,5%), ceea ce indică creșterea vitezei lui.

Produsul final al metabolismului azotat este ureea, care se formează sub influența enzimelor ciclului ornitinic. Acest indice este mult mai evident la animalele din a II-a grupă. Întrucât conform conținutului de uree în sânge putem observa, într-o oarecare măsură, eficiența asimilării azotului în organismul animalelor, putem constata că rația a 2-a contribuie la o asimilare mai bună a hranei animalelor acestei grupe.

În continuare am studiat pool-ul aminoacizilor liberi în eritrocitele şobolanilor normostenicii hrăniţi conform celor 5 raţii alimentare.

Tabelul 4. *Conţinutul aminoacizilor liberi (Mmol/100 ml) în eritrocitele şobolanilor normostenici alimentați cu diferite raţii*

Aminoacizi	**Grupele**				
	I	**II**	**III**	**IV**	**V (control)**
ac.cisteinic	1,96±0,40	1,39±0,27	1,61±0,54*	1,92±0,26 *	3,07±0,89 *
taurina	23,37±2,01*	17,64±2,64	22,45±7,00	22,53±2,46 *	33,24±17,13
fosfoetanolamina	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000
ac.aspartic	4,45±0,59*	7,52±1,57	3,02±0,45**	3,91±0,67 **	6,53±0,91
hidroxiprolina	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
treonina	22,25±4,42*	36,89±10,10	15,93±0,96	20,26±1,03 *	27,98±6,79
serina	20,38±3,62	24,82±6,17	18,67±0,99	17,73±1,29	43,90±5,19 **
asparagina	9,29±0,88**	17,55±3,25	14,02±2,05	15,39±3,11	39,87±7,93 **
ac.glutamic	22,16±1,83	37,84±13,36	22,74±2,02	22,33±0,86	45,82±6,41
glutamina	20,95±3,55	31,08±7,58	25,61±4,52	25,36±2,74	45,99±5,50 *
ac.α-aminoadipinic	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
prolina	111,82±5,35**	18,80±3,40	48,18±9,53**	45,22±5,86 **	107,88±9,03 **
glicina	22,62±1,57	30,21±6,37	16,40±2,96**	14,58±1,52 **	34,18±4,49
alanina	36,82±4,04*	55,03±9,51	24,62±2,43**	25,61±1,89 **	46,49±5,55
citrulina	1,64±0,18**	0,86±0,22	0,94±0,10	0,95±0,10	1,75±5,55 **
ac.α-aminobutiric	1,78±0,13**	0,79±0,14	1,01±0,12	1,07±0,11 *	1,84±0,32 **
valina	11,85±1,70	14,40±3,54	7,68±0,86*	8,16±0,80 *	13,86±2,49
cisteina	3,08±0,26**	1,60±0,20	2,28±0,65	2,11±0,18 *	3,39±0,92 **
homocisteina	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
metionina	9,11±1,08**	29,04±2,56	7,79±1,65**	12,27±4,88 **	11,23±1,55 **
cistationina	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
izoleucina	9,12±2,05*	15,78±3,88	5,99±0,59**	5,39±0,52 **	8,54±1,34 *
leucina	29,29±6,08**	73,93±16,63	13,42±1,69**	17,12±5,00 **	23,87±3,08 **

tirozina	8,91±0,53**	16,05±2,97	5,97±0,65**	7,33±0,59 **	11,10±2,38 *
fenilalanina	42,32±7,87**	68,75±10,17	19,05±1,56**	24,71±6,78 **	25,13±4,24 **
β-alanina	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ac.β-aminobutiric	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ac.γ-aminobutiric	2,78±0,46*	1,93±0,27	1,24±0,07**	1,08±0,14 **	1,34±0,32 *
etanolamina	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
triptofan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ornitina	3,39±0,58	2,87±0,40	4,19±0,25**	3,92±0,74	7,99±1,64 **
lizina	26,74±2,9637	31,87±3,98	31,14±4,21	33,20±3,22	33,82±6,11
histidina	4,52±0,27	3,98±0,53	5,09±0,15**	4,75±0,40	5,97±1,12 *
1-metilhistidina	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3-metilhistidina	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
arginina	16,80±1,34	20,92±3,52	27,14±3,32*	28,45±4,90	33,96±5,29 **
ureea	169,50±17,48	145,80±19,83	103,77±8,52 **	162,80±54,98	205,39±60,98
amoniac	35,45±15,81	29,62±19,42	32,29±5,86	43,31±6,82	75,73±17,73 *
Σ aminoacizi liberi	467,43±35,20*	561,56±64,67	346,20±25,35**	365,36±26,17 **	618,75±55,47
Σ indicii metab. azotat	672,38±44,29	736,97±62,98	482,27±38,64**	571,48±72,90 *	899,88±113,15 *
Σ am.neesenţiali	260,49±16,87	240,51±37,47	181,51±11,03*	179,57±13,89 *	385,15±25,68 **
Σ am.esenţiali	172,01±20,32**	295,57±30,14	133,24±8,58**	154,32±18,26 **	184,36±19,76 **
Σ am.imunoactive	133,07±14,13*	197,58±38,28	110,21±5,58**	116,58±6,79 **	229,18±19,42
Σ am.glicogeni	118,38±13,66*	168,87±27,67	86,33±5,24**	90,24±5,24 **	172,95±23,60
Σ am.ketogeni	116,38±14,81**	206,39±19,64	75,57±5,11**	87,75±14,68 **	102,45±10,30 **
Σ am.proteinogeni	432,50±35,12*	536,08±65,93	314,75±18,13**	333,89±25,90 **	569,51±42,85
Σ am.cu conţinut de S	37,52±1,52**	49,68±3,04	34,13±8,29*	38,83±2,59 **	50,93±17,34

* p≤0,01, ** p≤0,001

Analiza tabelului 4 ilustrează că, conţinutul sumar al aminoacizilor liberi în eritrocite este maximal la animalele grupei a II-a şi a V-a și este majorat comparativ cu celelalte grupe experimentale.

Un interes deosebit prezintă compararea conţinutului total al aminoacizilor liberi în serul sangvin şi în eritrocite (coeficientul ∑AL eritrocite/ser).

Este confirmată pe deplin teoria lui Zbarschi B. [9] despre participarea aminoacizilor în reglarea concentraţiei aminoacizilor în plasmă. Aminoacizii relativ uşor sunt absorbiţi în eritrocite şi din nou trec în plasma sangvină. Reversibilitatea absorbţiei este demonstrată *in vivo* şi *in vitro*. Ţesuturile primesc aminoacizii datorită trecerii lor din plasmă, iar pe măsura scăderii concentraţiei lor din plasmă deficitul acestora se compensează din contul reabsorbţiei unei părţi de aminoacizi din eritrocite, ceea ce stabilizează metabolismul aminoacizilor dintre ţesuturi şi sânge [10].

Tabelul 5

Indicii conţinutului de glutation, carnozină precum şi valorile coeficienţilor din eritrocite şi plasma sangvină la şobolanii normostenicii hrăniţi cu diferite raţii alimentare

Indicii	I grupă	II grupă	III grupă	IV grupă	V grupă (Control)
Coeficientul ∑AL eritrocite/ser	1,12±0,08**	1,86±0,22	1,28±0,20**	1,30±0,12**	2,44±0,68
Glutatiuon oxidat mkm/100 ml	26,51±1,45**	12,74±2,91	19,39±4,21	19,87±2,60	28,17±7,46**
Carnozină mkm/100 ml	19,29±2,23**	10,64±2,92	11,23±2,57	16,21±0,91*	18,24±2,41**

Conform cercetărilor lui Zbarschi B., coeficientul optim de distribuție a azotului aminic între eritrocite și serul sângelui constituie 1,8. În același timp, scăderea coeficientului de distribuție a azotului aminic în sânge mai puțin de 1,0 – constituie un sindrom patologic, fiind rezultatul dereglării necompensate a condițiilor normale din organism [9]. La șobolanii normostenici întreținuți cu a 2-a rație alimentară, era mult mai aproape de cel optim.

Prezintă interes, în fine, analiza conţinutului glutationului în eritrocitele şobolanilor normostenici hrăniţi cu diferite raţii alimentare. Sistemul glutationului este unul dintre cele mai sensibile sisteme de reglare a homeostaziei organismului [12]. Conținutul ridicat al sistemului glutationului în eritrocite determină rolul său ca cel mai important factor de stabilizare a integrității structurale și menținerea viabilității eritrocitelor, capacitatea sa de agregare și deformabilitatea. Enzimele principale ale metabolismului său sunt glutationperoxidaza, glutationreductaza și glutationtransferaza. Raportul dintre formele de reconstituire/oxidare ale glutationului în celulă este unul dintre cei mai importanți indici, care arată nivelul de stres oxidativ și constituie 13-20 u.c. [12, 15].

În experimentul s-a cercetat conținutul de glutation oxidat în eritrocitele șobolanilor normostenici, întreținuți cu 5 rații alimentare. Concentrația cea mai mică a acestei legături se înregistrează în eritrocitele șobolanilor din a II-a grupă (12,74±2,91 μmol/100 ml), ceea ce permite indirect să presupunem un conținut ridicat de glutation reconstituit. La șobolanii din a III-a și a IV-a grupă glutationul oxidat chiar dacă e mărit de 1,5 ori comparativ cu a II-a grupă, totuși nu este esenţial. Putem constata că la întreținerea șobolanilor normostenici în condiții cu rațiile 2, 3 și 4 potențialul antioxidant al organismului este în limitele stabile. Mai mult decât atât, la șobolanii întreținuți cu rațiile 1

și 5 (cu conținutul de proteine 12,5-14%), acest indice este vizibil sporit și semnificativ mai mare – de 2,2 ori. Probabil la șobolanii întreținuți cu aceste rații putem concluziona dificultăți de reconstituire a glutationului. La aceste rații alimentare, celulele, cel mai probabil, nu pot menține homeostaza la nivelul corespunzător în rezultatul scăderii activității glutationreductazei și glutotionperoxidazei, ceea ce se caracterizează prin sporirea considerabilă a concentrației de glutation oxidat și scăderea concentrației de glutation reconstituit. Într-adevăr, datele din literatura despre studierea conținutului de glutation general și fracțiunile sale au arătat că, toate tipurile de influențe negative asupra statutului fiziologic al organismului contribuie la sporirea potențialului oxidativ al celulelor și provoacă prezența stresului oxidativ ca și componentă al sindromului general de adaptare [12, 14]. Procesul de peroxidare a lipidelor joacă rolul de mecanism, care asigură disponibilitatea componentelor lipido-proteice ale membranelor celulare pentru fosfolipaze și respectiv proteaze [5, 11]. Prin urmare, creșterea peroxidării lipidelor membranelor celulare ale eritrocitelor duce la consolidarea sau distrugerea bistratului lipidic, sporirea microvascozității, reducerea zonei de interacțiune proteino-lipidice, dereglarea activității funcționale a enzimelor, modificării permeabilității membranare și încărcării de suprafață, dereglarea stării funcționale a complexului membrano-receptor. Datele obținute arată hotarele posibilităților compensatoare ale organismului, astfel încât optimalitatea metabolismului se manifestă nu doar în stimularea proceselor anabolice, dar și în cursul echilibrat al reacțiilor catabolice datorate neutralizării în timp a toxinelor metabolice prin formarea potențialului ridicat de detoxifiere al organismului.

Când au fost analizate cromatogramele eritrocitelor s-a reușit să fie identificat vârful carnozinei. Identificarea activității antioxidante a carnozinei a permis savanților să-și formeze o părere asupra rolului biologic al acestei legături și a explicat diversitatea efectelor sale celulare. Astfel, introducerea carnozinei la animale determină o îmbunătățire semnificativă a eficacității sistemului antioxidant al organismului, crește stabilitatea și activitatea funcțională a elementelor structurale și uniforme ale sângelui, ceea ce indică o creștere a rezistenței la factorii de stres oxidativ [9]. În cele din urmă, carnozina are o acțiune imunomodulatoare, care se exprimă prin reglarea fagocitozei și producerea de forme active de oxigen prin neutrofile. Efectul carnozinei depinde de concentrația sa și starea funcțională a celulelor. Este demonstrat că, carnozina poate interveni în procesele de sinteză al proteinelor, îndeplinind o funcție specifică reglatoare, orientată spre menținerea genelor necesare celulei în stare activă și care asigură sporirea totală a vitalității celulelor. Într-adevăr, Boldîrev A A. și colaboratorii săi, au depistat că prezența carnozinei în lichidul cultural ce contribuie la conservarea celulelor viabile și este însoțită de sinteza sporită a unui șir de proteine, inclusiv vimentin, care contribuie la interacțiunea dintre bistratul membranar și carcasa citoscheletului [6, 7]. Carnozina interferează cu hemoliza acidă și osmotică a eritrocitelor. Astfel, carnozina și derivatul său acetilat au un set de proprietăți diferite, care nu se limitează doar la activitatea antioxidantă, ci vizează normalizarea metabolismului celular, care crește capacitatea de adaptare a celulei.

Era studiat conținutul de carnozină în eritrocitele șobolanilor normostenici, întreținuți cu 5 rații alimentare (Tabelul 8). Conținutul de carnozină constituia 16-19 μm/100 ml, deosebindu-se vizibil de acesta (10-11 μm/100 ml) la șobolanii întreținuți cu rațiile alimentare 2 și 3. Putem presupune că creșterea concentrației de carnozină în eritrocitele șobolanilor normostenici în condiții cu o rație atât cu conținut ridicat de glucide (1 și 5), cât și de proteine (4), are un caracter adaptiv.

Analizând rezultatele obţinute putem constata că a 2-a raţie alimentară este mai optimală pentru decurgerea metabolismului azotat la şobolanii cu această masă corporală.

CONCLUZII

În condițiile cu rații cu conținutul de proteine 16-20% raportul dintre aminoacizii esențiali și neesențiali este ridicat - 0,55, ceea ce constituie raportul optim pentru animalele mature sănătoase în condiții confortogene. Relația cisteină/metionină este maximă – 4,11 în a II-a grupă (conținutul proteinelor 16,0%), ceea ce indică un raport mult mai optim de cisteină/metionină pentru asigurarea creșterii animalelor.

La șobolanii normostenici, întreținuți cu rații cu 16-20% proteine, cantitatea totală de aminoacizi liberi în ser în sânge nu se deosebește esențial. Aceasta poate indica o capacitate înaltă a normostenicilor de a menține în stare stabilă pool-ul aminoacizilor liberi în ser în sânge în condiții cu diferit conținut de proteine în rațiile sale.

La întreținerea șobolanilor normostenici în condiții cu rațiile 2, 3 și 4 (16-20% proteine) potențialul antioxidant al organismului este în limitele stabile, ceea ce reflectă limitele posibilităților compensatoare ale organismului șobolanilor normostenici.

La șobolanii normostenici, întreținuți cu a 2-a rație alimentară (16% proteine), coeficientul optim al distribuției azotului aminic între eritrocite și ser în sânge constituie 1,8 și este mai aproape de cel optim.

Referințe:

1. Nevoia A. Modificările conţinutului aminoacizilor liberi la şobolanii de diferită vârstă la acţiunea factorilor stresogeni de diversă natură. Teze doct. în biologie, Chişinău, 2007.
2. Huang, S.-C. Attenuation of Long-Term Rhodiola rosea supplementation on exhaustive swimming-evoked oxidative stress in the rat. In: Chinese Journal of Physiology. 2009. Vol. 52, Nr. 5, p. 316-324.
3. Kellett, G. L., Helliwell, P. A. The diffusive component of intestinal glucose absorption is mediated by the glucose-induced recruitment of GLUT2 to the brush-border membrane. In: Biochem. J., 2000, nr. 3, p. 155-162.
4. Pellow S., Chopin P., File S.E., Briley M. Validation of open: closed arm entries in an elevated plus-maze as a measure of anxiety in the rat. J.Neurosci. Methods. 1985. 14, 149-167.
5. Sushil J.K. Evidence for membrane lipid peroxidation during the in vivo aging

of human erythrocytes // Biochim. Biophys. Acta: Biomembranes. 1988. V. 937. № 2. P. 205-210.

6. Беляев М.С. Карнозин как фактор эндоэкологическойц защиты организма от повреждений, вызванных окислительным стрессом. Дисс. канд.биол.н. М., 2008.
7. Болдырев А А, Беляев М С , Трунова О А. и др. Нейропептид карнозин увеличивает устойчивость липопротеинов и эритроцитов крови и эффективность иммунокомпетентной системы у пациентов с хронической дисциркуляторной энцефалопатией // Биологические мембраны - 2008 - Т 25,№8, 18-27.
8. Болдырев А А. Карнозин и защита тканей от окислительного стресса. М.: Диалог-МГУ, 1999. - 362 с.
9. Збарский Б.И., Демин Н.Н. Роль эритроцитов в обмене белков. М., 1949.
10. Збарский Б.И., Иванов И.И., Мардашев С.Р. Биохимия. Л., 1972.
11. Кузник Б.И. Физиология и патология системы крови. М.: Вузовская книга, 2004. 296 с.
12. Мартусевич А.К., Соловьева А.Г., Мартусевич А.А., Перетягин П.В. Особенности функционально-метаболической адаптации организма в условиях травматического стресса // Медицинский альманах. 2012. №5. С. 175-178.
13. Меньшиков В.В. (Ред.) Энциклопедия клинических лабораторных тестов. М.,1997.
14. Новицкий В.В., Рязанцева Н.В. Структурная дезорганизация мембраны эритроцитов как универсальная типовая реакция целостного организма при болезнях дизрегуляции // «Дизрегуляционная патология». М.: Медицина, 2002. С. 395-405.
15. Орлов Д.С., Рязанцева Н.В., Степовая Е.А.и др. Изменение системы глутатиона в клетках опухолевой линии Р19 при гипоксии //Бюлл.сибирск. медицины,2015.т.14, №4, 41-45.

IMPACTUL SPECIILOR BRASSICA OLERACEA ŞI HELIANTHUS ANNUUS CE CONŢIN TIOCIANAT ASUPRA STĂRII FUNCŢIONALE A GLANDEI TIROIDE

THE IMPACT OF BRASSICA OLERACEA AND HELIANTHUS ANNUUS SPECIES CONTAINING THIOCYANATE ON THYROID GLAND FUNCTIONAL STATUS

Iurie BACALOV, ORCID: 0000-0002-1651-9056
Aurelia CRIVOI, ORCID: 0000-0002-1917-1278
Elena CHIRIŢA, ORCID: 0000-0002-9717-8133
Adriana DRUŢA, ORCID: 0000-0002-5961-6518
Gabriela BÎTLAN, ORCID: 0009-0007-0379-6912
Universitatea de Stat din Moldova
LCŞ Ecofiziologie Umană şi Animală

CZU: 577.175.443

e-mail: iurabacalov@mail.ru
e-mail: crivoi.aurelia@mail.ru
e-mail: chiritaelena30@gmail.com
e-mail: druta.adriana@mail.ru
e-mail: bitlangabriella@gmail.com

Experimental research has demonstrated the likelihood of hypertrophy of the thyroid gland when laboratory rats are fed cabbage and sunflower seeds excessively. Thus, the synthesis of thyroid hormones can be deregulated by blocking the capture of iodine, a process that can be influenced by the excessive consumption of vegetable products containing thiocyanate. Thiocyanate is capable of inhibiting the organization of iodine by blocking the iodination of thyroglobulin and the conjugation of iodotyrosines. Quantitative sources of goitrogenic thiocyanates are some species of vegetables with a high content of cyanogenic glycosides. The analysis of the concentration in the blood plasma of iodinated thyroid hormones demonstrated that thiocyanate reduces their synthesis and secretion.

Keywords: *cabbage, sunflower, thiocyanate, thyroxine, triiodothyronine.*

INTRODUCERE

Activitatea funcţională a tiroidei depinde de asigurarea organismului cu iod - microelement indispensabil pentru biosinteza hormonilor tiroidieni, care reglează dezvoltarea şi diferenţierea organismului, precum şi intensitatea proceselor metabolice oxidative [1]. În zonele cu deficit de iod, conţinutul sporit de tiocianat în organism poate fi un factor real de provocare sau agravare a hipotiroidiei.

Hipotiroidia este starea în care glanda tiroidă este „inactivă”. Persoanele cu hi-

potiroidie au o concentraţie redusă a hormonilor tiroidieni în sânge. Deoarece celulele sunt lipsite de hormoni, toate procesele din organism se vor desfăşura lent (voce lentă şi răguşită, hiporeflectivitate, oboseală, somnolenţă, bradicardie, scădere ponderală) [1].

Datele studiilor experimentale arată că tiocianatul provoacă apariţia deficitului de iod în organism, înducând în unele situaţii disfuncţia glandei tiroide.

Aproximativ 85% din populaţia Republicii Moldova locuieşte în regiuni cu carenţă de iod, aportul natural al iodului fiind de 40-60 μg/zi, pe când aportul recomandat de Consiliul de Control al Patologiilor Ioddeficitare şi UNICEF constituie 150 μg/zi pentru adulţi şi 200 μg/zi pentru femeile gravide [2].

Deficitul iodului la copii şi adolescenţi poate induce apariţia guşei endemice, hipotireozei juvenile, dereglări în dezvoltarea intelectuală şi fizică, sensibilitate sporită la iradierea radioactivă [3; 4]. De asemenea, în afara deficitului de iod, sunt evidenţiaţi şi unii factori de mediu, care pot agrava manifestarea stării deficitului de iod (SDL) [5]. Printre aceşti factori am putea enumera tiocianatul care este un declanşator al hipotiroidismului, ce se conţine şi în unele produse vegetale, utilizate pe larg în alimentaţie.

Asupra organismului uman, tiocianaţii se comportă asemănător bromului, frânând intrarea iodului în tiroidă. Efectul guşogen apare ca o consecinţă a faptului că aceste substanţe au aceeaşi rază ionică ca şi iodul, substituindu-l. Atunci când asemenea compuşi sulfuraţi se acumulează în cantităţi mai mari în organism, pot apărea diferite fenomene determinate de carenţa acută de iod (somnolenţă, apatie, acnee, seboree, apariţia eczemelor, tulburări tiroidiene), din acest motiv, tiocianaţii au fost incluşi în rândul guşogenelor naturale.

Tiocianaţii dăunează organismului doar în cantităţi mari, însă la nivele optime, aceştia sunt benefici, prezentând şi utilităţi dietetice sau terapeutice (au efect calmant, scad tensiunea arterială, combat apetitul exagerat - prezintă efect anorexigen, reduc simptomele hipertiroidiei, se comportă ca declorurante).[6].

Tiocianaţii se găsesc în unele plante cultivate din familia Brassicaceae (varza albă - 4,5 mg/100g, varza roşie - 5 mg/100g, varza de Bruxelles - 10 mg/100g, conopida, muştarul, ridichea), dar şi în alte produse vegetalele care aparţin altor familii botanice: salată verde, ţelină, ceapă, fasolea vede, tomate, sfeclă. Dintre plantele enumerate, ridichea conţine cantităţi mici de tiocianaţi (sub 1 mg/100g) şi în consecinţă nu prezintă risc guşogen, nici dacă sunt consumate în cantităţi mari. Se recomandă ca alături de consumul de legume, ce conţin cantităţi mai mari de tiocianaţi, aceste fiind cunoscute pentru beneficiile aduse sănătăţii, mai degrabă să fie combinate într-o dietă cu surse naturale bogate în iod (ouă, peşte marin, fructe de mare, ciuperci, sare iodată - în cantitate foarte mică), decât să se excludă din meniul dietetico-curativ a compusului dat.

Izotiocianaţii sunt substanţe asemănătoare cu structura tiocianţilor, prezentând însă gruparea izotiocian (NCS în loc de SCN), aceşti compuşi prezentând proprietăţi antitiroidiene, ca şi tiocianaţii, blocând intrarea iodului în tiroidă. Faţă de tiocianaţi, izotiocianaţii se recunosc după gust, fiind mai mult sau mai puţin picanţi. Izotiocianaţii se găsesc aproape exclusiv în plantele de Brassicaceae (hrean, usturoi, semințe de traista-cioba-

nului, boabe de muştar, tulpini de gulii, brocoli, frunze de drobuşor, etc.). Izotiocianaţii sunt substanţe volatile uşor sau puternic iritante, cu proprietăţi mai mult sau mai puţin revulsive şi antiinfecţioase. De asemenea, mai prezintă efecte declorurante şi inhibante asupra acarienilor paraziţi. În cantităţi moderate ei prezintă acţiune anticancerigenă şi de fluidificare a sângelui. De asemenea, calmează inflamaţiile subcutanate şi vindecă leziunile capilare de sub piele, ajutând astfel la combaterea celulitei. Izotiocianaţii distrug bacteriile gram negative şi scad uşor tensiunea arterială, asupra pielii şi mucoaselor prezintă efecte iritante (revulsive).

Administrarea îndelungată şi/sau în cantitate mare, aceste substanţe sunt toxice, cu atingere endocrină, respiratorie, renală şi digestivă. Cei mai cunoscuţi izotiocianaţi sunt: sinigrozida (sinigrina), fenetilizotiocianatul, sulfocianatul de alil şi glucobrasicina. Concentraţia acestor glicozizi sulfuraţi, cu excepţia glucobrasicinei, este cu mult mai mare în seminţe și în rădăcini, decât în celelalte organe ale plante.

MATERIAL ŞI METODE

Cercetările s-au efectuat pe 63 de șobolani de albi de laborator în cadrul Laboratorului Ecofiziologie Umană şi Animală a Universităţii de Stat din Moldova, cu masa corporală cuprinsă între 70-90 g, divizaţi în 3 loturi experimentale: un lot de control şi două loturi experimental, cărora le-a fost administrat floarea soarelui (I lot), şi varză (II lot), pe o durată de – 92 zile.

Pe parcursul experienței, șobolanilor li s-a administrat produse vegetale ce conțin tiocianat pe o durată de 5 zile din săptămână, iar în alte două zile au fost hrăniți cu combicorm.

În prima lună de cercetări la lotul I s-a administrat câte 20 g de seminţe de floarea soarelui per șobolan, la lotul II - câte 40 g de varză per șobolan, la lotul martor - câte 20 g combicorm per șobolan. Cantitatea de hrană administrată zilnic crescând treptat față de doza inițială în a doua lună de cercetări cu 5 g per șobolan, iar în a treia lună - cu 10 g per șobolan.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Un factor important pentru biosinteza hormonilor tiroidieni este aportul sporit a ionului de tiocianat (SCN^-), care se conţine în produse alimentare (varză, ridiche, floarea soarelui, mărar ş.a.), fumul de ţigară, precum şi a celui obţinut în urma metabolizării unor preparate medicamentoase [7].

Din literatura de specialitate se cunoaște că tiocianaţii inhibă specific captarea iodului şi blochează iodinarea tirozinei şi formarea tironinelor, iar anionul liniar de tiocianat (SCN^-) inhibă transportul activ a ionilor de iod. Membranele celulare a tireocitelor care captează iodurile (I^-) nu pot deosebi anionii monovalenţi între ei, din care cauză acapără împreună cu iodurile şi alţi ioni purtători de sarcină negativă, inclusiv şi ionii (SCN^-). Pătrunderea excesivă a acestor anioni în organism este cauza acumulării lor în glanda tiroidă şi prin concurenţă are loc inhibarea captării iodului. În astfel de cazuri, insuficienţa

captării iodurilor de glanda tiroidă duce la micşorarea cantităţii lor în acest organ, şi ca rezultat se sintetizează cantităţi insuficiente de hormoni tiroidieni [8].

Tiocianatul este capabil să blocheze nu numai transportul, dar şi procesele de organificare a iodului. Se presupune că în acest caz tiocianatul se comportă ca un substrat de concurenţă în reacţiile controlate de tireoperoxidază- iodarea tireoglobulinei şi conjugarea iodotirozinei [9; 10].

Administrarea prelungită a tiocianatului induce modificări funcţionale în activitatea glandei tiroide, care caracterizează starea de hipotireoză: schimbarea caracterului epiteliului tireocitelor, resorbţia coloidului folicular, micşorarea concentraţiei hormonilor tiroidieni iodaţi în plasma sangvină.

Numeroase surse ştiinţifice confirmă faptul că reacţia glandei tiroide la acţiunea de scurtă durată a tiocianatului este instabilă, în general reversibilă, iar după încetarea acţiunii acestuia, glanda tiroidă revine rapid la starea iniţială [5, 11, 12].

Analiza concentraţiei în plasma sangvină a hormonilor tiroidieni iodaţi a demonstrat că tiocianatul micşorează sinteza şi secreţia lor. Diminuarea concentraţiei tiroxinei (T_4) şi triiodtironinei (T_3) corelează cu doza şi durata acţiunii tiocianatului. Concentraţia tiroxinei în plasma sangvină a şobolanilor în a cincea zi după administrarea tiocianatului nu se modifică substanţial. Aceasta se datorează faptului că glanda tiroidă acumulează rezerve suficient de mari de tireoglobulină iodată în lumenul foliculelor şi poate secreta hormoni tiroidieni în circuitul sangvin chiar după stoparea procesului de organificare a iodului la acţiunea tiocianatului. Aşa dar, la animalele care timp îndelungat au primit tiocianat, s-au atestat unele semne caracteristice pentru starea de hipotireodism. Analizând rezultatele cercetărilor noastre observăm o diminuare nesemnificativă a hormonilor tiroidieni, rezultate ce sunt asemănătoare celor din literatura de specialitate [13].

Tabelul 1.

Influenţa unor produse vegetale (varză şi floarea-soarelui) asupra conţinutului de tiroxină (nmol/l) şi triiodotironină (nmol/l) la şobolanul alb de laborator

Indicii	Martor	Floare-soarelui	Varză
Număr (nr.)	21	21	21
T_3 (nmol/l)	1,67 ± 0,29	1,66 ± 0,08	1,48 ± 0,04
T_4 (nmol/l)	15,5 ± 0,26	14,5 ± 0,04	13,34 ± 0,04

Astfel nivelul T_4 în lotul care sa alimentat cu varză constituie 13,34 nmol/l şi respectiv 14,5 nmol/l în lotul care au fost hrăniţi cu seminţe de floarea soarelui, în comparaţie cu matorul 15,5 nmol/l care a primit hrană obişnuită. Concentraţia triiodotironinei în lotul care sa alimentat cu seminţe de floarea soarelui este de 1,66 nmol/l şi nu diferă atât de mult de nivelul lotului martor - 1,67 nmol/l. Se evidenţiază o descreştere nesemnificativă la lotul alimentat cu varză -1,48 nmol/l comparativ cu lotul martor - 1,67 nmol/l. Datele experimentale obţinute demonstrează că tiocianatul din produsele vegeta-

le poate provoca deficitul de iod în organism şi induce disfuncţia glandei tiroide. Totuşi menţionăm că sub acţiunea diferiţilor factori, pot apărea modificări asupra caracterului proceselor metabolice şi al reacţiilor hormonale din organism.

CONCLUZIE

Administrarea de lungă durată a tiocianatului provoacă dereglări majore a proceselor vitale la animalele de laborator, ceea ce confirmă efectul tiocianatului drept un potenţial goitrogen şi permite utilizarea lui în scopul modelării stării de hipotiroidism în experimentul cronic. De asemenea, consumul în cantităţi mari şi de durată a produselor vegetale cu conţinut sporit în tiocianaţi de către peresoanele care au predispoziţii la hipotireoză pot declanşa apariţia aceastei afecţiuni.

Referințe bibliografice:

1. VIRTEJ P., VIRTEJ I. Reproducerea şi tiroida. In: Ginecologie Endocrinologică. Bucureşti, Editura II BIC ALL, 2003. p. 302 – 314.
2. ANESTIADE Z., CARADJA G., VUDU L., DARCIUC L. Realizări în tratamentul patologiilor tiroidiene. Analele ştiinţifice - Ediţia VI, USMF “Nicolae Testemiţeanu”, Volunul III A. Probleme actuale în medicina internă. Chişinău, 2005. p.414 - 423, 433 - 434.
3. TANURCOVA O. I., CHILIAN T., BURLACU A. Pacienţii cu hipotiroidie în vizită la medicul terapeut. Curierul medical, Ministerul Sănătăţii din RM, Universitatea de Stat de Medicină şi Farmacie “Nicolae Testimiţeanu”. Nr. 3 (303) Chişinău, 2008. Editura Sirius. p.119 – 120.
4. COOPER D.S. Subclinical hypothyroidism. N. Engl. J. Med. 2001; 345: 260-265.
5. GAIDEI N. Impactul Extractului din Juglans Regia asupra unor indici fiziologici a organismului animal. Universitatea de Stat din Moldova. In: Buletinul Academiei de Ştiinţe a Moldovei. Ştiinţele vieţii. 2008. Nr. 2(305), p. 35-42.
6. DUMITRACHE C. Endocrinologia (mica enciclopedie). Editura Naţional, 1999. vol I. p. 409 – 411, vol II. p. 367 – 386.
7. BACINSCHI N., BACINSCHI A. Mecanismele afecţiunilor tiroidiene produse de medicamente. Materialele primului Congres Naţional al Societăţii Endocrinologilor. Arta Medica, Nr. 2 (53), 2014. p. 53-56.
8. GAIDEI N. Particularităţile impactului substanţei strumigene asupra unor indici fiziologici ai organismelor. Analele Ştiinţifice ale Universităţii de Stat din Moldova. Chişinău, 2006. p. 33 - 36.
9. GAIDEI N. Динамика метаболизма тиоцианата и его влияние на некоторые показатели жизнедеятельности у белых крыс. Materialele congresului VI al fiziologilor din Moldova cu participare internaţională. Chişinău, 11 – 12 mai 2005. p. 125 – 126.

10. CORLĂTEANU A., GAIDEI N. The method of the model iodine defficiency disoders with tiocianat. Third International Scientific Conference „Ecological Chemistry 2005". Chishinau, 20 – 21 may 2005. p. 387 – 388.
11. GAIDEI N. Влияние тиоцианата на функциональное состояние щитовидной железы. Analele Ştiinţifice ale Universităţii de Stat din Moldova. Chişinău, 2005. p. 23 – 26.
12. GAIDEI N. Динамика почечной эксреции тиоцианата и его влияние на некоторые физиологические процессы. Conferinţa Tinerilor Cercetători din Moldova, Chişinău, 11 noiembrie, 2004. p.73.
13. CORLĂTEANU A., DUDNIC E., GAIDEI N. Starea morfofuncţională a glandei tiroide a şobolanilor albi la administrarea dozelor toxice de tiocianat. Conferinţa a X-a Ştiinţifică Internaţională cu genericul Bioetică, Filozofie, Economie şi Medicină în strategia de asigurare a securităţii umane. Univeristatea de Stat de Medicină şi Farmacie "Nicolae Testimiţeanu". Chişinău, 16 – 17 martie 2005. p. 296 – 299.

INTERDISCIPLINARY INTERACTION IN THE RESEARCH AND DEVELOPMENT OF A HUMAN LIVING ENVIRONMENT THAT HEALS RATHER THAN KILLS

INTERACȚIUNEA INTERDISCIPLINARĂ ÎN CERCETAREA ȘI DEZVOLTAREA UNUI HABITAT CARE MAI DEGRABĂ VINDECĂ DECÂT UCIDE

Anatolie BACIU[1], ORCID: 0000-0003-1966-4176
Liudmila LISTOPADOVA[2], ORCID:
[1] - Institute of Physiology and Sanocreatology, Moldova State University, Chisinau, Republic of Moldova; [2] - Doctoral School of Biologic, Geonomic, Chemical and Technological Sciences, Moldova State University

CZU: 502.1:613.86

e-mail: anatolikbacio@gmail.com
e-mail: listopadovaliudmila@gmail.com

A synthetic review for a conceptual solution of not only socio-economic, but, above all, environmental and health problems of research and development of the environment for daily, educational, and professional human activity. The determining effect of environmental factors can and must be used to ensure the harmonization of the coexistence of people in the ecosystem, based on its sustainable development and biodiversity. It is proposed to plan and design the urban and rural environment through interdisciplinary interaction of researchers and developers in the fields of Natural Sciences, Landscape Science, Agriculture, Physical Culture and Sports, Regenerative Medicine, Architecture, Design and Construction, Transport, Energy, Water Supply, etc.

***Keywords**: interdisciplinary, environmentally friendly, biophilization, rural and urban environments*

This work was carried out within the framework of 2 projects: „Neuroprotection and Neurorehabilitation Program based on the combined multimodal action of environmental factors, individual daily activity and ecological nutrition” (postdoctoral project, 22.00208.7007.08/PD I) and “The role of the orexinergic system of the brain in the regulation of the wake-sleep cycle and eating behavior” (doctoral project), funded by the National Agency for Research and Development.

Strategically, we start from the postulate “Our Strength is in Unity”. Consequently, all the most interesting things in the field of Research & Development will be born at the crossroads of sciences, i.e. interdisciplinary. Another postulate is that the environment of our daily household, educational, professional, and recreational activities has a determining effect on our vitality; the environment is capable of healing and killing. Many Republics of the former USSR show similar trends in the development of the

urban and rural environment for human activity, the extinction of villages and small towns against the backdrop of the expansion (urbanization) of republican or regional centers. Most often, such development trends are assessed from a socio-economic point of view. However, people, first of all, coexist as a biological species (*Homo sapiens*) in various ecosystems, on which they have the most powerful impact, thanks to their intelligence. The present and future design of urban and rural environments must be interdisciplinary and, above all, natural science and environmentally friendly. Any design, artistic or engineering solution will be untenable if it has a destructive effect on the Ecosystem and Biodiversity. The acute socially and economically significant problem of preserving and increasing the working capacity of citizens, increasing labor productivity, and ensuring the competitiveness of the final finished product can be solved in such a not yet popular way. This way of solving the problem is characterized by Bioinspiration of production and any other daily human activity [1].

Bioinspiration is the research, development and production of new materials, devices and structures inspired by engineering solutions formed in living systems during biological evolution and improvement of physiological mechanisms that have occurred over millions of years. It is necessary to introduce Bioinspiration into human activities in order to improve the technology of modeling and simulating biological systems in order to better understand the critical structural features of wildlife. However, Bioinspiration will also be useful for bringing all human production activities into an environmentally friendly and harmonious form. The creation of bioinspired means of mechanization, automation and robotization will provide a breakthrough in expanding the limits of human adaptation to production processes, service and educational activities, increase the level of safety in the workplace, and labor productivity. Bioinspiration differs from biomimicry in that biomimicry aims to accurately reproduce the designs of biological materials.

Bioinspired R&D is a return to the classical origins of science based on observing the amazing functions that living organisms perform and trying to abstract and mimic those functions. Indeed, since ancient times, nature has been a source of inspiration not only for poets, writers and artists, but also for engineers, planners and designers. In fact, the structures and functions of biological objects at different levels of organization are a huge storehouse of amazing engineering solutions and ideas that provide the vital activity of the organism in an optimal way. Health cannot be viewed as something independent, autonomous from the environment. The body of any person is an integral part of the ecosystem. Therefore, any change in the environment will invariably lead to appropriate adaptive reactions of the human body and, possibly, to a change in the state of human health. Moreover, the individual and social health of people is an indirect indicator of the state of the environment. Environment created by us is our Best Healer.

Obviously, at present, the distribution of the human population on a global and regional scale is increasingly determined by the geography of cities, i.e. urbanization

becomes dominant. The influx of new residents is observed especially in the capitals (megacities) and large regional centers, not only from rural settlements, but also from other cities. This rapid, unmanaged, but provoked influx of people into cities puts increasing pressure and strain on the infrastructure of the city, thereby creating significant socio-economic, environmental and health problems. Thus, the thoughtful and designed management of the process of urbanization and the migration of the population from rural areas to urban centers becomes a key priority for national development. As you know, urbanization is the most important socio-economic process of our time. Three stages are distinguished in its development: the 1st in the 19th century marks the initial stage, which is characterized by the initiation of the process of urbanization in Europe and North America; the 2nd in the first half of the 20th Century is characterized by an acceleration in the growth of the urban population and the spread of urbanization to almost all regions of the world; The 3rd in the second half of the 20th Century is characterized by an even more rapid acceleration of urban population growth, the development of large cities, agglomerations (a territorial grouping of cities and rural settlements), as well as the formation of megalopolises (the merger of urban agglomerations), which leads to the spread of urban lifestyle to rural areas terrain [2, 3].

The conditions of the urbanized environment are characterized, first of all, by the isolation and alienation of the human population from wildlife (natural ecosystem) and the creation of an artificial environment. Under the conditions of urbanization, a high population density and all its detrimental consequences have an adverse effect on a person. Against this background, the level of social and alimentary security drops significantly, and the likelihood of conflict and stressful situations increases.

Maintaining an environmentally friendly environment is much more difficult due to the increase in traffic and the amount of industrial and domestic waste polluting the atmosphere, soil, water with various toxic compounds. Aerosol air pollution leads to an increase in cloudiness and the formation of smog, disruption of heat transfer in such a way that cities become a kind of “heat islands”. As a result of seasonal shifts in air temperature, extreme conditions are often created for representatives of various risk groups: people with exacerbations of chronic diseases, cardiovascular diseases, stroke patients, those suffering from obesity and diabetes, etc. Increased building density, high cloudiness and fogging lead to a significant decrease in natural lighting during daylight hours and artificial lighting at night [3]. Increased exposure to noise and vibration can cause damage to the hearing aid and nervous disorders. Excessive noise of an urbanized area can cause nervous exhaustion, mental depression, depression, anxiety, disorders of neuroendocrine and endocrine regulation of homeostatic functions, cardiovascular diseases and peptic ulcer. The impact of noise and artificial lighting at night forcibly shifts the phases of the circadian biorhythm, provoking sleep disturbances and a decrease in the working capacity, productivity and quality of work of citizens. The high pace of life is associated with chronic stress and increased levels of anxiety. Being in a sitting position or in an uncomfortable position in combination

with a diet with a high carbohydrate, lipid and protein index contributes to the development of the metabolic syndrome and its consequences [4].

Violation of the diet, the use of a high content of preservatives and a reduced level of various vitamins in natural products creates favorable conditions for pathogenesis in the digestive and absorption system. Thus, the Concept of "Diseases of cities" appeared, which include allergies; tuberculosis; neuropathology and cardiovascular disorders, immunodeficiency and weakening of nonspecific resistance of the organism [3].

In general, the concepts of urban planning put forward in the 20th century can be divided into 2 large groups: 1. The concept of continuous urban planning, based on the construction of a Linear City (developed by Soria y Mato, Le Corbusier, C. Doxiadis, the NER group, etc.), is the most dangerous for the environment due to its dismembering effect on natural landscapes, which breaks ecological ties, deprives the ecosystem of the ability to reproduce and maintain Sustainability and Biodiversity. 2. The concepts of discontinuous urban planning are characterized by a "Granular" Structure of urban planning (expressed in the ideal schemes of E. Howard, V. Kristaller, E. Gloyden). Such concepts are considered environmentally more attractive. The advantages of discontinuous urban planning are substantiated in the theory of decentralization by Eliel Saarinen, as well as in the London redevelopment project by P. Abercrombie and others. P. Abercrombie compared the growth of continuous (tape) cities with the "growth of a cancerous tumor". In general, such a conceptual approach is clearly dezurbanistic [5].

Regarding the type of cities that was formed in the 20th century, pessimistic remarks were made even by famous architects, creators of modern architecture. F.L. Wright, who believed that "modern civilization can not only survive the city, but also benefit from its death." The concentration of the Earth's population in huge cities upsets the balance of the planet. Therefore, humanity should be more evenly distributed over the globe [6]. The well-known researcher of modern architecture, Michel Ragon, noted at one time that cities in the 20th century. very quickly become obsolete and become "dead cities" - the heavy legacy of the people of the 3rd Millennium. The validity of this statement, made in the 60s, was fully justified by the end of the century, when the problems of reconstruction and ecologization of modern cities arose [2].

It turns out that the city is the main form of settlement of modern human being: on the one hand, it is not a natural habitat for people, so it negatively affects their health; on the other hand, it displaces the natural landscape, causing a violation of ecosystems and the biosphere as a whole, which has an even more detrimental effect on the health of the human population (Fig. 1).

Figure 1. An illustrative example of Biophilization of the urban environment

Obviously, urbanization has a negative impact on the health of citizens living in large cities, which means that the only way out of this situation is a radical revision of urban planning technologies. Thus, a new direction appeared at the intersection of Biology and Architecture-Eco-Urban Planning. A social approach to creating a friendly environment became the norm for Europe in the 2000s. The most famous example of new urbanism is the Superkilen landscape park in Copenhagen, which uses elements of different cultures in its design. The public zone, laid out on the site of the former railway tracks, became the center of attraction for the northern outskirts of the city and immediately reduced the social and racial contradictions of the previously unfavorable area.

Biomedical Sciences are the 21st Century and Urban Planning is another area of application of biological knowledge. When building or modernizing cities, we must take into account the Physiological characteristics and needs of the Human Body, as well as the general laws of Nature, and make the most of the achievements of science and technology.

Thus, in order to preserve Nature and our Health, we must build modern green, smart cities, high-tech and harmonious, with a low level of negative impact on nature, with an improved quality of life for our citizens [7, 8]. The Ecological Balance, Sustainability, Biodiversity in urban and rural zones are central to the survival strategy.

On the one hand, on the level of consumption of natural resources and the harmful effects of elements of the urban environment on nature, and on the other hand, on the productivity of the natural systems themselves.

References:

1. Disability and Development Report 2018. United Nations Department of Economic and Social Affairs. 2019. Available: https://social.un.org/publications/UN-Flagship-Report-Disability-Final.pdf (Accessed: 14.01.2023)
2. Ghost Protocol: Development and Displacement in Global China / Edited by Carlos Rojas and Ralph A. Litzinger. Duke University Press. 2016. Available: https://www.dukeupress.edu/ghost-protocol (Accessed: 14.01.2023)
3. UBALDE, M. How Does Urban Planning Affect Human Health? Our Health and the Health of Our Planet Depend on the Design of Our Cities. ISGlobal. Barcelona Institute for Global Health. 2021. Available: https://www.isglobal.org/en/healthisglobal/-/custom-blog-portlet/-como-impacta-la-planificacion-urbana-en-nuestra-salud-nuestra-salud-y-la-del-planeta-dependen-del-diseno-de-las-ciudades/7305043/0 (Accessed: 14.01.2023)
4. KLEPEIS, N.E., NELSON, V.C., et al. The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): a resource for assessing exposure to environmental pollutants. In: *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*. 2001. nr. 11, p. 231-252.
5. ВЛАДИМИРОВ, В.В. Город и ландшафт: (проблемы, конструктивные решения) / В.В. Владимиров, Е.М. Микулина, З.Н. Яргина. М.: Мысль, 1986. 238 с.
6. LEVINE, N. The Urbanism of Frank Lloyd Wright. Princeton University Press. Princeton and Oxford. Copyright © 2016 by Neil Levine. 446 p.
7. *Creating a Society in Harmony with Nature. Harnessing the Power of Forests in Japan and Beyond*. The University of Tokyo. Available: https://www.u-tokyo.ac.jp/en/whyutokyo/wj_002.html (Accessed : 14.01.2023)
8. Issue-Oriented Research Programs FY 2016-2020. Harmonization with Nature Research Program. Available: https://www.nies.go.jp/biology/en/research/frame/program.html#:~:text=This%20program%20is%20one%20of,Environmental%20Biology%20and%20Ecosystem%20Studies.&text=We%20aim%20to%20contribute%20to,benefits%20from%20the%20ecosystem%20sustainably. (Accessed: 15.01.2023)

RELEVANȚA BIOLOGIEI REPRODUCERII ȘI CONSERVĂRII ÎN CONTINUITATEA BIODIVERSITĂȚII

THE RELEVANCE OF REPRODUCTIVE AND CONSERVATION BIOLOGY IN THE CONTINUITY OF BIODIVERSITY

Ion BALAN[1], ORCID: 0000-0002-5431-6057
Dan Gheorghe DRUGOCIU[2], ORCID: 0000-0003-0271-2581
Nicolae ROŞCA[1], ORCID: 0000-0003-4705-5618
Sergiu BALACCI[1], ORCID: 0000-0001-9961-6806
Vladimir BUZAN[1], ORCID: 0000-0002-4982-1315
Vlada FURDUI[1], ORCID: 0000-0002-2232-3236
Vasile HAREA[1], ORCID: 0000-0003-1278-1089
Alexei HANȚAȚUC[1], ORCID: 0000-0002-2223-3265
Mihail MOROZ[2], ORCID: 0000-0002-4872-2435
Parascovia TURCANU[1], ORCID ID: 0000-0002-4189-8347
Iulia OLARU, ORCID: 0000-0002-2324-4365
Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova
[2] Universitatea de Ştiinţele Vieţii „Ion Ionescu de la Brad”,Iaşi, România
Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova

CZU: 573.6:591.1

e-mail: balanion@rambler.ru
e-mail: dan300457@yahoo.com
e-mail: nicolaerosca27@gmail.com
e-mail: sergiobalacci@gmail.com
e-mail: vladimirbuzan@yahoo.com
e-mail: vlada.furdui@mail.ru
e-mail: hareavasile3@gmail.com
e-mail: hantatucalexei1@gmail.com
e-mail: m.moroz@uasm.md
e-mail: paula_b1988@yahoo.com
e-mail: olaruiulia3@gmail.com

Wild and domestic animal breeding programs, a vital insurance strategy to conserve the biodiversity of endangered species and to facilitate the field of research that offers solutions to many aspects of the biodiversity crisis. Reproduction is a particularly essential component of conservation, where the protection of life remains one of society's highest priorities. When applying the biology of long-term or short-term preservation of preserved semen, it is necessary to take into account the specific aspects of cryobiology, or sperm dehydration, with the recovery of cellular and nuclear structures, being the major contributors, both to the preservation of biodiversity and How. to the development of reproductive sciences. Currently, advances in the

preservation of reproductive cells and the creation of cryogenics of genetic resources offer decisive solutions in the maintenance of biodiversity, and their strategy depends on the amount and duration of storage of frozen semen for several generations to come.

Keywords: *biodiversitate, conservare, material seminal, reproducere.*

Scăderea catastrofală a biodiversității este o amenințare globală la adresa propriei noastre existențe, care ne afectează economiile, egalitatea societății și modul de viață, inclusiv alimentele pe care le mâncăm și clima. Activitatea umană modifică mediul prea repede și, ca răspuns, organismele animalelor în evoluție nu reușesc să se adapteze, ceea ce duce la anumite disfuncții fiziologice și la dispariția lor. Numai restaurarea habitatelor ambientale nu va opri degradarea continuă a biodiversității, deoarece multe specii de animale sălbatice și domestice sunt acum fragmentate, rezultând populații neviabile cu o biodiversitate genetică scăzută. Una dintre soluțiile actuale este reproducția și conservarea resurselor genetice ale animalelor, care urmărește restabilirea și menținerea populațiilor suficiente cu diversitate genetică viabilă. Programele de reproducere a animalelor sălbatice și domestice, reprezintă o strategie de asigurare vitală pentru conservarea biodiversității speciilor pe cale de dispariție și pentru a facilita domeniul de cercetare, care oferă soluții asupra multor aspecte ale crizei biodiversității. Pe măsură ce criza biodiversității continuă, există o nevoie tot mai mult crescândă de gestionare globală a conservării speciilor și de interconectare a tuturor populațiilor de animale de-a lungul continuumului *ex situ - in situ,* pentru a maximiza diversitatea genetică disponibilă. De exemplu, comportamentul, fiziologia, reproducerea, bunăstarea animalelor etc. Mai mult, utilizarea programelor de reproducere a animalelor sălbatice în captivitate, în scopul menținerii diversității genetice nu are întotdeauna succes, din lipsa de reproducție a animalelor. De exemplu, din cauza adăposturilor și condițiilor de întreținere restrânse, nenaturale, problemelor de sănătate și creștere, alimentație neechilibrată, sau reflexe sexuale modificate, care au ca rezultat un comportament redus de reproducere, lipsa posibilităților de alegere a partenerului, sau numărul limitat de animale, care pot duce la încrucișări înrudite. Pentru unele specii de animale cu programe nereușite de reproducere, crioconservarea spermei, cu păstrare în criobănci și reproducerea prin biotehnologii avansate de însămânțări artificiale, poate salva genotipurile vulnerabile. Capacitatea de a manipula și conserva spermatozoizii a deschis calea pentru conservarea moștenirii genetice, oferind speranță pentru refacerea populațiilor și facilitarea programelor de reproducere artificială, ameliorarea eficienței de reproducere la diverse specii de animale, prin obținerea indivizilor genetic superiori, îmbunătățind potențialul general al efectivului sau a populației de animale.

În ultimul deceniu s-a înregistrat o creștere a dezvoltării metodelor noi de reproducție și conservare a biodiversității animalelor, precum și a potențialului valoros în întreținerea și creșterea animalelor. Multe dintre acestea au fost elaborate în conformitate cu prioritățile agriculturii și acvaculturii, în principal, atunci când întrunesc caracteristici genetice și epigenetice dorite. De exemplu, dezvoltarea unor trăsături, precum

proprietățile de reproducție, eficiența conversiei furajelor, sporul diurn, valoarea monetară și comercială. Biologia conservării dispune de un set diferit de scopuri și valori, prin aceea, că diversitatea genetică este, de obicei, mai apreciată decât uniformitatea. Biologia conservării își propune să înțeleagă și să susțină biodiversitatea înfloritoare, deoarece dispariția chiar și a unei singure specii poate compromite funcționarea unui întreg ecosistem. Esența reproducerii și conservării animalelor este menținerea diversității genetice în cadrul populațiilor de animale în condiții *in situ* și *ex situ,* care sunt suficient de mari pentru a fi sustenabile pe termen lung. În plus, în biologia reproducerii se utilizează și echilibrul dintre daune și beneficii, cu o pondere a beneficiilor detaliate în tehnicile potențiale de reproducție și conservare, inclusiv și a celulelor germinale primordiale.

Înțelegerea și susținerea reproducerii reprezintă o componentă deosebit de esențială a conservării, în care protecția viului rămâne una dintre cele mai înalte priorități ale societății și preocupări globale urgente. Aceasta necesită o cercetare diversificată și foarte complexă din mai multe motive. Principalul impediment este faptul, că biologia reproductivă este foarte variată, între, sau chiar, în cadrul speciilor de animale. De aceea, cercetările comparative asupra reproducerii și conservării speciilor sunt esențiale pentru descifrarea mecanismelor de specie. Cu toate acestea, sunt necesare cunoștințe vaste despre trăsăturile de reproducere la orice specie și aplicarea biotehnicilor fundamentale neinvazive de însămânțare artificială.

Realizările științei reproducerii în contextul biologiei conservării sunt adesea înțelese destul de restrâns și, doar în ceea ce se referă la utilizarea tehnologiei pentru reproducerea speciilor amenințate de animale. Deși biotehnologiile actuale, în linii generale, au fost dezvoltate pentru agricultură sau biomedicină. Dintre acestea, sunt însămânțarea artificială și transferul de embrioni cu rol potențial important în conservarea speciilor și susținerea populațiilor. În același timp, știința reproducerii pentru conservare trebuie privită cuprinzător, într-un sens cuprinzător, de ansamblu, deoarece nu se limitează doar la acțiunile de creștere a numărului de animale.

Știința reproducerii nu este limitată de specii, deși multe dintre tehnologiile avansate au fost elaborate, în principal, având în vedere mamiferele, dar și alte specii, precum sunt, păsările, peștii și amfibienii. De exemplu, există informații de specialitate despre caracteristicile reproductive și tehnicile de salvare a gameților pentru o gamă largă de vertebrate, oferind informații specifice anumitor specii. De asemenea, s-a evidențiat importanța științelor reproductive pentru conservare și societate, în general, venind în susținerea esenței, care prevede recunoașterea științelor reproducerii ca primordiale la nivel de comunitate și de politică, care contribuie la sănătatea și bunăstarea organismului și la continuitatea viului, per ansamblu.

Având în vedere informațiile actuale despre aplicarea biologiei conservării pe termen lung, sau pe termen scurt a materialului seminal și a altor resurse genetice, este foarte necesar să se țină cont de aspectele specifice ale criobiologiei, sau deshidratării spermatozoizilor, cu recuperarea structurilor celulare și nucleare, fiind contribuitori majori, atât la conservarea biodiversității, cât și la dezvoltarea științelor reproductive.

În ultimele două decenii sunt extinse tehnologiile avansate, care implică cercetări ale transferului nuclear și celulelor stem. Aceste cercetări, chiar dacă sunt salutate și popularizate ca metode de revoluționare a reproducerii și conservării, cu restaurarea speciilor dispărute, ele ridică dileme etice interesante și controversate, care necesită o anumită explorare cu multă gândire și grijă înainte de a fi folosite. În această ordine de idei, Uniunea Internațională pentru Conservarea Naturii a semnalat deja o notă de avertizare cu privire la utilizarea transferului nuclear și a amestecului materialului genetic conservat între specii.

În prezent se acordă o atenție considerabilă evitării sau minimizării reproducerii înrudite prin utilizarea rezonabilă a strategiilor de reproducere planificate, bazate pe istoricul de reproducere a animalelor. Indiferent de controversele etice existente, de bunăstarea animalelor și considerentele legislative, este necesar de menținut sănătatea prin evitarea depresiei de rudenie, subiect actual în ultimele decenii.

Actualmente progresele în conservarea celulelor reproductive și crearea criobăncilor de resurse genetice oferă soluții determinante în menținerea biodiversității. Din nefericire acest lucru este simplu ca concept, dar dificil în practică. În general, reieșind din posibilitatea conservării și stocării spermatozoizilor cu succes pe termen lung, în modul în care permite participarea lor la programele de reproducere, va apărea și posibilitatea de justificare și includere a animalelor donatoare, capabile să se reproducă, chiar și după moartea lor. Având în vedere acest lucru, încorporarea unor astfel de resurse genetice stocate în programele de reproducere planificate, crește diversitatea genetică disponibilă în reproducere și această strategie a fost revizuită pe larg în raport, atât cu speciile domestice, cât și cu cele sălbatice.

Timpul până la dispariția animalelor sălbatice depinde de intervalul reproducerii generațiilor și de strategiile de conservare și reproducere, utilizate pentru gestionarea populației, iar la existența băncii de material seminal crioconservat și aplicarea acestuia, timpul până la dispariție poate fi prelungit. Istoria lungă a progreselor în crioconservarea spermei la animale a facilitat strategiile genetice moderne în programele de reproducere, dar a fost, de asemenea, în fruntea evaluării și atenuării daunelor induse de crioconservare, inclusiv daune osmotice, oxidative și epigenetice care s-au extins la celulele somatice. Mai mulți autori au modelat avantajele teoretice, care pot fi obținute prin includerea criobăncilor în menținerea genetică a biodiversității. Criobăncile în prezent acoperă domenii diverse, cum sunt medicina umană, animalele de fermă, sălbatice, de laborator etc. Diferite tipuri de celule reproductive sunt acum stocate în criobănci: în principal material seminal și celule germinale primordiale ale diverselor specii de mamifere, păsări, pești, crustacee și al. Unele criobănci includ și celule somatice, cu speranța, că în viitor, aceste celule vor fi reprogramate pentru a deveni celule de reproducere. În plus, s-a stabilit că rezultatele depind de strategiile de reproducere, de frecvența cu care probele de material seminal congelat sunt utilizate pentru reproducere și de compoziția genetică a diversității populației de animale. De asemenea, este evident, că succesul utilizării strategiilor criobăncilor genetice depinde

de cantitatea materialului seminal congelat și de durata de stocare a lui pentru mai multe generații viitoare.

Prin urmare, principiile generale de extindere a intervalelor între generațiile populațiilor de animale, a confirmat potențialul util al crioconservării materialului seminal, iar posibilitatea de prelungire a intervalelor dintre generații va reduce incidența adaptărilor genetice. În același timp, materialul seminal crioconservat contribuie la această prelungire, dar și poate spori gradul de rudenie. De exemplu, dacă o populație de organisme se micșorează în mărime, probabilitatea ca părinții să fie înrudiți genetic crește, determinând creșterea nivelului de consangvinizare. Ca urmare, unii indivizi din generația următoare nu vor putea supraviețui și să se înmulțească, ceea ce înseamnă că efectivul reproductiv de animale se va micșora în număr, provocând consangvinizare suplimentară între indivizi. Dacă nu este verificat și corectat, acest proces va continua până când populația va dispărea definitiv. Sau invers, prin recolectarea și stocarea materialului spermatic în criobănci, cu folosirea ulterioară a lui pentru a restabili o parte din diversitatea genetică pierdută, viabilitatea populațiilor poate fi salvată. Totodată, dacă criobăncile trebuie să fie un instrument eficient de reproducție și conservare a biodiversității, atunci este important ca modul în care se selectează și se stabilesc prioritățile speciilor pentru depozitare să se realizeze după o metodologie clară, coordonată și transparentă.

Rezultatele analizei detaliate a genotipurilor individuale adaugă o nouă dimensiune formelor mai tradiționale de management genetic prin înregistrări ale reproducției cu utilizarea materialului crioconservat, care contribuie la menținerea nivelurilor maxime generale de diversitate.

O altă justificare pentru conservarea materialelor genetice congelate se concentrează mai mult pe menținerea materialului spermatic congelat, util în viitor pentru studii de evoluție și filogenetică a populațiilor. Proiectele științifice de cercetare, implică colectarea și conservarea pe scară largă a materialului seminal cu obiective speciale de reproducere în preconizarea rezultatelor progreselor tehnologice aplicate, care vor dezvolta rezultate benefice pentru reproducere.

Integrarea practică a băncilor de resurse genetice și creșterea animalelor nu este ușor de realizat în mod fiabil. Mai multe probleme rămân de rezolvat, nu în ultimul rând, stabilirea unor metode reproductibile de crioconservare a materialului seminal, nu numai pentru diferite grupuri de specii, dar și pentru specii individuale. Utilizarea globală și cu succes a materialului seminal criocongelat, pentru creșterea comercială a animalelor, poate furniza percepții false, referitoare la aplicarea tehnologiilor de bază pentru utilizare la diverse specii.

Cercetările ample fundamentale, indiferent de speciile implicate, trebuie să reprezinte o prioritate, ori de câte ori, se are în vedere un nou proiect, care implică o tehnologie de reproducere a animalelor. În practică, există multe proiecte de conservare și păstrare a materialelor genetice, axate pe crioconservarea materialului seminal reproducător al diverselor specii, incluzând mamifere, păsări, pești, amfibieni, reptile și corali. În mod

critic, toate aceste proiecte au necesitat un nivel ridicat de cunoștințe anterioare, detaliate despre fiziologia reproductivă și biotehnologia conservării celulelor reproductive.

Un alt element al biologiei reproducerii este tehnologia însămânțării artificiale, strict necesară pentru funcționarea cu succes a băncilor de material genetic, care conțin material seminal crioconservat. Deși, pentru majoritatea mamiferelor este extrem de important să se asigure, că intrarea spermatozoizilor în tractul reproducător feminin, coincide cu stadiul optim al ciclului reproductiv feminin, adesea cu câteva ore înainte de ovulație, acest lucru nu este strict neapărat pentru păsări, reptile și unii pești, femelele căror pot stoca spermatozoizii pentru câteva zile, săptămâni sau chiar ani.

Totodată, este necesar de a se lua în calcul faptul, că durata depozitării spermatozoizilor în tractul reproducător feminin la mamifere, este mai puțin impresionantă decât la păsări și reptile, iar această observație, care nu este specifică speciei, a determinat sugestia, că extractele de celule epiteliale oviductale ale acestora va putea prelungi supraviețuirea spermatozoizilor, contribuind la îmbunătățirea proprietăților mediilor sintetice pentru conservarea spermei. Investigarea acestei ipoteze a determinat necesitatea includerii substanțelor proteice în componența mediilor sintetice crioprotectoare pentru celulele reproductive.

Astfel, optimizarea noilor instrumente și abordări va contribui la accelerarea explorării și înțelegerii mecanismelor de bază ale spermatogenezei, reproducerii și conservării, precum și asupra modului, în care acestea pot fi influențate de diferiți factori interni și externi (îmbătrânire, patologii, schimbări de mediu etc). Cu toate acestea, menținerea și salvarea biodiversității prin aplicarea biologiei reproducerii și conservării, va trebui să includă metodic, prin cercetări științifice, programe concrete de reproducere a animalelor, prin dezvoltarea însămânțărilor artificiale ale efectivului femel cu material seminal crioconservat, stocat în criobănci. Alegerea speciilor prioritare de animale (domestice, sălbatice) va rămâne în continuare un punct esențial de analiză și discuție în biologia reproducerii și conservării biodiversității, deoarece depinde de o mulțime de factori, care deseori nu sunt argumentați științific. În mod ideal, va fi necesar de studiat biologia reproducerii la toate speciile existente.

ANALIZA BIOCHIMICĂ A ACTIVITĂŢII CATALAZEI LA UN GRUP DE BACTERII IZOLATE DIN APA LACURILOR „LA IZVOR”

BIOCHEMICAL ANALYSIS OF CATALASE ACTIVITY IN A GROUP OF BACTERIA ISOLATED FROM THE WATER OF “LA IZVOR” LAKES

Ludmila BALAN, ORCID: 0000-0002-8319-6808
Valerina SLANINA, ORCID: 0000-0002-9833-7933,
Nina BOGDAN-GOLUBI, ORCID: 0000-0003-2199-4414,
Institutul de Microbiologie şi Biotehnologie al UTM, Chişinău, R. Moldova

CZU: 574.5:579.68

e-mail: ludmila.batir@imb.utm.md
e-mail: valerina.slanina@imb.utm.md
e-mail: nina.bogdan@imb.utm.md

Determination of bacterial enzyme activity is widely studied in recent years both through biochemical and molecular analysis. Catalase, peroxidase and superoxide dismutase are considered an important antioxidant enzymes that prevents cellular damage by the action of free radicals. The researches have been carried out to study catalase activity in biomass of some bacterial strains isolated from the lakes of the “La Izvor” park. The results of the study show that out of 20 strains 17 are catalase-producing bacteria, where Bacillus safensis CNMN-BB-26 and Pseudomonas poae CNMN-Ps-09 are active strains with values of 228,94 and 270,16 mmol/min/mg protein, respectively, Bacillus velezensis CNMN-BB-14 produced the highest value of 380,68 mmol/min/mg protein.

***Cuvinte-cheie**: catalase activity, bacteria, protein, spectrophotometric analysis*

INTRODUCERE

Cererea industrială pentru enzimele microbiene a apărut pe piață cu cea mai rapidă creștere, iar cererea catalazei este una dintre ele, datorită importanţei pe care o are în utilizarea la degradarea peroxidului de hidrogen. Catalaza este o enzimă antioxidantă importantă care distruge peroxidul de hidrogen format în urma metabolismului celular normal, cu formarea de apă și oxigen, prevenind peroxidarea lipidică a membranelor și deteriorarea celulelor. De asemenea, catalaza este una dintre enzimele industriale importante folosite în metodele diagnostice și analitice sub formă de biomarkeri și biosenzori pe lângă aplicațiile enorme în domeniul textilelor, alimentaţiei şi cel farmaceutic [1, 2].

Catalaza are o masă moleculară egală cu 250 kDa și constă din patru grupuri de hemoproteine. Ca și alte enzime antioxidante, catalaza este produsă și de un spectru larg de organisme procariote și eucariote. Aceasta este o enzimă intracelulară care a fost descoperită la majoritatea anaerobilor facultativi și la toate bacteriile aerobe, dar nu este

prezentă la anaerobii obligatorii [3, 4]. Catalaza este al doilea cel mai abundent antioxidant enzimatic (după superoxiddismutază), care atenuează îmbătrânirea, cataracta, cancerul, deficiența nutrițională, ateroscleroza și diabetul [4].

Această enzimă omniprezentă, găsită în trei forme, a fost utilizată pentru o serie de aplicații industriale, de diagnostic și medicale. Este produsă și purificată dintr-un număr de microorganisme, plante și animale [1, 4, 5]. Peroxidul de hidrogen (H_2O_2), un oxidant puternic, este pe larg folosit ca reactiv de spălare în fabricile de semiconductori și ca agent de albire în industriile textile, astfel, apele industriale uzate trebuie tratate şi eliminat H_2O_2 deoarece afectează negativ atât flora cât și fauna înconjurătoare [1, 7]. Tratarea cu substanțe chimice are un şir de dezavantaje, datorită toxicităţii acestora care la fel mai dăunează şi nămolului activ. Abordarea care implică degradarea enzimatică a H_2O_2 cu ajutorul catalazei este o alternativă mai sigură faţă de tratamentul chimic [1].

Astfel, în ultimii ani au fost efectuate mai multe cercetări cu privire la activitatea enzimatică a unor bacterii atât prin analize biochimice cât şi moleculare. Astfel, enzimele antioxidante precum catalaza, peroxidaza şi superoxiddismutaza joacă un rol important în mai multe procese microbiene independente de stresul oxidativ [8].

Cercetările asupra tulpinii *Bacillus subtilis* au permis de a stabili că, s-a găsit o activitate vegetativă a catalazei secretată de celulele acesteia în timpul fazei de staţionare a creşterii, ceea ce are o importanţă esenţială în protecţia completă a celulelor împotriva stresului oxidativ [8].

În ultimii ani ne-am axat pe cercetări ce ţin de izolarea tulpinilor noi de microoranisme din lacurile parcului „La Izvor” din mun. Chişinău, în vederea selectării celor de interes biotehnologic şi depozitarea acestora în Colecţia Naţională de Microorganisme Nepatogene (CNMN) din cadrul Institutului de Microbiologie şi Biotehnologie (IMB) al Universităţii Tehnice a Moldovei (UTM). Astfel, în urma cercetărilor efectuate au fost izolate mai multe grupuri de microorganisme, din care şi 65 tulpini noi de bacterii nepatogene, din acestea 20 tulpini prezintă interes datorită activităţii antifugice şi antimicrobiene pronunţate dar şi a activităţii enzimatice ca cea amilolitică, a catalazei, lipazei şi celulazei.

Astfel, scopul cercetărilor noastre a constat în analiza biochimică a activităţii catalazei prin determinarea cantitativă a acesteia în biomasa unor tulpini de bacterii izolate din lacurile parcului „La Izvor”.

MATERIALE ŞI METODE

În studiu au fost incluse 20 tulpini de bacterii izolate în urma evaluării biodiversităţii acvatice din apa, nămolul şi biofilmele formate pe lacurile din parcul „La Izvor”, probele fiind recoltate din diferite sectoare, fiind selectate cele mai active tulpini ce prezintă interes biotehnologic care au fost depozitate în CNMN) din cadrul IMB al UTM: *Pseudomonas poae* CNMN-Ps-09, *Bacillus velezensis* CNMN-BB-12, *Bacillus velezensis* CNMN-BB-13, *Bacillus velezensis* CNMN-BB-14, *Bacillus velezensis* CNMN-BB-15, *Bacillus velezensis* CNMN-BB-16, *Bacillus velezensis* CNMN-BB-17, *Bacil-*

lus velezensis CNMN-BB-18, *Micrococcus yunnanensis* CNMN-BM-19, *Micrococcus yunnanensis* CNMN-BM-20, *Paenibacillus pabuli* CNMN-BP-21, *Planococcus ruber* CNMN-BP-22, *Peribacillus simplex* CNMN-BP-23, *Planococcus chinensis* CNMN-BP-24, *Bacillus safensis* CNMN-BB-25, *Bacillus safensis* CNMN-BB-26, *Bacillus safensis* CNMN-BB-27, *Peribacillus simplex* CNMN-BP-28, *Bacillus rugosus* CNMN-BB-29, *Micrococcus aloeverae* CNMN-BM-30.

În calitate de mediu nutritiv pentru cultivarea şi creşterea tulpinilor menţionate, a fost utilizat agarul nutritiv. Cultivarea s-a efectuat la temperatura de +30±1°C, timp de 24 – 48 ore, iar biomasa bacteriilor a fost determinată gravimetric [9, 10].

Activitatea catalazei (CAT) s-a determinat cu utilizarea metodei spectrofotometrice la o lungime de undă de 240 nm, care se bazează pe capacitatea peroxidului de hidrogen de a interacţiona cu molibdatul de amoniu, formând un complex colorat stabil [11]. Activitatea catalazei se exprimă în mmol/min/mg de proteină, datorită determinării cantitative a produsului reacţiei într-o unitate de timp raportată la 1 mg de proteină.

Conţinutul de proteine a fost determinat conform metodei propuse de Lowry [12].

Prelucrarea statistică a rezultatelor a fost efectuată utilizând *Microsoft Excel 2010*. Rezultatele au fost exprimate prin calcularea mediei, deviației standard și a intervalului de încredere pentru o medie a trei repetări. Toate diferențele au fost considerate semnificative statistic pentru P≤0,05.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Cercetările efectuate de către echipa noastră de cercetători au constat în, determinarea cantitativă a activităţii catalazei la un şir de tulpini de bacterii izolate în anii precedenţi din apa lacurilor din parcul “La Izvor”, în vederea depistării celor mai active ce prezintă interes biotehnologic. Determinarea activităţii catalazei a fost efectuată în faza de creştere exponenţială (logaritmică), adică după 48 ore de cultivare pe mediul agar nutritiv, deoarece aceasta este faza în care creşterea masei de celule poate fi determinată cantitativ prin dublarea numărului acestora într-o unitate de timp.

Astfel, în urma cercetărilor efectuate asupra determinării cantitative a activităţii catalazei în biomasa unor tulpini de bacterii, s-a stabilit că, din totalul de 20 de tulpini incluse în studiu, 3 posedă cea mai înaltă activitate a CAT de cca 228,94 şi 270,16 mmol/min/mg proteină, pentru *Bacillus safensis* CNMN-BB-26 şi *Pseudomonas poae* CNMN-Ps-09, respectiv, şi de cca 380,68 mmol/min/mg proteină pentru *Bacillus velezensis* CNMN-BB-14 (Fig. 1).

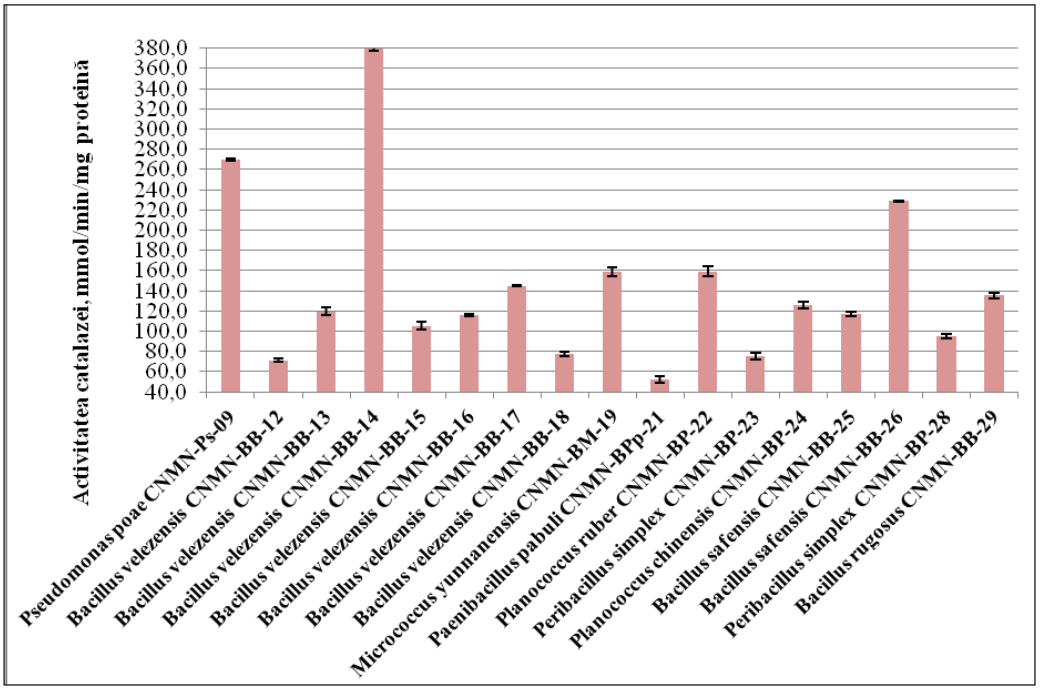


Figura 1. Activitatea catalazei în biomasa unor tulpini de bacterii, după 48 ore de cultivare pe mediul agar nutritiv

Pentru alte 10 tulpini incluse în cercetare, activitatea catalazei variază între 94,99 – 159,37 mmol/min/mg proteină, iar pentru 4 tulpini activitatea catalazei variază între 52,18 – 77,51 mmol/min/mg proteină. De asemenea, s-a stabilit că 3 dintre tulpinile studiate cum ar fi: *Micrococcus yunnanensis* CNMN-BM-20, *Bacillus safensis* CNMN-BB-27 şi *Micrococcus aloeverae* CNMN-BM-30, practic nu posedă activitate antioxidantă deoarece conţinutul activităţii catalazei este la un nivel extrem de scăzut, în schimb aceste tulpini posedă activitate antimicrobiană pronunţată asupra tulpinilor de fungi fitopatogeni.

CONCLUZII

În rezultatul cercetărilor putem concluziona că, din 20 tulpini de bacterii izolate din lacurile parcului "La Izvor", activitatea catalazei se manifestă la 17 din ele, cea mai sporită fiind la tulpinile *Bacillus safensis* CNMN-BB-26 şi *Pseudomonas poae* CNMN-Ps-09, ce constituie 228,94 şi 270,16 mmol/min/mg proteină, respectiv, şi la *Bacillus velezensis* CNMN-BB-14 care are cea mai înaltă valoare de cca 380,68 mmol/min/mg proteină. Aceste tulpini pot fi utilizate ca obiecte biotehnologice cu un înalt potenţial biosintetic şi activitate enzimatică sporită.

Referinţe:

1. BALJINDER, S.K., BALWINDER, S.S. Tailoring nutritional and process variables for hyperproduction of catalase from a novel isolated bacterium *Geobacillus* sp. BSS-7. In: *Kauldhar and Sooch Microb Cell Fact*. 2016. vol. 15, nr. 7, p.1-16. DOI 10.1186/s12934-016-0410-1.
2. EFREMOVA, N., CHISELIȚA, O., CHISELIȚA, N., BEȘLIU, A., TOFAN, E., LOZAN, A., DANILIȘ, M. Activitatea enzimatică a unor extracte din biomasa levurilor deșeurilor industriei de bere. In: *Studia Universitatis Moldaviae*. 2021. nr.1(141), p. 121-126.
3. SWITALA, J., et al. Diversity of properties among catalases. In: *Arch. Biochem. Biophys*. 2002. vol. 401, p.145-154.
4. MAHMOUD, H.H. Simple spectrophotometric assay for measuring catalase activity in biological tissues. In: *BMC Biochemistry*. 2018. vol. 19, nr. 7, p. 1-8. https://doi.org/10.1186/s12858-018-0097-5.
5. CHELIKANI, P., FITA, .I, LOEWEN, P.C. Diversity of structures and properties among catalases. In: *Cell Mol Life Sci*. 2004. vol. 61, p.192–208.
6. SOOCH, BS., KAULDHAR, BS., PURI, M. Recent insights into microbial catalases: isolation, production and purification. In: *Biotechnol Adv*. 2014. vol. 32, p.1429–1447.
7. XENOPOULOS, MA., BIRD, DF. Effect of acute exposure to hydrogen peroxide on the production of phytoplankton and bacterioplankton in a mesohumic lake. In: *Photochem Photobio*. 1997. vol. 66, nr. 4, p.471–478.
8. NACLERIO, G., BACCIGALUPI, L., CARUSO, C., et. al. *Bacillus subtilis* Vegetative Catalase Is an Extracellular Enzyme. In: *Applied and Environmental Microbiology*. 1995. vol. 61, nr. 12, p.4471-4473.
9. LIU, H.Z., QIANG, W., YUAN, Y.L., FANG, F. Statistical optimization of culture media and conditions for production of mannan by *S. cerevisiae*. In: *Biotech. and Bioprocess Engineering*. 2009. vol. 14, p.577-583.
10. ZARNEA, G.R., MIHAILESCU, S. Principii şi tehnici de microbiologie generală. Bucureşti: 1992.
11. KOMINA, A.V., KOROSTILEVA, K.A., GYRYLOVA, S.N., BELONOGOV, R.N., RUKSHA, T.G. Interaction Between Single Nucleotide Polymorphism in Catalase Gene and Catalase Activity Under the Conditions of Oxidative Stress. In: *Physiol. Res.* 2012. vol. 61, p.655-658.
12. LOWRY, O., ROSEBOUG, N., FARR, A. et al. Protein measurement with the folin phenol reagent. In: *Journal of Biological Chemistry*. 1951. vol. 193, p.265-275.

APLICAREA UNOR METODOLOGII EUROPENE ELABORATE ÎN CADRUL PROGRAMELOR CONTINENTALE ÎN CERCETĂRILE ECOLOGICE DIN MOLDOVA

THE APPLICATION OF SOME EUROPEAN METHODOLOGIES ELABORATE WITHIN THE CONTINENTAL PROGRAMS IN ECOLOGICAL RESEARCH IN MOLDOVA

Adam BEGU, ORCID:
Valeriu BRAŞOVEANU, ORCID: 0000-0002-8974-6700
Institutul de Ecologie și Geografie din cadrul Universității de Stat din Moldova, Republica Moldova

CZU: [630*1:502.3]:303.4(478) e-mail: adambegu@gmail.com

The monitoring of the state of the environment carried out in the Republic of Moldova by means of non-instrumental (bio-indication) and instrumental (analysis/analytical) methods applied in European programs allowed to obtain some parameters compatible with those of other countries and which are included in the continental databases. Thus, based on the spatial distribution of SO2 in the atmospheric air, established on the basis of bioindication, we find that it differs greatly from that indicated in the same 32 cells (50x50km) of the European EMEP program, the main reason being the low elevation and the fragmentation of the forests and the rugged relief, fact that allowed us to propose the reduction of the cell surface.

It performed a comparative analysis of throughfall atmospheric deposition in the Republic of Moldova to that determined in the intensive (level II) forest monitoring plots in Europe. Monitoring ions S-SO_4^{2-}, N-NO_3^- și N-NH_4^+ was carried out according to the methodology recommended by the International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests (ICP Forests). Throughfall deposits of mineral ions recorded in forests studied in Republic of Moldova are comparable to deposits recorded in the central and central-eastern European regions.

***Cuvinte-cheie**: depuneri atmosferice, monitoring ecologic, păduri.*

INTRODUCERE

Pe lângă faptul că, ponderea ecosistemelor ecologic stabilizatoare din țara noastră este sub necesarul de 15%, în zonele industriale ele sunt supuse unui impact antropic local şi transfrontalier puternic [1]. Poluarea cu SO_2 afectează clorofila, transformând-o în feofitină prin înlocuirea ionului de Mg cu doi ioni de H, astfel micşorând capacitatea de fotosinteză [2,3]. Surplusul de metale grele, în asociere cu SO_2, inhibă procesele fotochimice ale fotosintezei [4]. SO_2 pătrunde în frunze prin stomate sau prin difuzie cuticulară, unde se dizolvă, formând HSO_3 şi SO_3, ce schimbă pH-ul citoplasmei spre mediu acid, care afectează fotosinteza [5].

Tradiţional, monitorizarea strictă a fenomenelor negative, se realizează prin metoda instrumentală, instalând o reţea ecologică complexă [6], care semnalizează, în regim non-stop, dinamica fenomenelor. Făcând o retrospectivă largă a fito– şi zooindicaţiei, metoda biomonitoringului este propusă spre utilizarea în supravegherea stării ecosistemelor forestiere ca alternativă importantă metodei instrumentale [7]. În cadrul Institutului de Ecologie și Geografie au fost realizate studii privind poluărea aerului și a depunerilor atmosferice prin metoda biomonitoringului (neinstrumentală) și metoda analizelor chimice (instrumentală), bazate, respectiv, pe ***programul EMEP*** (Programului de cooperare pentru monitorizarea și evaluarea transportului pe distanță lungă a poluanților atmosferici în Europa) și ***programul ICP Forests*** **(**International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests).

Studiul bazat pe programul EMEP. Convenţia privind poluarea atmosferică transfrontalieră pe distanţe lungi (Geneva, 1979) [8] a fost ratificată de republica Moldova la 09.07.1995, ulterior RM a semnat şi Protocoale din cadrul Convenţiei:, privind POPs (Aarhus, 1998);, privind MG (Aarhus, 1998) şi, privind combaterea acidifierii, eutroficării şi ozonului la nivelul solului (Gothenburg , 2000). Reieşind din prevederile art. 6 „Controlul calităţii aerului” ţările sunt chemate să elaboreze sisteme de control al calităţii aerului compatibile, econome şi care nu produc deşeuri.

Deoarece amplasarea staţiilor de supraveghere (art. 9, p. e) pe o arie largă este imposibilă, situaţia reală dictează aplicarea altor tehnici, neinstrumentale (art. 7, p. b) în supravegherea emisiilor de poluanţi atmosferici. Astfel, noi considerăm actuală şi de perspectivă aplicarea metodei bioindicaţiei în estimarea efectelor compuşilor sulfuroşi, îndeosebi, asupra vegetaţiei forestiere, care în RM consatitue circa 13,8 % din teritoriul ţării şi au funcţie ecologică (Biraul Național de Statistică al RM, 2019) [9] .

Cei mai cunoscuţi indicatori ai calităţii aerului sunt lichenii, utilizaţi cu succes în monitoringul ecologic din multe ţări ale lumii, fapt confirmat prin recunoaşterea lor mondială ca bioindicatori [10, 11, 12, 13, 14]. Creşterea lentă şi longevitatea sporită a lichenilor (uneori 2000-4000 ani) permite utilizarea lor ca bioindicatori în orice anotimp. Conform EMEP Report 1/2023 elaborat de Institutul Meteorologic din Norvegia, poluarea transfrontalieră rămâne actuală pentru multe state din Europa, iar Republica Moldova este situată în zona depunerilor de SO_2 dintre 400-500 Gg/an [15]. Conform definiției date în Protocolul privind finanțarea pe termen lung a Programului de cooperare pentru monitorizarea și evaluarea transportului pe distanță lungă a poluanților atmosferici în Europa (EMEP): „Sfera geografică a EMEP înseamnă zona în care, coordonată de centrele internaționale ale EMEP, se efectuează monitorizarea.” Această definiție a fost menționată în toate protocoalele următoare la Convenție. De la adoptarea sa în 1984, pe măsură ce părțile au ratificat sau au aderat la Protocolul EMEP, domeniul geografic de aplicare al EMEP s-a extins, iar grila EMEP a fost modificată în mod semnificativ de două ori. Din 1984 până în 1997 a fost utilizată o grilă de 150x150 km^2. În 1997, rezoluția grilei a fost modificată la 50x50 km^2, în timp ce zona acoperită de grila EMEP cu rezoluție mai fină a rămas neschimbată. În 2008, domeniul EMEP de 50x50 km^2 a

fost extins. Din anul 2017 rezoluția spațială a fost crescută la 0,1° x 0,1° grila de longitudine-latitudine. Dacă grila din 2008 conținea circa 21500 celule, apoi cea din 2017 include circa 624000 celule în Europa, iar pentru Republica Moldova aceste date au evoluat de la 32 până la 489 celule.

La cea de-a 36-a sesiune a Corpului de conducere EMEP, Centrele EMEP au sugerat să crească rezoluția spațială și să schimbe proiecția la o grilă EMEP de 0,1° x 0,1° longitudine-latitudine într-un sistem de coordonate geografice (WGS84). Noul domeniu EMEP va acoperi zona geografică cuprinsă între 30° N-82° latitudine N și 30° W-90° longitudine E. Acest domeniu reprezintă un echilibru între nevoile politice, nevoile științifice și fezabilitatea tehnică. Părțile sunt obligate să raporteze emisiile din rețea în noua rezoluție a rețelei din anul 2017.

Studiul bazat pe programul ICP Forests. Fenomenul de poluare atmosferică, considerat un factor predispozant, însoţitor sau atenuant al disfuncţionalităţii întregului ecosistem, a fost apreciat ca ipoteză principală privind cauzele simptomelor diferitelor tipuri de vătămare, de natură fiziologică şi mecanică. Totuşi, majoritatea explicaţiilor dezvăluie insuficienţa cunoştinţelor legate de funcţionarea normală a ecosistemelor forestiere, insuficienţa cercetării declinului pădurilor, respectiv a stării de sănătate a acestora, având drept ţintă fundamentarea ştiinţifică a criteriilor de stabilitate a pădurilor [16, 17].

În studiul realizat de Draaijers (1993) [18], este dată o caracteristică a principalilor tipuri de poluanți atmosferici transportați la distanță, care sunt consideraţi ca potenţială cauză ce contribuie la intensificarea degradării stării ecosistemelor forestiere. Astfel, poluanții atmosferici care influențează direct sau indirect declinul pădurilor sunt: în stare gazoasă – compuși ai sulfului (SO_2, SO_3), compuși ai azotului (NO, NO_2, HNO_3, NH_4NO_3, HNO_2, NH_3), foto-oxidanți, hidrocarburi, amestecuri de poluanți; în stare lichidă: ploi și ceață acide, conținând NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, oxidanți (H_2O_2), hidrocarburi; în stare solidă (particule): compuși acizi ai sulfului și ai azotului, conținând NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, metale grele, hidrocarburi [19].

Activitatea de evaluare şi supraveghere a stării de sănătate a pădurilor desfăşurată la nivel global, regional şi local s-a dezvoltat continuu, culminând în perioada actuală cu efectuarea unor ample cercetări ştiinţifice cu caracter interdisciplinar de evaluare a efectelor principalilor factori ce acţionează asupra stării ecosistemelor forestiere, în special, poluarea atmosferică și modificările climatice. Astfel, la nivel european, în 1985 a fost lansat Programul ICP Forests (International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests), cu două nivele de monitorizare. Nivelul I de supraveghere la scară mare (națională și continentală) a stării pădurilor, bazată pe rețele naționale (2x2 km) și cea europeană (16x16 km), include sondaje permanente, cu o intensitate mai redusă a evaluărilor, înregistrându-se doar vătămările fiziologice – defolierea şi decolorarea frunzişului, precum şi vătămările fizice. Nivelul II de supraveghere intensivă a stării pădurilor, include evaluarea concentraţiilor agenţilor fitotoxici (O_3, NO_2, SO_2, NH_3), supravegherea stării de sănătate a pădurilor (boli și dăunători), al nivelului de nutriţie al arborilor, a stării solurilor forestiere, a calităţii depunerilor atmo-

sferice, a parametrilor climatici, evaluarea biodiversităţii vegetale etc [20, 21]. În acest program este încadrată și țara noastră, prin rețeaua națională și transnațională sistematică (16x16 km), unde Institutul de Cercetări și Amenajări Silvice efectuează doar defolierea şi decolorarea frunzişului speciilor edificatoare.

Pornind de la experiența unor țări europene de monitorizare a depunerilor atmosferice de ioni minerali în ecosistemele forestiere și de la faptul că până în prezent în Republica Moldova astfel de studii nu au fost efectuate [22], scopul cercetărilor noastre este de a evalua cantitativ și calitativ depunerile atmosferice pentru a preveni impactul ecologic și pentru ameliorarea stării ecosistemelor forestiere din Republica Moldova (RM).

În aceste condiţii se cere ca în ţara noastră să fie efectuate cercetările de supraveghere a stării ecosistemelor forestiere, care se reflectă și în obiectivele Conferințelor Ministeriale privind protecția pădurilor din Europa (Strasbourg, 1990; Helsinki, 1993; Lisabona, 1998; Viena, 2003; Varșovia, 2007; Oslo, 2011), precum și în Convenția – cadru privind Schimbările Climatice (Rio de Janeiro, 1992) și Convenția privind Diversitatea Biologică (Rio de Janeiro, 1992).

MATERIAL ȘI METODĂ

Studiul bazat pe programul EMEP. Cercetări în teren: inventarierierea speciilor de licheni şi a surselor de poluare; colectarea mostrelor de biotă. ***Cercetări în laborator****:* determinarea apartenenţei sistematice a speciilor colectate [23], a statutului de protecţie şi a toxitoleranţei faţă de SO_2 [24], abundenţei/acoperirea substratului de către speciile de licheni, conform scalei [25] cu modificările propuse de autor [26] .

Studiul bazat pe programul ICP Forests. Pentru evaluarea și supravegherea efectelor poluării atmosferice asupra componentelor ecosistemelor forestiere din Republica Moldova, cercetările din lucrarea dată, au fost efectuate în 10 suprafețele experimentale incluse în reţeaua europeană sistematică de monitoring forestier (Fig.1), conform metodologiei armonizate și recomandate de programul internațional ICP Forests [21]. Riscul poluării aeriene a ecosistemelor forestiere a fost evaluat în funcție de poziția fizico-geografică a ecosistemelor studiate și de repartizarea geografică a surselor locale și transfrontaliere de poluare. La fel, s-a ținut cont de influențele factorilor biotici (tip de vegetație, specii dominante ș.a.) și abiotici (tip de sol, relief, altitudine, condiții climatice).

A fost aplicată metoda de estimare a depunerilor atmosferice sub coronamentul arborilor („*throughfall method*”), prin determinare cantitativă şi calitativă a precipitațiilor incidente în coronamentul arborilor [21, 27]. Colectarea, determinarea, păstrarea și analiza chimică a mostrelor a fost realizată conform metodologiei recomandate de programele internaționale ICP Forests, EMEP, ICP Vegetation și ICP IM [28, 29, 30, 31].

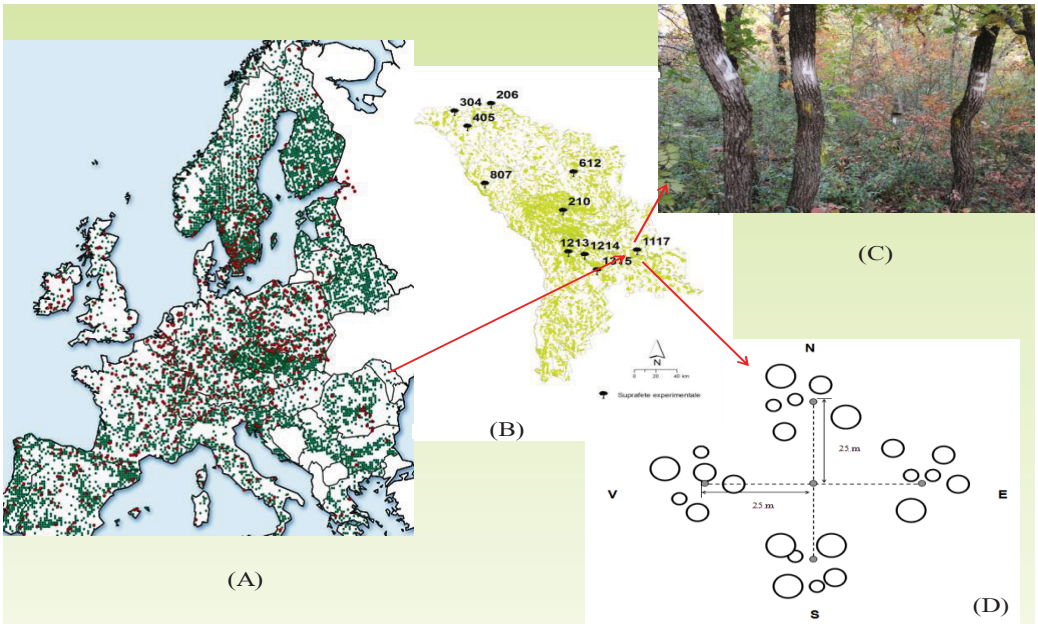


Fig. 1. Schema amplasării suprafețelor experimentale din RM (B), incluse în rețeaua sistematică europeană de monitoring forestier (A), aspectul (C) și schema unei suprafeței de probă permanentă (D)

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Studiul bazat pe programul EMEP. Studii privind poluanţii atmosferici, ce provoacă dereglări în activitatea vitală a lichenilor au realizat: [32, 33, 34, 35, 36, 37] Bazându-ne, atât pe studiul diversității, abundenței și toxitoleranței lichenilor din 62 de ecosisteme (Fig.2), cât și pe cele mai cunoscute 20 de scale (cu 2-12 trepte) a fost elaborată o scală cu 6 trepte pentru țara noastră (Tab. 1), conform căreia am apreciat calitatea aerului atmosferic (Fig. 2).

Tabelul 1

Gradaţii de Evaluare a Calităţii Aerului în funcţie de abundenţa speciilor cu diferit grad de toxitoleranţă faţă de conţinutul de SO_2 în atmosferă

Calitatea aerului	Conţinutul SO în aşer, mg/m	Abundenţa speciilor cu diferit grad de toxitoleranţă, % din suprafaţa substratului	Culoare convenţională
1.Curat	<0,05	I > 10 sau I < 10 și II > 75	albastru
2.Slab poluat	0,05-0,1	I – 0 -10 sau II – 50-75	azuriu
3.Moderat poluat	0,1-0,2	II - 10-50 sau III > 50	verde
4.Poluat	0,2-0,3	III - 10-50 sau IV > 50	galben

5.Puternic poluat	0,3-0,5	IV - 10-50 sau V - 1-100	roşu
6.Poluare critică	>0,5	Lipsa deplină a lichenilor	negru

Pe teritoriul Republicii Moldova au fost identificate 3 ecosisteme forestiere în care aerul este evaluat ca aer curat, 11- aer slab poluat, 31- aer moderat poluat, 12- aer poluat, 3- aer puternic poluat și cele cu poluare critică a aerului - lipsesc.

(a) (b)

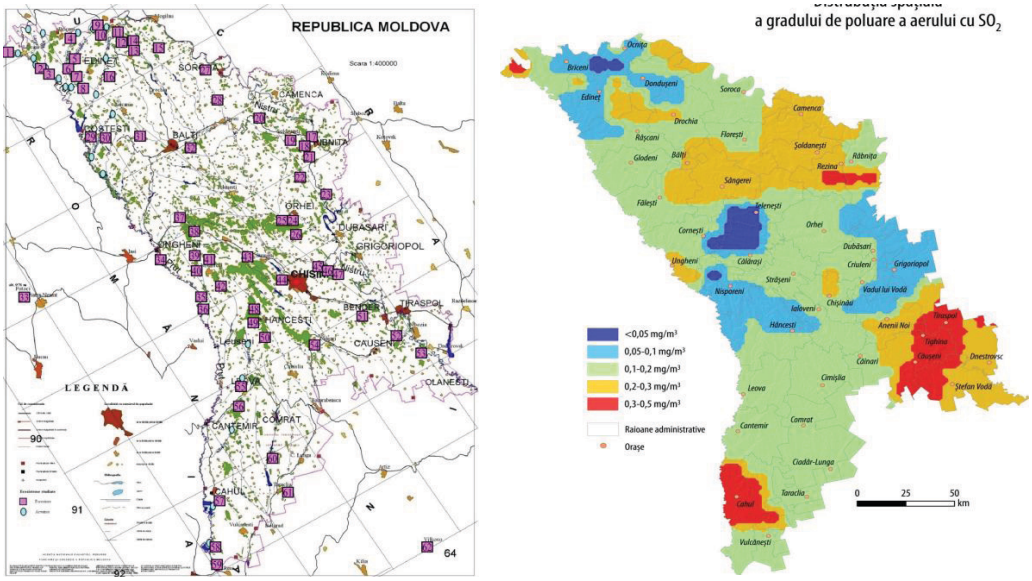


Figura 2. Repartizarea stațiilor studiate (62) în rețeaua EMEP cu 32 de celule 50x50km (a) și gradul de poluare cu SO_2 a teritoriului Moldovei (b).

Ca bază a unui echilibru durabil de mediu în funcționarea ecosistemelor forestiere din Republica Moldova, servesc nivelurile critice stabilite de Convenția de la Geneva (1979) pentru SO2, NOx și NH3. Astfel, ecosistemele forestiere din Republica Moldova nu oferă rezerve pentru sarcinile critice de poluare cu SO2 - 0,02 mg/m^3 aer (pentru dendrospecii) și 0,01 mg/m^3 (pentru licheni și cianobacterii). Lichenoindicația a demonstrat că nivelul actual de poluare cu SO_2 este între 0,05 și 0,5 mg/m^3 de aer, astfel că efectele nocive pe termen lung, se manifestă în toate cele 62 de ecosisteme forestiere investigate.

Racordarea lichenoindicaţiei, stabilită pentru cele 62 ecosisteme studiate, la reţeaua EMEP 50x50 km, conform celor 32 de celule în care e cuprinsă Moldova (Tab. 2), denotă o divergență a situaţiei ecologice reale, probabil datorită faptului că efectele poluării sunt mai pronunţate până la circa 25-30 km de la sursa de poluare. În cazul reţelei EMEP 50x50 km, situaţia ecologică este nivelată pe tot cuprinsul (50x50 km), fapt ce nu

corespunde realităţii. Spre exemplu în celula 86/64 cele 11 ecosisteme studiate denotă: un aer curat - pentru ecosistemul Ocniţa, un aer slab poluat - pentru ecosistemele Feteşti, Trebisăuţi, Zăbriceni, La Castel, Lipnic, Dondușeni, moderat poluat – pentru Clocuşna, Cernoleuca, iar aer poluat – pentru Trinca şi Chetroşica Nouă. Matricea EMEP însă caracterizează aerul din acestă celulă ca poluat (culoare galbenă), iar datele noastre – ca slab poluat (culoare verde). Analiza comparativă a evaluărilor noastre şi celor efectuate de EMEP a coincis doar în 2 cazuri (celulele 91x63 şi 92x63).

Tabelul 2

Repartizarea staţiilor studiate (62) în reţeaua EMEP cu 32 de celule 50x50km

Nord - Sud	Direcţia Vest – Est						
	62	63	64	65	66	Total	RO, UA
85	RO	1	-	UA	UA	1	
86	RO	2	11	1	UA	14	
87	RO	2	1	2	-	5	
88	RO	-	2	1	4	7	1- RO
89	RO	3	6	4	1	14	
90	RO	1	4	3	-	8	
91		2	1	3	-	6	
92	3	2	-	-	-	5	
93	-	UA	UA	UA	UA	-	
94	UA	UA	1- UA	UA	UA	-	1- UA
Total	3	13	25	14	5	60	2

Abrevieri: RO – România; UA – Ucraina

Astfel, metoda biomonitoringului, respectă legitatea de bază, dar, în particular, oferă informaţii cu mult mai precise şi concrete pentru fiecare ecosistem forestier în parte sau pentru grupe de ecosisteme compact amplasate, comparativ cu Programul EMEP. Grila de 50x50 km, probabil e reuşită în cazul zonelor extinse de păduri (taiga) sau ţări cu un grad sporit de împădurire şi relief de câmpie şi nicidecum pentru pădurile dezmembrate şi puţine din RM, amplasate, prioritar, pe relief colinar accidentat, care redirecţionază esenţial efectele poluanţilor nocivi, atât locali, cât şi transfrontalieri. Astfel, la nivel naţional a fost propusă pentru aplicare grila de 25x25 km.

Studiul bazat pe programul ICP Forests. Studiul fluxurilor ionilor minerali atmosferici efectuat în 10 ecosisteme forestiere din Republicii Moldova, în care sunt amplasate suprafeţele experimentale ale reţealei europeane sistematice (16x16 km) de monitoring forestier (Fig. 1), denotă unele legități și tendințe de acumulare, în dependență de zona de amplasare și tipul de poluant.

Rezultatele analizelor chimice demonstrează că în ecosistemele forestiere din Republica Moldova, depunerile de $S\text{-}SO_4^{2-}$, conform scalei de evaluare a depunerilor de sub

coronament (“throughfall”) la nivel european, se atribuie categoriilor de *depuneri mari* (5,7-8 kg/ha/an) și *depuneri foarte mari* (8-32 kg/ha/an) (Tab. 3).

Tabelul 3

Depunerile anuale de ioni minerali înregistrate sub coronament (“throughfall”) în ecosistemele forestiere studiate din Republica Moldova

Suprafața experimentală (SE)	Întreprinderea de Stat pentru Silvicultură	Ocolul Silvic	Compoziția dendrologică	**S-SO_4** (kg/ha/an)	**N-NO_3** (kg/ha/an)	**N-NH_4** (kg/ha/an)
SE 304	Edineț	Briceni	7ST2STR1MO	**10,42**	**2,83**	**6,36**
SE 405	Edineț	Edineț	10FR	**10,18**	**2,27**	**6,15**
SE 206	Edineț	Otaci	7GO1FR2TE	**10,11**	**2,79**	**6,31**
SE 807	Glodeni	Călinești	10ST+CI	**7,57**	**1,53**	**4,04**
SE 612	Șoldănești	Olișcani	10ST+FR	**10,85**	**2,81**	**6,35**
SE 210	Călărași	Vărzărești	7FR2ST1ULC	**10,76**	**3,17**	**6,77**
SE 1214	Hîncești	Buțeni	10ST+FR	**9,19**	**4,16**	**9,15**
SE 1213	Hîncești	Mereșeni	6GO4FR	**10,38**	**2,77**	**8,99**
SE 1117	Tighina	Hîrbovăț	10STP+SC	**12,50**	**5,20**	**9,10**
SE 1315	Răzeni	Zloți	10SC	**8,38**	**3,60**	**6,56**
Diferența minimal semnificativă **(DMS)**				**1,56**	**1,15**	**1,85**
Amplitudinea	Minim			7,6	1,5	4,0
	Maxim			12,5	5,2	9,2
Media aritmetică				10,0	3,1	7,0
Deviația standart				1,4	1,0	1,6
Coeficientul de variație				13,7	32,7	23,4

Scala europeană pentru aprecierea intensității depunerilor de ioni minerali sub cotonament			
Intensitatea depunerilor (ICP Forests, 2010; 2012)	**S-SO_4 (kg/ha/an)**	**N-NO_3 (kg/ha/an)**	**N-NH_4 (kg/ha/an)**
Depuneri foarte reduse	**0-3,3**	**0-1,8**	**0-1,6**
Depuneri reduse	**3,3-4,2**	**1,8-3,2**	**1,6-3,3**
Depuneri mijlocii	**4,2-5,7**	**3,2-4,5**	**3,3-5,1**
Depuneri mari	**5,7-8**	**4,5-6,3**	**5,1-7,5**
Depuneri foarte mari	**8-32**	**6,3-23,5**	**7,5-22,4**

Notă: ST - Stejar penduculat (*Quercus robur*), STR-Stejar roșu (*Quercus rubra*), STP-Stejar pufos (*Quercus pubescens*), GO-Gorun (*Quercus petraea*), FR-Frasin comun (*Fraxinus excelsior*), MO-Molid (*Picea abies*), CI-Cireș (*Cerasus avium*), TE-Tei argintiu (*Tilia tomentosa*), SC-Salcîm (*Robinia pseudacacia*), ULC-Ulm de cîmp (*Ulmus campestris*).

Conform scalei de evaluare a depunerilor de $N\text{-}NO_3^-$ la nivel european, depunerile de $N\text{-}NO_3^-$ înregistrate sub coronamentele studiate s-au încadrat, în majoritatea cazurilor, în categoria *depunerilor reduse* (1,8-3,2 kg/ha/an). *Depuneri foarte reduse* (0-1,8 kg/ha/an) sunt specifice pentru SE 807 (1,5 kg/ha/an), *depuneri mijlocii* (3,2-4,5 kg/ha/an) – SE 1214 și 1315 (4,2-3,6 kg/ha/an), iar *depuneri mar* (4,5-6,3 kg/ha/an) – SE 1117 (5,2 kg/ha/an) (Tab. 3) .

Fluxul ionilor de $N\text{-}NH_4^+$ de sub coronament, în 6 cazuri (SE 304, 405, 206, 612, 201 și 1315), se încadrează în categoria de *depuneri mari* (5,1-7,5 kg/ha/an), în trei cazuri (SE 1214, 1213 și 1117) în categoria *depunerilor foarte mari* (7,5-22,4 kg/ha/an) și un caz, SE 807, *depuneri mijlocii* (3,3-5,1 kg/ha/an) (Tab. 3).

Analiza comparativă a rezultatelor obținute în țara noastră, cu cele determinate în alte regiuni din Europa, raportate pentru suprafețele europene de monitoring intensiv (nivel II), conform "Technical Report of ICP Forests" [38], s-a realizat prin completarea hărților de distribuție a depunerilor sub coronament cu valori originale pentru Republica Moldova, calculate în baza modelelor prezentate de Fischer et al. (2010) [38] și Lorenz et al. (2012) [20].

Depunerile anuale ale ionilor de $S\text{-}SO_4^{2-}$ înregistrate sub coronamentul pădurilor din RM, au fost *mari* și *foarte mari* și sunt comparabile cu cele înregistrate în Europa centrală: Polonia, Germania, Republica Cehă, Austria și România. Conform rapoartelor programului ICP Forests, în suprafețele europene de monitoring intensiv (nivel II), depunerile medii anuale a ionilor de $S\text{-}SO_4^{2-}$, pentru ultimii 5 ani, au constituit: 16,3% - *depuneri foarte reduse*, 9,3% - *depuneri reduse*, 18,6% - *depuneri mijlocii*, 29,3% - d*epuneri mari* și 26,5% - *depuneri foarte mari*. Astfel, depunerile înregistrate în ecosistemele forestiere din RM se încadrează în ultimile două categorii, care sunt cele mai specifice țărilor Europene. Depunerile *mari* și *foarte mari* pot spori riscul degradării pădurilor de foioase prin distrugerea clorofilei și diminuarea procesului de fotosinteză.

Depunerile reduse de $N\text{-}NO_3^-$ înregistrate sub coronamentul arboretelor studiate în RM sunt comparabile cu depunerile înregistrate în România și alte regiuni din centrul și central-estice ale Europei - Slovacia, Austria, Polonia, Lituania. Pentru ultimii 5 ani, aceste depuneri, în pădurile din Europa, au constituit: 12,6% - *depuneri foarte reduse*, 9,7% - *depuneri reduse*, 11,6% - *depuneri mijlocii*, 24,2% - *depuneri mari* și 41,9% - *depuneri foarte mari*. Deci, majoritatea ecosistemelor studiate din RM au înregistrat *depuneri reduse*, categorie căreia îi revine cea mai mică cotă la nivel european, fapt ce exclude riscul provocării unor efecte de poluare și degradare ulterioară a ecosistemelor forestiere.

Fluxul mediu anual al ionilor de $N\text{-}NH_4^+$ înregistrat în ecosistemele forestiere studiate din RM s-a încadrat în *depuneri mari* și *foarte mari*, valori caracteristice depunerilor din Europa centrală și central-estică: Germania, Republica Cehă, Austria, Polonia, Lituania, Slovacia și România. La nivel european, depunerile medii anuale de $N\text{-}NH_4^+$ sub coronamentul arboretelor au avut următoarea ponderea: 13,0% - *depuneri foarte reduse*, 13,0% - *depuneri reduse*, 17,7% - *depuneri mijlocii*, 24,2% - *depuneri mari* și 32,1% - *depuneri*

foarte mari. Ca și în cazul depunerilor de S-SO_4^{2-}, depunerile ionilor de N-NH_4^+, înregistrate în ecosistemele forestiere studiate se încadrează în categoriile cele mai reprezentative pentru ecosistemele forestiere din Europa – *depuneri mari* și *foarte mari.*

Persistența a peste 50% a depunerilor mari și foarte mari de ioni minerali atmosferici cu proprietăți de acidifiere (S-SO_4^{2-}, N-NO_3^-, N-NH_4^+), dar, în special, a depunerilor de N-NO_3^- (66%), determină amenințarea prin efecte de acidifiere și eutrofizare a ecosistemelor forestiere din Europa. Un impact mai sporit asupra biodiversității forestiere, prin efecte de eutrofizare se presupune și pentru zona central-sudică a RM, determinat de depuneri mai mari de azot total, în special, de azot amoniacal.

CONCLUZII

1. Aplicarea lichenoindicaţiei în monitoringul poluării aeruilui din ecosistemele forestiere reprezintă o metodă contemporană neinstrmentală ce oferă date veridice cu cheltuieli minime, conform cerințelor Convenției de la Geneva (1979).

2. Programul european EMEP exprimă doar o tendință a calitatea aerului din ecosistemele forestiere ale RM, comparativ cu metoda bioindicației, deoarece ele sunt destul de dezmembrate şi puține, amplasate prioritar pe relief accidentat, de acea la nivel naţional este recomandată grila 25x25km.

3. Depunerile ionilor minerali (SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+) înregistrate sub coronamentul arboretelor studiate din Republica Moldova sunt comparabile cu depunerile înregistrate în România, și alte regiuni din centrul și central-estice ale Europei (Slovacia, Austria, Polonia, Lituania).

4. Asigurarea funcției ecologice a fondului forestier, conform actelor normative naționale, necesită complementarea grupului de cercetare din cadrul Institutului de Cercetări și Amenajări Silvice cu specialiști din domeniul ecologiei, pentru realizarea monitoringului forestier intensiv, obligațiune asumată de Republica Moldova prin aderarea la Convenția de la Geneva (1979).

Referinţe:

1. BEGU, A., LIOGCHII, N., CREŢU, A., 2006. Aspecte privind lichenoflora unor ecosisteme forestiere şi calitatea aerului. *Conferinţa internaţională „Aspecte ştiinţifico-practice a dezvoltării durabile a sectorului forestier din Republica Moldova”,* Chişinău 17-18 noiembrie, ICAS: 150 – 155.
2. BERCEA, V., BATHORY, D., RUSU, A. Schimbări sezoniere în acumularea pigmenţilor acumulatori la *Fagus sylvatica L.* şi *Carpinus betulus L.* sub acţiunea poluanţilor cu SO_2 // Contribuţii Botanice. Cluj - Napoca, 1991-1992. p. 197-202.
3. GARROU, E. e CASTROGIOVANNI, G. 1991. Indicatori biologici.-Piemonte parchi. Numero 42. AnnoVI. № 7. Ottobre. Spedizione in Abbonamento Postale Gr. IV/70%. II°simestre. 30-32.

4. BESSONOVA, V. P. et al. Effects of surplus of trace elements and sulfur dioxide on light reactions of photosynthesis in pea chloroplasts. In: Fiziol. Biochim. Kult. Rast., 1990, 22; 3, p. 220-225.
5. BATHORY, D., BERCEA, V., RUSU, A. Manifestări metabolice sub influenţa factorilor de poluare la nivelul frunzelor de fag şi carpen. În: *Contrib. bot*. Cluj-Napoca, 1991-1992, p.203-208.
6. АНДРЕЕВ, А. Оценка биоразнообразия, мониторинг и экосети. Кишинев: BIOTICA, 2002. 168 с.
7. MĂCIUCĂ, A. Aspecte privind utilizarea bioindicatorilor în supravegherea ecosistemelor. În: Bucovina Forestier. Comentarii. Univ. Ştefan cel Mare. Suceava, 2003, XI, p. 53-58.
8. Convenţia asupra Poluării Atmosferice Transfrontaliere pe Distanţe Lungi (Geneva,1979). Adoptată de Parlamentul RM prin Hot. nr. 399-XII din 16.03.95. Chişinău. 11p.
9. Biraul Național de Statistică al RM, 2019 (www statistica.gov.md/ro accesat 14.09.2023).
10. NYLANDER, W. Les lichens du Jardin de Luxemburg. In: Bul. bot., France. 1865, V. 13, p. 364-372.
11. SERNANDER-DU RIETZ, G. *Parmelia tiliacea*, en kustlav och marin inlandsrelikt i Skandinavien. Svensk Botanisk Tidskrift, 1926. 20:352- 365.
12. ВИКТОРОВ, С. V. Введение в индикационную геоботанику. М., 1962.
13. RICHARDSON, D. H. C., NIEBOER, E. Surface binding and accumulation of metals in lichens // Cellular interactions in symbiosis and parasitism. Columbus: Ohio State University Press, 1980. p. 75- 94.
14. BARTÓK, K. Aplicarea cercetărilor lichenologice în monitoringul poluării. În: Ocrot. nat. şi a med. înconj., 36, № 1, 1992, p. 41-46.
15. EMEP Report 1/2023 (EMEP_Status_Report_1/2023 (pdf 56 MB) https://www.emep.inf. (Accesat 07.09.2023).
16. LORENZ, M. et al. Forest Condition in Europe, 2004 Techn. Rep. UNECE, Geneva, p. 90-91.
17. BEGU, A. Ecobioindicaţia: premise şi aplicare. Chișinău: Digital Hardware, 2011. 166 p.
18. DRAAIJERS, G. The variability of atmospheric deposition to forests: the effects of canopy structure and forest edges. Ph.D. Thesis, University of Utrecht, Netherlands, 1993, 200 p.
19. IACOBAN, C. Evaluarea poluării atmosferice în ecosisteme forestiere din România. Editura Silvica, București, 2009, 243 p.
20. LORENZ, M., BECHER, G. Forest Condition in Europe, 2012 Technical Report of ICP Forests. Work Report of the Thünen Institute for World Forestry 2012/1. Hamburg, 2012, 167 p.

21. ICP Forests. Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. UNECE ICP Forests Programme Co-ordinating Centre, Hamburg, 2010. [Accesat 2021-2023] Disponibil: http://www.icp-forests.org/Manual.htm.
22. BOAGHIE, D. Monitoring ecologic și forestier. Chișinău, 2004, 186 p.
23. KONDRATYUK, S., KHODOSOVTSEV, A., ZELENKO, S. The scond checklist of lichen forming, lichenicolous and allied fungi of Ukraine. Kiev: M.H. Kholodny Institute of Botany, 1998. 183 p.
24. BEGU, A., BREGA, V. The assessment of air quality through lichen indication in forest ecosystems. Studia universitaris Babeş–Bolyai, series Geographia, V. 54 Nr. 3. (2009), p. 95 – 102.
25. BRAUN-BLANQUET, J. *Pflanzensoziologie, Grundzüge der Vegetationskunde*. (3. Auflage). Springer Verlag, Wien, 1964. 865 p.
26. BEGU, A. Studiul ecobioindicaţiei în Republica Moldova şi implementarea ei în monitoringul calităţii mediului. Autoref. tez. de dr. hab. în biol., Chişinău, 2010, 45 p.
27. BADEA, O. ș.a. Forest condition monitoring in Romania 1990-1996. Office National des Forets, Departement des Recherches Techniques, 1998. 62 p.
28. EMEP: Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe. Manual for sampling and chemical analysis, EMEP/CCC-Report 1/95, Norwegian Institute for Air Research,Norway, 1996. 185 p.
29. ICP Forests. Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. UNECE ICP Forests Programme Coordinating Centre, Hamburg, 2010. [Accesat 2021-2023] Disponibil: http://www.icp-forests.org/Manual.htm.
30. HARMENS, H., NORRIS, D., MILLS, G. Heavy metalsand nitrogen in mosses: spatial patterns in 2010/2011 and long-term temporal trends in Europe. ICP Vegetation Programme Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, Bangor, UK, 2013. 63 p.
31. ICP IM. Manual for Integrated Monitoring. Iternational Coop. Programme on Integrated Monitoring of Air Pollution Effects on Ecosystems, Finnish Environment Institute, 2000. 244 p. [Accesat 2021-2023] Disponibil: http://www.vyh.fi/eng/intcoop/projects/icp_im/manual/index.htm.
32. ATLAS, R. M., SCHOFIELD, E. Respons of the lichens Peltigera aphthosa and Cetraria nivalis and alga Nostoc commune to suplur dioxide, natural gas and crude oil in Artic Alaska / Astarte. 1975. V. 8, № 2. p. 35-38.
33. BURTON, M. A. S. 1986. Biological monitoring of environmental contaminants (plants). MARC Report Number 32. Monitoring and Assessment Research Centre, King's College London, University of London.
34. RICHARDSON, D. H. C., NIEBOER, E. Surface binding and accumulation of

metals in lichens // Cellular interactions in symbiosis and parasitism. Columbus: Ohio State University Press, 1980. p. 75- 94.

35. ТРАСС, Х. Х. Лишайники и загрязненность воздуха // Жизнь растений. В 6 – тит. Гл. ред. чл.-кор. АНСССР, проф. Ал. Федоров. Т. 3. Водоросли. Лишайники. Под ред. проф. М. М. Голербаха. М., “Просфешение”, 1977. с. 431-433.
36. БЛЮМ, О. Б. Сравнительная оценка действия токсических газов на CO_2 - газообмен лишайников // Экологическ. и физиолого-биохим асп. антропотолер. растений. Всес. конф. Тезисы докл I., Таллин, 1986. с. 39-41.
37. МИХАЙЛОВА, И. Н. ВОРОБЕЙЧИК, Е. Л. Эпифитные лихепо-синузии в условиях химического загрязнения: зависимость доза - эффект. - Экология, 1995, № 6, с. 455-460.
38. FISCHER, R., et al. Forest Condition in Europe, 2010 Technical Report of ICP Forests. Work Report of the Institute for World Forestry 2010/1. ICP Forests, Hamburg, 2010, 175pp.

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕКОТОРЫХ НЕЙРОМЕДИАТОРНЫХ АМИНОКИСЛОТ У ПАЦИЕНТОВ С ХРОНИЧЕСКИМИ ГЕПАТОПАТИЯМ

VARIATIONS IN THE CONTENT OF SOME NEUROTRANSMITTERS AMINO ACIDS IN PATIENTS WITH CHRONIC HEPATOPATHIES

Елена БЕРЕЗОВСКАЯ[1], ORCID: 0000-0003-0360-745X
Юлианна ЛУПАШКО[1], ORCID: 0000-0002-1282-5080
Влада-Татьяна ДУМБРАВА[2], ORCID: 0000-0002-6866-1070
Галина ПОСТОЛАТИ [1,3], ORCID: 0000-0001-8634-4856
1- Лаборатория гастроэнтерологии ГУМФ им. Н. Тестемицану, Кишинев, Молдова;
2-Дисциплина гастроэнтерологии ГУМФ им. Н. Тестемицану, Кишинев, Молдова;
3- Институт физиологии и санокреатологии, Кишинев, Молдова

CZU: 577.112:616.36-002
e-mail: elenaberezovskaia69@gmail.com

Glycine, Gamma-aminobutyric acid (GABA), Glutamate, and Aspartate are neurotransmitter amino acids. It was examined 24 patients with chronic hepatopathy: 12 patients with chronic HBV infection (group I) and 12 patients with hepatic steatosis (group II), the control group (CG) consisted of 12 practically healthy individuals. Quantitative determination of Aspartate, Glutamate, Glycine and GABA in blood serum was carried out using liquid chromatography. In I-st group of patients the level of Glycine was 18.76±1.45, GABA - 0.83±0.06, Aspartate – 5.56±0.97, and Glutamate – 6.34±0.70 mcM/dL. In II-nd group: the level of Glycine was 22.37±0.91, GABA - 0.77±0.03, Aspartate – 5.16±0.74, and Glutamate – 7.87±1.47 mcM/dL. In CG: the level of Glycine y was 22.93±2.21, GABA – 0.55±0.06, Aspartate – 2.69±0.45, and Glutamate – 12.46±1.92 mcM/dL. A violation of neurotransmitter amino acids metabolism is found in chronic hepatopathy. A decrease in glycine and glutamate was observed in patient's blood serum, with an increase in GABA and aspartate. These disorders are most profound in individuals with chronic viral infection B.

***Keywords*:** *aspartate; gamma-aminobutyric acid; glutamate; glycine; neurotransmitter amino acids.*

***Ключевые слова*:** *аспартат; γ-Аминомасляная кислота; глицин; глутамат; нейромедиаторные аминокислоты.*

ВВЕДЕНИЕ

Аминокислоты (АК) обычно представляют собой органические вещества, содержащие функциональные группы амина и карбоновой кислоты. Печень является важным органом синтеза, деградации и детоксикации белков, а также метаболиз-

ма аминокислот. Заменимые аминокислоты, такие как аланин, аспартат, глутамат, глицин и серин, а также незаменимые аминокислоты, такие как гистидин и треонин, присутствуют в печени в большом количестве [1]. Функционально АК являются основной единицей синтеза белка в клеточном метаболизме; они являются источником синтеза биологически активных веществ – белков, пептидов, ряда липидов, гормонов, витаминов и аминов; кроме того, АК служат промежуточными метаболитами, влияющими на биосинтез глутатиона, нуклеотидов, глюкозамина и полиаминов, а также на пролиферацию клеток и циркулирующий углерод трикарбоновых кислот [2]. Особая роль принадлежит АК в деятельности центральной нервной системы (ЦНС). Ряд АК и их производных действуют как нейротрансмиттеры и нейромодуляторы. Некоторые авторы приписывают нейромедиаторные свойства глицину, гамма-аминомасляной, глутаминовой, аспарагиновой кислотам и др. [3, с. 26-27]. [4, с. 355].

По влиянию на нейроны нейромедиаторные АК можно разделить на возбуждающие и тормозные. К возбуждающим АК относятся глутаминовая и аспарагиновая кислоты, они деполяризуют постсинаптическую мембрану. К тормозным АК относят γ-Аминомасляную кислоту и глицин, которые оказывают гиперполяризующее действие [4, с. 355-356].

Глутаминовая кислота или глутамат (Glu) – заменимая протеиногенная АК, присутствующая как в белках, так и в свободной форме. Glu играет важную роль в азотистом обмене, участвует в переносе аминогрупп и связывает токсичный аммиак [3, с.75-76]; также Glu играет главную роль в метаболизме АК в печени [5]; представляет собой метаболический центр, который связывает метаболизм глюкозы и АК с синаптической передачей [6]. Glu, как и ГАМК, является ключевым нейромедиатором в ЦНС, в том числе общего уровня возбуждения в мозге, поэтому уровень Glu чрезвычайно важен для поддержания физиологического гомеостаза [7].

Аспарагиновая кислота или аспартат (Asp) – заменимая АК, относится к протеиногенной группе АК, является важным компонентом белков. Она играет важную роль в азотистом обмене и участвует в образовании мочевины [3, с. 71]. Образование предшественников Asp происходит преимущественно в печени. Asp образуется при трансаминировании Glu аспартатаминазой [8]. В ЦНС Glu и Asp являются основными возбуждающими нейромедиаторами [6].

Глицин (Gly) – важнейшая и простая заменимая АК в организме человека, относится к протеиногенным АК, входит в состав белков, участвует в образовании многих физиологически активных соединений, играет важную роль в азотистом обмене, кроме того Gly нейроактивная АК [3, с. 74]. Некоторая часть Gly поступает в организм с пищей. Доступность и усвоение пищевого глицина организмом регулируется микробиотой кишечника и метаболизмом [9]. Эндогенный Gly синтезируется из холина, серина, гидроксипролина, треонина и др. через межорганный обмен, в котором участвуют преимущественно печень и почки [3, с. 74].

γ-Аминомасляная кислота (ГАМК) – непротеиногенная незаменимая аминокислота, важнейший тормозной нейромедиатор ЦНС человека. ГАМК производится из глутамата. Основным путем биосинтеза ГАМК является глютамин и альфа-кетоглутарат [7]. Цикл глутамин-глутамат-ГАМК представляет собой поток, посредством которого предшественники ГАМК передаются от астроцитов к нейронам, и его интенсивность зависит от скорости утилизации глюкозы в нейронах [10]. По данным W. He и G. Wu (2020), Gly и ГАМК являются основными тормозными нейромедиаторами в ЦНС [6], а также выполняют антиоксидантные и противовоспалительные функции в нервных тканях [2].

АК регулируют все основные нервные процессы: возбуждение и торможение, бодрствование и сон, агрессию и тревогу, эмоции, поведение, память и способность к обучению. Таким образом, дисбаланс их содержания в организме является одной из причин различных патологических процессов, проявляющихся нарушениями функций ЦНС, адаптивной, эмоциональной и когнитивной сфер, способствующих развитию ряда неврологических и психических синдромов и заболеваний.

Цель нашего исследования состояла в изучении содержания нейромедиаторных аминокислот у больных хроническими гепатопатиями.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Было обследовано 24 пациента с хроническими гепатопатиями, I группу составили 12 пациентов с хронической HBV-инфекцией, II группу – 12 пациентов со стеатозом печени, контрольную группу (КГ) – 12 практически здоровых лиц. В сыворотке крови пациентов из I и II групп и у практически здоровых лиц определяли содержание Asp, Glu, Gly и ГАМК. Количественное определение содержания аминокислот было проведено методом жидкостной хроматографии с ионным обменом на аминокислотном анализаторе ААА-339 (Прага, республика Чехия). Полученные данные были представлены в формате M±m мкМ/дл, где M – среднее арифметическое, m – стандартная ошибка среднего. Данные анализировались с помощью пакета «Описательная статистика» надстройки «Анализ данных» Excel 2016. Для определения уровня статистической значимости различий (p) использовался непараметрический статистический критерий Манна-Уитни для двух несвязанных выборок. Работа была выполнена в рамках Проекта 20.80009.8007.37 „Bolile cronice hepatice și pancreatice: aspecte nutriționale și chirurgicale”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

В нашем исследовании у большинства пациентов с хроническими заболеваниями печени уровень Gly находился в пределах региональной нормы, которая составляет 12,0-28,2 мкМ/дл [3, с. 130-131]. Однако уровень Gly был достоверно ниже у больных хронической HBV-инфекцией – 18,76±1,45 мкМ/дл по сравнению с больными стеатозом печени, у которых этот показатель составлял 22,37±0,91

мкМ/дл дл ($p<0,05$), и у практически здоровых лиц – 22,93±2,21 мкМ/дл ($p<0,05$). Статистической значимости между II и контрольной группами не было выявлено ($p>0,05$).

Значительное снижение глицина в группе лиц, инфицированных вирусом гепатита В, подтверждается опубликованными результатами, свидетельствующими о перепрограммировании метаболических путей у больных хроническим вирусным гепатитом В, приводящих к аномальным путям метаболизма Gly [11]. В одних опубликованных исследованиях не наблюдалось статистически значимого снижения Gly у пациентов со стеатозом печени [9], в других наблюдалось нарушение регуляции Gly и других АК, связанное с наличием стеатоза печени [12], что также подтверждается и в нашем исследовании. Однако следует отметить, что Xianghui Li и др. (2018) указывают, что уровни Gly ниже у пациентов с метаболическим синдромом, чем у здоровых лиц, и указывают, что связь между уровнями Gly и метаболическим синдромом более выражена у лиц в возрасте [13]. Однако нельзя забывать, что печень является важнейшим органом аминокислотного гомеостаза, и дисбаланс любой АК может быть следствием нарушения функции печени. Симона Леонетти с соавторами (2020) отметили нарушение регуляции путей метаболизма Gly у пациентов с неалкогольной жировой болезнью печени (НАЖБП) и предположили, что снижение уровня Gly происходит в результате повышенного потребления из-за окислительного стресса [14].

Средний уровень ГАМК был выше региональной нормы, которая составляет 0,09–0,53 мкМ/дл [3, с. 130-131]. Кроме того, у пациентов I и II групп уровень ГАМК был выше по сравнению с ГК. Самые высокие средние значения наблюдались у больных с хронической HBV-инфекцией: 0,83±0,06 мкМ/дл, в группе больных стеатозом печени несколько ниже: 0,77±0,03 мкМ/дл, а в ГК этот показатель составил 0,55±0,06. мкМ/дл. Статистическая значимость различий между I группой и ГК составила более 99% ($p<0,01$), а между II группой и ГК – 95% ($p<0,05$).

В современной литературе нет единого мнения об изменении уровня γ-аминомасляной кислоты при патологии печени. P. Ferenci и др. (1983) указали, что уровень ГАМК у большинства больных компенсированным хроническим гепатитом находился в пределах нормы и увеличивается с тяжестью хронической патологии печени, другие авторы даже наблюдали снижение уровня ГАМК при патологии печени [15]. В то же время А Кимён Ким и соавторы (2023) отмечают связь между уровнем ГАМК и прогрессированием метаболических заболеваний, а также связь между уровнем ГАМК и интенсивностью повреждения гепатоцитов в результате окислительного стресса при НАЖБП [7].

Уровень Glu у обследованных лиц был ниже региональной нормы, которая составляет 13,8–26,3 мкМ/дл [3, с. 130-131]. Кроме того, уровень Glu в сыворотке крови у больных с заболеванием печени был достоверно ниже, чем в ГК, и составлял 6,34±0,70 мкМ/дл – в I группе и 7,87±1,47 мкМ/дл – во II группе против 12,46±1,92 мкМ/дл при ЦП. Статистическая значимость различий между I группой

и ГК составила более 99% ($p<0,01$), а между II группой и ГК – более 95% ($p<0,05$). Статистической значимости между I и II группами не было ($p>0,05$).

Полученное в нашем исследовании снижение Glu, возможно, связано со снижением содержания его основного предшественника – глутамина. А. Канбей и Ж.-П. Sowa (2019) предположил, что при хронической патологии печени, включая стеатоз печени, запасы Glu истощаются [16]. Кроме того, снижение уровня Glu может также отражать недостаточное потребление глутамина и глутамата с пищей, что не оценивалось в нашем исследовании.

У большинства больных с хроническими заболеваниями печени уровень Asp находился в пределах региональной нормы, составляющей 2,5–5,9 мкМ/дл [3, с. 130-131]. Однако уровень Asp в сыворотке крови достоверно выше у больных с патологией печени: 5,56±0,97 мкМ/дл – в I группе и 5,16±0,74 мкМ/дл – во II группе против 2,69±0,45 мкМ/дл в ГК. Статистическая значимость различия между I, II группами и ГК составили более 99% ($p<0,01$; $p<0,01$), статистической значимости различий между I и II группами не обнаружено ($p>0,05$).

Многие исследования показали, что Asp играет важную роль в физиологических процессах печени [2], [17]. Asp необходим для синтеза пуринов, пиримидина, аспарагина и аргинина, а также участвует в синтезе инозитола и бета-аланина [17]. Есть мнение, что пищевые добавки Asp подавляют атеросклероз и могут ингибировать развитие стеатоза и фиброза печени, а также могут облегчить повреждение печени за счет подавления экспрессии провоспалительных медиаторов [2], [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно заключить, что при хронических гепатопатиях происходит нарушение метаболизма нейромедиаторных аминокислот. В сыворотке крови обследуемых больных, с одной стороны, наблюдалось снижение содержания тормозного нейромедиатора глицина и возбуждающего нейромедиатора глутамата, а с другой – повышение содержания тормозного нейромедиатора ГАМК и возбуждающего нейромедиатора аспартата. В наибольшей степени эти нарушения проявляются у людей с хронической вирусной инфекцией В. Несмотря на большой интерес ученых к этой проблеме, патофизиологические механизмы этих изменений недостаточно ясны и требуют дальнейшего изучения.

Библиография:

1. DEJONG, C. H. C. et al. Aromatic amino acid metabolism during liver failure. În: *The Journal of nutrition*. 2007, vol. 6, Suppl 1 (137), pp. 1579s-1585s.
2. LEE, D.-Y. and KIM, E.-H. Therapeutic Effects of Amino Acids in Liver Diseases: Current Studies and Future Perspectives. În: *Journal of Cancer Prevention*. 2019, vol. 2 (24), pp. 72–78. Doi: 10.15430/JCP.2019.24.2.72
3. ГАРАЕВА, С., РЕДКОЗУБОВА, Г., ПОСТОЛАТИ, Г. *Аминокислоты в*

живом организме / С. Гараева, Г. Редкозубова, Г. Постолати, Tipogr. AŞ-e изд., Chișinău: Академия наук Молдовы, Институт Физиологии и Сано-креатологии, 2009. 552 с.

4. REINIS, S., and GOLDMAN, J. M. Amino Acids as Neurotransmitters. Chapter of *The Chemistry of Behavior. A Molecular Approach to Neuronal Plasticity*. New York, NY: Plenum Press, New York NY, 1982, pp. 355–380. doi: 10.1007/978-1-4613-3590-0_20.
5. BROSNAN, M. E. and BROSNAN, J. T. Hepatic glutamate metabolism: a tale of 2 hepatocytes. În: *The American Journal of Clinical Nutrition*. 2009, vol. 3 (90), pp. 857S-861S. doi: 10.3945/ajcn.2009.27462Z.
6. HE, W. and WU, G. Metabolism of amino acids in the brain and their roles in regulating food intake. În: *Advances in Experimental Medicine and Biology.* 2020, vol. 1265, pp. 167–185. doi: 10.1007/978-3-030-45328-2_10.
7. KIM, K. and YOON, H. Gamma-Aminobutyric Acid Signaling in Damage Response, Metabolism, and Disease. În: *International Journal of Molecular Sciences.* 2023, vol. 24, p. 4584. doi: 10.3390/ijms24054584 .
8. LEVITT, D. G. and LEVITT M. D. A model of blood-ammonia homeostasis based on a quantitative analysis of nitrogen metabolism in the multiple organs involved in the production, catabolism, and excretion of ammonia in humans. În: *Clinical and Experimental Gastroenterology*. 2018, vol. 11, pp. 193–215. doi: 10.2147/CEG.S160921.
9. ALVES, A. et al. Glycine Metabolism and Its Alterations in Obesity and Metabolic Diseases. În: *Nutrients.* 2019, vol. 11, p. 1356. doi: 10.3390/nu11061356.
10. HERTZ, L. and ROTHMAN, D. L. Glucose, Lactate, β-Hydroxybutyrate, Acetate, GABA, and Succinate as Substrates for Synthesis of Glutamate and GABA in the Glutamine–Glutamate/GABA Cycle. În: *Advances in Neurobiology*. 2016, vol. 13, pp. 9–42. doi: 10.1007/978-3-319-45096-4_2
11. YANG, L. et al. Covariation Analysis of Serumal and Urinary Metabolites Suggests Aberrant Glycine and Fatty Acid Metabolism in Chronic Hepatitis B. În: *PLOS ONE*. 2016. № 5 (11). C. e0156166. doi: 10.1371/journal.pone.0156166.
12. JIN, R. et al. Amino acid metabolism is altered in adolescents with NAFLD - an untargeted, high resolution metabolomics study. În: *The Journal of pediatrics*. 2016, vol. 172, p. 14. doi: 10.1016/j.jpeds.2016.01.026
13. LI, X. et al. Association of serum glycine levels with metabolic syndrome in an elderly Chinese population. În: *Nutrition & Metabolism*. 2018, vol. 1, Dec 17;15:89. doi: 10.1186/s12986-018-0325-4.
14. LEONETTI, S. et al. Glutamate–Serine–Glycine Index: A Novel Potential Biomarker in Pediatric Non-Alcoholic Fatty Liver Disease. În: *Children*. 2020, vol. 7, pp. 270. doi: 10.3390/children7120270.

15. MORLEY, K. C. et al. Brain GABA levels are reduced in alcoholic liver disease: A proton magnetic resonance spectroscopy study. În: *Addiction Biology*. 2020, vol. 1 (25), p. e12702. doi: 10.1111/adb.12702.
16. CANBAY, A. and SOWA, J. P. l-Ornithine l-Aspartate (LOLA) as a Novel Approach for Therapy of Non-alcoholic Fatty Liver Disease. În: *Drugs*. 2019, vol. 79, (Suppl 1), pp. S39–S44. doi: 10.1007/s40265-018-1020-5.
17. WU G. Functional amino acids in nutrition and health. În: *Amino Acids*. 2013. № 3 (45). C. 407–411. doi: 10.1007/s00726-013-1500-6.
18. YANNI, A. E. et al. Oral supplementation with L-aspartate and L-glutamate inhibits atherogenesis and fatty liver disease in cholesterol-fed rabbit. În: *Amino Acids*. 2010. № 5 (38). C. 1323–1331. doi: 10.1007/s00726-009-0340-x.

DINAMICA INCIDENȚEI GENERALE A POPULAȚIEI DIN MUN. BĂLȚI

DYNAMICS OF THE GENERAL INCIDENCE OF THE POPULATION IN THE MUNICIPALITY BALTI

Nicolae BODRUG, ORCID: 0009-0004-1557-6931
Irina TABĂRĂ, ORCID: 0009-0004-8497-1898
Institutul de Ecologie și Geografie, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova

CZU: 614.2(478-21)

e-mail: boni_n@mail.ru
e-mail: irinaroman@list.ru

Environmental pollution affects population health depending on the extension and the degree of exposure to environmental factors. In most cases it is difficult to obtain an accurate situation of exposure of population to harmful factors. Health status is determined by: human biology, ecological factors, the socio-economic situation of each person and the quality of medical services. According to regional, the interdependence of those factors could vary, but not significantly. The environmental risks are everywhere, but diminishing them may improve the health status of the population. The main diseases, registered on the territory of Balti municipality, during the 2010–2021 years, are: respiratory system diseases – 53%; trauma and poisoning – 8%; diseases of the genitourinary and digestive system each – 6%.

Cuvinte-cheie: *factori de mediu, incidența populației generale, sănătatea populației.*

INTRODUCERE

Elementele mediului ambiant dispun de o importantă și intensă capacitate de autopurificare, respectiv de dezagregare şi neutralizare a substanțelor poluante. Dacă capacitatea de autopurificare nu este depășită, atunci se formează mediul nostru de locuit. Când capacitatea de autopurificare este depășită, atunci au loc poluări masive ale acestor elemente, cu efecte economice, sociale și sanitare.

Este cunoscut, că între structura morbidității şi mortalității populației și mărimea colectivităților urbane există o corelație. De asemenea, există o diferență certă între morbiditatea și mortalitatea din marile orașe și cea din localitățile rurale. S-a concis chiar asupra unui *„factor urban”* al morbidității prin boli cronice pulmonare nespecifice, sensibil mai crescută în mediul urban decât în cel rural.

Datele mai recente din literatură scot în evidență faptul că următoarele afecțiuni ar fi caracteristice centrelor urbane dezvoltate din punct de vedere urbanistic: *arterioscleroza, hipertensiunea arterială şi infarctul de miocard; bolile neoplazice; bolile cronice respiratorii, bronşita cronică, astmul și emfizemul; nevrozele; accidentele; boala ulceroasă, obezitatea, diabetul; surditatea; cariile; diverse boli profesionale și alergice;*

malformațiile congenitale etc. Cele mai multe din aceste afecțiuni sunt polietiologice. Procesul patologic este determinat de mai multe noxe care acționează repetat.

Este cunoscut efectele negative a poluanților asupra omului. Este necesar studierea proceselor de formare și pătrundere în mediu a poluanților, migrarea lor în elementele de mediu, circulația lor în lanțul nutrițional, de căile metabolice în organism și de efectele lor, asupra organismului uman [1].

MATERIALE ȘI METODE

Obiectul de studiu a servit a stărea sănătății populației din mun. Bălți.

Pentru desfășurarea studiului au fost utilizate datele statistice ale Ministerului Sănătății al Republicii Moldova (Agenția Națională pentru Sănătate Publică), privind sănătatea populației, din Regiunea de Dezvoltare Nord [2]. Au fost studiați indicii de bază a stării populației (*mortalitatea, prevalența și incidența generală a populației*) din zona dată, stabilind structura, dinamica și trendul acestora, pe perioada a. 2010–2021 și supusă estimării comparative cu alte regiuni ale republicii.

Anterior, au fost efectuate cercetări privind impactul antropic asupra resurselor de apă [3], gestionării deșeurilor [4] și stării sănătății populației din mun. Bălți [5–8]. În contextul cercetărilor anterioare lucrarea dată prezintă interes deosebit, deoarece activitățile antropice, din regiunea dată, au un impact major asupra sănătății populației.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Asistența medicală primară în sistemul sănătății, conform OMS, este definită drept asistență esențială a stării de sănătate, fiind primul nivel de contact al pacientului, familiei și comunității cu sistemul de sănătate. Activitatea Asistenței Medicale Primare (AMP) este strâns legată de asigurarea acestui serviciu cu personal medical calificat – medici de familie și asistenții medicali ai acestora. În esență, accesul la asistență medicală înseamnă nu altceva decât accesul la personal medical. Din aceste considerații, completarea instituțiilor din cadrul AMP cu cadre medicale este un imperativ nu numai în RM, dar și la nivel regional și mondial.

Așa dar, la 1 ianuarie a. 2021 în mun. Bălți locuiau 152248 persoane, ponderea populației rurale fiind de 3,2 la sută. Pe teritoriul municipiului activează 3 instituții medicale de stat, dintre care un spital municipal, o policlinică și o AMP. În afară de aceasta, în a. 2010 populația este deservită de un spital privat și 37 întreprinderi individuale de ambulatoriu; iar către a. 2021 respectiv 2 spitale private și 44 întreprinderi individuale.

Completarea instituțiilor medico-sanitare cu medici în a. 2010 a constituit 95,4%, atunci către a. 2020 ajunge la 86 la sută. Gradul de asigurare cu medici specialiști s-a îmbunătățit, majorându-se de la 17,6 în (a. 2010) la 25,2 la 10000 locuitori în (a. 2020); iar cu personal medical mediu a crescut de la 82,5 la 106,6 la 10 mii locuitori.

Spre regret, în ultima perioadă, se atestă reflux a cadrelor medicale din sistemul ocrotirii sănătății la nivel regional, cât și republican. Acest fenomen este caracteristic și pentru mun. Bălți. Așa dar în a. 2010 în municipiu activau 506 medici (de toate

specialitățile), atunci spre a. 2021 numărul acestora a scăzut până la 388 persoane. Gradul de asigurare a populației cu medici în a. 2010 constituia 34 la 10 000 locuitori, către a. 2021 a atins valoarea de 39,5/10000 locuitori.

Natalitatea a crescut de la 10,8 la 11,2 la 1000 locuitori; mortalitatea respectiv de la 9,7 la 19,4 la 1000 locuitori; sporul natural înscrie valori negative, în a. 2010 (–3,3), iar către a. 2020 atinge valori maxime (–8,2). În același timp, trebuie de menționat că mortalitatea infantilă a scăzut de la 8,3 la 5,4 la 1000 născuți vii.

Conform datelor obținute [1], a fost stabilită structura și dinamica incidenței generale a populației, din mun. Bălți. În procesul de evaluare, s-a stabilit că dinamica incidenței generale a manifestat un trend relativ constant, înregistrând totuși, patru perioade relativ diferite. Respectiv, prima în intervalul a. 2010–2012, când s-a înregistrat un trend ascendent, atingând valori relativ înalte (de la 3361 la 4378 cazuri la 10000 locuitori); apoi pe perioada a. 2012–2015, cu un trend ascendent, până la valoarea de 3566/10000 (a. 2015) și intervalul a. 2015–2017, când s-a manifestat o majorare bruscă a acestui indice, până la valoarea maximă (4394/10000). Iar perioada a. 2017–2021 se manifestă un trend descendent anual continuu până la 3407 cazuri la 10000 locuitori.

Deci, față de a. 2010 a avut loc o majorare neesențială și se estimează la 1,4 la sută; iar comparativ cu a. 2020 acest indice s-a majorat cu cca 4%. Trendul dinamicii incidenței generale a populației din mun. Bălți poate fi caracterizat că este relativ constant (figura 1).

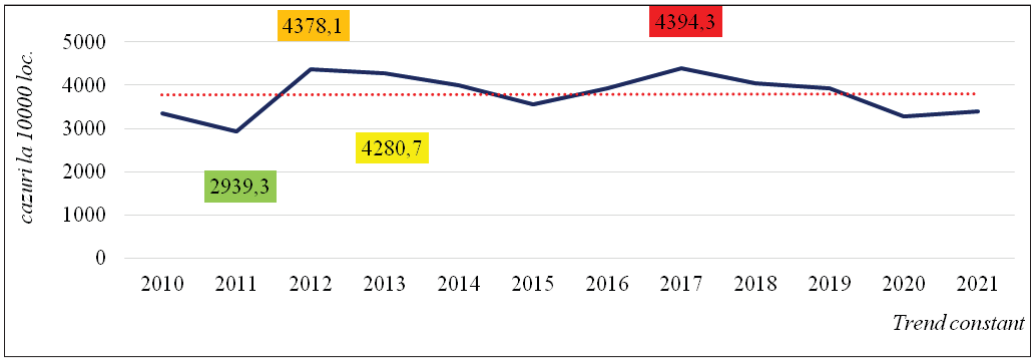


Figura 1. Dinamica incidenței generale a populației, mun. Bălți.
Sursa: [1].

Principalele maladii din structura incidenței generale a populației, ce au fost înregistrate pe teritoriul mun. Bălți, pe perioada estimativă, sunt bolile sistemelor: *respirator, traumele și otrăvirile, genito-urinar și digestiv* (vezi figura 2).

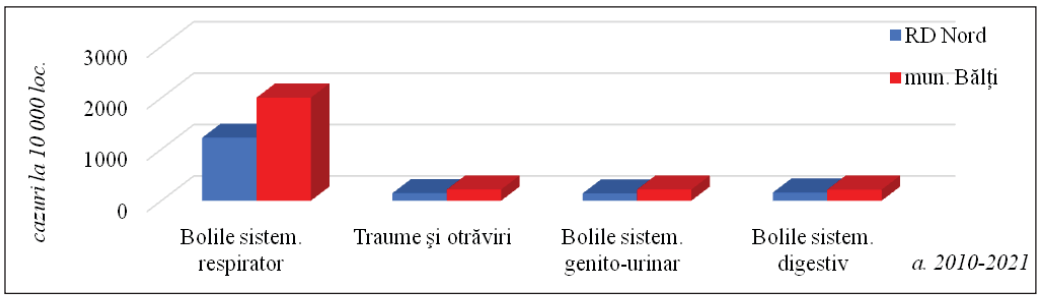


Figura 2. Principalele maladii în structura incidenței generale a populației, mun. Bălți.
Sursa: [1].

Analiza structurii incidenței generale din mun. Bălți, denotă, că *bolile sistemului respirator* (fig. 3) se mențin pe primul loc, pe toată perioada de estimare. Valoarea medie constituie 2004 cazuri la 10000 locuitori, având cota cea mai înaltă în structura incidenței generale a populației și constituie cca 53%.

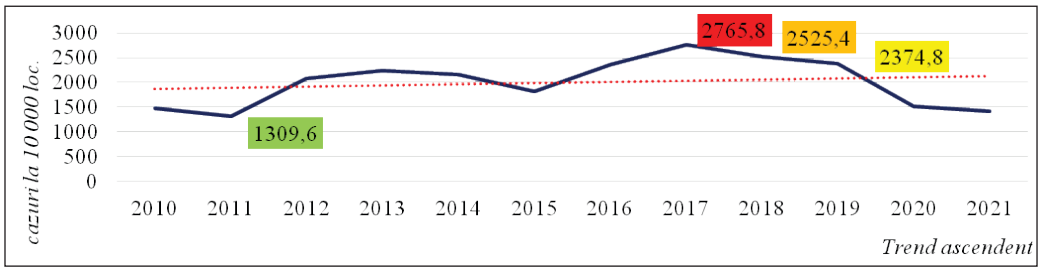


Figura 3. Dinamica maladiilor sistemului respirator, mun. Bălți.
Sursa: [1].

Indicele respectiv, în dinamica a. 2010–2021, a avut patru perioade fluctuante. Primul val a fost înregistrat în perioada a. 2010–2013, când se atestă un trend ascendent (de la 1486 până la 2241 cazuri la 10000 locuitori); perioada a. 2013–2015 cu trend descendent (de la 2241 până la 1809/10000); iar în perioada a. 2015–2017 s-a înregistrat un trend ascendent, atingând valoarea maximă (de la 1809 până la 2766/10000) și perioada a. 2017–2021 cu un trend descendent anual (de la 2766 cazuri până la 1416 cazuri la 10 mii locuitori).

Către a. 2011 a fost înregistrată valoarea minimă (1310/10000), iar cea maximă respectiv în a. 2017 (2766/10000). Față de a. 2010 a valoarea incidenței prin bolile sistemului respirator este cu cca 5 puncte procentuale mai mic; iar comparativ cu a. 2020 respectiv cu cca 7 puncte.

Locul II, în structura incidenței generale a populației, constant le ocupă *traumele și otrăvirile* (fig. 4), având valoarea medie de 215 cazuri la 10000 locuitori, constituind cca 8% din numărul total de maladii.

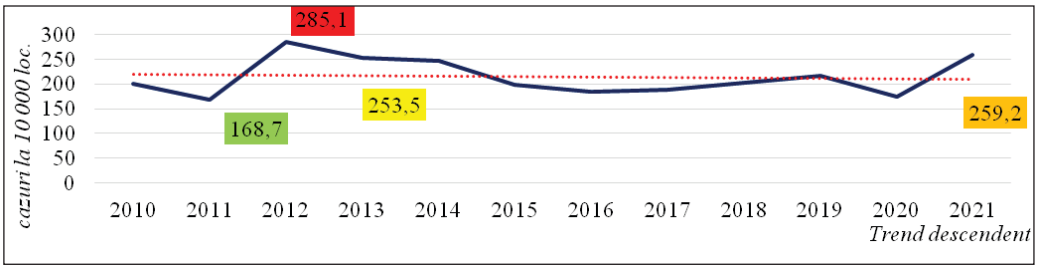


Figura 4. Dinamica traumelor și otrăvirilor, mun. Bălți.

Sursa: [1].

Dinamica acestui grup de maladii poartă un caracter variabil, cu tendință de micșorare. Pe perioada a. 2010–2011 se atestă o ușoară scădere, după care are loc un salt până la 285/10000 (valoarea maximă), după care are loc o descreștere anulă până la 175/10000 (a. 2020); apoi, către a. 2021 se manifestă iarăși un trend de majorare substanțială cu cca 49 la sută, față de a. 2020.

Valoarea minimă a fost înregistrată în a. 2011 cu 169/10000, iar cea maximă în a. 2012 cu 285 cazuri la 10 mii locuitori. Comparativ cu a. 2010 valoarea acestui indice s-a mărit cu cca 29 la sută.

Este necesar de remarcat că *maladiile sistemului genito-urinar* și cel *digestiv* după valorile medii se află aproximativ la același nivel de manifestare.

Așa dar, *bolile sistemului genito-urinare* (fig. 5)*,* se plasează stabil pe locul III în structura incidenței generale a populației, cu valoarea medie de 215 cazuri la 10000 locuitori, ce constituie cca 6 la sută.

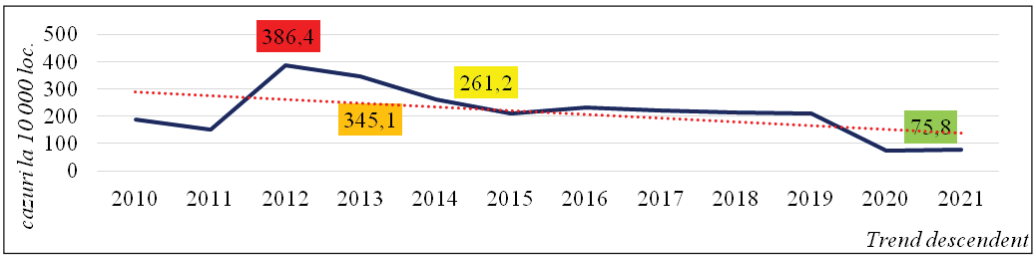


Figura 5. Dinamica maladiilor genito-urinare, mun. Bălți.

Sursa: [1].

Acest grup de maladii au caracter oscilatoriu, cu un trend de micșorare față de a. 2010. În intervalul a. 2010–2012 s-a manifestat un trend ascendent vădit de la 190 până la 386 cazuri la 10000 locuitori, înregistrând valoarea maximă; al doilea val - în intervalul a. 2012–2021 când s-a înregistrat o tendință descendentă anuală până la 79/10 mii locuitori. Valoarea minimă a fost înregistrată în a. 2020 (76/10000).

Comparativ cu a. 2010 a avut loc o micșorare substanțială cu cca 41 la sută, iar față de a. 2021 a avut loc o ușoară creștere cu cca 4%. Este necesar de remarcat faptul, că în perioada a. 2020–2021 au fost înregistrate cele mai mici valori, a acestor maladii (76–79 cazuri la 10 mii locuitori). Comparativ cu a. 2012 valoarea maladiilor respective au scăzut substanțial de cca 5 ori, iar față de a. 2019 cu 2,6 ori.

Pe locul IV se plasează *maladiile sistemului digestiv* (fig. 6), cu 213 cazuri la 10 mii locuitori, ce constituie cca 6 la sută.

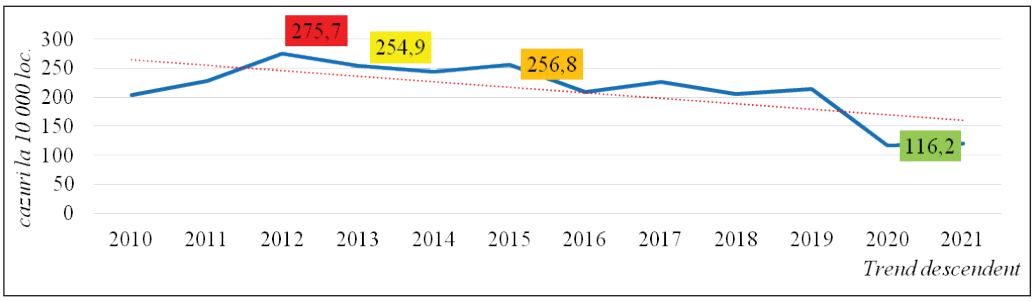


Figura 6. Dinamica maladiilor digestive, mun. Bălți.

Sursa: [1].

Dinamica are un caracter oscilator, cu un trend descendent bine conturat, ce constituie o micșorare de cca 1,7 ori. Totuși, pe perioada a. 2010–2012, se atestă un val de majorare, de la 204 cazuri până la 276/10000 (valoarea maximă); apoi se atestă o descreștere anulă, atingând valori minime în a. 2020–2021. Față de a. 2010 valorile acestui grup de maladii au scăzut esențial cu cca 59%, iar față de a. 2020 au crescut nesemnificativ.

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

CONCLUZII

Astfel, principalele maladii în structura incidenței generale a populației, din mun. Bălți, rămân a fi: *afecțiunile sistemului respirator* cu cota parte de 53 la sută din numărul total de îmbolnăviri; *traumele și otrăvirile* cu 8%; *maladiile genito-urinare* și cele *digestive* câte 6 la sută.

Referinţe:

1. BEJAN, V., COTĂU M.– Contribuția factorilor naturali la crearea mediului sanogen // Aspectele de morbiditate ridicate de poluarea mediului, Prof. dr. doc. Gh. Zamfir (p. 128–134); al VI-lea Simpozion ECOLOGIE UMANĂ. Centrul de multiplicare al Universității „Al. I. Cuza” Iași, 1988

2. Ministerul Sănătății al Republicii Moldova. Agenția Națională pentru Sănătate Publică. Disponibil: www.ansp.md [accesat 02.01.2023]
3. MOGÎLDEA, V., et al. *Sursele de impact asupra resurselor de apă.* În: Studiul diagnostic al ecosistemelor urbane și rurale din Regiunea de Dezvoltare Nord. Chișinău, 2020, p. 101–109, ISBN 978-9975-3482-3-2
4. BULIMAGA, C. *Impactul și gestionarea deșeurilor.* În: Studiul diagnostic al ecosistemelor urbane și rurale din Regiunea de Dezvoltare Nord a Republicii Moldova. p. 112–113. Chișinău, 2020. ISBN 978-9975-3482-3-2
5. BODRUG, N.; BULIMAGA, C. *Dinamica prevalenței generale a populației din Regiunea de Dezvoltare Nord a Republicii Moldova.* În: Conf. șt. naț. cu participarea internaț. Știința în Nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective (ed. a 5-a). Bălți, 2020. p. 257–262. ISBN 978-9975-62-432-9
6. BODRUG, N.; BUNDUC, P. *Starea de sănătate a populației.* În: Studiul diagnostic al ecosistemelor urbane și rurale din Regiunea de Dezvoltare Nord a Republicii Moldova. Tipogr. „Impressum". Chișinău 2020, p. 61–66. ISBN 978-9975-3482-6-3
7. BODRUG, N.; TABĂRĂ, I. *Structura prevalenței generale a populației din mun. Bălți*. În: Știința în Nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective (ed. a 7-a) Bălți, 19–20 mai 2023 / coord.: V. Capcelea. – Chișinău: S. n. 2023 (Bons Offices). – p. 422–424. ISBN 978-9975-81-128-6
8. BODRUG, N.; TABĂRĂ, I. *Structura mortalității generale a populației din municipiul Bălți.* În: Știința în Nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective (ed. a 7-a) Bălți, 19–20 mai 2023 / coord.: V. Capcelea. – Chișinău: S. n. 2023 (Bons Offices). – p. 424–427. ISBN 978-9975-81-128-6

Cadrul Proiectului 20.80009.7007.11 (2020-2023):
„Evaluarea stabilității ecosistemelor urbane și rurale în scopul asigurării dezvoltării durabile".

CHANGES IN GROWTH REACTIONS OF ENCRUSTED MAIZE SEEDS DURING STORAGE

MODIFICĂRI ÎN REACȚIILE DE CREȘTERE ALE SEMINȚELOR ÎNCRUSTATE DE PORUMB ÎN TIMPUL DEPOZITĂRII

Alla BOROVSKAIA[1], ORCID: 0000-0002-7225-0186
Elena LUTCAN[1], ORCID: 0000-0001-9967-6665
Raisa IVANOVA[1], ORCID: 0000-0002-2554-2039*
Natalia MASCENCO[1], ORCID: 0000-0003-1869-4357
Nicolai VANICOVICI[2], ORCID:
[1]Moldova State University, Institute of Genetics, Physiology and Plant Protection, Chisinau, Republic of Moldova
[2]Institute of Crop Science „Porumbeni”, v. Pascani, r. Criuleni, Republic of Moldova
**Corresponding author*

CZU: 631.53.026:633.15

e-mail: allaborovskaia@gmail.com
e-mail: lutcanelena322@gmail.com
e-mail: raisa.a.ivanova@gmail.com
e-mail: mne4747@mail.ru

The purpose of the research was to study the effect of storage time on biometric parameters during the germination of encrusted seeds. A differential effect of seed encrustation on germination, growth of roots and seedlings depending on the hybrid was revealed. After 12 months of storage, the encrusted seeds showed an increase in overall germination by 2.0-5.5% compared to intact seeds. It has been established that pre-sowing encrustation of maize seeds with a bioconjugate containing the genistifoliosides, biologically active substances of natural origin, and a film-forming agent (sodium salt of carboxymethylcellulose) helps to preserve the sowing qualities of seeds during long-term storage and improves the biometric parameters of germinated seeds.

***Keywords**: carboxymethyl cellulose, encrustation, genistifoliosides, maize seeds*

Scopul cercetării a fost de a studia efectul timpului de păstrare asupra parametrilor biometrici ai semințelor încrustate la germinarea lor. S-a evidențiat un efect diferențial al încrustării semințelor asupra germinării, creșterii rădăcinilor și plantulelor în funcție de hibrid. După 12 luni de depozitare, semințele încrustate au prezentat o creștere a facultății germinative cu 2,0-5,5% comparativ cu semințele intacte. S-a stabilit că încrustarea înainte de semănat a semințelor de porumb cu un bioconjugat care conține genistifoliozide, substanțe biologic active de origine naturală și un agent filmogen (sarea de sodiu a carboximetilcelulozei) protejează păstrarea calităților de semănat ale semințelor pe termen lung de depozitare și îmbunătățește parametrii biometrici ai semințelor germinate.

***Cuvinte-cheie:** carboximetilceluloza, încrustație, genistifoliozide, semințe de porumb*

INTRODUCTION

The yield of maize is directly related to the quality of seeds, which affects the resistance of the plant to diseases, pests, non-optimal temperatures and drought. Seeds with high varietal and sowing qualities can increase the seed yield by more than 30% [1, 2]. These problems can be solved by breeding, seed production and technology of cultivation.

Seed encrustation is of particular interest for solving these problems. Encrustation consists in spraying or immersing seeds in solutions or suspensions of polymers. In contrast to dry and wet dressings, when encrusting, a uniform layer is formed, fixed on the surface of the seed, in the form of a second shell. The composition of this layer includes optimal doses of the active substance, which are distributed without gaps over the surface of the seeds, firmly adhere to the seeds, which eliminates their loss during packaging, transportation and sowing. Strict environmental requirements for the use of chemicals in agriculture, high prices for pesticides and seed material have led to the use of different methods of pre-sowing treatment of crop seeds. The widespread use of plant growth bioregulators of natural origin in recent years is primarily due to their high economic efficiency. It has been proven that due to small doses of growth regulators, the cost of seed treatment when they are included in the composition of complex seed disinfectants is minimal. The return on investment by increasing the yield is high [3].

In general, all known natural biologically active substances at the initial stage of plant development give positive results: they increase the energy of growth and seed germination, the shoots and root system increase significantly in size [4, 5]. Many of them have fungicidal properties [6, 7]. Seed quality can be seen as a standard of excellence for certain characteristics or traits that determine the performance of seeds in planting or storage [8]. Therefore, the purpose of our research was not only to study the possibility of combining preparations for pre-sowing encrustation and their dosage when incrusting maize seeds, but also the effect of the storage time of treated seeds on their biometric parameters during germination.

MATERIAL AND METHOD

The sodium salt of carboxymethyl cellulose (CMC) was used as a film former, which, due to its ability to form viscous solutions, is used in the chemical, food and medical industries as a plasticizer, thickener and resorbent. Biologically active substances - genistifoliosides (the sum of iridoid glycosides from the aerial part of the plant (*Linaria genistifolia* (L.) Mill) were used as the growth regulator in these studies. The seed of maize hybrids of the Institute of Crop Science "Porumbeni", which have different maturation periods and varying degrees of resistance, were tested. The maize hybrid Porumbeni 427 (P427), FAO 420 is a mid-late ripening medium drought-resistant hybrid with a potential grain yield of 12-14 t/ha, and the hybrid Porumbeni 458 (P458), FAO 450 is late-ripening, the grain yield reaches to 13-15 t/ha, is drought tolerant.

In the studies, an encrusting complex was used - genistifolioside 0,1% and CMC 1,0% (GL+CMC), which was released earlier according to positive results in our studies

on vegetable seeds, in which various concentrations of the complex components were used [9]. In the experiments, maize seeds were treated not only with the encrusting complex, but also separately with a solution of genistifolioside, which is part of this complex. In addition, for comparison, seeds industrially encrusted with fungicidal solutions (II) at maize processing plants were also used in the experiment. Due to the fact that seed encrustation can be carried out both immediately before sowing and in advance, some of the treated seeds were stored during 4 and 12 months. Encrusted seeds were germinated in Petri dishes before and after storage according to the generally accepted method [10]. After 7 days of germination, the parameters of laboratory germination were determined, biometric measurements were taken (the length of roots and seedlings). Untreated (intact) seeds served as control. The experiments were carried out in 4-fold repetition.

RESULTS AND DISCUSSION

As a material for multiplication, seeds are characterized by sowing qualities, a set of properties that determine the degree of their suitability for sowing and storage.

Seeds of maize hybrids had a high initial laboratory germination: P427 – 96.0% and P458 – 98.0%. When applying seed treatment with a solution of genistifoliosides before storage, a decrease in germination by 4.1-9.4% was observed in comparison with control options. Encrustation of seeds with the complex also reduced this parameter before storage, but slightly (by 4.0%). However, industrial pre-sowing treatment caused a decrease in germination in the seeds of P458 hybrid by 10.2% relative to the control and had no negative effect in the hybrid P427.

An analysis of the data on the germination of maize seeds in experiments before and after storage (4 and 12 months) showed that the overall germination of encrusted seeds responds to the duration of storage, depending on the hybrid (fig. 1).

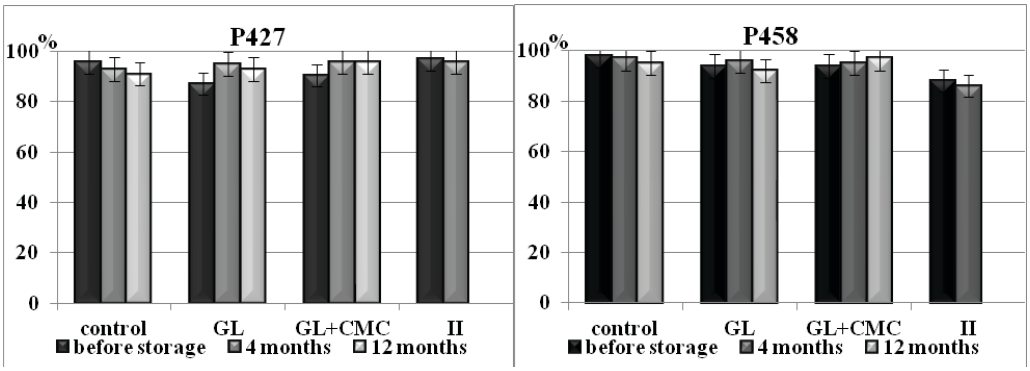


Figure 1. Effect of storage on overall germination capacity of encrusted maize seeds

It is noteworthy that after 4 months of storage, the germination of seeds of the hybrid maize P427 coated with the encrusting complex increased by 3.2% compared to un-

treated seeds, and after 12 months - by 5.5%. In hybrid P458, these indices ranged from -2.1% to +2.1%, respectively. However, if storage for 4 months of P427 hybrid seeds with the use of industrial encrustation had almost no effect on laboratory germination, then for P458 maize seeds it decreased by 11% compared with control indicators

The storage time of experimental samples of seeds, depending on the hybrid, had a differential effect on the growth of rudimentary roots and seedlings. After 12 months of storage, the seeds of the P427 hybrid showed an increase in the length of seedlings in experiments using treatment with the GL+CMC complex by 16% compared with control seeds, and the P458 hybrid - by 1.8% (tab. 1).

Table 1

Effect of storage on seedling growth of encrusted maize seeds

Variant		P427				P458			
		cm	**min**	**max**	**± of control, %**	**cm**	**min**	**max**	**± of control, %**
Before storage	control	4.45±1.3	1.0	10.2		5.65±2.0	1.0	11.2	
	GL	6.61±1.9	1.0	10.8	46,9	4.83±1.8	1.0	10.5	-14.5
	GL+CMC	3.95±1.0	1.0	6.5	-11,2	4.57±1.5	1.0	8.5	-19.1
	II	3.86±0.9	1.8	6.0	-13,3	5.37±2.0	0.5	11.5	
4 months storage	control	4.30±1.3	1.0	8.2		6.7±1.9	2.0	11.8	
	GL	2.70±1.2	0.8	6.4	-37,21	5.6±1.7	1.0	10.8	-16.42
	GL+CMC	5.00±1.3	2.0	9,5	16,28	7.0±1.6	3.0	11.5	4.8
	II	5.70±1.4	2.0	9,0	32,56	5.8±1.8	1.0	10.2	-13.43
12 months storage	control	4.60±1.5	1.0	10.5		6.64±2.0	1.5	12.0	
	GL	4.90±1.5	2.0	10.0	17,79	6.2±1.8	1.0	11.5	-6.63
	GL+CMC	4.84±1.6	1.0	10.5	16,35	6.76±2.1	1.0	12.5	1.8

As you know, the germination of the seed of most plants begins with the growth of the root. At this stage of ontogeny, at the moment of plant transition from heterotrophic to autotrophic nutrition, it is the germinal root that is the main regulatory organ that determines the activity of the plant [11]. In experiments, a positive responsiveness of the length of germinal roots in the studied hybrids to seed storage was noted, in contrast to seedlings (tab. 2).

Table 2

Effect of storage on root growth of encrusted maize seeds

Variant		P427				P458			
		cm	min	max	± of control, %	см	min	max	± of control, %
Before storage	control	8.11±2.2	2.0	20.2		8.82±2.7	3.0	19.0	
	GL	12.15±3.7	4.5	19.7	49.8	9.49±1.8	1.0	16.2	7.6
	GL+CMC	8.28±1.9	3.0	14.0	2.1	9.00±2.5	2.5	17.0	2.0
	II	8.45±2.1	3.2	15.0	4.2	9.63±3.9	1.0	23.0	9.2
4 months storage	control	7.23±2.2	1.0	16.0		11.70±3.4	2.0	19.8	
	GL	8.1±2.4	1.5	15.5	12.0	9.50±3.3	2.0	16.7	-18.80
	GL+CMC	8.4±1.9	4.5	15.8	16.2	11.12±3.0	5.0	17.6	-4.9
	II	11.76±3.0	5.5	21.5	62.6	8.50±3.3	1.0	19.0	-27.35
12 months storage	control	7.88±2.6	0.5	13.7		8.71±2.4	2.0	16.0	
	GL	8.92±2.7	3.0	16.7	13.2	8.59±2.3	1.0	16.6	-1.38
	GL+CMC	8.28±2.9	2.9	16.2	5.08	8.92±2.9	1.0	18.4	2.41

In the P427 hybrid, the root length after seed storage for 4 months was higher than the control variants by 15% (GL), 20% (GL+CMC) and 62.6% (II).

In the P458 seed with the same time of storage in the variant with the use of industrial encrustation, the roots were 3 cm shorter than the control plants (tab. 2). It is noteworthy that in all experiments, the storage of seeds for 12 months did not lead to a significant change in the length of the roots in comparison with the parameters of the experiments before storage, i.e. sowing quality of seeds was not affected by long-term storage.

CONCLUSIONS

It was revealed that the duration of storage of encrusted seeds had a differential effect on the germination and growth of roots and seedlings, depending on the hybrid. Storage for 12 months of seeds encrusted with GL+CMC contributed to an increase in overall germination by 2.0-5.5% relative to the control. The obtained results of experimental studies give grounds to assert that pre-sowing encrustation of maize seed material with a complex mixture of biologically active substances of natural origin (genistifoliosides) and a film-forming agent (sodium salt of carboxymethylcellulose) helps to preserve the sowing qualities of seeds during long-term storage and improves their biometric parameters during germination.

ACKNOWLEDGEMENT

Research was carried out within the State Program no. 20.80009.7007.07 "Determining the parameters that characterize the resistance of plants with the different level of organization to the action of extreme temperatures in order to reduce the effects of climate change" for 2020-2023, financed by the National Agency for Research and Development of the Republic of Moldova (www.ancd.gov.md).

References:

1. БУДЕВИЧ, Г.В. Предпосевная подготовка семян. В: Современные технологии производства растениеводческой продукции в Беларуси: сборник научных материалов. Национальная академия наук Беларуси, Институт земледелия и селекции НАН Беларуси. Минск, 2005, с. 289-294.
2. RAJJOU, L., LOVIGNY, Y., JOB, C., BELGHAZI, M., GROOT, S., JOB, D. Seed quality and germination. In: Seeds: biology, development and ecology / Eds. S.W. Adkins, S.E. Ashmore, S.C. Navie. - Oxford: CABI International, 2007, p. 324-332.
3. ВОСКОБУЛОВА, Н.И., НЕВЕРОВ, А.А., ВЕРЕЩАГИНА, А.С. Экономическая эффективность применения регуляторов роста в технологии возделывания кукурузы на зерно. В: Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2017. № 3(65), с. 44-46.
4. ВОСКОБУЛОВА, Н.И., НЕВЕРОВ, А.А., ВЕРЕЩАГИНА, А.С. Влияние регуляторов роста на прорастание семян кукурузы. В: Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2016. № 3(59), с. 38-41.
5. БОРОВСКАЯ, А.Д., ИВАНОВА, Р.А., МАЩЕНКО, Н.Е., МИСТРЕЦ, С.И. Применение природных билогически активных веществ для инкрустации семян. В: Материалы Международной научной конференции, посвященной 90-летнему юбилею со дня основания института «Агрофизический институт: 90 лет на службе земледелия и растениеводства», 14-15 апреля 2022, Санкт-Петербург: ФГБНУ АФИ, 2022, с. 205-213. ISBN 978-5-905200-48-9.
6. МАЩЕНКО, Н. Е., БОРОВСКАЯ, А.Д., ШУБИНА, В.Е. Фунгицидный эффект вторичных метаболитов некоторых представителей сем. *Scrophulariaceae.* В: Материалы международной научной конференции «Защита растений в традиционном и экологическом земледелии» в рамках проекта «Укрепление региональных возможностей применения экологических технологий в интегрированных системах борьбы с вредителями». Кишинев, 2018, с. 232-236. ISBN 978-9975-108-52-2.
7. БОРОВСКАЯ, А.Д., ВАСИОГЛО, Н.И., МАЩЕНКО, Н.Е., ИВАНОВА, Р.А. Эффективность применения биологически активных веществ для защиты томата. В: Сборник материалов Международной научно-практической

конференции «Состояние и перспективы разработки, использования биологически активных соединений в научной и практической деятельности». Брест, 4–5 октября 2018 г. Брест: БрГУ им. А.С. Пушкина, 2018, ISBN 978-985-555-843-0.

8. HAMPTON, J.G. What is Seed Quality? In: Seed Science and Technology. 2002, vol. 30, p. 1-10. ISSN 1819-5717 (Online).
9. БОРОВСКАЯ, А.Д., ИВАНОВА, Р.А., МАЩЕНКО, Н.Е. Эффективность использования природных биологически активных веществ для инкрустации семян. В: Материалы VIII Международной научно-практической конференции в рамках VII научного форума «Неделя науки в Крутах – 2022», 1-2 марта 2022 г., с. Круты, Черниговская обл., ДС «Маяк» ІОБ НААН. Обухів, 2022, с. 143-152. http:/www.dsmayak.com.ua /files/ovochivnytstvo-2022.pdf.
10. International rules for seed testing. Chapter 5: The germination test. 2017. Doi: https://doi.org/10.15258/istarules.2017.05
11. БОМЕ, Н.А., КОРОЛЁВ, К.П., ПЕТРОВА, А.А., БОМЕ, А.Я.. Современные технологии изучения и сохранения генетических ресурсов. Тюмень, 2017, 49 с.

REPARTIȚIA SPAȚIALĂ A NIVELULUI DE CONTAMINARE CU UNELE METALE GRELE AL FLORILOR DE SALCÂM *(Robinia pseudoacacia)* DIN REPUBLICA MOLDOVA

SPATIAL DISTRIBUTION OF THE LEVEL OF CONTAMINATION WITH SOME HEAVY METALS OF ACACIA FLOWERS (*Robinia pseudoacacia*) FROM REPUBLIC OF MOLDOVA

Valeriu BRAŞOVEANU, ORCID: 0009-0006-0488-8096
Cristina BRAŞOVEANU, ORCID:
Regina FASOLA, ORCID:
Nicolaie GRIGORAŞ, ORCID:
Liliana STRATAN, ORCID:
Institutul de Ecologie și Geografie al USM

CZU: 504.5:633.875.2(478) e-mail: valeriubrasoveanu@yahoo.com

The purpose of this study was to determine the content of heavy metals (Pb, Cu, Zi and Ni) in acacia flowers - the main melliferous forest species in Republic of Moldova. More than 90 samples were collected from forest ecosystems, protection strips and trees on the edges of the car routes and the level of heavy metals (HM) contamination in acacia flowers was assess. With Spectroscan Maks-G was determined the level of the HM by the Roethgen-fluorescence spectrometry method. In the representative samples the level of HM fell below the maximum admissible limits (MAL) established by the World Health Organization (WHO) for medicinal plants, with the exception of two cases for Cu. This fact makes efficient to use of acacia flowers in beekeeping and pharmaceutical.

In depending on the geographical area, on average, the HM values studied didn't show significant differences, with some increasing tendencies for the central area of RM. Based on the result of the spatial distribution of the level of HM contamination of acacia flowers, we have the recommend for economic purposes for beekeepers and the entities subordinated to the "Moldsilva" Agency keep away to use of the acacia in near the industrial areas of Balti municipality, Rezina city and Chisinau municipality.

Cuvinte-cheie: *floare de salcîm, metale grele, plante melifere, produse forestiere nelemnoase.*

INTRODUCERE

Principalele metale grele (MG) cu impact negativ asupra ecosistemelor forestiere, care sunt eliberate în atmosferă sub forma de praf, iar la temperaturi ridicate - sub formă de gaze, de la procesele de ardere a combustibililor și de la diferite procese industriale de producție, sunt: Cd, Pb, Hg, Co, Cr, Cu, Ni și Zn [2]. În ecosistemele forestiere MG pătrund în rezultatul procesului de "spălare" a atmosferei prin depunerile totale, folosirea fertilizatorilor, pesticide, erbicidelor, care conțin metal (Hg, Cu, Zn, As, etc.).

În perioada postbelică, depunerile atmosferice a MG au fost în permanentă creștere [2], înregistrând o scăderea în ultimele două decenii, ca rezultat al utilizării filtrelor moderne la instalațiile industriale, de asemenea, ca rezultat al implementării stricte a legislației de mediu [1]. În scopul de a identifica măsurile specifice ce trebuie luate pentru a reduce efectele negative ale emisiilor de MG asupra mediului, 41 de părți la Convenția de la Geneva (1979), au semnat și au ratificat Protocolul de la Arhus (1998) privind supravegherea și evaluarea depunerilor și transportul transfrontalier de metale grele în zona EMEP [2].

Actuală este şi problema MG în siguranţa utilizării produselor forestiere nelemnoase, în cazul nostru a florilor de salcâm – de o importanță meliferă și farmaceutică. Această problemă este esenţială, în special, în ecosistemele antropizate, cum ar fi zone industriale şi urbane, zone limitrofe infrastructurii auto, etc. De asemenea, această problemă este actuală şi în contextul în care floarea de salcâm se bucură de o popularitatea mare ca rezultat al accesului liber, eficacităţii terapeutice, costuri minime în comparaţie cu medicamentele şi alimentele produse industrial. Salcâmul reprezintă principala specie forestieră meliferă din Republica Moldova, de la care se obţin producţii mari de miere monofloră, superioară şi de o calitate deosebită. Tot odată, florile de salcâm, ca plante medicinale, au proprietăți calmante, antispastice, alcanizante si cicatrizante.

În această ordine de idei, în acest studiu a fost prevăzută evaluarea contaminării cu unele metale grele (Pb, Cu, Zn şi Ni – forma totală) în floarea de salcâm. Au fost colectate peste 90 probe, atât din ecosisteme forestiere, cât și din fâșiile de protecție și arbori amplasați adiacent traseelor auto. Conţinutul MG a fost analizat în baza valorilor admisibile stabilite de către Organizaţia Mondială a Sănătăţii şi propuse de cercetările internaţionale (1996, 2006) [4,5].

MATERIAL ȘI METODĂ

Pentru a evalua nivelul de contaminare cu metale grele (Pb, Cu, Zn și Ni – forma totală) a florilor de salcâm din RM au fost colectate peste 90 probe, atât din ecosisteme forestiere, cât și din fâșiile de protecție și arborii amplasați adiacent traseelor auto.

În teren au fost delimitate suprafeţele de probă și localizate cu ajutorul GPS-ului (GPSmap – 62s) și caracterizate geografic, (caracteristicile reliefului legate de expoziţie pantă, altitudine, orientarea geografică şi faţă de sursa de poluare principală). Au fost efectuate observații asupra răspândirii, stării, abundenții speciilor vegetale investigate.

Materialul biologic (floarea de salcâm) a fost colectat conform recomandărilor ICP Forests (2010) [3], proba medie fiind alcătuită din 5 subprobe cu condiția ca eșantioanele să fie recoltate din 4 direcţii după punctele cardinale din coroana exemplarelor studiate. Probele colectate au fost transportate în pungi perforate, inscripționate cu datele de identificare.

În laborator, în cazul inflorescențelor de salcâm au fost desprinse şi utilizate doar florile individuale. S-a efectuat cântărirea, uscarea, după care calcinarea termică la temperatura de 400-450^{o}C timp de două ore în soba cu mufel (СНОЛ-*И*4).

Conţinutul metalelor grele (Pb, Cu, Ni, Zn și Co) a fost determinat prin metoda spectrometriei Roethgen – fluorescentă, la aparatul Spectroscan MAX – G [7], în laboratorul Ecosisteme Naturale și Antropizate din cadrul Institutului de Ecologie și Geografie.

A fost efectuată localizarea pe hartă a suprafețelor experimentale și redată repartiția spațială a nivelului de contaminare cu MG a probelor studiate, utilizând programa QGIS, datele din teren colectate cu GPS și a hărților forestiere, planurilor topografice și orto-foto-planurilor.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

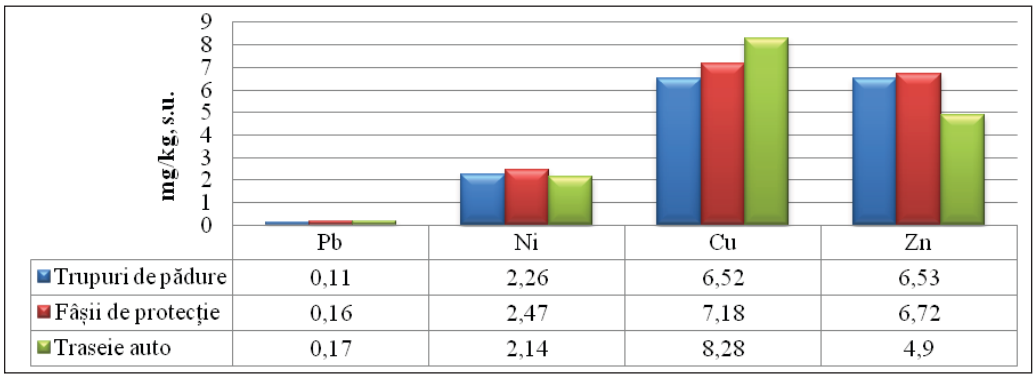
Conținutul MG în probele studiate, cu excepția a două cazuri pentru Cu, s-a încadrat sub limitele maximal admisibile (LMA) stabilite de Organizația mondială a Sănătății (OMS) pentru plante medicinale (OMS, 2006, 1996) (Tab.1). Astfel, în baza rezultatelor noastre, putem spune că nu nivelul MG în floare de salcâm nu prezintă careva riscuri pentru sănătatea omului și poate fi valorificată, atât în apicultură, cât și în scopuri farmaceutice. În dependență de zona geografică, în medie, valorile MG studiate nu au înregistrat diferențe semnificative, cu unele tendințe de sporire pentru zona de centru a RM (Tab.1).

Tabelul 1

Valorile medii ale conținutului metalelor grele în probele de floare de salcâm (*Robinia pseudoacacia)* în funcție de zona geografică a RM, mg/kg, s.u.

	Pb	**Ni**	**Cu**	**Zn**
Zona de nord (29 probe)	0,13	2,54	4,60	6,42
Zona de centru (31 probe)	0,15	2,65	5,10	6,59
Zona de sud (23 probe)	0,14	2,58	5,09	6,39
or. Chișinău (14 probe)	0,10	1,65	6,74	14,49
LMA pentru plante medicinale (OMS, 2006, 1996)	**2**	**10**	**20**	**50**

În dependență de locul colectării florilor de salcâm – trupuri de pădure, fâșii forestiere sau arborii adiacenți traseelor auto, rezultatele obținute ne-au demonstrat că cel mai mic conținut de MG se înregistrează în florile colectate din trupurile de pădure (Fig.1). Astfel, putem recomanda de a acorda prioritate valorificării florilor de salcâm din ecosistemele forestiere.



	Pb	Ni	Cu	Zn
Trupuri de pădure	0,11	2,26	6,52	6,53
Fâșii de protecție	0,16	2,47	7,18	6,72
Traseie auto	0,17	2,14	8,28	4,9

Fig. 1. Conținutul metalelor grele în florile de salcâm (*Robinia pseudoacacia)* în funcție de amplasament și condiții staționare, mg.kg, s.u.

Plunbul (Pb). Valorile Pb total în florile de salcâm studiate au variat de la 0,02 mg/kg (Bușteni - pădure) până la 0,34 mg/kg (Step-Soci – fâșie de protecție), valori mai mici decât LMA (2 mg/kg). În baza rezultatelor obținute, aplicând sisteme informaționale geografice, în baza modelărilor, au fost identificate zone cu tendințe de acumulare a Pb în florile de salcâm (Fig. 2). Astfel, alături de depunerile atmosferice, sursele locale de poluare cu Pb, manifestă impact negativ asupra salcâmetelor din raza orașelor Edineț și Bălț, în special, în aval de aceste surse. Zona industrială Rezina-Râbnița influențează acumularea Pb în florilor de salcâm în aval (Fig. 2). Deși, cum am menționat, conținuturile de Pb nu depășesc LMA nici într-un caz, ceea ce nu prezintă amenințări asupra consumatorilor finali, totuși, recomandă de evitat zonele aval de mun. Bălți, Rezina, Chișinău și regiunea UTA Găgăuzia, pentru colectarea de către populație și valorificate în scopuri economice de apicultori și entitățile subordonate Agenției „Moldsilva”.

Cuprul (Cu). Pentru salcâmetele studiate, conținutul de Cu total în flori a variat de la 0,8 mg/kg (s. Vâsoca) până la 20, 1 mg/kg (Step-Soci – fâșie de protecție) și 20,4 (Baurci Moldoveni - pădure), valori mai mici decât LMA (20 mg/kg), cu excepția ultimelor două menționate. Ultimele două cazuri ar prezenta careva avertizări, dar fiind la limita LMA, luând în calcul și erorile ce pot apărea în procesul de analiză chimică, nu vom clasa ca o situație alarmantă. Pe lângă cele menționate, problema acumulării Cu în diferite componente de mediu (sol, biotă) este o foarte răspândită pe teritoriul RM. În cazul nostru nivelului de contaminare cu Cu este scăzut (Fig. 3), care nu prezintă careva riscuri pentru valorificarea salcâmetelor în scopuri economice și farmaceutice.

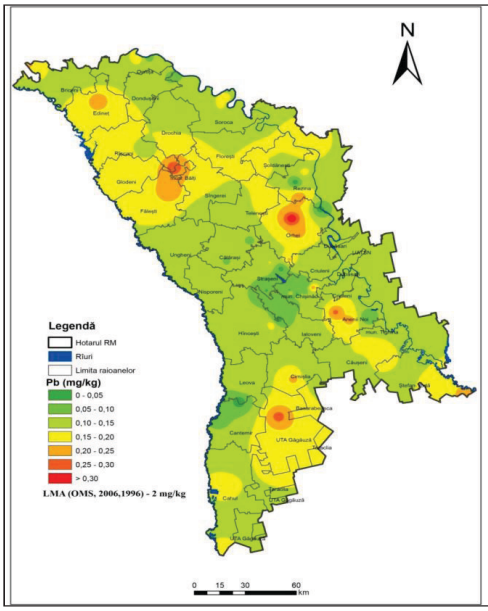


Fig. 2. Repartiția spațială a nivelului de contaminare cu **Pb** a florilor de salcâm (*Robinia pseudoacacia)* din RM

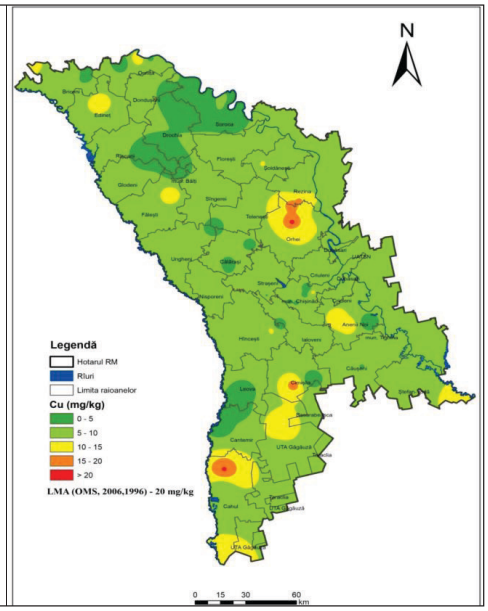


Fig. 3. Repartiția spațială a nivelului de contaminare cu **Cu** a florilor de salcâm (*Robinia pseudoacacia)* din RM

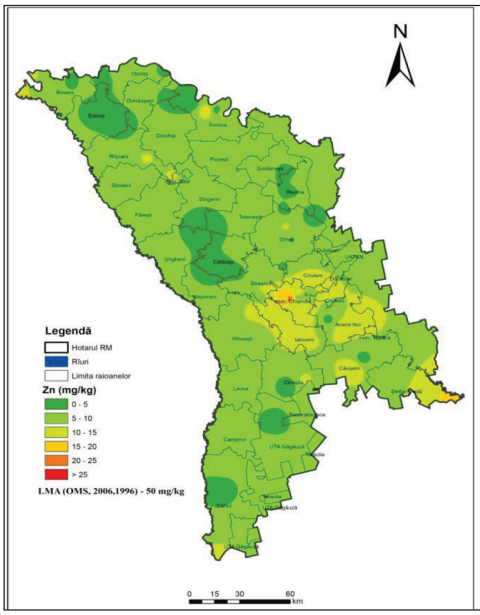


Fig. 4. Repartiția spațială a nivelului de contaminare cu **Zn** a florilor de salcâm (*Robinia pseudoacacia)* din RM

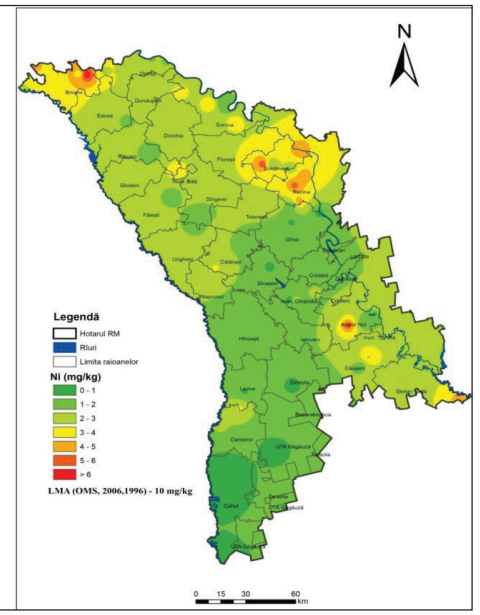


Fig. 5. Repartiția spațială a nivelului de contaminare cu **Ni** a florilor de salcâm (*Robinia pseudoacacia)* din RM

Zincul (Zn). Zn este component de bază pentru diferite enzime, cu funcții structurale și catalitice pentru organismele vii, iar în concentrații sporite devine toxic. În acest context, conținutul de Zn acumulat în florile de salcâm nu va afecta funcțiile enumerate ca rezultat al valorilor înregistrate mult sub LMA (50 mg/kg). Aceste valori au variat de la 0,4 mg/kg (Bădiceni – fâșie de protecție) până la 27 mg/kg (Chișinău, str. V. Lupu). Astfel, în baza modelărilor QGIS, după conținutul de Zn, salcâmetele din RM pot fi valorificate cu succes în apicultură și scopuri farmaceutice cu recomandarea de a fi evitată raza mun. Chișinău și extrema SE a țării, unde sunt careva tendințe de sporire a conținutului de Zn (Fig. 4).

Nichelul (Ni). Este, de asemenea, un element esențial pentru plante și animale, care în cantități mici este necesar pentru reglarea conținutului de lipide în țesuturi și pentru formarea celulelor roșii din sânge. Datele experimentale au relevat faptul că concentrația de Ni în probele studiate nu depășesc valorile LMA (10 mg/kg) și au variat de la 0,1 mg/kg (Baurci Moldoveni - pădure) până la 6,8 mg/kg (Tribisăuți - pădure). Analizând datele privind conținutul de Ni în floarea de salcâm la nivel de țară (Fig. 5) am putea recomanda valorificarea salcîmetelor din zona de centru și sud a RM, unde se înregistrează cel mai mic nivel de contaminare cu Ni. De asemenea, conform rezultatelor obținute, salcâmetele din raionul Briceni și din zona industrială Rezina-Râbnița înregistrează cel mai mare nivelului de contaminare a florilor cu Ni.

Pentru metalele grele studiate (Pb, Cu, Zn și Ni) au fost efectuate cercetări privind corelația dintre conținutol metalelor în florile de salcâm și altitudinea amplasării suprafeței experimentale (SE). Altitudinile cuprinse de SE au variat de la 7 m (Congaz) până la 353 m (Horodiște). Astfel, în urma analizei în programul MO Excel 2007, am constatat că pentru metalele Pb, Cu și Zn nivelul de contaminare este mai mare la altitudinile mici (până la 160-180 m), care scade odată cu creșterea altitudinilor. Comun pentru toate trei metale (Pb, Cu, Zn) este frecvența sporită a concentrațiilor cele mai mari la altitudini cuprinse între 100 și 180 m. O situație opusă se înregistrează pentru Ni, care poate fi determinată de sursa de poluare și proprietățile fizico-chimice ale metalului, unde nivelul de contaminare a florilor studiate crește odată cu altitudinile și frecvența concentrațiilor sporite înregistrându-se la altitudini de 180-250 m. În baza acestei analize vom recomanda valorificarea meliferă și sanogenă a salcâmetelor amplasate la altitudini de peste 200 m, unde riscul contaminării cu MG este mai mic comparativ cu cele amplasate la altitudini sub 200 m.

CONCLUZII

1. Conținutul metalelor grele (Pb, Cu, Zn și Ni) determinat în floarea de salcâm (*Robinia pseudoacacia)*, cu excepția a două cazuri pentru Cu, s-a încadrat sub limitele maximal admisibile stabilite de Organizația mondială a Sănătății pentru plante medicinale, ceea ce permite valorificarea eficientă florilor de salcâm în apicultură și farmaceutică.

2. În funcție de amplasamentul salcâmetelor studiate după zonele geografice ale RM, în medie, valorile MG studiate nu au înregistrat diferențe semnificative, cu unele

tendințe de sporire a gradului de contaminare în zona de centru a RM. Cel mai mic conținut de MG se înregistrează în florile colectate în trupurile de pădure și putem recomanda de a acorda prioritate valorificării florilor de salcâm din ecosistemele forestiere, după care în alte cazuri.

3. În baza rezultatelor obținute noi am constatat că pentru metalele Pb, Cu și Zn nivelul de contaminare este mai mare la altitudini mici (până la 160-180 m), care scade odată cu creșterea altitudinilor, cu frecvența sporită a concentrațiilor mari la altitudini cuprinse între 100 și 180 m. În baza acestei analize vom recomanda valorificarea melifera și sanogenă a salcâmetelor amplasate la altitudini de peste 200 m, unde riscul contaminării cu MG este mai mic comparativ cu cele amplasate la altitudini sub 200 m.

4. În baza rezultatelor privind repartiția spațială a nivelului de contaminare cu MG a florilor de salcâm (*Robinia pseudoacacia),* putem recomanda de evitat valorificate în scopuri medicinale a salcâmetelor din zonele mun. Bălți, or. Rezina și mun. Chișinău.

Referinţe:

1. Church, T. and Scudlark, J. Trace elements in precipitation at the middle antlantic coast: A successful record since 1982. In: The deposit. and fate of TM in our envir., 1992, p. 45-56.
2. EMEP/CCC-Report 4/2013. Heavy metals and POP measurements, 2011. Norwegian Institute for Air Research PO Box 100, NO-2027, Kjeller, Norway, 2013. 136 p.
3. ICP Forests. Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. UNECE ICP Forests Programme Co-ordinating Centre, Hamburg, 2010. http://www.icp-forests.org/Manual.htm [Accesat: 01.01-01.07.2023]
4. World Health Organization. WHO Guidelines for Assessing Quality of Herbal Medicines with Reference to Contaminants and Residues. WHO, Geneva, Switzerland, 2006, 105 p.
5. WHO. Permissible limits of heavy metals in soil and plants. (Genava: WHO), Switzerland, 1996.
6. FAO. Global forest resources assesment 2010. Main report. Rome, Italy, 2010. 343 p. http://www.fao.org/docrep/013/i1757e/i1757e.pdf [Accesat: 01.01-01 .07.2023]
7. Кузнецов А. и. д. Методические указание по определению тяжолых металов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. М ., 1992, 100 с.

ANALIZA SITUATIEI SI MANAGEMENTUL DEȘEURILOR PE TERITORIUL REGIUNII DE DEZVOLTARE NORD

ANALYSIS OF THE SITUATION AND WASTE MANAGEMENT ON THE TERRITORY OF THE NORTHERN DEVELOPMENT REGION

Valentina BUDEANU, ORCID:
Institutul de Ecologie și Geografie Universitatea de Stat din Republica Moldova

CZU: 628.4:005(478)

e-mail: botezatvalentina@mail.ru

Based on a meta-analysis, an assessment is made of the state of management of heterogeneous pollutants in the Northern Region of the Republic of Moldova for the period 2015-2019. Determined: the largest generator of waste belongs to the municipality of Baltsi with 2398858 tons, followed by the district of Faleschti with 934556 tons and the district of Drochia with 511130 tons; Floreschti - 9785 tons and Singerei - 16257 tons are in the decreasing volume of waste.

Cuvinte-cheie: *managementul deșeurilor, gestionare, menajere, industriale, alimentare.*

INTRODUCERE

Gestionarea deșeurilor, cunoscută și ca managementul deșeurilor, se referă la educația privind colectarea, transportul, tratarea, reciclarea și depozitarea deșeurilor. De obicei, termenul se referă la materialele rezultate din activități umane și la reducerea efectului lor asupra sănătății oamenilor, a mediului, sau aspectului unui habitat. Gestionarea deșeurilor are ca scop și economisirea unor resurse naturale prin reutilizarea părților recuperabile. Deșeurile gestionate pot fi atât solide, cât și lichide sau gazoase, precum și cu diverse proprietăți (de exemplu radioactive), necesitând metode de tratare specifice fiecărora. După proveniență, pot fi deosebite următoarele tipuri de deșeuri:

A. Deșeuri municipale și asimilabile, care sunt deșeuri generate în mediul urban și rural. Ele sunt grupate în:

- *deșeuri menajere*, provenite din activitatea casnică, magazine, hoteluri, restaurante, instituții publice;
- *deșeuri stradale*, specifice fluxurilor stradale (hârtii, mase plastice, frunze, praf);
- *deșeuri din construcții și demolări*, provenite din activitatea de construcții și modernizarea și întreținerea străzilor;
- *nămol orășenesc*, rezultat din stațiile de tratare a apelor uzate și menajere.

B. Deșeuri sanitare, provenite din spitale, dispensare și cabinete medicale.

C. Deșeuri de producție, rezultate din procesele tehnologice industriale sau agricole.

Eliminarea deșeurilor este o activitate complicată și costisitoare. Concepția actuală privind deșeurile nu pornește de la ideea creșterii și perfecționării capacităților de eli-

minare, ci de la adoptarea de noi tehnologii, care să producă deșeuri în cantitate cât mai redusă, într-o formă cât mai ușor de tratat. În plus, rezolvarea problemelor de mediu ridicate de deșeuri nu se poate face decât dacă măsurile care sunt coordinate de autoritățile locale. Principiile pe baza cărora se face coordonarea sunt următoarele:

- *principiul prevenirii*, conform căruia activitățile sunt ierarhizate în ordinea importanței: evitarea apariției deșeurilor, minimizarea cantităților de deșeuri produse, reutilizarea, tratarea prin recuperare, tratarea prin eliminare;
- *principiul BATNEEC*, care stipulează că vor fi folosite cele mai bune metode disponibile care nu presupun costuri excesive ;
- *principiul „Poluatorul plătește”*, conform căruia costurile de gestionare a deșeurilor și de acoperire a pagubelor produse mediului să cadă în sarcina celui care le produce;
- *principiul substituției*, care stipulează înlocuirea materialelor periculoase cu altele nepericuloase;
- *Principiul proximității*, care prevede ca deșeurile să fie tratate cât mai aproape de sursa lor. Transportul (exportul) este admis doar spre capacități care dispun de tehnologia necesară tratării lor.
- *principiul subsidiarității*, care promovează inițiativa nivelelor de decizie inferioare, pe baza unor criterii uniforme;
- *principiul integrării,* stabilește că activitățile de gestionare a deșeurilor fac parte integrantă din activitățile social-economice care le generează, [2].

Managementul deșeurilor pe întreg teritoriul RM este necesar de realizat conform Strategiei de gestionare a deșeurilor în RM pentru 2013-2027, aprobată prin HG nr. 248 din 10.04.2013[1, 2, 3]. Conform Strategiei pentru RDN se prevede a fi 2 zone: zona I- care include 7 r-ane: Soroca, Florești, Sângerei, Fălești, Glodeni, Râșcani, Drochia și mun. Bălți. Centrul de depozitare a deșeurilor se prevede a fi construit pe teritoriul r-nului Drochia. Zona a II-a de management al deșeurilor constă din 4 raioane: Edineț, Briceni, Ocnița și Dondușeni. Depozitul central de acumulare a deșeurilor se prevede a fi construit în r-nul Edineț. În cadrul localităților mun. Bălți (s. Elizaveta, s. Sadovoe, or. Bălți) sunt exploatate 3 (trei) gunoiște neautorizate pentru depozitarea deșeurilor municipale cu o suprafața totală de 26,5 ha.

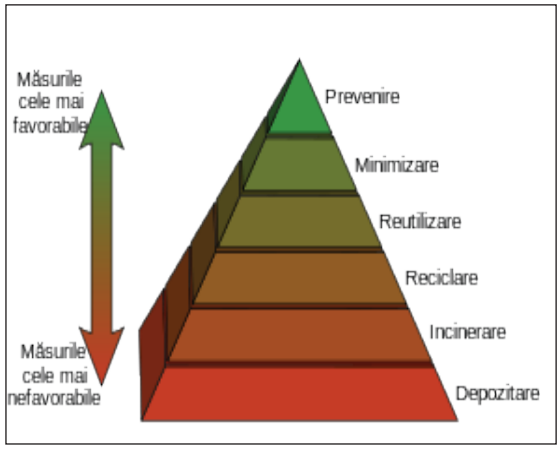


Fig. 1. Managementul deșeurilor pe teritoriul RM (www.vetromani.com.br)

Gunoiștea or. Bălți cu suprafața de 24,5 ha, este amplasată în r-nul Sângerei pe teritoriul primăriei Bilicenii Noi

și comuna Țambula. Terenul rampei de depozitare a DMS nu corespunde cerinţelor, legislaţiei de protecţie a mediului, nu sunt autorizate de organele ecologice şi nu corespund cerințelor sanitar-igienice. Gunoiștea este localizată în zona de protecţie a r. Ciulucul Mare, cu ieşirea apelor subterane la suprafaţă, neamenajată după cerinţele necesare, ce n-ar exclude influenţa negativă asupra mediului înconjurător. Aceasta se exploatează din anul 1972, [3]. Pe parcursul deceniilor au fost depozitate diverse deşeuri fără supravegherea compoziţiei morfologice şi chimice. Din cauza încălcării tehnologiei de depozitare, are loc incendierea de sinestătătoare a gunoiului cu emisii în atmosferă a substanţelor toxice Întru implementarea Strategiei de gestionare a deșeurilor în RM pentru 2013-2027, aprobată prin Hotărârea Guvernului nr. 248 din 10.04.2013 pentru proiectare și construirea a noi depozite, stații de transfer, stații de sortare. In vara anului 2018 a fost creată comisia specializată cu reprezentații: Ministerul Agriculturii, Dezvoltării Regionale și Mediului, Inspectoratului Ecologic de Stat, A.P.L. și au fost examinate 4 sectoare de teren: s. Natalivka, r. Fălești, s. Heciul Nou, s. Mândrești Noi, s. Biliceni Noi, r-nul Sângerei. Comisia a convenit că cel mai potrivit sector de teren pentru regiunea 7-a, construcția uzinei de prelucrare a deșeurilor este sectorul proprietate A.P.L. s. Bilicenii Noi din prejma gunoiștii existente. Dinamica generării deșeurilor menajere solide pe întreg teritoriul Republicii Moldova, demonstrează faptul, că cel mai mare volum de DMS este evaluat în Regiunea de Dezvoltare Centru. Volumul DMS generat de RD Centru depășește pe cele din RD Nord și RD Sud de circa 10 ori pentru fiecare din regiunile date. Acest fapt se explică, prin prezența în această regiunea a mun. Chișinău care reprezintă un megapolis cu cel mai mare potențial economic și cel mai mare număr de locuitori din Republică. Volumul DMS generate în RD Nord și RD Sud sunt practic comparabile.

Instituțiile statului abilitate pentru: gestionarea deșeurilor la nivel local sunt autoritățile administrației publice locale; elaborarea cadrului normativ – Ministerul Agriculturii, Dezvoltării regionale și Mediului și Parlamentul Republicii Moldova; supravegherea şi controlul respectării legislației de mediu de către agenţii economici locali, inclusiv în procesul de gestionare a deșeurilor – Agențiilor și inspecțiilor ecologice; asigurarea colectării şi transportării deșeurilor menajere solide – serviciilor de salubrizare, care activează preponderent în localitățile urbane şi doar în unele localități rurale. În același timp, autoritățile publice locale au un rol important în gestionarea deșeurilor, dat fiind faptul, că rezultatele privind colectarea şi eliminarea deșeurilor depind în mare măsură de capacitatea acestora de a organiza acest lucru, de modalitatea de implicare a agenţilor economici şi a societății civile în acumularea resurselor financiare. Competența şi atribuțiile autorităților publice centrale de specialitate şi ale administrației publice locale în gestionarea deșeurilor de producție şi menajere sunt determinate de Legea privind deșeurile de producție și menajere.

La momentul actual, în Republica Moldova sunt exploatate cca 1139 depozite de deșeuri ocupând o suprafață totală de 1224,0 ha. Depozitele de deșeuri sunt organizate de autoritățile publice locale și, la modul general, nu respectă standardele de protecție a

mediului. Conform datelor statistice [4,5,6,7,8,9] cantitatea de deșeuri menajere solide este în continuă creștere, de la 2172,8 mii m^3 în 2008 la 3043,1 mii m^3 în 2018. Circa 90% din cantitatea de deșeuri municipale colectate de serviciile de salubrizare, a fost eliminată prin depozitare, colectarea selectivă fiind organizată parțial în mun. Chișinău și unele centre raionale. Ratele de reciclare și valorificare a deșeurilor sunt încă foarte reduse.

MATERIAL ȘI METODĂ

Datele statistice privind volumul şi dinamica deşeurilor au fost preluate de la Biroul Naţional de Statistică al Republicii Moldova, pentru perioada anilor 2015-2019 [4,5,6,7,8,9].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În decursul anilor 2015-2019, pe teritoriul RDN s-au format un număr mare depozite de deşeuri, ce au un impact negativ asupra mediului și stării sănătății populației din teritoriu dat. Majoritatea din ele nu corespund cerințelor sanitare și ecologice, nu dispun de autorizațiile necesare, de obicei, sunt situate în apropierea nemijlocită a localităților. În prezent, regiunea este deservită de către întreprinderile comunale ce activează în fiecare raion, care oferă servicii de colectare şi depozitare a deşeurilor în zonele respective.

Analiza datelor (Fig. 2.), ne permite să constatăm că în perioada anilor 2015-2019, în RDN volumul total de deșeuri este 4935096, cel mai mare volum de deşeuri s-a înregistrat în anul 2015 (2487295.7 tone sau 50%); iar cel mai mic – în anul 2019 (525470.7 tone sau 11%).

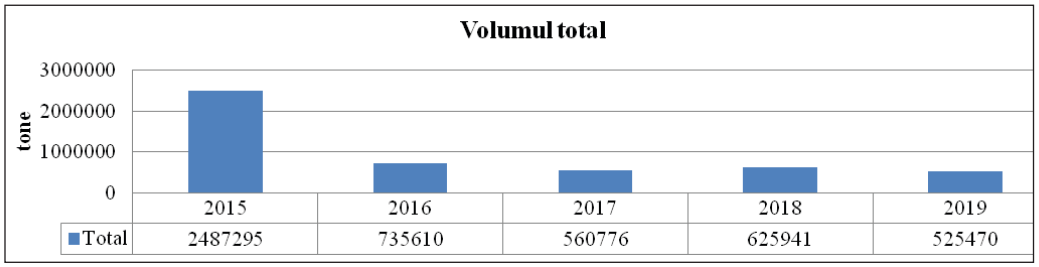
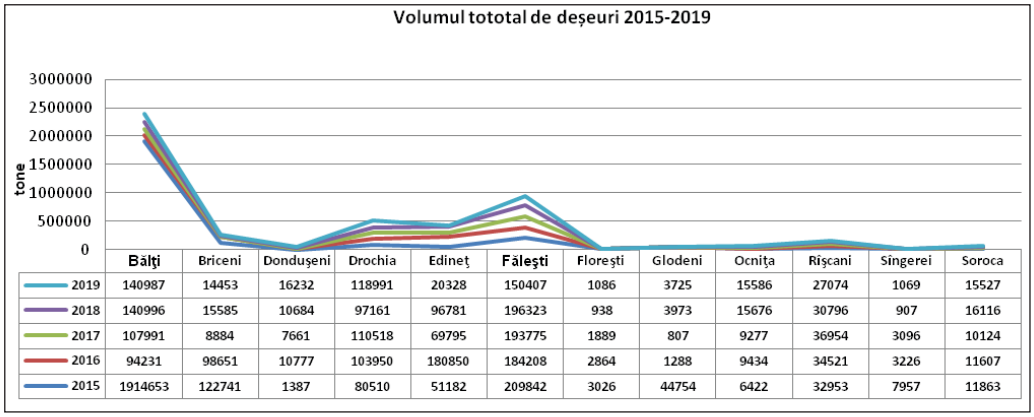


Fig. 2. Distribuția deşeurilor în RDN pe parcursul anilor 2015 -2019 în volumul total , t

Cel mai mare generator de deşeuri îi revine mun. Bălți cu 2398858 tone, fiind urmat de r-nul Fălești cu 934556 tone şi r-nul Drochia cu 511130 tone; în descreştere a volumului de deșeuri se află r-nele Florești – 9785 tone şi Sîngerei – 16257 tone.

Analiza datelor statistice privind dinamica deşeurilor pe perioada anilor 2015-2019 în RDN, indică că cel mai mare volum de deșeuri s-a acumulat în anul 2015 cu 1914653,8 tone; iar cel mai mic – în anul 2017 cu 807 tone (Fig. 3.).



	Bălți	Briceni	Dondușeni	Drochia	Edineț	Fălești	Florești	Glodeni	Ocnița	Rîșcani	Șingerei	Soroca
2019	140987	14453	16232	118991	20328	150407	1086	3725	15586	27074	1069	15527
2018	140996	15585	10684	97161	96781	196323	938	3973	15676	30796	907	16116
2017	107991	8884	7661	110518	69795	193775	1889	807	9277	36954	3096	10124
2016	94231	98651	10777	103950	180850	184208	2864	1288	9434	34521	3226	11607
2015	1914653	122741	1387	80510	51182	209842	3026	44754	6422	32953	7957	11863

Fig. 3. Dinamica distributiei deșeurilor pe perioada anilor 2015-2019 în RDN.

Cel mai mare generator de deșeuri îi revine mun. Bălți 1914653,8 cu tone, fiind urmat de r-nul Fălești cu 209842,7 tone și r-nul Edineți cu 180850,5 tone. În descreșterea volumului de deșeuri acumulate se află r-nele Florești – 938,1 tone și Sîngerei – 907,9 tone. (Figurile de mai sus). Dacă facem o analiză comparativă dinte raioane, constatăm că cele mai mari cantități de deșeuri se acumulează pe teritoriul mun. Bălți. Pe perioada anilor 2015-2019 s-au format 2398858 tone de deșeuri. Cea mai mare cantitate a fost înregistrată în a. 2015 (1914337 t), micșorându-se de circa 95 ori spre în anul 2016 (94231 t). Cele mai mari cantități de deșeuri provin din: deșeuri menajere și deșeuri alimentare (tab. 1.), volumul de deșeuri menajere acumulat pe perioada an. 2015-2019 constituie 1910373t și deșeurile alimentare 456652,8t. Sectorului alimentar și cel menajer îi revine 99% din volumul total de deșeuri acumulat în regiunea dată.

Tabelul 1

Dinamica distribuției deșeurilor pe teritoriul mun. Bălți după sursa, t.

mun. Bălți	2015	2016	2017	2018	2019
Deșeuri industriale	1712,5	2854,6	3195,6	4055,3	2769,4
Deșeuri alimentare	87069,8	73640,9	84200,8	85936,2	125805,1
Deseuri menajere	1825103,5	10031,2	12762,7	50709,8	11765,7
Alte deșeuri neincluse în clasificator	451,8	7704,8	7830	295,6	647,2

Este evident că cantitatea de deșeuri depinde de numărul populației din zona respectivă, indicii economici, standardul și modul de viață, condițiile climatice și anotimpul anului. Cele mai mari volume de deșeuri provin din deșeurile alimentare și cele menajere, constituind 99 la sută din total.

Principiul de reducere a volumului deșeurilor și de valorificare a lor este unul dintre principalele scopuri ale politicii de mediu și pentru RM și este expus în Programul Național de valorificare a deșeurilor (PNVD), [1]. Principalele obiective ale Programului sunt: valorificarea și neutralizarea deșeurilor existente, minimizarea generării deșeurilor; excluderea din utilizare a materiei prime toxice, diminuarea volumului și toxicității deșeurilor până la eliminarea lor din procesele tehnologice, introducerea colectării selective a deșeurilor menajere.

În prezent Agențiile de Dezvoltare Regională acordă asistență autorităților publice locale în elaborarea strategiilor de dezvoltare socială și economică, care includ compartimentul privind gestionarea deșeurilor. Planurile includ acțiuni privind dezvoltarea sistemelor de colectare separată a deșeurilor menajere, crearea structurilor și sistemelor integrate de gestionare a deșeurilor la nivel local, inclusiv a întreprinderilor de gestionare, construcția platformelor de depozitare a deșeurilor, lichidarea depozitelor ilegale, promovarea compostării deșeurilor organice și agricole etc. Tendinţa de creştere a cantităţilor de deşeuri se va menţine şi în continuare, până se va ajunge la un nivel comparabil cu cel din ţările dezvoltate.

CONCLUZII

1. Cel mai mare generator de deşeuri îi revine mun. Bălți cu 2398858 tone, fiind urmat de r-nul Fălești cu 934556 tone şi r-nul Drochia cu 511130 tone; în descreştere a volumului de deşeuri se află r-nele Florești – 9785 tone şi Sîngerei – 16257 tone.
2. Cele mai mari volume de deșeuri provin din deșeurile alimentare și cele menajere, constituind 99 la sută din total.
3. Analiza datelor, ne permite să constatăm că în perioada anilor 2015-2019, în RDN volumul total de deșeuri este 4935096, cel mai mare volum de deșeuri s-a înregistrat în anul 2015 (2487295.7 tone sau 50%); iar cel mai mic – în anul 2019 (525470.7 tone sau 11%).

Referinţe:

1. PROGRAMUL NATIONAL DE VALORIFICARE A DEȘEURILOR DE PRODUCERE ȘI MENAJERE, ADOPTAT PRIN HOTĂRÂREA GUVERNULUI RM NR.606 DIN 28.06.2000. Monitorul Oficial 2000, 28 iunie, nr. 78-80 p. II art. 698.
2. https://environment.md/ro/managementul_deseurilor
3. https://www.odimm.md/images/4._Imbunatatirea_managementului_al_deseurilor_in_raioane.pd
4. http:// www.statistica.md
5. FORMAREA ȘI UTILIZAREA DEȘEURILOR ÎN A. 2015. BNS al RM a. 2015, partea I, 21 p.;

6. FORMAREA ȘI UTILIZAREA DEȘEURILOR ÎN A. 2016. BNS AL RM A. 2016, partea I, 25 p.;
7. FORMAREA ȘI UTILIZAREA DEȘEURILOR ÎN A. 2017. BNS al RM a. 2017, partea I, 26 p.
8. FORMAREA ȘI UTILIZAREA DEȘEURILOR ÎN A. 2018. BNS AL RM A. 2018, partea I, 24 p.
9. FORMAREA ȘI UTILIZAREA DEȘEURILOR ÎN A. 2019. BNS AL RM A. 2019, partea I, 23 p.

Articolul dat a fost efectuat în cadrul proiectului de stat cu nr. 20.8000.9.707.11 (2020-2023): “Evaluarea stabilității ecosistemelor urbane și rurale în scopul asigurării dezvoltării durabile”

ȘTAREA ECOLOGICĂ ȘI IHTIOFAUNA A LACURILOR DIN REZERVAȚIA ȘTIINȚIFICĂ ”PLAIUL FAGULUI”

ECOLOGICAL STATE AND ICHTHYOFAUNA OF THE LAKES IN THE “PLAIUL FAGULUI” SCIENTIFIC RESERVESTAREA

Dumitru BULAT, ORCID:
Denis BULAT, ORCID:
Elena ZUBCOV, ORCID:
Laurenția UNGUREANU, ORCID:
Nina BAGRIN, ORCID:
Oxana MUNJIU, ORCID:
Daria TUMANOVA, ORCID:
Liubovi LEBEDENCO, ORCID:
Universitatea de Stat din Moldova, IZ, mun.Chișinău

CZU: 574.2:502.1(478)

e-mail: ecotox@yahoo.com

Lucrarea reprezintă rezultatele cercetărilor hidrobiologice și hidrochimice efectuate în lacurile situate pe teritoriul rezervației științifice” Plaiul Fagului”. Aceste investigații pot servi drept model de inventariere ecologică a tuturor ecosistemelor acvatice din cadrul fondului Ariilor Naturale Protejate de Stat din Republica Moldova. Pentru valorificarea sustenabilă a resurselor acvatice în rezervațiile naturale este necesar monitorizarea continuă științifică acestor resurse acvatice.

Cuvinte-cheie: *arii protejate, biomasă, calitatea apei, ihtiofaună, producția.*

The paper represents the results of hydrobiological and hydrochemical research carried out in the lakes located on the territory of the “Plaiul Fagului” scientific reserve. These investigations can serve as a model for the ecological inventory of all aquatic ecosystems within the State Protected Natural Areas fund of the Republic of Moldova. For the sustainable exploitation of aquatic resources in natural reserves, continuous scientific monitoring of these aquatic resources is necessary.

Keywords: *protected areas, biomass, water quality, ichthyofauna, production.*

INTRODUCERE

Sistemul de arii protejate din Republica Moldova acoperă practic toate ecosistemele naturale, cum ar fi pădurea, stepa, lunca și ecosistemele petrofile. Conform Legii privind ariile naturale protejate de stat, suprafața totală a Fondului de Arii Naturale Protejate de Stat constituie 210 695,87 ha (2106,96 km2) sau 5,8% din teritoriul total al țării [1].

Rezervația științifică „Plaiul Fagului” este o arie protejată amplasată în raionul Ungheni, în apropiere de satul Rădenii Vechi, din Republica Moldova. Rezervația a

fost fondată în 1992 și are o suprafață de 5642 ha, reprezentând o zonă cu rol de protecție pentru un ecosistem reprezentativ din punct de vedere silvic. Cele mai răspândite specii de plante arboricole sunt: gorunul – ocupă circa 31 % din suprafața împădurită, frasinul - cca 21 %, carpenul – cca 19 %. Deși are o pondere de numai 5%, fagul este cel mai răspândit anume în această rezervație, comparativ cu restul teritoriu al țării [1, 2].

Aria naturală este interesantă și atractivă din punct de vedere al complexului faunistic, adăpostind și asigurând condiții de viețuire și hrană pentru mai multe specii de mamifere, păsări, reptile, amfibieni și insecte (complexul entomofaunei este bine reprezentat în lunca văii Bâcului) [1]. Cât privește informații cu privire la inventarierea ihtiofaunei de pe teritoriul acestei arii naturale protejate de Stat informațiile sau lipsesc sau sunt insuficiente, tablou caracteristic și pentru celelalte rezervații științifice din țară. Astfel, unul din scopurile trasate în această lucrare este aprecierea stării ecologice inclusiv a ihtiofaunei ale lacurile situate pe teritoriul rezervației științifice ”Plaiul Fagului”.

MATERIAL ȘI METODE

În vara anului 2023 Centrul de cercetare a Hidrobiocenozelor și Ecotoxicologiei a efectuat colectarea materialelor hidrochimice, hidrobiologice și ihtiologice din 4 lacuri situate în rezervația științifică ”Plaiul Fagului”. Destinația acestor iazuri este una complexă (menținerea nivelului apelor subterane, adăpatul animalelor sălbatice mari, zonă de reproducere și de pasaj pentru păsări, etc.,) și parțial pentru piscicultură (lacurile nr. 2 și 3).

Conform borderoului bazinelor acvatice din fondul forestier al Întreprinderii de Stat ”Rezervația Științifică Plaiul Fagului” suprafața oglinzii apei și adâncimea (min/max.) a acestor obiective acvatice în ordine consecutivă (din amonte spre aval) sunt următoarele: lac nr. 1 – S= 3,2 ha și $h_{min/max}$ = 1/2 m; nr. 2 – S= 0,9 ha și $h_{min/max}$ = 0,5/1 m; nr. 3 – S= 6,8 ha și $h_{min/max}$ = 1,2/3 m; nr. 4 – S= 3,4 ha și $h_{min/max}$ = 0,5/1,5 m. La momentul prelevării probelor, valorile reale erau departe de cele menționate (Figura 1.).

Nemijlocit *în situ* au fost efectuate unele măsurări în apele și mâlurilor din 4 lacuri (temperatura, transparența, mirosul, valorile conductivității, pH, redox-potențialului, concentrația oxigenului dizolvat, și colectat material hidrochimic (apă, suspensii, mâluri) și hidrobionți (fitoplancton, nevertebrate planctonice și bentonice) pentru analiza lor în laborator conform standardelor naționale adaptate cu cele ISO [3].

Colectarea materialului piscicol s-a efectuat cu volocul pentru puiet l=5m, Ø=5mm, distanța unei trieri ≈10m. În fiecare obiectiv acvatic s-au efectuat câte 3 prelevări de probe. Materialul ihtiologic a fost prelucrat conform metodelor unanim recunoscute [5, 6].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Apa în toate patru lacuri a fost destul de transparentă, fără miros, temperatura oscilând de la 26,2 ^{o}C în umbra copacilor, până la 29,2 ^{o}C - la soare. Concentrația oxigenului dizolvat a fost în limitele 7,02 - 7,60 mg/l ce corespunde saturației cu oxigen 80-100%,

fiind maximă în lacul nr.4. Valorile pH au fost 8,3-8,8, conductivitate constituind 239-387 μs, iar mineralizarea- 369-568 mg/l.

În lacul nr. 1 apă se referă la ape de sulfat de calciu tipul II- SCa_{II} în acest lac depunerile subacvatice sunt mâloase având o de culoare neagră și un miros slab de hidrogen sulfurat, care ne permite să vorbim despre decurgerea procesele de sulfat-reducere. cantitatea substanțelor organice constituie 7,1% din masa uscată a mâlurilor. Izvorul din care se alimenta acest lac și lacul nr.2 a secat. aici sunt și câteva copaci uscați, presupunem că din cauza secetei hidrologice sau din cauza construcției careva fântâni din același acvifer.

Lacul nr. 1 cu nivelul apei scăzut ți substrat mâlos

Lacului nr. 2

Lacul nr. 3 este cel mai mare după suprafață și cel mai adânc

Lacul nr. 4 cu nivelul apei scăzut și substrat nisipos-mâlos

Figura 1. Biotopul lacurilor din rezervația științifică ”Plaiul Fagului” (*Foto Bulat Denis*)

Apele lacul nr 2 se referă la cele de hidrocarbonat de calciu tipul II- CCa_{II} , având o culoare slab verzui-galben, fără careva miros. Substratul subacvatic are o culoare negru-sur fără miros, conținutul substanțelor organice nu depășește 9%.

Lacurile nr.3 și nr.4 se deosebesc de primele două lacuri . Aici mâlurile sunt nisipoase, caracteristice pentru lacuri care se alimentează din râulețe-pârâi din acesta zonă, apele se referă la cele hidrocarbonate de magneziu-calciu tipul trei-doi $CMgCa_{III}$-$_{II.}$

Concentrația elementelor nutritive nu depășește normativele pentru pești (Tabelul 1).

Tabelul 1

Concentrația elementelor nutritive în apele lacurilor , mg/l

	$N\text{-}NH_4^+$	$N\text{-}NO_2^-$	$N\text{-}NO_3^-$	N_{min}	N_{org}	N_{total}	Pmin
Lacul 1	0,078	0,052	1,00	1,130	2,17	3,3	0,04
Lacul 2	0,086	0,010	1,60	1,696	1,30	3,0	0,03
Lacul 3	0,078	0,011	1,10	1,189	1,51	2,7	0,003
Lacul 4	0,109	0,010	1,80	1,919	0,68	2,6	0,04

După compoziția chimică și parametrii fizico-chimice apele studiate corespund calității apelor pentru vertebratele terestre și pentru creșterea peștelui prin tehnologii ecologice.

În urma efectuării pescuitorilor științifice din obiectivele acvatice menționate au fost capturate 224 exemplare de pește, aparținând la 8 specii. Din speciile atestate în capturi sunt considerate alogene invazive următoarele: murgoiul bălțat - *Pseudorasbora parva* și carasul argintiu - *Carassius auratus.*

Nu au fost identificate specii de pești cu statute de raritate națională (Cartea Roșie a RM) și internațională (IUCN). Doar boarța – *Rhodeus amarus* și fufa - *Leucaspius delineatus* sunt protejate de Convenția Berna (Anexa III) [7]. Cu excepția șalăului – *Sander lucioperca*, toate speciilor capturate sunt de talie mică cu ciclul vital scurt sau mediu.

În lacul nr. a fost depistată unica specie de pește - carasul argintiu ,prezent și prin forma sa hipercromă asemănătoare cu *caracuda cu o biomasă de 240kg/ha* (Figura 1)

Figura 1. *Carassius auratus sensu lato* (Foto Bulat Denis)

Din lacul nr.2 s-au capturat 67 exemplare de pești (Figura 2) cu o biomasă de 52,78 kg/ha și o abundență relativă în diapazonul 6-26,9% (Tabelul 2.)

Figura 2. Capturile reprezentative de pește din lacul nr. 2 *(Foto Bulat Denis)*

Tabelul. 2

Abundența relativă (%) și biomasa (kg/ha) evaluată a capturilor piscicole din lacul nr. 2

	Specia (n=67 exp.)	**Ar, %**
1.	Boarța - *Rhodeus amarus*	26,9
2.	Biban - *Perca fluviatilis*	20,9
3.	Babușca - *Rutilus rutilus*	16,4
4.	Obleț - *Alburnus alburnus*	11,9
5.	*Carassius auratus sensu lato*	9,0
6.	Murgoi bălțat - *Pseudorasbora parva*	9,0
7.	Fufa - *Leucaspius delineatus*	6,0
Biomasa = 52,78 kg/ha		

În lacurile nr. 3 și nr.4 condițiile pentru pești sunt prielnice despre ce denotă și existența puietului de șalău (Figura 3) cât și abundența și biomasa (Tabelul 3)

Figura 3. Puiet de șalău în capturile din lacul nr. 3 (*Foto Bulat Denis*)

Tabelul 3

Abundența relativă(%) și biomasa (kg/ha) evaluată a capturilor piscicole din lacurile nr.3 și nr.4

Lacul nr.3		
	Specia (n=42 exp.)	**Ar, %**
1.	Biban - *Perca fluviatilis*	33,3
2.	Obleț - *Alburnus alburnus*	16,7
3.	Boarța - *Rhodeus amarus*	14,3
4.	Murgoi bălțat - *Pseudorasbora parva*	11,9
5.	*Carassius auratus sensu lato*	7,1
6.	Babușca - *Rutilus rutilus*	7,1
7.	Fufa - *Leucaspius delineatus*	4,8
8.	Șalău - *Sander lucioperca*	4,8
Biomasa = 33,44 kg/ha		
Lacul nr.4		
	Specia (N = 43 exp.)	**Ar, %**
1.	*Carassius auratus sensu lato*	27,9
2.	Biban - *Perca fluviatilis*	20,9
3.	Fufa - *Leucaspius delineatus*	18,6
4.	Obleț - *Alburnus alburnus*	11,6
5.	Boarța - *Rhodeus amarus*	9,3
6.	Babușca - *Rutilus rutilus*	7,0
7.	Murgoi bălțat - *Pseudorasbora parva*	4,7
Biomasa = 108,33 kg/ha		

Ponderea speciilor din helești̦eiele investigate este prezentată în Figura4.

Biomasa piscicolă exagerată raportată la unitate de suprafață (ha) în lacul nr. 1 (240 kg/ha) și lacul nr. 4 (108, 33 kg/ha) este determinată de nivelul scăzut al apei, ceea ce a cauzat concentrarea peștelui într-un volum mic de apă, existând, în acest fel, pericolul de mortalitate în masă ca rezultat al temperaturilor înalte și deficitului de oxigen solvit (mai ales în timpul nopții) (Tabelul 2,3).

La momentul prelevării probelor hidrobiologice (04.08.23) se constată în toate lacurile o dezvoltare abundentă a fitoplanctonului pe fundalul subdezvoltării zooplanctonului (Tabelul 4).

Tabelul 4

Biomasa grupelor de hidrobionți furajeri din lacurile rezervației științifice ”Plaiul Fagului”

Grupe de hidrobionți furajeri	Lacul nr. 1	Lacul nr. 2	Lacul nr. 3	Lacul nr. 4
Fitoplancton (g/m^3)	66,4	74,9	24,24	64,38
Zooplancton (g/m^3)	1,29	2,54	0,17	0,84
Zoobentos (g/m^2)	4,2	12,12	6,64	5,28

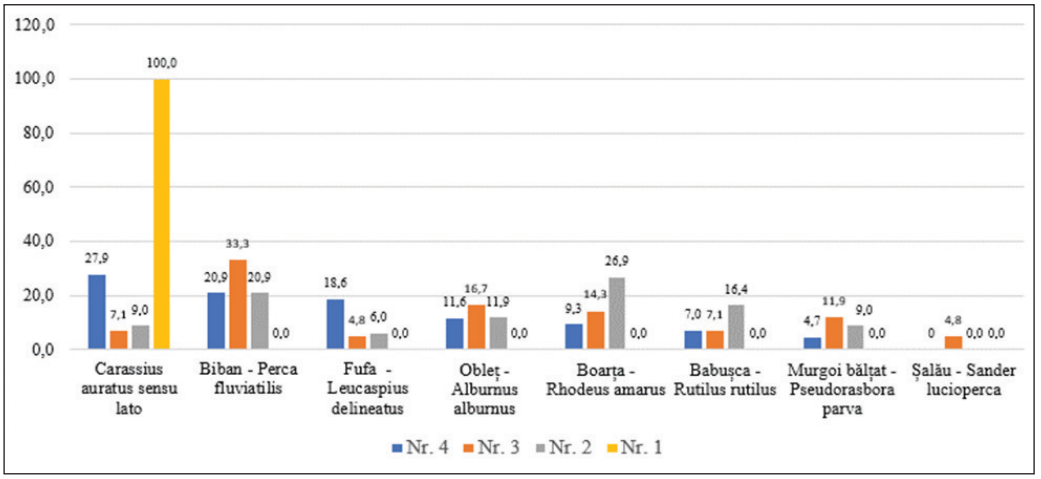


Figura 4. Ponderile speciilor de pești în capturi (%) din lacurile nr. 1, 2, 3, 4 în aspect comparativ

Acest fapt indică la riscuri mari de apariție a consecințelor negative asupra hidrobiocenozelor din cauza ”înflorii algale” și la valorificarea ineficientă a acestei resurse trofice naturale importante în lanțul trofic: fitoplancton – zooplancton – pești.

Valorile **productivității piscicole (potențialului productiv)** a lacurilor din rezervația științifică ”Plaiul Fagului” în baza resurselor trofice analizate (fitoplancton, zooplancton, zoobentos) sunt reflecte în tabelul 5.

Tabelul 5

Productivitatea piscicolă (kg/ha) în baza hidrobionților furajeri analizați din lacurile situate în rezervația științifică ”Plaiul Fagului”

	Fitoplancton	Zooplancton	Zoobentos	Total
Lacul nr. 1	149,4	20,9	5,2	175,5
Lacul nr. 2	280,87	41,15	15,00	337,02
Lacul nr. 3	181,8	2,75	8,2	192,75
Lacul nr. 4	96,57	13,6	6,5	116,67

Luând în considerație adâncimea medie a lacurilor: nr. 1 = 0,3 m, lacului nr. 2 = 0,5 m, lacului nr. 3 = 1 m și lacului nr. 4 = 0,2 m și biomasa hidrobionților furajeri analizați în ziua prelevării probelor obținem următoarele valori ale productivității piscicole (a nu se confunda cu termenul de biomasă și producție piscicolă).

CONCLUZII

Calitatea apelor investigate corespunde cerințelor pentru surse de adăpat ale animalelor sălbatice și pentru piscicultură ecologică. Este necesar un studiu corespunzător a cauzei de desecare a izvorului pentru ameliorarea situației în lacurile nr.1 și nr.2.

Depunerile subacvatice din lacul nr.1 necesită o prelucrare cu var nestins [4].

Investigațiile ihtiologice efectuate în lacurile situate pe teritoriul rezervației științifice ”Plaiul Fagului” au pus în evidență 8 specii aparținând la 2 ordine și 2 familii: ord. Cypriniformes, fam. Cyprinidae (6 specii); ord. Perciformes, fam. Percidae (2 specii). Sunt considerate alogene invazive murgoiul bălțat - *Pseudorasbora parva* și carasul argintiu - *Carassius auratus*.

Nu au fost identificate specii de pești cu statute de raritate națională (Cartea Roșie a RM) și internațională (IUCN).

Populareа lacurilor cu specii indigene și ameliorative de pești (lin, crap, plătică, știucă, șalău, somn ș.a.) de efectuat cu utilizarea regulamentelor veterinare și recomandări științifice [3,4] în baza expertizării calității apelor și stării hidrobiocenozei inclusiv a ihtiofaunel mai întâi de populare.

Bibliografie:

1. Cuza, Petru; Postolache, Gheorghe; Gociu, Dmitrii; Curoș, B. (2006). „Rezervația științifică „Plaiul Fagului “ – arie reprezentativă din Codrii Moldovei” (PDF). Mediul Ambiant (2 (26)): 32-35. Arhivat din original (PDF) la 8 iulie 2020. Accesat în 8 iulie 2020.
2. https://ro.wikipedia.org/wiki/Plaiul_Fagului
3. Guidance on the monitoring of water quality and assessment of the ecological status of aquatic ecosystems, I.S. Editorial-Poligrafică ”Tipografia Centrală”, Chișinău, 2021, Republica Moldova ISBN 978-9975-157-05-6
4. Ghid metodologic pentru piscicultori/Programul Operațional Comun România-Republica Moldova 2014-2020, Institutul de Zoologie, Universitatea de Științele Vieții „Ion Ionescu de Brad” din Iași; editori: Elena Zubcov, Liviu-Dan Miron. – Chișinău: S. n., 2022 (F.E.-P. „Tipografia Centrală”). 93 p. ISBN 978-5-88554-098-8
5. Kottelat, M., Freyhof J. Handbook of European Freshwater Fishes. Ed. Delemont, Switzerland, 2007, 646 p. ISBN: 9782839902984

6. Fish Base. A Global Information System on Fishes. http://:www.fishbase.org/search.php
7. Bern Convention / Convention de Berne (Appendix/Annexe III) https://rm.coe.int/168097eb57

Lucrarea este realizată in cadrul proiectului 20.80009.7007.06 AQUABIO, PS, 2020-2023

CAUZELE ESENȚIALE ALE STRESULUI OXIDATIV AL SPERMATOZOIZILOR ȘI FACTORII CE INDUC STRESUL OXIDATIV ȘI AFECTEAZĂ NEGATIV SPERMATOGENEZA

THE MAIN CAUSES OF OXIDATIVE STRESS IN SPERM AND FACTORS THAT CAUSE OXIDATIVE

Olga BULAT, ORCID: 0000-0002-9667-6747
USM, Institutul de Fiziologie și Sanocreatologie
Chișinău, Moldova

CZU: 616.69-008.6:612.014
e-mail: bulatolga@mail.ru

Recently, male infertility is increasing. According to statistical data published by the World Health Organization, about 17.5% of the adults suffer from infertility, which means, roughly every sixth person in the world. The oxidative stress, which negatively affects spermatogenesis is one of the causes of infertility. Spermatogenesis is a difficult, highly sensitive process of cell differentiation; different body systems participate in its regulation. Violations of any connection affect the process of spermatogenesis and ultimately affect sperm parameters. The article presents the scientific data on the causes and factors that induce oxidative stress and negatively affect spermatogenesis. The factors favoring its development are numerous, among the most common factors are: inflammation, testicular torsion, increased temperature in the scrotum, varicocele, diabetes, hyperthyroidism, toxins, ionizing radiation, age, sperm freezing.

Cuvinte-cheie: *specii reactive de oxigen (ROS), spermatogeneza, stresul oxidativ (SO).*

Sies (1985) a definit stresul oxidativ ca un dezechilibru sever apărut între agenții oxidanți (speciile reactive ale oxigenului şi azotului) şi antioxidanţi, dezechilibru manifestat în favoarea primilor și care duce la apariția de leziuni în sistemele vii. Acest dezechilibru apare fie datorită reducerii capacității de apărare pe care o posedă antioxidanții, fie în urma interacțiunii cu substanțe ce produc oxidarea, luând naștere radicalii liberi. Datorită instabilității lor, aceștia încearcă să atingă stabilitatea structurală, punând în comun electronul liber cu grupări electrofile provenite de la orice moleculă aflată în apropiere (lipide, proteine, carbohidrați sau acizi nucleici) [1, p.2514].

Aceasta determină o serie de reacţii în lanţ, care duc la depolarizarea membranei mitocondriale, eliberarea citocromului C, provoacă leziuni la nivelul acizilor nucleici şi oxidează acizii graşi polinesaturaţi, ceea ce duce la moartea celulelor.

Sperma posedă o varietate de mecanisme de apărare prin intermediul antioxidanților, printre ei se enumeră: catalaza, acid uric, taurină, tiolii, acid ascorbic și alfa-tocoferol, dar de bază sunt: superoxid dismutaza și sistemul glutation peroxidază – glutation reductază. Superoxid dismutaza extracelular se leagă de regiunea gâtului a unui subgrup de spermatozoizi care păstrează motilitatea mai mult timp decât cei fără superoxid dis-

mutază legat și atât proporția de superoxid dismutază de legare a spermatozoizilor, cât și activitatea totală a superoxid dismutază variază mult între probe; cu toate acestea, orice semnificație reproductivă a acesteia rămâne necunoscută. În ciuda acestei game de apărări aparent disponibile, s-a sugerat că spermatozoizii maturi pot fi încă protejați inadecvat din cauza concentrației lor mari de lipide nesaturate membranare, împreună cu o relativă lipsă de enzime, cum ar fi superoxid dismutaza, din cauza absenței virtuale a citoplasmei. Acest lucru este parțial compensat de sistemul antioxidant puternic prezent în plasma seminal care, spre deosebire de alte fluide biologice, conține concentrații semnificative de superoxid dismutază, xantin oxidază, oxid nitric, catalază, glutation peroxidază, plus acid ascorbic, tioli, acid uric, alfa-tocoferol și un nivel ridicat de glutation. Mai mult, spermatozoizii rețin concentrații funcționale de enzime antioxidante în ciuda citoplasmei lor rare. Apărarea spermatozoizilor trebuie doar să le asigure supraviețuirea până când ajung la fertilizare [2, p.130].

Stresul oxidativ care este provocat de radicalii liberi, spre exemplu – superoxidul, care difuzează uşor prin membrana celulară, alterând structura şi funcţiile celor mai multe molecule celulare (lipide, proteine, acizi nucleici), este responsabil de majoritatea leziunilor ce apar. Consecinţele acestora sunt multiple și includ modificări ale activității mitocondriale, distrugerea ATP și apoptoza. Speciile reactive ale oxigenului produc oxidarea lipidelor, ceea ce duce la disfuncții mitocondriale și are efecte negative asupra transportului metaboliților. Ca urmare, fluiditatea membranelor scade, crescând permeabilitatea acestora față de substanțe care în mod normal nu le pot traversa, iar efectul este reprezentat de apariţia unor leziuni la nivelul proteinelor membranare. Cationii metalici precum Cu și Fe accelerează oxidarea lipidelor [3, p.51].

O serie de factori pot afecta negativ spermatogeneza, provocând stresul oxidativ, printre care se enumeră:

Toxinele.

Toxinele conținute în mediu pot provoca stres oxidativ și pot provoca tulburări în spermatogeneza. Un experiment pe șoareci a demonstrat că pesticidele, în special hexaclorociclohexanul, cresc semnificativ producția de ROS de către spermatozoizi, dăunează celulelor germinale și induc apoptoza. Poluanții industriali, cum ar fi non-nilfenolul și 1,3-dinitrobenzenul, au un efect similar. Metoxietanolul, care este folosit ca solvent în vopsele, emailuri, uleiuri și lichid de frână, poate provoca stres oxidativ în testicule și poate duce la atrofie. Concentrațiile mari de metale grele (de exemplu, cadmiu și fier) induc, de asemenea, stres oxidativ în țesutul testicular. Fumatul stimulează formarea excesivă de ROS în toate țesuturile corpului, inclusiv în testicule, ceea ce, combinat cu un efect toxic direct asupra spermatogenezei, duce la infertilitate masculină [4, p. 428; 6, p.51].

Inflamațiile.

Sursele formării ROS în spermă, pe lângă spermatozoizii înșiși, sunt leucocitele. Leucocitospermia și o proporție semnificativă de spermatozoizi cu ADN fragmentat sunt adesea observate simultan. În condiții de inflamație cronică, leucocitele activate încep să

producă ROS, a căror concentrație poate fi de 1000 de ori mai mare decât cantitatea de radicali liberi produși de spermatozoizii înșiși. Infecția duce, de asemenea, la o scădere semnificativă a producției de testosteron și la inhibarea spermatogenezei în testicule. A demonstrat că acest proces se bazează pe stresul oxidativ. La șoareci, inflamația indusă de administrarea intraperitoneală de lipopolizaharide crește nivelul de ROS, care stimulează peroxidarea în membranele celulelor Leydig și afectează steroidogeneza [5, p.119; 6, p.51; 7, p.20].

Torsiunea testiculară.

Torsiunea testiculară este o boală rară care apare mai ales în copilărie și pubertate și duce la o deteriorare a calității spermei la vârsta adultă la 35% dintre pacienți. Încălcarea aportului de sânge determină creșterea producției de oxid nitric și peroxid de hidrogen în țesutul testicular, peroxidarea lipidelor, scăderea concentrației de antioxidanți și stimulează apoptoza. Chiar și o perioadă scurtă de ischemie, mai puțin de trei ore, este însoțită de stres oxidativ, o scădere a nivelului de glutation și o încălcare a morfologiei spermatozoizilor. Dacă torsiunea nu este eliminată în decurs de trei până la patru ore, aceasta poate duce la o scădere treptată a dimensiunii testiculelor. Deteriorarea țesutului testicular în timpul torsiunii testiculare poate fi minimizată prin aportul oral de antioxidanți, în special seleniu, resveratrol, L-carnitină, ester feniletilic al acidului cafeic, extract de usturoi (Allium sativum), etc. [6, p.51].

Creșterea temperaturii în scrot.

Orice factori care provoacă creșterea temperaturii testiculare sunt asociați cu stresul oxidativ. În plus, temperatura ridicată dezactivează enzimele antioxidante catalaza și superoxid dismutaza. Cultivarea spermatozoizilor în curs de maturizare la o temperatură ridicată este însoțită de o creștere a concentrației de ROS și o creștere a apoptozei. Adăugarea de catalază previne moartea celulelor prin reducerea nivelului de peroxid de hidrogen [6, p.51].

Varicocel.

O serie de studii au arătat că varicocelul cauzează stres oxidativ și este asociat cu producția crescută de ROS de către spermatozoizi, un nivel ridicat de fragmentare a ADN-ului și un conținut scăzut de antioxidanți în sperma [6, p.51].

Diabetul zaharat.

În experimente pe animale, s-a dovedit că diabetul duce la stres oxidativ la nivelul testiculelor prin creșterea producției de ROS. Deteriorarea materialului genetic al spermatozoizilor în condiții de stres oxidativ duce la scăderea fertilității și crește frecvența morții fetale. Nivelul fragmentării ADN-ului spermatozoizilor la bărbații cu diabet zaharat este mai mare decât la semenii lor fără diabet [5, p.119; 6, p.51].

Hipertiroidism.

Stresul oxidativ la nivelul testiculelor pe fondul hipertiroidismului este asociat cu creșterea activității mitocondriale și eliberarea simultană de electroni din lanțul de transport de electroni mitocondrial datorită producției crescute de tiroxină. Studiile clinice au arătat că o creștere a nivelului de hormoni tiroidieni este însoțită de o deterio-

rare a calității spermatozoizilor, în special de o scădere a motilității spermatozoizilor. Complicațiile cauzate de stresul oxidativ indus de hipertiroidism pot fi atenuate prin administrarea de antioxidanți, cum ar fi melanina [5, p.119; 6, p.51].

Radiatii ionizante.

Testiculele sunt sensibile la radiațiile cu raze X, inclusiv datorită faptului că radiațiile sunt asociate cu stresul oxidativ. S-a observat că nu toate celulele din țesutul testicular sunt la fel de susceptibile la acțiunea razelor X. Celulele Sertoli și Leydig sunt cele mai rezistente datorită concentrației mai mari de antioxidanți [6, p.52;].

Vârsta.

Conform rezultatelor numeroaselor studii, pe măsură ce îmbătrânim, organismul produce din ce în ce mai puțini antioxidanți enzimatici și neenzimatici, ceea ce crește stresul oxidativ, inclusiv în testicule. Calitatea și cantitatea spermatozoizilor scad odată cu vârsta [4, p.428, 6, p.52].

Congelarea spermatozoizilor.

În cadrul tehnicilor de reproducție asistată, procesul de congelare – decongelare face celulele mult mai sensibile la ROS (specii reactive de oxigen). Ba mai mult, acest proces reduce concentrația de glutation (GSH) cu 78%, iar activitatea superoxid dismutazei cu 50% în spermatozoizi. Incrementarea peroxidării lipidice, observată după crioconservarea spermei, se datorează scăderii activității superoxid dismutaza (SOD), ceea ce sugerează clar că stresul oxidativ are loc în timpul şi/sau după ciclul de congelare – decongelare. Aceasta explică parțial efectul vătămător al crioconservării asupra viabilității gameților sau a embrionilor. Modificările lipidelor datorate ROS şi modificările spațiale ale structurilor membranare pot conduce clar la leziuni criogene [2, p.129].

După cum a fost descris mai mulți factori nocivi au un efect dăunător asupra spermatogenezei care pot provoca tulburări pronunțate. Frecvența manifestările clinice ale patologiei sistemului reproducător masculin depind de natura combinatorie a factorului. Pentru a dezvolta metode eficiente de protecție și tratament contra consecințelor cauzate de acești factori nocivi, este în mod evident necesară o înțelegere mult mai detaliată a mecanismelor efectului lor dăunător.

Referințe:

1. JOMOVA, K., RAPTOVA, R., ALOMAR, S.Y. et al. Reactive oxygen species, toxicity, oxidative stress, and antioxidants: chronic diseases and aging. In: Arch Toxicol. 2023. nr.97, p.2499–2574. Disponibil: https://doi.org/10.1007/s00204-023-03562-9 [Accesat 02.09.2023]
2. MOREIRA DA SILVA, F., MARQUES, A., CHAVEIRO, A. Reactive Oxygen Species: A Double-Edged Sword in Reproduction. In: The Open Veterinary Science Journal. 2010. nr.4, p.127-133. ISSN 1874-3188
3. MARTEMUCCI, G. et al.. Free Radical Properties, Source and Targets, Anti-

oxidant Consumption and Health. In: Oxygen. 2022. nr.2, p.48–78. https://doi.org/10.3390/oxygen2020006

4. BISHT, S., DADA, R. Oxidative stress: Major executioner in disease pathology, role in sperm DNA damage and preventive strategies Frontiers In: Bioscience, Scholar. 2017. nr.9, p.420-447. Disponibil: https://www.researchgate.net/publication/320890182_Oxidative_stress_Major_executioner_in_disease_pathology_role_in_sperm_DNA_damage_and_preventive_strategies [Accesat 02.09.2023]
5. KULCHENKO, N.G. Mast cell hyperactivity as the pathogenesis of male infertility. In: Research and Practical Medicine Journal. 2022, nr.19, p. 117. Disponibil: https://www.researchgate.net/publication/359215961_Mast_cell_hyperactivity_as_the_factor_in_the_pathogenesis_of_male_infertility [Accesat 03.09.2023]
6. БАЖЕНОВ, И.В., ФИЛИППОВА, Е.С. Роль окислительного стресса в патогенезе мужского бесплодия. В: Урология и нефрология. 2018. nr.4, с.50-58. ISSN 2307-3586
7. ГАМИДОВ С.И. и др., Оксидативный стресс сперматозоидов: клиническое значение и коррекция. В: Медицинский Совет. 2021. nr.3, с. 19-27. Disponibil: https://doi.org/10.21518/2079-701X-2021-3-19-27 [Accesat 03.09.2023]

INFLUENȚA MEDIULUI ZAHAROZĂ, DULCIT, ARGININĂ ȘI VITAMINA B_6 PENTRU CONSERVAREA SPERMEI UMANE

THE INFLUENCE OF ENVIRONMENTAL SUGAR, SWEET, ARGININE AND VITAMIN B_6 ON HUMAN SPERM PRESERVATION

Iulia CAZACOV, ORCID: 0009-0005-1599-281X
Ion BALAN, ORCID: 0000-0002-5431-6057
Nicolae ROŞCA, ORCID: 0000-0003-4705-5618
Vladimir BUZAN, ORCID: 0000-0002-4982-1315
Ion MEREUȚA, ORCID: 0000-0002-9711-5351
Melania BUCARCIUC, ORCID: 0009-0006-4692
Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova

CZU: 577.1:612.616

e-mail: iulia.cazacov@mail.ru
e-mail: balanion@rambler.ru
e-mail: nicolaerosca27@gmail.com
e-mail: vladimirbuzan@yahoo.com
e-mail: merutaion@yahoo.com
e-mail: melania.bucarciuc@mail.ru

Au fost studiați indicii fiziologici care caracterizează sperma sanogenă de om prin conservare cu folosirea argininei și vitaminei B_6 în componența mediului de zaharoză și dulcit. În rezultatul cercetărilor, diluantul cu conținut de vitamina B_6 1,6 mg și arginină 0,29 mg, pe bază de zaharoză, dulcit-glicerină-gălbenuș și apă distilată după congelare-decongelare a celulelor sexuale umane, posedă indici fiziologici care caracterizează sperma sanogenă procentual (mobilitatea 29,7 %, indicile absolut al supraviețuirii 93,6 % și longevitatea 28,3%) mai sporit comparativ cu lotul martor.

Cuvinte-cheie: *arginina, vitamina B_6, congelare, celule sexuale.*

Physiological indices characterizing sanogenic human sperm were studied by preservation with the use of arginine and vitamin B_6 in the composition of sucrose and dulcite medium. As a result of the research, the diluent containing vitamin B_6 1.6 mg and arginine 0.29 mg, based on sucrose, dulcite-glycerine-yolk and distilled water after freezing-thawing of human sex cells, possesses physiological indices that characterize sanogenic sperm percentage (mobility 29.7 %, absolute survival rate 93.6% and longevity 28.3%) higher compared to the control group.

Keywords: *arginine, vitamin B_6, freezing, sex cells.*

INTRODUCERE

Pe plan mondial metoda congelării spermei este destul de răspândită. Spermatozoizii umani sunt mai rezistenți la congelare, comparativ cu spermatozoizii animalelor.

Dar în procesul de crioconservare mobilitatea spermiilor și alți indici după decongelare diminuează în limite destul de variate, în mediu 30-70%. Aceste schimbări ale spermatozoizilor corelează cu variațiile rezistenței acestora la congelare-decongelare, care pot fi optimizate prin metode biotehnologice. Una dintre acestea sunt mediile sintetice crioprotectoare, care asigură obținerea după decongelare a unor indici fiziologici favorabili, cu caracteristici sanogene cu capacități apte de fecundare. Există și medii crioprotecțoare cu proprietăți de sporite diferențiată a indicilor fiziologici ai materialului seminal, dintre care sunt mobilitatea, longevitatea și indicele absolut al supraviețuirii gameților masculi după decongelare [2].

În afară de componenții de bază pentru diluarea și congelarea materialului reproductiv este necesar ca în componența acestor medii să fie incluși și poliolii. Pentru protejarea celulelor reproductive sunt folosiți poliolii cu o masa moleculară sporită, ceea ce ne permite de a obține noi rezultate cu indici fiziologici mai sporiți în procesul de congelare-decongelare [3].

Includerea în componența mediilor de diluare și congelare a substanțelor biologic active, precum ar fi aminoacizii, vitaminele și alte substanțe pot spori calitatea materialului seminal.

Stabilirea raportului proteine-lipide din membranele plasmatice a celulelor reproductive în procesul congelării-decongelării materialului reproductiv al animalelor agricole este necesar de a include în mediile sintetice, a unor proteine, care formează complexe cu componenții membranelor celulelor reproductive. În această lucrare se descriu unele rezultate obținute în laboratorul nostru despre eficacitatea argininei și vitaminei B_6, care sporesc stabilizarea indicilor dintre raportul proteine-lipide din membranele plasmatice după decongelarea materialului reproductiv. Includerea argininei în mediile de congelare-decongelare reabilitează mobilitatea celulelor reproductive și participă la stabilizarea acrosomului [4].

În procesul de derulare a spermatogenezei vitaminele grupei B participă la sinteza ADN-ului care accelerează spermatogeneza și sporesc stabilitatea spermatozoizilor [1]. Vitamina $B_{6,}$ este un cofactor în multe reacții ale metabolismului aminoacizilor, având și un rol important în derularea reacțiilor enzimatice ce au ca efect eliberarea glucozei din glicogen.

Includerea argininei și vitaminei B_6 în componența mediilor sintetice cu conținut de zaharoză și dulcit vor intensifica proprietățile crioprotectoare ale mediului de congelare-decongelare și vor asigura sporirea indicilor fiziologici ai materialului seminal - mobilitatea, logevitatea și indicile absolut de supraviețuire al gameților masculini după decongelare.

MATERIAL ȘI METODĂ

Materialul seminal a fost recoltat de la donari sănătoși. Mobilitatea celulelor reproductive de om a fost determinată cu ajutorul microscopului la o mărimee de 200 ori, după sistemul de zece baluri. Concentrațiile optimale ale compușilor mediului au fost

determinate prin metoda consecutivă a sistemei de doi componenți. Congelarea spermei s-a efectuat pe suprafața unei plăci de fluoroplast în vaporii azotului lichid la temperatura de -196°C în formă de granule, în volum de 0,1 ml. Decongelarea s-a efectuat în termostat biologic la temperatura de 37°C în flacon, care conținea mediu pentru decongelare, până la decongelarea complectă a granulei, timp de 10 sec. Prelucrarea statistică a materialului seminal s-a efectuat cu utilizarea criteriului Student.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Au fost studiați indicii fiziologici ai materialului seminal uman în procesul de crioconservare în diferite perioade tehnologice în scopul sporirii criorezistenței celulelor sexuale masculine umane.

S-au studiat indicii fiziologici care caracterizează sperma sanogenă umană cu folosirea argininei aminoacid hidrofil prin conservarea la temperatura de 22°C.

Eficiența mediului cu conținut de glucide zaharoză-dulcit (ZD) şi arginină, pentru conservarea spermei umane la temperatura de 22 ºC este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

Influența argininei în componența mediului zaharoză-dulcit pentru conservarea spermei umane la temperatura de 22 ºC, N=5.

Nr. ord.	Mediile izotonice			Mobilitatea dupa diluare, (P) M ± m	Indicele absolut al supraviețuirii, (u.c.) M ± m	Supraviețuirea, (ore) M ± m
	Zaharoză-Dulcit	Arginina				
	ml	ml	mg			
1	2	3	4	5	6	7
1	0,0	1,0	0,060	0,0±0,00	0,0±0,00	0,0±0,00
2	0,1	0,9	0,054	0,0±0,00	0,0±0,00	0,0±0,00
3	0,2	0,8	0,048	0,0±0,00	0,0±0,00	0,0±0,00
4	0,3	0,7	0,042	0,0±0,00	0,0±0,00	0,0±0,00
5	0,4	0,6	0,036	0,0±0,00	0,0±0,00	0,0±0,00
6	0,5	0,5	0,030	0,0±0,00	0,0±0,00	0,0±0,00
7	0,6	0,4	0,024	3,4±0,48	8,0 ±2,72	3,4±0,98
8	0,7	0,3	0,018	3,7±0,49	12,7 ±3,39	4,6±1,04
9	0,8	0,2	0,012	4,5±0,25	15,2 ±3,50	5,6±1,30
10	0,9	0,1	0,006	6,2±0,65	76,9±23,06	22,2±5,66
11	Martor 1,0	0,0	-	5,5±1,00	46,2 ±12,32	20,0±5,01

Din rezultatele obținute și indicate în tabelul 1, se observă că, eficiența argininei în varianta care conține 0,1ml cu concentrația de 0,006g pregătită pe soluție de zaha-

roză-dulcit şi 0,9ml mediu de bază. Indicii fiziologici care caracterizează sperma sanogenă sunt mai majoraţi (mobilitatea 12,7%, indicele absolut al supraviețuirii 64,85% şi supravețuirea în ore 11%) comparativ cu lotul martor.

Un alt studiu, care prevede studierea influenței argininei cu concentrația diminuată în componența diluantului zaharoză-dulcit, pentru conservarea spermei umane la temperatura de 22º C. Rezultatele cercetărilor sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Eficiența mediului cu conținut de zaharoză şi arginină în concentraţii diminuate, pentru conservarea spermei umane la temperatura de 22 º C, N =5.

Nr. ord.	Mediile izotonice			Mobilitatea dupa diluare, (P) M ± m	Indicele absolut al supraviețuirii, (u.c.) M ± m	Supraviețuirea, (ore) M ± m
	Zaharoză-Dulcit	Arginina				
	ml	ml	mg			
1	2	3	4	5	6	7
1	0,495	0,005	0,290	6,9±0,11	65,1 ±6,35	22,2±2,63
2	0,490	0,010	0,580	7,2±0,14	78,4 ±8,16	24,0±2,09
3	0,485	0,015	0,870	7,5±0,18	81,6 ±5,47	26,6±0,91
4	0,480	0,020	1,160	7,8±0,14	88,1 ±5,59	28,2±0,82
5	0,475	0,025	1,450	8,0±0,01	93,2±5,64	28,2±0,82
6	0,470	0,030	1,740	8,0±0,01	84,7 ±2,89	27,6±1,04
7	0,465	0,035	2,030	7,9±0,11	81,3 ±4,14	27,0±1,12
8	0,460	0,040	2,320	7,9±0,11	73,2 ±1,70	23,6±2,25
9	0,455	0,045	2,610	7,7±0,22	71,5±2,02	23,6±2,25
10	0,450	0,050	2,900	7,2±0,14	62,6±8,01	16,4±0,27
11	Martor 0,500	0,000	0,000	7,2±0,22	67,2 ±9,84	18,8±2,58

În rezultatul cercetărilor (tabelul 2) am constatat că diluantul ce conţine 0,025 ml cu concentraţia de 1,45 mg de arginină şi 0,475ml de zaharoză-dulcit (varianta 5) au sporit indicii fiziologici care caracterizează sperma sanogenă (mobilitatea cu 11%, indicile absolut al supraviețuirii 38,79 şi supraviețuirea în ore 50%), comparativ cu lotul martor.

Pe parcurs s-a studiat acţiunea vitaminei B_6 în componenţa mediului glucidic cu conţinut de zaharoză şi dulcit asupra indicilor fiziologici care caracterizează sperma sanogenă la temperatura de 22 ºC. Rezultatele cercetărilor sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Studierea influenței vitaminei B6 în componența mediului zaharoză-dulcit pentru conservarea spermei umane la temperatura de 22 ºC, N =5.

Nr. ord.	Mediile izotonice			Mobilitatea dupa diluare, (P) M ± m			Indicile absolut al supraviețuirii, (u.c.) M ± m			Supraviețuirea, (ore) M ± m		
	Zaharoză-dulcit	Vitamina B6										
	ml	ml	mg									
1	2	3	4	5			6			7		
1	0,0	1,0	10,0	7,9	±	0,11	145,9	±	3,73	16,0	±	0,00
2	0,1	0,9	9,0	7,9	±	0,11	151,1	±	3,10	16,0	±	0,00
3	0,2	0,8	8,0	7,8	±	0,14	145,4	±	7,66	16,0	±	0,00
4	0,3	0,7	7,0	7,8	±	0,14	152,3	±	6,95	16,0	±	0,00
5	0,4	0,6	6,0	8,0	±	0,00	159,0	±	8,36	16,0	±	0,00
6	0,5	0,5	5,0	8,1	±	0,11	172,8	±	7,09	23,6	±	2,20
7	0,6	0,4	4,0	8,1	±	0,11	197,0	±	13,84	26,8	±	0,42
8	0,7	0,3	3,0	8,1	±	0,11	200,4	±	14,15	28,4	±	0,27
9	0,8	0,2	2,0	8,0	±	0,00	209,6	±	10,42	29,6	±	0,27
10	0,9	0,1	1,0	8,0	±	0,00	204,1	±	11,18	29,4	±	0,27
11	Martor 1,0	-	-	7,7	±	0,22	191,3	±	12,25	27,2	±	0,42

Aceste cercetări au demonstrat (tabelul 3) că varianta 9 cu concentrația de 2mg vitamina B_6 în 1ml mediu (0,8ml zaharoză-dulcit şi 0,2ml zaharoză-dulcit cu vitamina B_6) sporesc indicii fiziologici care caracterizează sperma sanogenă (mobilitatea 3,9%, indicile absolut al supraviețuirii 9,57% şi supravieţuirea în ore 8,82%) comparativ cu lotul martor.

În continuare, s-a cercetat sinergismul vitaminei B_6 cu concentrația de 2mg (varianta 9) din tabelul 3 şi argininei cu concentrația de 1,45mg (varianta 5) din tabelul 2, în componența mediului de glucide zaharoză-dulcit prin conservarea spermei umane la temperatura de 22ºC (tabelul 4).

Tabelul 4

Efectul acțiunii vitaminei B_6 şi argininei în componența mediului de glucide zaharoză-dulcit prin conservarea materialului seminal uman la temperatura de 22 ºC, N =5.

Nr. ord.	Mediile izotonice				Mobilitatea după diluare, (P) M±m	Indicile absolut al supraviețuirii, (u.c.) M±m	Supraviețuirea, (ore) M±m
	Zaharoză-dulcit-vit. B6		Zaharoză-dulcit-arginina				
	ml	mg	ml	mg			
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0,0	-	1,0	1,45	7,3±0,16	190,2 ±33,24	24,0±0,87
2	0,1	0,2	0,9	1,31	7,3±0,16	195,3 ±42,12	24,0±0,87
3	0,2	0,4	0,8	1,16	7,4±0,21	193,5±38,60	24,0±0,87
4	0,3	0,6	0,7	1,02	7,6±0,27	193,5±32,57	24,0±0,87
5	0,4	0,8	0,6	0,87	7,8±0,45	297,3±43,01	27,0±1,17
6	0,5	1,0	0,5	0,73	8,0±0,06	317,7±58,71	27,4±1,35
7	0,6	1,2	0,4	0,58	8,1±0,11	347,0 ±84,13	27,4±1,35
8	0,7	1,4	0,3	0,44	8,1±0,11	399,5 ±46,38*	28,6±1,26
9	0,8	1,6	0,2	0,29	8,0±0,00	432,4 ±56,03*	29,0±0,94*
10	0,9	1,8	0,1	0,15	7,8±0,14	344,6±76,90	27,6±1,26
11	1,0	2,0	-	-	8,0±0,00	287,4±81,20	21,2±8,76
12	Martor ZD1,0	-	-	-	7,8±0,14	205,7±46,92	25,2±1,34

*Diferența este statistic autentică

Rezultatele cercetărilor (tabelul 4), ne demonstrează, că în variantele cu concentraţiile de vitamina B_6 1,4 şi 1,6mg şi arginină 0,44 şi 0,29mg au cei mai sporiţi indici fiziologici, care caracterizează sperma sanogenă consecutiv (mobilitatea 3,85; 2%, indicile absolut al supravieţuirii 68,67; 110,21% şi longevitatea 13,49; 15,8%) comparativ cu lotul martor.

Un alt scop este de a se studia posibilităţile combinării diluanţilor cu conţinut de zaharoză-dulcit-glicerină-gălbenuș-vitamina B_6 şi arginină (variantele 1; 8; 9; 11 şi 12) pentru congelarea materialului reproductiv uman (tabelul 5).

Tabelul 5

Influența glucidelor, argininei şi vitaminei B6 în componența mediilor crioprotectoare pentru congelarea materialului reproductiv uman, N=5.

Nr. ord.	Mediile izotonice				Mobilitatea dupa decongelare, (P) M±m	Indicele absolut al supra- vieţuirii, (u.c.) M±m	Supravieţuirea, (ore) M±m
	Zaharoză-dulcit-vit. B6		Zaharoză-dulcit-arginina				
	ml	mg	ml	mg			
1	2	3	4	5	6	7	8
1	-	-	1,0	1,450	3,6±0,21	50,0±5,84	8,6±0,45
2	0,7	1,4	0,3	0,440	4,3±0,14*	92,6 ±8,82*	10,8±0,42*
3	0,8	1,6	0,2	0,290	4,8±0,14*	117,8±11,10**	11,8±0,42*
4	1,0	2,0	-	-	3,5±0,25	45,5±8,65	8,4±0,76
5	Mart. Zaharoză-Dulcit 1,0	-	-	-	3,7±0,14	60,0 ±6,38	9,2±0,22

*Diferența este statistic autentică

Rezultatul cercetărilor denotă (tabelul 5), că diluantul cu conţinut de vitamina B_6 în cantitate de 1,6mg şi arginină 0,29mg pe bază de zaharoză-dulcit-glicerină-gălbenuș şi apă distilată după congelare-decongelare a materialului reproductiv uman posedă indici fiziologici care caracterizează sperma sanogenă (mobilitatea 29,7%, indicile absolut al supraieţuirii 93,6% şi longevitatea 28,3%) mai sporiţi comparativ cu lotul martor.

Prezența glucidelor, sinergismul argininei şi vitaminei B_6 în componenţa mediilor crioprotectoare pentru materialul reproductiv de om iniţiază inhibarea procesului de peroxidare a lipidelor din membranele plasmatice, diminuează acumularea produselor toxice ale acestui proces, reacţionează prin modificarea arhitectonicii structurilor extramembranare şi stabilizează indicii fiziologici ai celulelor reproductive decongelate, influențează asupra indicilor morfo-funcţionali, asigurând o sanogenitate favorabilă prin prolongarea semnificativă a duratei de activitate a spermatozoizilor, prevenind totodată epuizarea rezervelor energetice proprii.

CONCLUZII

1. Mediul propus permite de a asigura o valoare majorată stabilă a indicilor fiziologici ai spermei după decongelare.

2. Glucidele zaharoza și dulcitul împreună cu arginina și vitamina B_6 asigură o capacitate crioprotectoare mai sporită la congelarea celulelor sexuale umane.

3. Prezența glucidelor sinergismul aminoacidului arginina și vitamina B_6 în componența mediilor crioprotectoare pentru sperma umană acționează asupra indicilor fiziologici, asigurând o sanogenitate favorabilă semnificativă a duratei de activitate a spermatozoizilor, prevenind epuizarea rezervelor energetice proprii.

Referințe:

1. Wong, V.Y., Merkus, H.M., Thomas, C.M. et.al. Eff ects of folic acid and zinc sulfate on male factor sub fertility: double-blind, randomized, Placebo - controlled trial. Fertile Sterile, 2002, № 3 (77), p. 491-498.
2. Борончук, Г.В., Балан, И.В. Структурно-функциональные и биохимические изменения в биологических системах при криоконсервации. Кишинэу: 2008, 630 с.
3. Наук, В.А. Структура и функция спермиев сельскохозяйственных животных при криоконсервации. Кишинёв: Штиинца, 1991, 198 с.
4. Шавкун, В.Е., Андрусенко, М.Т. Авторское свидетельство 553974, А 61 Д 7/02. Состав для сохранения перфоратория сперматозоидов, вводимый в разбавитель спермы животных. (СССР). № 2173283/15. Заявлено 12.09.75. Опубл.15.04.77. Бюл.№14. 1 с.

IMPACTUL ACTIVITĂȚILOR ANTROPICE ASUPRA STĂRII DIVERSITĂȚII FLORISTICE DIN CADRUL ECOSISTEMULUI URBAN BĂLȚI, REPUBLICA MOLDOVA

THE IMPACT OF ANTHROPIC ACTIVITIES ON THE STATUS OF FLORAL DIVERSITY WITHIN THE FRAMEWORK OF THE BĂLȚI URBAN ECOSYSTEM, REPUBLIC OF MOLDOVA

Corina CERTAN, ORCID: 0000-0002-2278-2475
Constantin BULIMAGA, ORCID: 0000-0003-1288-0140
Anastasiia PORTARESCU, ORCID: 0000-0001-7620-7049
Nadejda GRABCO, ORCID: 0000-0002-3138-3548
Institutul de Ecologie și Geografie, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova

CZU: 574.4(478-21)

e-mail: certancorina@gmail.com
e-mail: cbulimaga@yahoo.com
e-mail: portarescu.anastasiia@gmail.com
e-mail: nadejdagrabco@gmail.com

The ecological problems of the urban ecosystem require a complex study to highlight the paths of evolution in a global aspect. Contemporary urban ecosystems represent ecosystems with genesis and microevolutionary processes, it includes a varied spectrum of different taxonomic groups of plant and animal organisms, which occupy certain ecological niches in the ecosystem. The research was carried out in the field during the vegetation period (may – september) of the years 2020 – 2023. The evaluation of the state of floristic diversity was carried out by the method of linear transects. In order to ensure the sustainable development of the plant component of the Balti urban ecosystem, it is proposed to plant species of trees and shrubs that prevent soil erosion, mitigate noise pollution, have the ability to absorb carbon dioxide, retain solid particles from the air, can serve as of habitats for urban fauna and can be used as bioindicators of environmental quality.

Keywords: *anthropogenic impact, biodiversity, flora, urban ecosystem.*

INTRODUCERE

Diversitatea biologică semnifică diversitatea vieţii de pe pământ şi implică patru nivele de abordare: diversitatea ecosistemelor, diversitatea speciilor, diversitatea genetică şi diversitatea etnoculturală. Din punct de vedere conceptual, biodiversitatea are valoare intrinsecă acesteia asociindu-i-se însă şi valorile ecologică, genetică, socială, economică, ştiinţifică, educaţională, culturală, recreaţională şi estetică.

Ecosistemele urbane contemporane reprezintă ecosisteme cu geneză şi procese microevolutive, includ un spectru variat de diferite grupe taxonomice de organisme vege-

tale şi animale, care ocupă anumite nişe ecologice ale ecosistemului urban. Concentraţia masivă a populaţiei, dezvoltarea diferitor ramuri ale industriei, transportului şi alte activităţi ale omului din ecosistemele urbane necesită studiul influenţei acestor factori asupra biotei, inclusiv asupra covorului vegetal. Plantelor le revine rolul de filtru al aerului din mediul urban, furnizor de oxigen, asigură confortul populaţiei, atenuează zgomotul etc. Structura, taxonomică, componenţa populaţiilor şi a comunităţilor de organisme din ecosistemul urban nu este întâmplătoare, dar ele reflectă procesele obiective care au loc în condițiile specifice teritoriilor urbanizate.

Ecosistemul urban Bălți din punct de vedere fizico-geografic, este situat în Câmpia stepei Cuboltei Inferioare, care face parte din districtul Stepa Bălților [1], fiind amplasat la limita spre subregiunea fizico-geografică Dealurile de stepă ale Ciulucurilor (B2), iar din punct de vedere geomorfologic, zona de studiu este reprezentată printr-un relief colinar slab, de un amfiteatru mare cu laturile puternic ridicate, format de albia râului Răut.

Problemele ecologice a ecosistemelor urbane necesită un studiu complex pentru a evidenţia căile evoluţiei în aspect global. Procesul de formare a urbocenozelor începe cu reducerea efectivului speciilor, dispariţia speciilor cu amplitudine ecologică îngustă şi cu o plasticitate ecologică redusă, speciile alohtone îşi manifestă caracterul invaziv etc. Are loc fragmentarea arealelor extinse în areale de tip mozaic, cu reducerea în continuare a efectivului speciilor. Se atestă schimbări negative în repartizarea elementelor biologice ale florei şi faunei (are loc reducerea numărului de specii spontane), în organismele vii se petrec procese de bioacumulare a poluanţilor.

MATERIALE ȘI METODE

Cercetările în teren pe parcursul perioadei de vegetație a anului 2020–2023, au fost efectuate în baza studiului floristic din 13 staţiuni stabilite în or. Bălți: I – r. Răuțel, la intrare în oraș; II – zona de vile, confluența r. Răut cu r. Copaceanca; III – lacul Comsomol; IV – r. Răut, gara auto; V – r. Răut confluență cu deversarea SEB; VI – lacul Vânătorilor și Pescarilor, str. Copernic N.; VII – afluent de stânga Flămânda; VIII – afluent a r. Răut, Dobruța, str. Sorocii; IX – aeroportul; X – r. Răut lângă pod, str. Locomotivelor; XI – scuarul din centrul orașului, lângă clopotniță; XII – lacul Chirpicinoe din albia r. Răuțel; XIII – afluentul r. Răut, Copăceanca.

Aceste cercetări au fost efectuate prin metoda transectelor lineare, care constă în notarea succesiunii fitoindivizilor de-a lungul unei linii sau a unui traseu, a cărui lungime se stabileşte în funcţie de tipul de vegetaţie studiat [2]. În analiza compoziţiei floristice s-au luat în considerare în primul rând, numărul de specii componente, care oferă informaţii asupra gradului de homeostazie a sistemului dat. Determinarea speciilor de plante superioare s-a efectuat conform lucrărilor de specialitate [3, 4, 6].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Spectrul floristic, în staţiunile or. Bălți, este reprezentat de 155 specii, grupate în 122 genuri din 39 familii de magnoliofite. Cele mai reprezentative în ecosistemul urban

Bălți sunt familiile Asteraceae şi Poaceae, cu câte 36 şi 22 specii corespunzător. Trebuie menţionat, că la începutul perioadei de vegetaţie, flora urbană se dezvoltă mai intens, datorită precipitațiilor din primăvară, în majoritatea staţiunilor cercetate gradul de acoperire constituie 95–100%. Ulterior, pe parcursul verii aceasta scade în diversitate, din cauza temperaturilor ridicate și lipsei de precipitații.

Analiza indicilor biologici a speciilor din siturile cercetate pune în evidență prezența următoarelor grupe: ruderale – 51%, spontane – 39% și segetal-ruderale 10% (fig. 1). Ponderea mare a grupelor ruderale și segetal-ruderale reprezintă un indice al încărcăturii antropogene semnificative asupra vegetației ariei de studiu.

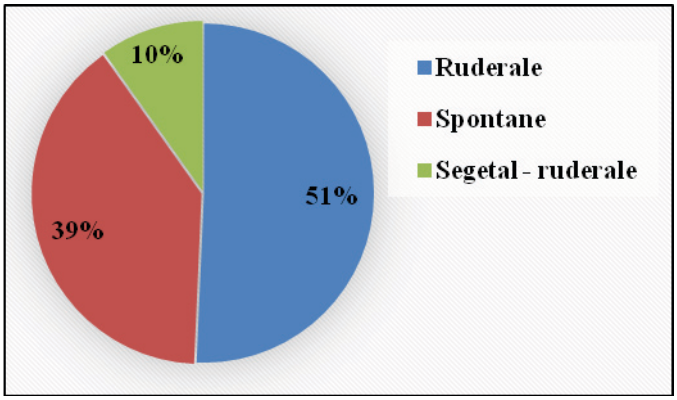


Figura 1. Spectrul indicilor biologici

Pericolul care amenință diversitatea vegetală din ecosistemul urban Bălți este expansiunea speciilor alogene și invazive, care pot cauza pierderi majore de biodiversitate, determinând, în unele cazuri, eliminarea speciilor native atât în urboecosistem, cât şi în împrejurimile lui. Cercetările noastre efectuate în ecosistemul urban Bălți pe parcursul ultimilor trei ani, au arătat că 18 specii alohtone, sau 10% din numărul lor total, sunt specii invazive (tab. 1).

Tabelul 1

Structura taxonomică a florei invazive din EU Bălți

Nr.	Familia	Genul	Specia
1.	*Amaranthaceae*	*Amaranthus*	*Amaranthus retroflexus* L.
2.	*Fabaceae*	*Robinia*	*Robinia pseudacacia* L.
3.	*Cannabaceae*	*Humulus*	*Humulus lupulus* L.
4.	*Brassicaceae*	*Cardaria* *Armoracia*	*Cardaria draba* (L.) Desv *Armoracia rusticana* P.Gaertn.
5.	*Cuscutaceae*	*Cuscuta*	*Cuscuta europaea* L.

6.	*Asteraceae*	*Ambrosia* *Artemisia* *Cyclachaena* *Erigeron* *Galinsoga* *Grindelia* *Xanthium* *Centaurea*	*Ambrosia artemisiifolia* L. *Artemisia annua* L. *Cyclachaena xanthiifolia* (Nutt.) Fresen. *Erigeron annuus* (L.) Pers. *Erigeron canadensis* L. *Galinsoga parviflora* Cav. *Grindelia squarrosa* (Parsh) Dun. *Xanthium strumarium* L. *Centaurea solstitialis* L.
7.	*Poaceae*	*Phragmites*	*Phragmites australis* (Cav.) Steudel
8.	*Aceraceae*	*Acer*	*Acer negundo* L.
9.	*Caprifoliaceae*	*Sambucus*	*Sambucus ebulus* L.

Spectrul floristic al plantelor care manifestă caracter invaziv este reprezentat de 18 specii, care fac parte din 9 familii, cu predominarea familiei *Asteraceae,* reprezentată de 9 specii, *Brassicaceae* cu 2 specii, iar celelalte familii cu câte o singură specie.

Spectrul geobotanic, privind originea speciilor invazive (fig. 2) demonstrează, că 9 specii (50% din total) sunt de origine nord-americană, de exemplu: *Robinia pseudacacia* L., *Ambrosia artemisifolia* L., *Amaranthus retroflexus* L., *Erigeron annuus* (L.) Pers., *E. canadensis* L., *Grindelia squarrosa* (Parsh) Dun. etc. Centrul de origine eurasiatic este reprezentat de 5 specii (28% din total), de exemplu: *Artemisia annua* L., *Sambucus ebulus* L., *Cuscuta europaea* L. etc., cel mediteranean de 2 specii (11% din total), celelalte 2 centre de origine sunt reprezentate de o singură specie. Predominarea speciilor de plante invazive de origine nord-americană se explică prin plasticitatea ecologică înaltă a speciilor menționate și condițiile climaterice asemănătoare ale acestui continent cu cele din Republica Moldova.

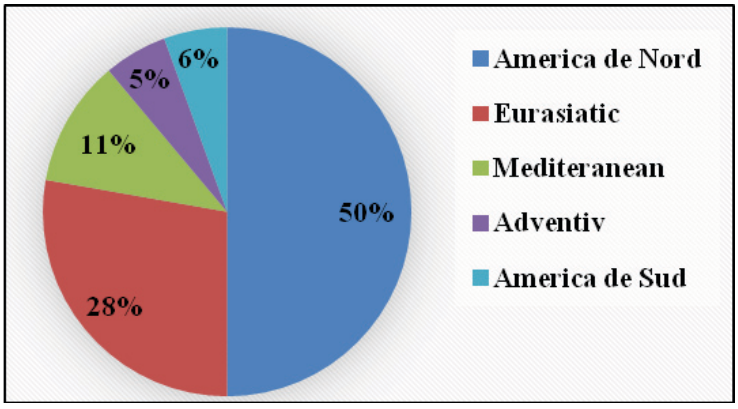


Figura 2. Raportul procentual al geoelementelor

Speciile invazive cauzează daune economice enorme agriculturii, silviculturii și societății umane [5], provoacă dezechilibru în ecosistemele naturale, amenințând stabilitatea şi biodiversitatea lor.

În agricultură speciile invazive produc pierderi mari producţiei agricole, atât în mod direct, prin scăderea producţiei raportată la hectar, cât şi indirect, prin cheltuielile necesare combaterii pe diferite căi (mecanică, chimică, biologică etc.) a acestor plante.

În ecosistemele naturale aceste specii au efect negativ asupra diversității și productivității fitocenozelor.

În zonele de recreaţie, apariţia unor specii invazive provoacă disconfortul populaţiei în arealele destinate activităţilor recreaţionale.

Sănătatea oamenilor este afectată de unele specii invazive care pot provoca boli alergice sau chiar intoxicaţii la persoanele sensibile la polenul acestora, de exemplu, una dintre speciile cu potențial alergen foarte ridicat în Republica Moldova este *Ambrosia artemisiifolia* L. (ambrozie), care este o specie foarte agresivă, originară din America de Nord. Dezvoltarea în masă a acestei specii provoacă alergii, cu efecte dintre cele mai diverse la persoanele afectate.

Alte amenințări cu impact asupra diversității vegetale din cadrul ecosistemului urban Bălți sunt: activitatea umană abuzivă prin conversia terenurilor în scopul extinderii infrastructurii urbane, ceea ce reprezintă cauza principală a pierderii în biodiversitate, ca urmare are loc degradarea, distrugerea şi fragmentarea habitatelor; dezvoltarea urbană şi transferul de populaţie din mediul rural, însoţite de măsuri insuficiente pentru colectarea şi tratarea corespunzătoare a deşeurilor şi apelor uzate; dezvoltarea infrastructurii de transport și a vehiculelor învechite; exploatarea forestieră ilegală; eroziunea solului, ca urmare a reducerii spațiilor verzi; extinderea zonelor destinate pentru construcţii și a căilor de acces este în detrimentul zonelor naturale, fapt care contribuie la fragmentarea habitatelor, diminuarea spatiilor verzi intraurbane; poluarea solului cu metale grele, emisii de gaze în rezultatul activității surselor fixe și mobile; poluarea apelor de suprafaţă, ca urmare a depozitării necontrolate de deşeuri, în special deşeuri menajere; sarea de pe carosabil și trotuare, aplicată în calitate de antiderapant, care se infiltrează în sol, solul devine sărăturat, fapt ce duce la suprimarea florei spontane și înlocuirea ulterioară cu speciile halofite; bătătorirea solului și distrugerea vegetației. Un impact negativ pronunţat asupra plantelor și animalelor din ecosistemul urban reprezintă poluarea fonică și iluminarea artificială nocturnă; dezvoltarea infrastructurii de transport, vehicule învechite. Intensificarea investiţiilor pentru dezvoltarea infrastructurii fără măsuri pentru diminuarea/eliminarea impactului asupra biodiversităţii poate fi considerată principala ameninţare asupra biodiversității În contextul dezvoltării economice actuale; conversia terenurilor în scopul dezvoltării urbane, industriale sau pentru transport, reprezintă cauza principală a reducerii biodiversității, care în consecință duc la degradarea, distrugerea și fragmentarea habitatelor.

Plantele invazive constituie una dintre ameninţările actuale asupra biodiversităţii cu impact, ce poate deveni major şi ireversibil, care provoacă deteriorarea habitatelor, iar

la scară mai mare a ecosistemelor, dereglează relaţiile dintre specii şi în consecinţă pot cauza dispariţia unor specii native. Unele specii de plante, de exemplu, hameiul (*Humulus lupulus* L.), cenușarul (*Ailanthus altissima* Mill.) etc. au fost introduse și cultivate ca plante ornamentale, ulterior devenind specii invazive.

CONCLUZII

Pentru asigurarea dezvoltării durabile a componentei vegetale din cadrul ecosistemului urban Bălți se propune:

✓ Plantarea speciilor de arbori și arbuști, care previn eroziunea solului, atenuează poluarea fonică, au capacitatea de a absorbi dioxidul de carbon, a reține particulele solide din aer, pot servi în calitate de habitate pentru fauna urbană şi pot fi utilizați ca bioindicatori ai calităţii mediului.

✓ Controlul speciilor invazive, se recomandă eliminarea din arboret a speciilor alohtone de arbori (*Acer negundo* L., *Sambucus ebulus* L., *Robinia pseudoacacia* L.), a speciilor erbacee invazive *Ambrosia artemisiifolia* L., *Artemisia annua* L., *Grindelia squarrosa* (Pursh) Dun., *Cardaria draba* (L.) Desv., care produc o cantitate mare de material semincer.

Referințe:

1. BOBOC, N. Probleme de regionare fizico-geografică a teritoriului Republicii Moldova. În: *Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Științele vieții*. Nr. 1(307), 2009, ISSN 1857-064X.
2. CRISTEA, V., GAFTA, D., PEDROTTI, F. *Fitosociologie*. Editura Presa universitară Clujeană, 2004. Cluj-Napoca, 394 p.
3. CIOCÂRLAN, V. *Flora ilustrată a României*. *Pteridophytaet Spermatophyta.* Ed. a II. Editura „Ceres”, 2000. Bucureşti, 1136 p.
4. NEGRU, A. *Determinator de plante din flora Republicii Moldova*. Editura „Universul”, 2007. Chișinău, 391 p.
5. SÎRBU, C. *Impactul invaziei plantelor adventive asupra biodiversităţii naturale, economiei şi sănătăţii umane: consideraţii generale*. Iași 2011. 17 p.
6. ГЕЙДЕМАН, Т. *Определитель высших растении МССР*. Изд. Штиинца, 1986. Кишинев, 638 с.

Prezentul articol a fost realizat în cadrul Proiectului 20.80009.7007.11 (2020-2023): *„Evaluarea stabilităţii ecosistemelor urbane şi rurale în scopul asigurării dezvoltării durabile”.*

IMPACTUL LEZĂRII STRUCTURILOR DE REGLARE TRANS- ŞI PARAHIPOFIZARĂ ASUPRA STĂRII MORFOFUNCŢIONALE A GLANDEI TIROIDE LA STRES HIPOTERMIC

THE IMPACT OF DAMAGE OF THE TRANS- AND PARAPITUITARY REGULATORY STRUCTURES ON THE MORPHOFUNCTIONAL STATUS OF THE THYROID GLAND ON HYPOTHERMIC STRESS

Alexandr CORLĂTEANU, ORCID: 0009-0009-2061-3262
Universitatea Tehnică a Moldovei,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 616.441-008:612.821.3 e-mail: alexandru.corlateanu@sfc.utm.md

This research deals with the study of the thyroid function´s trans- and parapituitary regulation under hypothermic action on white rats. The influence of hypothalamic nuclei and the autonomous nerve supply on thyroxine and triiodothironine levels and the histological structure of the thyroid gland were studied in chronic experiments. In the regulation of thyroid gland secretion under normal thermal conditions predominates transpituitary mechanism that is capable of controlling the secretion of thyroid hormones for 90-120 days without the participation of the parapituitary *mechanism. Decreasing the thyroid hormone content after denervation testifies the common effect of both mechanisms in maintaining of the secretion level appropriate to the environmental situation.*

Cuvinte-cheie: *glanda tiroidă, hipotalamus, hipotermie, regulatie, stres.*

INTRODUCERE

Glande endocrine joacă un rol important în procesele de interacţiune ale organismelor cu mediul ambiant[1, p.5]. Analiza mecanismelor ale stresului şi adaptării a subliniat importanţa activităţii adecvată elementelor de reglare ale sistemelor endocrine [2, p.5]. În evoluţia stresului în afară de hormonii suprarenalelor participă și hormonii tiroidieni iodați [3, p. 285]

Reglarea sintezei şi secreţiei tiroxinei (T_4) şi triiodtironinei (T_3) efectuează axa hipotalamus – hipofiză - tiroidă prin intermediul tireoliberinei hipotalamice şi hormonului adenohipofizar tireotrop [4, p. 111] şi parahipofizar prin structurile sistemului nervos autonom [5, p.16].

În cercetările mecanismului de reglare transhipofizară, tradiţional au predominat investigaţiile bazate pe progresul elaborărilor metodice care au oferit posibilitatea de a obţine informaţii originale [6, p.2329].

De menţionat că datele referitor la influenţa sistemului nervos autonom asupra activităţii glandei tiroide sunt contradictorii [7, p. 143]. Aceasta se explică prin faptul că,

în experienţe a fost utilizată metoda de extirpare a ganglionilor simpatici cervicali superiori [8, p.295]. Întrucât nervii ganglionilor cervicali, în afară de glanda tiroidă, inervează organele vitale [8, p.297], aceasta a provocat modificări esenţiale în activitatea inimii, plămânilor, hipotalamusului, hipofizei, punând în dificultate aprecierea reală a impactului mecanismului parahipofizar în reglarea funcţiei tiroidiene [9, p. 377].

Pornind de la cele menţionate, scopul cercetării a fost de a evidenţia rolul centrului hipotalamic tireotrop şi nervilor vegetativi care asigură inervaţia glandei tiroide în reglarea acţivităţii hormonale în condiţii termice normale şi la hipotermia.

MATERIAL ŞI METODE

Experienţele au fost efectuate pe 30 şobolani albi masculi cu greutatea corporală 180±10 g care au fost împărţite în trei loturi: 1) martor; 2) animalele cu nucleele hipotalamice paraventriculare distruse; 3) animalele cu glanda tiroidă denervată.

Electrocoagularea anodică (l mA, 20 s) a nucleelor hipotalamice a fost efectuată prin intermediul aparatului de construcţia proprie [10].

Pentru denervația glandei tiroide la şobolani a fost utilizată în practica experimentală o instalaţie specială [11, p. 205]

Determinarea concentrației hormonilor tiroidieni iodați a fost efectuată prin intermediul metodei radioimunologice. Sângele pentru analiză a fost obţinut utilizând metoda cronică de colectare în condiţiile stresării minimale [12, p. 12]. Sângele a fost colectat pe parcursul a 20 - 100 zile, la interval de 5 zile. Structura morfologică a glandei tiroide a fost cercetată prin metoda histologică [13, p. 280]. Pentru modelarea stresului animalele au fost supuse acţiunii hipotermiei dozate (4°C, 30 min; 120min; 360 min). Veridicitatea diferenţei dintre indicii obţinuţi în lotul martor şi cel experimental a fost apreciată în baza criteriului Student.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Centrul hipotalamic al reglării funcţiei hipofizo-tiroidiene cuprinde un complex de structuri: 1) neuronii care sintetizează şi eliberează tireoliberină hipofizotrofă în zona neurohemală a eminenţei mediane [3]; 2) neuronii care sintetizează şi elimină somatostatina în zona neurohemală a eminenţei mediane [4]; 3) neuronii al centrului superior autonom, care inervează foliculel și vase tiroidiene [8].

Prima partea cercetării a fost consacrată investigației funcţiei nucleelor paraventriculare (conţinutul tireoliberinei constituie 2,6 ng/mg proteină) care se referă la hipotalamusul anterior [6]. Coagularea nucleelor paraventriculare provoacă efect accentuat care se manifestă peste 20 de zile după electrocoagulare (Tab.1). Conţinutul hormonilor tiroidieni se micşorează cu 27-30%. Acest rezultat este similar cu diminuarea secreţiei observată peste 24 ore după lezarea nucleelor.

Tabelul l

Influenţa nucleelor paraventriculare hipotalamice asupra conţinutului de tiroxinâ și triiodtironinâ în plasmă

Hormon	Până la coagulare	Termenul după coagulare (zile)				
		1	5	10	15	20
T_3 (nmol/l)	1, 6 ±0,1	1,2±0,2	0,8±0,1*	0,7±0,1*	1,1±0,2*|	1,2±0,1*
T_4 (nmol/l)	62,3±4,0	46,9±1,4*	29,8±3,7*	31,2±3,0*	34,4±2,1*|	35,2+2,4*

*P < 0,05

Electrocoagularea nucleelor paraventriculare (Tab.2) provoacă diminuarea funcţiei tiroidiene la hipotermie care poate fi explicată prin diminuarea nivelului de tireoliberină în eminenţia mediană [2,4,6].

Tabelul 2

Conţinutul hormonilor tiroidieni la şobolanii cu nucleele paraventriculare distruse la hipotermie

Hormon	Lotul de animale	Fonul	Durata acţiunii hipotermice (min)		
			30	120	360
T_3 (nmol/l)	Martor	1,7±0,2	2,0±0,2	2,70±0,05*	2,0±0,1
	De experienţă	0,72±0,06	0,88±0,07	1,0±0,05*	1,19±0,7*
T_4 (nmol/l)	Martor	69,2±4,4	71,2±2,2	92,3±3,2*	94,0±1,2*
	De experienţă	31,7±2,1	43,5±2,5*	30,5±2,0	38,5±2,1*

*P < 0,05

Următoarea etapa a experienței a fost consacrată cercetării impactului mecanismului parahipofizar. La debutul experienţei (după 20 de zile de la denervaţia glandei tiroide), intervenţia chirurgicală nu a influenţat asupra conţinutului hormonilor tiroidieni. Variaţiile conţinutului T_4 (Tab. 3) şi T_3 (Tab. 4) nu a depăşit nivelul fluctuaţiilor specifice pentru animale cu inervaţia intactă.

Tabelul 3

Influenţa denervaţiei glandei tiroide asupra conţinutului tiroxinei (nmol/l)

Lotul de animale	Termen după operaţie (zile)					
	0	20	40	60	80	100
Martor (n=6)	65,6± 3,4	64,6±3,6	66,2±2,4	65,0±3,8	64,9±3,2	65,8±2,6
Denervaţia (n=14)	63,8±3,0	64,0±3,4	60,8±3,7	55,2±3,5*	54,3±2,9*	52,8±3,2*

*P < 0,05

Rezultă că la această etapă, mecanismul transhipofizar asigură reglarea adecvată ceea ce confirmă rolul tireoliberinei şi tireotropinei în menţinerea secreţiei tiroidiene [4,7]. Nivelurile de T_4 şi T_3 s-au micşorat treptat după 40 de zile de la denervaţia glandei, însă, diferenţa dintre indicii lotului martor şi celui experimental n-a fost veridică, evidenţiindu-se doar tendinţa de scădere a conţinutului hormonilor tiroidieni. Reducerea veridică a concentraţiei hormonilor se manifestă pentru T_4 după 60 zile, iar pentru T_3 - după 80 zile. Posibil, că scăderea concentraţiei hormonilor tiroidieni relevă importanţa influenţei nervoase trofice asupra sensibilităţii celulelor foliculare de tip A la acţiunea stimulatoare a tireotropinei [5, 9]. *Tabelul 4*

Influenţa denervaţiei glandei tiroide asupra conţinutului triiodtironinei (nmol/l)

Lotul de animale.	Termen după operaţie (zile)					
	0	20	40	60	80	100
Martor (n=6)	1,60±0,14	1,62±0,18	1,64±0,20	1,63±0,15	1,65±0,16	1,63±0,17
Denervaţia (n=14)	1,63±0,12	1,64±0,15	1,53±0,18	1,46±0,12	1,34±0,11*	1,22±0,13*

*P < 0,05

Cercetarea structurii histologice a glandei tiroide a demonstrat că denervaţia glandei tiroide provoacă apariţia schimbărilor în epiteliul folicular (Tab.5). După 120 de zile de la intervenția chirurgicală, diametrul foliculilor se mărește cu 46%, iar înălţimea celulelor epiteliale şi a nucleilor acestora se micşorează corespunzător de 1,6 şi 2,4 ori. Modificarea dimensiunelor tireocitelor este însoţită de resorbţia coloidului intrafolicular, ceea ce de rând cu diminuarea nivelului hormonilor tiroidieni iodaţi denotă apariţia hipotireozei [6].

Tabelul 5

Influenţa denervaţiei glandei tiroide asupra structurii foliculelor tiroidieni

Lotul de animale	Diametrul folicului (µm)	Înălţimea epiteliului (µm)	Diametrul nucleului (µm)
Martor (n=6)	62,8 ± 5,7	8,9 ± 0,5	6,5 ± 0,3
Denervaţia (n=14)	91,9 ± 5,9*	5,7 ± 0,6*	2,7 ± 0,1*

*P < 0,05

Secţionarea totală a nervilor tiroidieni, provoacă excluderea completă a influenţei sistemului nervos autonom asupra activităţii glandei fără să afecteze mecanismele de

reglare a structurilor ganglionare, implicate în activitatea organelor de importanţa vitală. În reglarea secreţiei hormonilor tiroidieni iodaţi rolul decisiv revine mecanismului transhipofizar. Efectul denervaţiei glandei tiroide prezintă o latenţă mare, manifestându-se treptat. Hipotiroidismul se constată la 60-80 de zile după denervaţia glandei tiroide.

Acţiunea hipotermică la animalele cu glanda tiroidă denervată (Tab.6) a provocat micşorarea creşterii conţinutului T_4 şi nivelului T_3. La animalele operate diametrul foliculelor a fost mai mare iar înălţimea tireocitelor a fost mai mică (Tab.5). Sporirea nivelului hormonilor tiroidieni după acţiunea hipotermică la şobolanii cu glanda denervată se petrece mai lent în comparaţie cu martor.

Tabelul 6

Conţinutul hormonilor tiroidieni la şobolani cu glanda tiroidă denervată la acţiunea hipotermică

Hormon	Lotul de animale	Fonul	Durata acţiunii hipotermice (min)		
			30	120	360
T_3 (nmol/l)	Martor	1,4±0,1	1,5±0,2	1,7±0,1*	1,8±0,2*
	De experienţă	0,9±0,1	0,9±0,1	1,4±0,1*	1,6±0,1*
T_4 (nmol/l)	Martor	62,3±3,4	71,2±2,2*	93,4±3,1*	92,6±3,3*
	De experienţă	51,8±2,3	59,1±4,2	66,6±2,0*	67,3±1,5*

*P < 0,05

Astfel putem concluziona că afectarea mecanismului de reglare transhipofizară la stres influenţează mult mai accentuat asupra nivelului hormonilor tiroidieni decît denervaţia glandei tiroide.

Prin urmare în condiţii termice normale în reglarea secreţiei glandei tiroide predomină mecanismul transhipofizar care este capabil de a asigura controlul secreţiei hormonilor tiroidieni timp de 90 – 120 zile fără participarea mecanismului parahipofizar. Micşorarea conţinutului hormonilor tiroidieni după denervaţie indică asupra efectul comun a ambelor mecanisme în menţinerea secreţiei adecvate situației ambientale. La acţiunea factorului hipotermic mecanismul parahipofizar asigură reactivitatea funcţiei secretorie şi într-o anumită măsură limitează această activitate după finalizarea acţiunii stresului. Depistarea modificărilor morfologice în structura histologică a glandei tiroide specifice pentru hipotireoză la acţiunea hipotermică indică asupra dereglării mecanismelor de reglaj provocate de lipsa controlului din partea sistemului nervos autonom.

Referințe:

1. Mc CARTY, R. Learning about stress: neural, endocrine and behavioral adaptations. În: *Stress. The International Journal on the Biology of Stress.* 2016. v. 19. nr.5, p. 449-475. ISSN 1607-8888.

2. HOERMAN, R., PEKKER, M. J., MIDGLEY, J. E.M., LARISCH, R., DIETRICH, J., W**.** Principles of Endocrine Regulation: Reconciling Tensions Between Robustness in Performance and Adaptation to Change**.** În: *Frontiers in Endocrinology.* 2022. v.13, p.1-17. ISSN 1664-2392
3. HELMREICH, D. L. , TYLEE, D. Thyroid hormone regulation by stress and behavioral differences in adult male rats. În: *Hormones and Behavior.* 2011. v.60. nr. 3, p. 284-291. ISSN 0018-506X.
4. FELDT-RASMUSSEN, U., EFFRAIMIDIS, G., KLOSE, M. The hypothalamus-pituitary-thyroid (HPT)-axis and its role in physiology and pathophysiology of other hypothalamus-pituitary functions. În: *Molecular and Cellular Endocrinology*. 2021. v. 525. nr.5, p. 111-173. ISSN 0303-7207
5. GOLDSTEIN, D.S., KOPIN, I.J. Homeostatic Systems, Biocybernetics, and Autonomic Neuroscience. În: *Autonomic Neuroscience.* 2017. v. 208, p.15–28. ISSN 1872-7484.
6. SÁNCHEZ-JARAMILLO, E., WITTMANN, G., MENYHÉRT, J. and oth. Origin of thyrotropin-releasing hormone neurons that innervate the tuberomammillary nuclei. În: *Brain Structure and Function*. 2022, v. 227. nr.7, p.2329-2347. ISSN 1863-2661.
7. ZHI ZHANG, BOELEN A., BISSCHOP, P.H. Hypothalamic effects of thyroid hormone. În: *Molecular and Cellular Endocrinology.* 2017. V. 15 p. 143-148. ISSN 0303-7207.
8. ABDRESHOV, S. N. AKHMETBAEVA, N. A. ATANBAEVA, G. K. and oth. Adrenergic Innervation of the thyroid Gland, Blood and Lymph Vessels, and Lymph Nodes in Hypothyroidism. În: *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*. 2019. v. 168, p. 295–299. ISSN 1573-8221
9. HOTTA H., ONDA, A., SUZUKI, H. and oth. Modulation of calcitonin, parathyroid hormone, and thyroid hormone secretion by electrical stimulation of sympathetic and parasympathetic nerves in anesthetized rats. În: *Frontiers in Neuroscience* 2017. v. 11, p. 375- 364. ISSN 1662-453X.
10. CORLĂTEANU A., TROSINENCO A., DUDNIC E., CORLĂTEANU A.(JR.) *Aparat pentru electrocoagulare.* Certificat de înregistrare a modelului de utilitate. CI.[7]: A 61 B 17/32. BOPI № 3/2003 Model de utilitate. № 69. p. 69.
11. CORLĂTEANU A. Efectul excluderii mecanismului parahipifizar asupra secreţiei hormonilor iodaţi şi stării epiteliului folicular al tiroidei. În: *Materialele Congresului VII al fiziologilor din Republica Moldova*.- Chişinău, 2012 Tipograf AŞM.- p.203-211. ISBN 978-9975-62-323-0.
12. CORLĂTEANU A., PALADI E. *Efectuarea experimentului fiziologic*. Chişinău: USM., 2001, p.17 – 19. ISBN 9975-70-054-3.
13. RAO-RUPANAGUDI, S., HEYWOOD, R., GOPINAT, C. Age-related changes in thyroid structure and function in Sprague-Dawley rats. În: *Veterinary Pathology.* 1992 v. 29, p. 278-287. ISSN: 0300-9858.

ПРИМЕНЕНИЕ МИЛЛИМЕТРОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЖИЗНЕСПОСОБНОСТИ СЕМЯН ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ ПРИ КОНСЕРВАЦИИ *EX SITU*

APPLICATION OF MILLIMETRE RADIATION TO INCREASE THE VIABILITY OF SEEDS OF MEDICINAL PLANTS UNDER *EX SITU* CONSERVATION.

Людмила КОРЛЭТЯНУ, ORCID: 0000-0002-1018-1832
Анатолие ГАНЯ, ORCID: 0000-0002-8658-6879
Сергей МАСЛОБРОД, ORCID: 0000-0002-2678-7847
Институт генетики, физиологии и защиты растений,
Молдавский Государственный Университет, Кишинев, Молдова

CZU: 631.53.027:633.88

e-mail: lcorlateanu@yahoo.com

There was studied the effect of millimetre radiation (MMR) on the germination processes of seeds of medicinal plants: safflower (Carthamus tinctorius L.) and Echinacea purpurea (L.) Moench) during ex situ conservation. Separate effects of MMR (wavelength 5.6 mm; power density 6.6 mW/cm2; exposures 8 and 30 min) and combined with reduced temperature (RT) (2-4°C) on seeds after their long-term storage in a plant genetic bank were examined. The factors were applied in direct (MMR+RT) and reverse (RT+MMR) combinations to reveal the protective and reparative effect of MMR on old seeds. The effect of MMR and RT on morphophysiological and biochemical parameters of seeds and seedlings (seed germination energy and germination capacity, seedling root length, seedling dry biomass, peroxidase enzyme activity in seedling roots) after storage was determined. According to these parameters after treatment of seeds with MMR, stimulation of growth processes was found. Protective and reparative effect of MMR on seeds was revealed. Protective effect of MMR is better expressed, both effects indicate the increase of seed viability with MMR under abiotic stress. The method is recommended to increase the viability of seeds of some medicinal plants during ex situ conservation.

Keywords: *germinating power, medicinal plants, millimeter radition, length of roots, peroxidase activity.*

ВВЕДЕНИЕ

Одна из важных задач генетических банков растений - сохранение коллекционных образцов культурных растений в коллекциях *ex situ*. При длительном хранении в семенах происходят сложные физиолого-биохимические процессы старения, приводящие к снижению их жизнеспособности, иногда это приводит к потере всхожести. Поэтому важно применять методы экзогенного воздействия на семена после их длительного хранения с целью стимуляции прорастания. В последнее время

широко используются современные физико-химические методы для повышения жизнеспособности семян различных видов растений. Особое внимание уделяется такому физическому фактору как миллиметровое излучение. В наших многолетних исследованиях выявлено, что ММИ с длинами волн 4,9; 5,6 и 7,1 мм, плотностью мощности 6-10 мВт/см^2 и при экспозициях 2-30 мин оказывает стимуляционный эффект на процессы прорастания семян, о чем судили по изменению их физиолого-биохимических параметров. Эксперименты проводились на семенах зерновых, злаковых, зернобобовых, овощных, технических культур (Маслоброд и др., 2009; 2010; Корлэтяну и др., 2012; 2016; 2023). Если ММИ подавать на семена до того, как они будут подвергнуты воздействию неблагоприятного фактора, то повышение их жизнеспособности будет свидетельствовать о протекторном действии на семена, а если применять ММИ после воздействия на семена неблагоприятного фактора, то речь будет идти о репарационном действии ММИ. На семенах томата показано, что ММИ положительно влияет на продуктивность растений в полевых условиях (Корлэтяну и др., 2010). Данные исследования посвящены изучению влияния физических факторов: ММИ и ПТ на процессы прорастания семян лекарственных растений в условиях консервации *ex situ* для выявления протекторного и репарационного действия ММИ. Целью исследований было повышение жизнеспособности семян с помощью ММИ после их длительного хранения в генетическом банке растений.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Оъекты исследований - семена лекарственных растений: сафлора красильного (*Carthamus tinctorius* L.) и эхинацеи пурпурной (*Echinacea purpurea* (L.) Moench) после их длительного хранения в генетическом банке растений (10 лет). Набухшие семена (в течение 14 час) облучали ММИ с длиной волны 5,6 мм, плотностью мощности 6,6 мВт/см^2 и при экспозициях 8 и 30 мин. Дополнительно использовали ПТ в качестве абиотического стресса (на 5-6 час семена помещали в холодную камеру с температурой 2-4^{o}C). ММИ и ПТ подавались на семена как раздельно, так и совместно. Факторы применяли в прямом (ММИ+ПТ) и обратном (ПТ+ММИ) сочетаниях с целью выявления протекторного и репарационного действия ММИ на семена. Если ММИ подавать на семена до того, как они будут подвергнуты воздействию неблагоприятного фактора, то повышение их жизнеспособности будет свидетельствовать о протекторном действии на семена, а если применять ММИ после воздействия на семена неблагоприятного фактора, то речь будет идти о репарационном действии ММИ. Семена проращивали в термостате в чашках Петри при температуре 25^{o}C по Международным методикам ISTA (International rules for seed testing, 1984). Определяли энергию прорастания (ЭП) и всхожесть (В) семян, сухую биомассу (СБ) проростков, длину корешков (ДК) и активность пероксидазы (ПО) в корешках 4-х дневных проростков (Ермаков и др., 1987). В варианте было по 100 семян в 4-х кратной повторности. Данные обработаны с помощью пакета программ *Statistica* 7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В опытах с семенами сафлора красильного при определении энергии прорастания и всхожести семян был обнаружен существенный стимуляционный эффект ММИ. Абсолютные значения данных параметров в опыте превышали контроль при экспозиции ММИ 8 мин соответственно в 1,42 и 1,25 раза, при экспозиции ММИ 30 мин – в 1,57 и 1,38 раза (табл. 1). При действии пониженной температуры на семена данные по этим параметрам находились на уровне контроля. Совместное применение физических факторов в прямых и обратных комбинациях при определении ЭП и В семян обнаружило протекторный эффект ММИ. Превышение варианта прямой комбинации факторов (ММИ 30мин+ПТ) над вариантом с обратной комбинацией факторов (ПТ+ММИ 30мин) по энергии прорастания и всхожести семян находилось в пределах 1,32 и 1,22 раза. Определение ДК корешков проростков сафлора выявило существенное превышение вариантов раздельного действия ММИ на семена по сравнению с контролем (длина корешков при экспозиции облучения ММИ 8 мин была выше контроля в 1,40 раза, а при экспозиции ММИ 30 мин - в 1,49 раза). Данные в варианте с ПТ по длине корешков были на уровне контроля. По длине корешков проростков четко проявилось протекторное действие ММИ при обеих экспозициях: при экспозиции ММИ 8 мин данные по сравнению с контролем были выше в 1,26 раза, а при экспозиции ММИ 30 мин - в 1,34 раза (на 4,4 мм). Биомасса проростков сафлора также возросла после облучения практически во всех опытных вариантах. Так, при действии ММИ (8 мин) превышение по отношению к контролю составило 1,14 раза, а при действии ММИ (30 мин) – 1,21 раза. Данные по сухой биомассе также подтверждают наличие протекторного эффекта ММИ. Активность фермента ПО в корешках проростков сафлора подтвердила закономерности, полученные по морфофизиологическим параметрам проростков. При экспозиции ММИ 30 мин активность фермента была выше контроля в 2,14 раза, протекторный эффект был обнаружен при обеих экспозициях ММИ (табл. 1).

В опытах на семенах *Echinacea purpurea* (L.) Moench по параметрам ЭП и В семян стимуляционный эффект ММИ проявился главным образом после 30-ти минутного облучения семян (ЭП семян превышала контроль на 6,3%, а В – на 7,4%). Пониженная температура привела к существенному снижению ЭП семян (на 8,5%). При определении всхожести семян после облучения ММИ (экспозиция 8 мин) был обнаружен репарационный эффект ММИ, а при экспозиции ММИ 30 мин – протекторный (табл. 2). По сухой биомассе и длине корешков проростков стимуляционной оказалась экспозиция облучения 30 мин, превышение по отношению к контролю по сухой биомассе составило 1,5 раза, а по длине корешков – 1,2 раза. В большинстве вариантов совместного действия физических было выявлено протекторное действие ММИ. Анализ активности фермента ПО в корешках проростков эхинацеи показал, что вновь максимальной стимуляцией отличалась 30-минутная экспозиция ММИ при раздельном действии фактора (табл. 2), а со-

вместное действие факторов обнаружило репарационный эффект ММИ при обеих экспозициях (8 и 30 мин).

Таблица 1

Морфофизиологические и биохимические параметры семян и проростков *Carthamus tinctorius* L. при действии на семена физических факторов

N п/п	Варианты	ЭП, %	В, %	ДК, мм	СБ, мг (на 10 проростков)	Актив-ность ПО, у.е.
1	К	37,7±2,3	64,0±4,2	18,8±1,9	70,1±3,1	0,166
2	ММИ 8'	53,5±4,9*	76,2±3,8*	26,4±2,0*	79,6±2,2*	0,262*
3	ММИ30'	59,3±3,2*	65,5±4,1	28,0±2,2*	85,1±4,1*	0,355*
4	ПТ	38,2±3,0	88,3±5,1*	26,4±2,4*	69,3±3,7	0,380*
5	ММИ 8'+ПТ	40,8±2,9	65,5±3,3	25,5±1,8*	76,4±2,4	0,368*
6	ММИ 30'+ПТ	47,4±3,0*	85,2±4,6*	24,2±2,0*	80,9±4,4*	0,330*
7	ПТ+ММИ 8'	39,2±2,8	69,1±3,6	20,2±1,3	70,4±3,8	0,310*
8	ПТ+ММИ 30'	36,0±3,3	69,6±4,2	18,0±2,0	71,2±3,6	0,275*

* - различия достоверны по сравнению с контролем, $p < 0,05$

Примечание: К – контроль; 8', 30' – экспозиции ММИ, мин

Таблица 2

Морфофизиологические и биохимические параметры семян и проростков *Echinacea purpurea* (L.) Moench при действии на семена физических факторов

N п/п	Варианты	ЭП,%	В,%	ДК, мм	СБ, мг (на 10 проростков)	Актив-ность ПО, у.е.
1	К	33,5±2,8	82,5±4,7	7,12±1,6	23,5±1,7	0,550
2	ММИ 8'	35,9±2,2	86,7±5,1	7,90±1,3	29,0±1,8	0,530
3	ММИ 30'	39,8±2,1	89,9±4,9	8,50±1,8	34,0±2,0*	0,870*
4	ПТ	25,0±1,5*	80,4±5,0	6,80±1,1	27,5±1,3	0,920*
5	ММИ 8'+ПТ	39,9±3,0	85,5±4,8	7,20±1,6	32,5±1,7*	0,370
6	ММИ 30'+ПТ	43,9±3,7*	89,9±5,3	7,90±1,1	29,0±1,5*	0,600
7	ПТ+ММИ 8'	35,8±3,8	88,4±4,2	7,50±1,0	25,5±1,4	0,730
8	ПТ+ММИ 30'	40,5±4,1*	75,0±3,6*	7,25±1,3	24,8±1,3	1,050*

* - различия достоверны по сравнению с контролем, $p < 0,05$

Превышение по содержанию фермента пероксидазы в вариантах обратного (ПТ+ММИ 8 мин) и прямого (ММИ 8 мин+ПТ) сочетания факторов составило 2,0 раза, а в вариантах ПТ+ММИ 30 мин и ММИ 30 мин+ПТ - 1,8 раза.

ВЫВОДЫ

Воздействие миллиметрового излучения на семена лекарственных растений *Carthamus tinctorius* L. и *Echinacea purpurea* (L.) Moench после их длительного хранения приводит к повышению жизнеспособности семян. Оценка стимуляционного эффекта по различным морфофизиологическим и биохимическим параметрам показала, что данный эффект наиболее выражен при экспозиции ММИ 30 мин. ММИ оказывает как протекторное, так и репарационное действие на семена лекарственных растений при действии на них ПТ. Оба эффекта свидетельствуют об увеличении жизнеспособности семян с помощью ММИ при действии на них абиотического стресса. Количественно лучше выражен протекторный эффект ММИ. Таким образом, правильно сочетая физические факторы, можно существенно повышать жизнеспособность семян лекарственных растений при консервации *ex situ*, что очень важно для поддержания растительного генофонда.

Литература:

1. МАСЛОБРОД, С., КОРЛЭТЯНУ, Л., ГАНЯ, А. Миллиметровое излучение – новый, экологически чистый и технологичный фактор повышения жизнеспособности растений. In: *Transfer de inovații în activitâțile agricole în contextul schimbârii climei și dezvoltării durabile*: mat. conf. intern., 2009. Chișinâu, 2009, p. 242-259.
2. MASLOBROD, S., KORLATYANY, L., GANYA, A.I. 2010. Influence of Millimetric Radiation on the Viability of Plants: Changing the Metabolism of Seeds at the factors. Influence on Dry Seeds. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2010, vol. 46, no 5, p. 477-488.
3. КОРЛЭТЯНУ, Л., МАСЛОБРОД, С. и др. Влияние предпосевной обработки семян томата миллиметровым излучением на продуктивность растений в полевых условиях. В: *Современные тенденции селекции и семеноводстве семенных культур. Традиции и перспективы:* мат. II-й межд. научно-практ. конф., 2010. Москва, т.1, с. 340-346.
4. КОРЛЭТЯНУ, Л. *Жизнеспособность семян культурных растений в условиях консервации ex situ при действии миллиметрового излучения.* Кишинев, 2012. 156 с. ISBN 978-9975-62-313-1.
5. CORLĂTEANU, L. Increase of viability of castor-oil plant seeds (*Ricinus communis* L.) with the help of millimeter radiation under the conditions of *ex situ* conservation. In: *Life sciences in the dialogue of generations: Connections between universities, academia and business community: m*at. intern. conf. Chișinău, 2016, p.31. ISBN 978-9975-933-78-0.
6. КОРЛЭТЯНУ, Л., ГАНЯ, А., МАСЛОБРОД, С. Миллиметровое излучение как фактор повышения жизнеспособности семян чечевицы (*Lens culinaris* L.) после их длительного хранения. В: *Наука на Севере Молдовы: до-*

стижения, проблемы, перспективы: мат. научн. конф., 19-20 мая 2023. Бельцы, 2023, с. 77-81.
7. *International rules for seed testing.* M: Колос, 1984, 310 p.
8. ЕРМАКОВ, А., АРАСИМОВИЧ, В., ЯРОШ, Н. и др. *Определение активности пероксидазы*. В: *Методы биохимического исследования растений.* М: Колос, 1987. с.42-43.

Исследования проведены в рамках проекта Государственной программы 20.80009.5107.11 «Длительное сохранение генетических ресурсов растений в генном банке с использованием методов молекулярной биологии в тестировании состояния здоровья растительной зародышевой плазмы», финансируемой Национальным Агентством по Исследованиям и Развитию.

SPATIO-TEMPORAL ANALYSIS OF TEMPERATURE'S VARIABILITY ON THE EXAMPLE OF MEAN TEMPERATURE OF THE WETTEST AND DRIEST QUARTER FOR REPUBLIC OF MOLDOVA'S TERRITORY

ANALIZĂ SPAŢIO-TEMPORALĂ A VARIABILITĂŢII TEMPERATURII PE EXEMPLU DE TEMPERATURĂ MEDIE A CELUI MAI UMED ŞI CELUI MAI USCAT TRIMESTRU PENTRU TERITORIUL REPUBLICII MOLDOVA

O. CRIVOVA, ORCID: 0000-0003-3061-7100
Institute of Ecology and Geography, State University of Moldova,
Chișinău, Republic of Moldova

CZU: 551.583.1(478)

e-mail: skoiatollo@gmail.com

Mean temperature of the wettest quarter (BIO8) and mean temperature of the driest quarter (BIO9) are one of the statistical bioclimatic indexes that characterize temperature's variability and are used in study of living organisms' responses to climatic changes. The article presents regional cartographic models for BIO8 and BIO9 and their temporal analysis for the 1960-1990 and 1991 - 2020. We had used Mann-Kendal trends and Sen's Slope in order to discern the temporal trends that are statistically significant, and the changes of bioclimatic indexes per decade. The spatial distribution of the indexes BIO8 and BIO9 was executed using regression models with a considerably low mean absolute error and relatively high R^2. The maps of the spatial distribution were executed in ArcGIS 9.2, Spatial Analyst package, Map Algebra, based on the above-mentioned models.

Keywords**:** *BIO8, BIO9, bioclimatic indexes, mean temperature of the driest quarter, mean temperature of the wettest quarter, multiple regression*

INTRODUCTION

Biological species are affected by both biotic and abiotic factors. Climate change, in turn, affects these constraints, in turn affecting the spatial distribution of species to varying degrees. At the same time, its relationship with climate varies, among other things, depending on the ability of the species to adapt to local conditions, as well as on the restrictions imposed by the environment associated with the availability of habitat.

Basic list of bioclimatic predictors, proposed by Michael S. O'Donnel and Drew A. Ingnizio [1], includes 19 climate indices, reflecting information on both annual conditions (annual mean temperature, annual precipitations sum, annual ranges of temperatures) and seasonal mean climate conditions and intra-year seasonality. Mean temperatures of the wettest and driest quarter, for example, are used for examining how these environmental factors affect species seasonal distributions.

The present article focuses on the two above-mentioned bioclimatic indices, while aiming to develop the remaining 17 indices for Republic of Moldova in the future works.

MATERIALS AND METHODS

As the initial data we had used data on monthly precipitation sums (1961-2020) and monthly mean temperatures (1961-2020) for 13 meteorological stations from State Hydrometeorological Service (table 1). We had derived 12 sets of consecutive three months of precipitations and temperatures, for the last set we had used two months of the next year (12th quarter of 2019 - December 2019 + January 2020 + February 2020) [1]. In order to calculate the necessary bioclimatic predictors, we identify three consecutive months with the highest/lowest total precipitation sum. If same sum of precipitation was recorded for two different quarters, we used the temperature data from the quarter that comes first in chronological order. We then calculate the average temperature for the three months with the highest/lowest cumulative rainfall, thus obtaining indices BIO8 and BIO9.

Table 1

Geographical coordinates of the meteorological stations used in this study

No	Meteorological station	Latitude (N)	Longitude (E)	Altitude (m)
1	Briceni	48°21’07.56’’	27°6’7.69’’	257
2	Soroca	48°11’54.76’’	28°18’42.66’’	171
3	Balti	47°46’28.69’’	27°57’2.33’’	102
4	Chişinău	46°58’24.31’’	28°51’07.36’’	172
5	Făleşti	47°34’59.77’’	27°42’18.77’’	160
6	Leova	46°29’18.38’’	28°17’01.12’’	159
7	Cahul	45°53’57.12’’	28°12’49.05’’	113
8	Comrat	46°18’10.09’’	28°37’45.63’’	136
9	Bravicea	47°22’20.09’’	28°26’18.08’’	79
10	Camenca	48°02’58.74’’	28°41’10.60’’	150
11	Balţata	47°03’19.24’’	29°02’09.94’’	78
12	Corneşti	47°22’01.66’’	27°59’38.31’’	234
13	Tiraspol	46°52’10.86’’	29°35’10.34’’	35

We had analysed temporal data for the obtained bioclimatic predictors BIO8 and BIO9 for the reference (1961-1990) and contemporary (1991-2020) periods in [2] Microsoft Excel 2010, trends statistics were analysed using Makesens 1.0 template, created by the researchers at the Finnish Meteorological Institute [3] and applying Mann-Kendall Test [4,5] and Sen’s slope [6]. The template makes it possible to estimate the sig-

nificance level α (0.001***,0.01** and 0.1+) by non-parametric methods and has been widely used world-wide in climatic and hydrological applications as in many cases meteorological and hydrological time series are not normally distributed, so the parametric methods are not applicable [7, 8, 9, 10, 11].

When performing the spatial distribution analysis of the indices, we had used the multiple linear regression equations in order to calculate the redistribution of climatic data in conditions of heterogeneous relief of the Republic of Moldova. We had chosen the equations that had the lowest mean absolute error, highest R^2 and are best fitted according to the observed-predicted plot. The physico-geographical layers used for the spatial models are absolute altitude and its derivatives (relative altitude, slopes, exposition) and latitude and longitude. The resolution of all the above-mentioned rasters was 200 meters.

The resulting equations were used to obtain cartographic models of spatial distribution of bioclimatic indices, using ArcGIS 10.2.2., Spatial Analyst /Map Algebra function. We had used the cartographic method known as choropleth maps with the unified color scheme for the legends, in order to demonstrate the climatic changes that may have occurred in the contemporary period in comparison to the reference one.

RESULTS AND DISCUSSIONS

When analyzing time trends, it is necessary to understand whether they are statistically reliable. The results of a similar Mann-Kendall test are shown in Table 2. The average temperatures of the wettest trimester underwent some changes over two thirty-year periods. Thus, if in the base period (1961-1990) only one station showed a statistically reliable growing trend, namely, Chisinau, then during the period of active climate change we observe a complete absence of any statistically reliable trends. Although, if we analyze the entire observation period (1961-2020), then several weather stations will immediately show statistically reliable growing trends, namely Bravicea, Briceni, the above-mentioned Chisinau, as well as Cornesti and Falesti. The other meteorological stations also demonstrate increasing trends, although they are statistically insignificant. The mean increase of the BIO8 index per decade in the whole 60 years period is equal to 0.43 °C per decade.

As for the average temperatures of the driest trimester, the situation here is even more interesting. The period taken as the basis for observations, 1961-1990, demonstrates a statistically reliable decreasing trend for seven out of thirteen weather stations, and the decrease over the decades is quite rapid, on average by -3.09 °C, if we take into account only those stations that demonstrated a statistically significant drop in values. However, over the next thirty years the situation changes dramatically. Now we are observing seven weather stations, with a slightly changed composition, demonstrating a statistically significant growing trend, with an increase of 2.78 °C per decade. If we take the entire observation period, the changes will remain statistically significant only for two stations: Chisinau and Falesti.

Table 2

BIO8 and BIO9 linear trends, °C\decade

Stations	1961-1990		1991-2020		1961-2020	
	BIO8	BIO9	BIO8	BIO9	BIO8	BIO9
Balţata	0.47	**-4.09***	0.21	**2.38+**	0.27	-0.43
Bălţi	0.28	-1.17	0.26	**2.73****	0.23	0.22
Bravicea	0.37	**-2.37***	0.56	0.96	**0.39+**	-0.41
Briceni	0.24	-2.11	0.29	1.29	**0.47****	-0.38
Cahul	-0.24	-1.3	0.12	**2.54***	0.22	0.52
Camenca	0	**-4.04***	0.11	0.86	0.07	-0.55
Chişinău	**1.25+**	**-2.85+**	0.34	**2.45+**	**0.43+**	**0.22+**
Comrat	0.34	**-2.77***	0.16	0.82	0.27	-1.01
Corneşti	0.84	-2.04	0.39	1.41	**0.51***	-0.38
Făleşti	-0.07	0.39	0	**1.73+**	**0.37+**	**0.58+**
Leova	0.37	**-3.24***	-0.08	**3.13***	0.4	0.26
Soroca	0.27	-2	0.2	**4.55****	0.14	0.24
Tiraspol	-0.16	**-2.34+**	-0.15	1.28	0.15	-0.06

Statistically significant trends are marked with bold; statistical significance α=0.1+; 0.05*;0.01**

The change in trend from decreasing to increasing is easy to explain if we take into account, firstly, the essence of the bioclimatic index BIO9, and secondly, the frequency of appearance of certain trimesters in the time series (table 3 and 4). In fact, both indices indicate not only the temperature regime characteristic of a particular period with excess or insufficient moisture, but also the specific three months that demonstrate this excess or insufficient moisture regime. An analysis of the frequency of certain trimesters in time series showed that, for example, in the case of temperatures in the dry trimester, there was a shift in the dry trimester from the ninth and first trimesters, that is, the cold period, to the winter period, which also included late autumn and early spring (11th and 2nd trimesters being third most frequent during 1991-2020).

Average temperatures, both during the winter period and during the transit periods, which are spring and autumn, show an increase in values, in full accordance with observations both in Moldova and at the international level [12, 13]. And this increase in temperatures causes a change in the trend of average temperatures in the dry trimester from decreasing to increasing over the past 30 years compared to the reference period.

Table 3

The most frequently occurring quarters for mean temperature of wettest quarter (BIO8)

Stations	BIO8, 1961-1990			BIO8, 1991-2020		
	m.f.*	second m.f.	third m.f.	m.f.	second m.f.	third m.f.
Chişinău	5	6	7	5	4	6
Briceni	5	4	6	5	6	7
soroca	5	6	7	5	7	4
Făleşti	5	6	7	5	6	4
Leova	5	6	7	5	6	7
Cahul	6	5	7	6	5	9
Comrat	5	6	11	5	6	9
Bravicea	6	5	7	6	5	4
Bălţi	5	6	7	5	4	7
Camenca	6	5	7	5	4	6
Balţata	5	6	7	5	4	6
Corneşti	6	4	5	5	4	6
Tiraspol	6	5	4	5	6	9

*m.f. –most frequent

Table 3

The most frequently occurring quarters for mean temperature of driest quarter (BIO9)

Stations	BIO9, 1961-1990			BIO9, 1991-2020		
	m.f.*	second m.f.	third m.f.	m.f.	second m.f.	third m.f.
Chişinău	8	9	1	1	12	2
Briceni	9	1	12	12	1	10
soroca	9	10	1	12	1	2
Făleşti	9	1	8	1	12	11
Leova	1	9	12	1	11	12
Cahul	9	1	8	1	12	11
Comrat	1	9	10	1	2	10
Bravicea	9	1	10	12	1	11
Bălţi	9	1	8	12	1	2

Camenca	1	9	10	1	12	11
Balţata	9	1	8	1	12	2
Corneşti	9	1	10	1	12	10
Tiraspol	9	1	12	1	12	2

*m.f. –most frequent

Of all the observed trends, the fact that the driest trimester is often not only occurs during the winter period, but also in the spring, is the most threatening for Moldovan agriculture [14, 15]. However, it should be noted that the duration of the dry period is one of the limiting factors for the spread of some invasive species, for example, the Asian ladybug or horsechestnut leafminer [16, 17].

Spatial modeling of average temperatures in the driest and wettest trimesters showed, first of all, a complex relationship between the physical and geographical features of the territory of the republic and the index BIO8 (table 4). The regression equation nevertheless models 97% of the available observation data (table 5).

Table 4

The parameters of bioclimatic index BIO8' multiple regression equation T = Ah*H + Ay*Y + Ahrelsq*Hrel*Hrel + Ahsq* Ah*Ah + Aslope*Slope + Aexp*Exp +C and BIO9' multiple regression equation T= Ay*Y +C

Bioclimatic index	P values for independent values' regression equations'						
	C	Ah	Ahrelsq	Ahsq	Aslope	Aexp	Ay
BIO8	0.0051	0.0008	0.0022	0.0037	0.0055	0.0034	0.0002
BIO9	0.0007	-	-	-	-	-	0.0013

Where C- constant, Ah– absolute altitude, Ahrelsq – relative altitude squared, Ahsq – absolute altitude squared, Aslope- slope's inclination angle, Aexp- exposition of the slope, Ay – latitude.

Table 5

Statistical parameters that explain BIO8 and BIO9 regression model

Indexes	Model's P value	R^2, %	Standard estimation error, ^oC	Mean absolute error, ^oC
BIO8	0.0009	97.3449	0.17328	0.0835628
BIO9	0.0013	70.1574	0.623484	0.465926

Zones highlighted in brown on the map are an ecological niche for those biological organisms whose development requires relatively high temperatures during periods

of maximum moisture, while zones highlighted in green are, on the contrary, for those species that do not require high temperatures during these periods (fig1.). There is also a quite obvious logical tendency for temperatures to decrease from south to north.

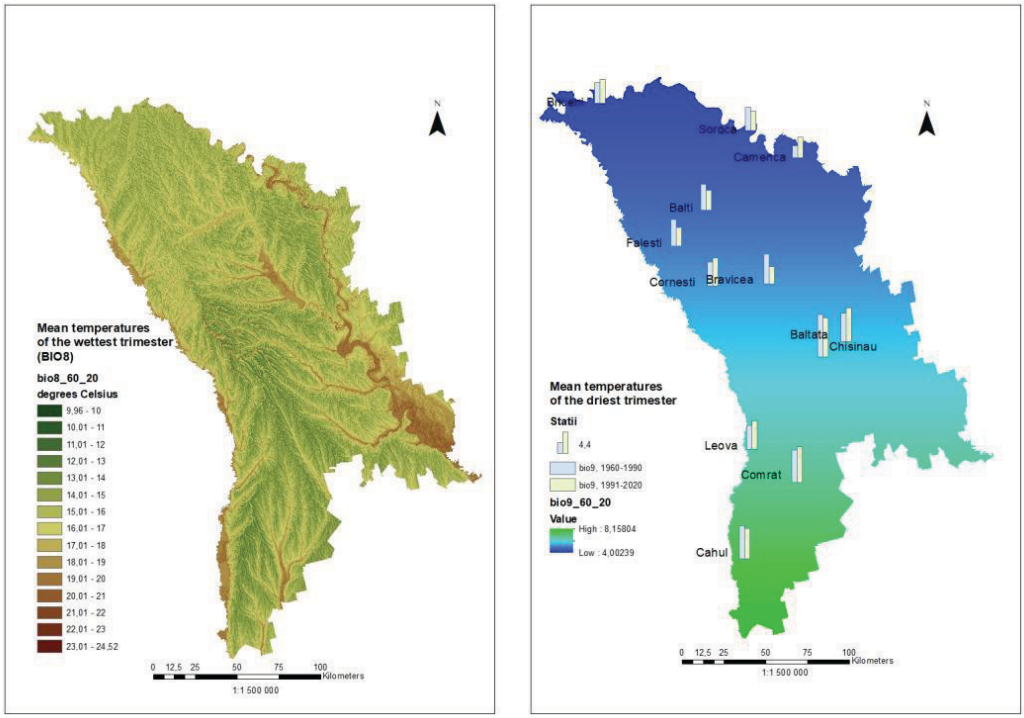


Fig. 1. Spatial distribution of mean temperatures of the wettest (left) and driest quarters, 1961-2020

The average temperatures of the driest trimester, on the contrary, have a very simple pattern. The model explains 70% of the observation data, and there is, again, a decrease in temperatures from 8°C in the south to 4°C in the north of the republic. We also showed the average value over 30 years for each weather station, for six stations it increased compared to the reference period.

CONCLUSIONS

Bioclimatic indices characterize climatic conditions that define the boundaries of ecosystems and biomes. Detailed, high-resolution GIS systems enable better prediction and analysis of these boundaries, which is especially important in the face of climate change. Average temperatures of the dry and wet trimesters were simulated for the first time for the territory of the Republic of Moldova with high resolution of 200 meters. Adding to this the remaining 17 bioclimatic indices will make it possible in the future to characterize any ecological biomes for the territory of the Republic of Moldova.

Bibliography:

1. O'DONNELL, M.S., and IGNIZIO, D.A. *Bioclimatic predictors for supporting ecological applications in the conterminous United States*. U.S. Geological Survey Data Series 691, 2012,10 p Disponibil: http://pubs.usgs.gov/ds/691 [accesat 14.09.2023]
2. HULME, M. *Climates Multiple: Three Baselines, Two Tolerances, One Normal*. Academia Letters, Article 102, 2020 https://doi.org/10.20935/AL102
3. SALMI, T., MÄÄTTÄ, A., ANTTILA, P., RUOHO-AIROLA, T., AMNELL, T. *Detecting trends of annual values of atmospheric pollutants by the Mann–Kendall test and Sen's slope estimates – the Excel template application MAKESENS*. Publications on Air Quality 31: Report code FMI-AQ-31,. 2002
4. MANN, H.B. *Non-parametric tests against trend*. Econometrica, 13, p. 245-259, 1945.
5. KENDALL, M.G. *Rank correlation method*. 4th edn. Charles Griffin, London, p. 202, 1975
6. GILBERT, R.O. *Statistical methods for environmental pollution monitoring*. Van Nostrand Reinhold, New York, p. 320, 1987
7. ZHANG, X., et al. *Trends in middle east climate extremes indices during 1930–2003*. Journal of Geophysical Research 110 (D22), p. 104, 2005. DOI: 10.1029/2005JD 006181.
8. CHOI, G. et al. *Changes in means and extreme events of temperature and precipitation in the Asia-Pacific Network region, 1955–2007*. International Journal of Climatology, 29, p. 1906–1925, 2009. DOI: 10.1002/joc.1979.
9. MICU, D. *Snow pack in the Romanian Carpathians under changing climatic conditions*. Meteorology and Atmospheric Physics, 105, p. 1-16, 2009. DOI: 10.1007/s00703-009-0035-6
10. JIBU, M.-N. MIHĂILĂ, D. *Climate evolutionary trends resulting from a thermo-pluviometric profile made between the Carpathian peaks and the Dniester Valley*. Georeview, 31, p. 15-26, 2021. ISSN: 2343-7405
11. PITICAR, A., MIHĂILĂ, D., LAZURCA, L. G., BISTRICEAN, P.-I., PUȚUNTICĂ, A., BRICIU, A.-E. *Spatiotemporal distribution of reference evapotranspiration in the Republic of Moldova*. Theoretical and Applied Climatology, 124, p. 1133-1144, 2016. DOI 10.1007/s00704-015-1490-2
12. RĂILEANU, Valentin, NEDEALCOV, Maria, CRIVOVA, Olga, COJOCARI, Rodica. Diferenţe spaţiale în repartizarea temperaturilor medii multianuale a aerului în diferite perioade de timp. In: Cadastru şi drept, 30 septembrie 2011, Chişinău. Chişinău: Universitatea Agrară de Stat din Moldova, 2011, Vol.30, pp. 11-14. ISBN 978-9975-64-125-8.
13. *IPCC: Sections*. Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovern-

mental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 2023, pp. 35-115, doi: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647

14. LEAH, T. *Impactul secetei asupra degradarii terenurilor si productiei agricole*. In lucrarile Conferintei International: Mediul si schimbarea climei: de la viziune la actiune, Tipografia "Simbol-NP", Chisinau, 2015, p. 19-22 ISBN 978-9975-9898-7-9
15. DOMENCO, R., BURCOVSCHI, I., BOIAN, I., MARTEA, R., MACHIDON, M, DUCA, M. *Impactul precipitațiilor atmosferice asupra productivității culturii de floarea-soarelui*. In: Ştiinţa Agricolă, 2023, nr. 1, pp. 7-16. ISSN 1857-0003. DOI: 10.55505/SA.2023.1.01
16. *CABI, 2021. Harmonia axyridis*. In: Invasive Species Compendium. Wallingford, UK: CAB International. www.cabi.org/isc. Disponibil: https://www.cabidigitallibrary.org/doi/10.1079/cabicompendium.26515 [accesat 14.09.2023]
17. *CABI, 2021. Cameraria ohridella*. In: Invasive Species Compendium. Wallingford, UK: CAB International. www.cabi.org/isc. Disponibil: https://www.cabidigitallibrary.org/doi/10.1079/cabicompendium.40598 [accesat 14.09.2023]

Acknowledgements: The research was executed within the State Programs 2020-2023 project "Spatio-temporal modeling of abiotic environmental factors to estimate the ecological stability of landscapes", code 20.80009.7007.08.

ISTORICUL CERCETĂRILOR PEDOLOGICE ÎN CADRUL BAZINULUI HIDROGRAFIC CUBOLTA

HISTORICAL OVERVIEW OF PEDOLOGICAL RESEARCH IN THE CUBOLTA WATERSHED

Stela CURCUBĂT[1], ORCID: 0000-0002-9921-2139
Tatiana CIOLACU[2], ORCID: 0000-0002-9972-9314
Angela CANŢÎR[3], ORCID: 0000-0001-7014-3486
[1]Institutul de Ecologie şi Geografie al Universităţii de Stat din Moldova
[2]Institutul de Ecologie şi Geografie al Universităţii de Stat din Moldova
[3] Institutul de Ecologie şi Geografie al Universităţii de Stat din Moldova

CZU: 631.4:911.2:556.51(478)

e-mail: stelacurcubat@gmail.com
ciolacutatiana5@gmail.com
angelamadan87@gmail.com

This article presents the analysis and synthesis of pedological research results on the soils of the Cubolta watershed. The history of soil research in the Prut-Dniester region dates back to 1868, and the soils of the Cubolta watershed have been elucidated on soil maps numerous times up to the present day. The pedogeographical conditions in this territory have contributed to the formation of a very rich soil cover over time. From the analyzed bibliographic sources and the results of pedological research, it is concluded that the land surface comprises taxonomic units from all five soil classes and consists of 24 soil varieties, of which 63.4% are chernozems.

Analysis of the bibliographic data confirms the destructive processes affecting the soils in the studied area, including erosion, landslides, dehumification, salinization, and solonization. Soil degradation in the watershed is a consequence of their incorporation into agricultural practices without the use of appropriate agricultural machinery and land protection methods and land improvement.

Keywords: *chernozem, degradation, erosion, soil cover, gray soil.*

INTRODUCERE

Bazinul hidrografic al râului Cubolta cuprinde o suprafață de 943 km^2. Altitudinile bazinului variază între 280 m, valoarea maximă, localizată în partea superioară a bazinului, și 85 m, valoarea minimă, localizată în luncă inferioară [1]. Fiind situat în partea de nord a Republicii Moldova, bazinul hidrografic Cubolta ocupă o parte a Câmpiei Moldovei de Nord – câmpie deluroasă, înclinată de la nord spre sud, care include terenuri din 5 raioane administrative: Ocniţa, Donduşeni, Drochia, Floreşti, Sângerei. Râul Cubolta își începe cursul dintr-o vâlcea situată la nord-vest de s. Lipnic, la altitudinea de 180 m și se revarsă în râul Răut de pe malul stâng, la kilometrul 191 de la gura de vărsare a acestuia, lângă satul Putinești, la o altitudine de 85 m, fiind

unul din cei mai mari afluenți de stânga ai Răutului. La baza învelișului de sol se află depuneri cretacice și terțiare (calcare, marnă, nisipuri, luturi), acoperite de o cuvertură loessoidală, de vârstă cuaternară. La suprafață apar argilele loessoidale, pe care s-au format, preponderant, diverse subtipuri de cernoziomuri [2]. Patrimoniul pedologic se compune din 24 tipuri și subtipuri de sol: cernoziomuri argiloiluviale, cernoziomuri carbonatice, cernoziomuri levigate, cernoziomuri obișnuite, cernoziomuri tipice moderat humifere, cernoziomuri vertice, mocirle gleice, mocirle tipice, rendzine carbonatice, rendzine levigate, sol antropic, solonceacuri molice, soloneţuri molice, soloneţuri hidrice, soluri aluviale hidrice, soluri aluviale molice, soluri aluviale stratificate, soluri aluviale vertice, soluri cenuşii molice, soluri cenuşii tipice, soluri cernozomoide tipice, soluri deluviale molice, soluri deluviale ocrice, vertisoluri molice. Suprafața bazinului este valorificată sub terenuri arabile și numai în partea superioară se întâlnesc păduri mature de foioase, cele mai multe fiind antropizate (stejar, frasin, arțar, salcâm), care ocupă doar 4,9% din suprafața bazinului [3]. Vegetația de stepă se întâlnește pe pantele unor sectoare din cursul superior al râului Cubolta, iar vegetația de luncă s-a păstrat doar în sectoarele Plopi şi Dominteni.

Conform regionării pedogeografice a Republicii Moldova [4] bazinul hidrografic Cubolta este situat în zona pedogeografică I – „Zona Silvostepei deluroase a Câmpiei de Nord”. Partea de nord a bazinului este localizată în districtul pedogeografic 1 – „Districtul solurilor cenușii și cernoziomurilor argiloiluviale și levigate al Silvostepei deluroase a Câmpiei de Nord”, raionul pedogeografic 1 – „Raionul solurilor cenușii, cernoziomurilor argiloiluviale și levigate al Silvostepei Podişului de Nord”. Cealaltă parte a bazinului Cubolta se atribuie districtului pedogeografic 2 – „Districtul cernoziomurilor tipice şi levigate al Stepei Câmpiei de Nord (Stepa Bălţilor)”, raionul pedogeografic 3 – „Raionul cernoziomurilor tipice al Stepei Câmpiei Bălţilor”.

Productivitatea înaltă a solurilor din Stepa Bălților, în special a cernoziomurilor, din cele mai vechi timpuri i-a provocat pe mulți savanți geografi, pedologi, botaniști, agricultori să le cerceteze și să le caracterizeze, rezultatele fiind redate în diverse surse bibliografice, elucidate pe hărți pedologice [5–21 etc.].

MATERIAL ȘI METODĂ

În procesul de studiu și de elaborare a articolului a fost consultată literatura științifică din domeniul respectiv, analizate și comparate hărți pedologice, publicate în diferite perioade istorice, care includ terenul bazinului hidrografic Cubolta. Cercetările pedologice în cadrul acestui bazin au fost efectuate, în majoritatea cazurilor, în cadrul unor studii mai ample, care nu se limitau doar la acest bazin. Ulterior au fost identificate și analizate rezultatele cercetărilor învelișului de sol la nivel regional, atribuite doar la teritoriul dat. Rezultatele analizelor fizico-chimice prezentate în lucrare au un caracter practico-aplicativ, care stă la baza planificării metodelor de exploatare a fondului funciar și de îmbunătățiri funciare.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Diversitatea condițiilor pedogeografice pe teritoriul Republicii Moldova a contribuit la dezvoltarea învelișului de sol foarte variat. În aspect istoric, solurile bazinului hidrografic Cubolta sunt marcate pe harta alcătuită de Andrei Grossul-Tolstoi (1856) [5], fiind incluse în *fâșia veritabil cernoziomică,* apoi pe harta alcătuită de Vasilii Dokuceaev (1900) [6], fiind considerate *tipic-cernoziomice*. Alexandr Nabokih le numește *cernoziom maroniu cu conținut de humus 3-5% și cernoziom gras cu 7-10%* (1914) [8]. Urmează hărțile alcătuite de pedologii români – Gheorghe Murgoci, Emanoil Protopopescu-Pake, Petre Enculescu, Teodor Saidel (1927), pe care predomină *cernoziomurile șocolate*, care treptat, spre nord, devin *cernoziomuri degradate* [9]. Începând cu anul 1946, odată cu revenirea academicianului Nicolae Dimo, pe întreg teritoriul RSSM s-au început cercetările pe teren și acumularea unui volum de informație pedologică. Astfel, solurile bazinului hidrografic Cubolta sunt incluse în *complexul de cernoziomuri tipice profunde, preponderent slab saturate* [10]. Cercetările pedologice au fost efectuate pe raioane administrative, în scopul asigurării colhozurilor cu date privind calitatea solului. În acest fel, studiile au cuprins și teritorii adiacente bazinului hidrografic Cubolta, conform raionării administrative a țării la acel moment. Un exemplu din cadrul cartărilor pedologice inițiate de Dimo sunt cercetările efectuate în perioada anilor 1958-1960, de Antonina Rodina, pe teritoriul raionului administrativ Otaci (actualmente raioanele Ocnița și Dondușeni, care, după amplasarea geografică, se includ în bazinul superior al râului Cubolta). Rezultatele acestor cercetări au fost generalizate și publicate în lucrarea „*Почвы Атакского района МССР*”, editată în culegerea de lucrări „*Почвы районов Молдавии и их рациональное использование*” [12].

În urma analizei rezultatelor acestor cartări pedologice, I. Krupenikov a ajuns la concluzia că raionul Otaci se distinge printr-un relief slab fragmentat, comparativ cu alte raioane și, respectiv, printr-un înveliș de sol mai puțin diversificat [11]. Conform autorului citat, multitudinea solurilor o constituie solurile cenușii de pădure (în clasificarea actuală [22] – soluri cenușii tipice) și solurile cenușii închise de pădure (soluri cenușii molice [22]). Sunt răspândite pe larg cernoziomurile podzolite (cernoziomurile argiloiluviale [22]), cernoziomurile levigate și cernoziomurile tipice.

Concluziile d-nei Rodina [12] coincid cu această părere. Conform autorului citat, pe teritoriul cercetat predomină soluri cenușii de pădure și cernoziomuri. În afară de acestea, sunt prezente solurile azonale humico-carbonatice (rendzine [22]), soluri de fâneață (soluri cernoziomoide [22]). După cum cunoaștem, răspândirea geografică a solurilor este intrinsec legată de condițiile reliefului, compoziția rocilor parentale și vegetația. Astfel, per total, în cadrul raionului dat, A. Rodina a stabilit prezența a 26 de varietăți de sol de diferite tipuri, subtipuri și genuri, apoi le-a grupat, conform cerințelor productivității agricole, în 7 grupe de soluri, care posedă proprietăți similare din punct de vedere agrar.

Conform A. Rodina, solurile cenușii și solurile cenușii închise argiloase și luto-argiloase fac parte din prima grupă agricolă. Formarea lor s-a produs preponderent pe cele

mai înalte cumpene ale apelor, acoperite de depozite cuaternare sau argile terțiare, sub influența vegetației pădurilor de stejar. Conform autoarei, aceste soluri, fiind acoperite cu vegetație forestieră virgină, conțin cantități înalte de humus, în jur de 6-8%, însă, după încadrarea lor în circuitul agricol, conținutul humusului scade de 2,5-4 ori [12].

Acest fapt este accentuat și în cercetările efectuate de A. Gumeniuc și A. Ursu [23]. Conform datelor acestor autori, în solul cenușiu închis de pădure, localizat pe terenurile satul Cernoleuca, se conține 2,91% de humus – în orizontul A_1 și 2,48% – în orizontul A_2 (*tabelul 1*).

Tabelul 1

Proprietățile fizico-chimice ale solului cenușiu închis de pădure, profilul nr. 141, s. Cernoleuca, Otaci, A. Gumeniuc, A. Ursu, 1957 [23]

Orizont genetic	Adâncime, cm	Higroscopicitatea	$CaCO_3$,	Humus	Cationi schimbabili, me/100 g sol			Aciditatea hidrolitică, me/100 g sol	Gradul de saturație în baze, %	pH
		%			Ca^{2+}	Mg^{2+}	∑			
A_1	5-15	4,5	-	2,91	19,92	2,10	22,02	2,3	87,0	6,0
A_2	20-28	4,8	-	2,48	20,59	2,73	23,32	1,8	92,8	6,0
B_1	32-42	5,2	-	1,57	19,78	2,24	22,02	1,7	92,9	-
B_2	47-57	6,3	-	0,94	21,21	2,30	23,51	1,4	94,2	6,0
B_3	65-75	6,5	-	-	24,76	2,27	27,03	0,9	96,7	6,1
C	100-110	5,1	7,6	-	-	-	-	-	-	-

Cercetătoarea constată că rezervele de humus în solurile cenușii și cenușii închise de pădure, ce se cuprind în un metru adâncime, variază între 175-240 t/ha, sub pădure, și 105-250 t/ha – sol arabil. Rezervele de azot total sunt intrinsec legate de rezervele de humus, deci, de asemenea, sunt mici – în jur de 48-89 q/ha în stratul de 40 cm de sol. Cele de azot hidrolizabil variază între 0,9-3,4 q/ha, fosfor mobil – 1,7-8,2 q/ha, potasiu mobil – 4,0-12,8 q/ha, în stratul de 40 cm. Regimul de apă a acestor soluri este favorabil. Rezervele de apă pot atinge nivelul de 216 mm, în anii fără de secetă. Introducerea îngrășămintelor organice și minerale pe aceste soluri au un efect pozitiv asupra recoltelor plantelor de cultură [12].

A doua grupă de soluri agricole se compune din cernoziomuri podzolite, levigate neerodate și slab erodate argiloase și luto-argiloase. Din datele A. Rodina, relatate în tabelul 2 (*tabelul 2*), observăm că aceste soluri posedă o grosime mare a orizonturilor humifere, un conținut înalt de humus (265-370 t/ha în stratul de 1m grosime) și, respectiv, și de azot total – 70-118q/ha, în stratul cu o grosime de 40 cm. Conținutul de azot hidrolizabil în stratul 40 cm – 2,2-3,8 q/ha, fosfor mobil – 2,8-5,6 q/ha, potasiu mobil – 4,6-11,1 q/ha. Putem conclude că aceste soluri sunt cele mai fertile din cadrul teritoriului cercetat.

Tabelul 2

Proprietățile fizico-chimice ale cernoziomului podzolit, s. Cernoleuca, A. Rodina, 1961 [12]

Adânci-me, cm	Higro-scopi-ci-tatea	$CaCO_3$,	Hu-mus,	Cationi schimbabili, me/100 g sol			Aciditatea hidrolitică, me/100 g sol	Gradul de saturație în baze, %	pH
	%			Ca^{2+}	Mg^{2+}	∑			
5-15	5,5	-	4,30	29,0	2,8	31,8	3,8	89,3	5,8
25-35	6,1	-	2,58	30,5	3,2	33,7	2,1	93,9	5,9
40-50	6,1	-	2,46	28,9	2,6	31,5	2,5	92,6	6,0
60-70	6,6	-	1,51	27,7	2,9	30,6	-	-	6,1
115-125	5,3	4,3	-	-	-	-	-	-	-
160-170	6,0	5,6	0,87	-	-	-	-	-	-

Cernoziomurile cercetate sunt bine structurate, favorabile pentru dezvoltarea plantelor. Totuși, conform observațiilor autorului, solurile încadrate în circuitul agricol își pierd structura inițială, sub presiunea proceselor distructive de dehumificare și compactare.

Din grupul numărul trei fac parte cernoziomurile tipice neerodate și slab erodate argiloase și luto-argiloase și cernoziomuri obișnuite luto-argiloase, lutoase și nisipo-lutoase. Conform clasificării utilizate actualmente în Republica Moldova, cernoziomurile obișnuite sunt clasificate ca cernoziomuri tipice [22]. Aceste soluri sunt caracterizate de A. Rodina ca soluri cu rezervele de humus foarte mari (265-360 t/ha în stratul de un metru), rezervele de azot total în stratul de 40 cm - în limitele de 52-110 q/ha, azot mobil – 1,9-5,9 q/ha, fosfor mobil - 3,9-5,8 q/ha, potasiu mobil - 4,1-17,0 q/ha. Se accentuează structura lor naturală foarte bună. În stratul arabil conținutul agregatelor hidrostabile atinge 75% în soluri argiloase și 21% – în soluri luto-nisipoase. Experiențele de câmp au arătat că aplicarea îngrășămintelor organice, în complex cu cele minerale, au un efect favorabil asupra recoltelor plantelor de cultură [12].

Cu regret, actualmente, cernoziomurile tipice cunoscute în toată lumea ca cele mai fertile soluri, au degradat din cauza exploatării lor în agricultura intensivă, a lipsei aportului de materie organică, tehnicii agricole speciale etc. Cercetările lui A. Donos și S. Andrieș pe terenurile agricole a satului Maramonovca confirmă acest fapt. Conform datelor acestor autori (*tabelul 3*), conținutul de humus în cernoziomul tipic arabil cercetat este de 3,50-2,99%, în orizonturile humifere Ah și de 1,87-1,59%, în orizonturile Bh. Astfel, conținutul de humus se apreciază ca mic pentru acest tip de sol [24].

Tabelul 3

Proprietățile fizico-chimice ale cernoziomului tipic arabil, profilul 23, s. Maramonovca, Drochia, A. Donos, S. Andrieș, 2010 [24]

Orizont genetic	Adânci-me, cm	Higro-scopi-ci-tatea	$CaCO_3$	Humus	Cationi schimbabili, me/100 g sol			pH
		%			Ca^{2+}	Mg^{2+}	∑	
Ahp1	0-10	5,2	-	3,50	29,5	4,4	33,9	6,4
Ahp2	10-25	5,0	-	3,41	29,5	4,2	33,7	6,8
Ahp3	25-37	5,1	-	3,27	29,6	4,0	33,6	6,9
Ah	37-50	4,9	-	2,99	29,2	3,9	33,1	7,0
Bhk1	50-70	4,8	5,0	1,87	28,0	3,5	31,5	7,6
Bhk2	70-98	4,0	9,2	1,59	25,7	3,3	29,0	7,7
BCk1	98-120	3,9	13,0	0,95	21,6	3,0	24,6	7,8
2BCk2	120-140	3,5	13,4	0,71	21,6	3,0	24,6	7,9
2BCk2	140-160	3,4	19,0	0,63	18,7	3,0	21,7	8,0
2Ck	180-200	3,4	21,2	0,59	18,6	3,0	21,6	8,0

Grupul numărul patru de soluri agricole include solurile erodate argiloase și luto-argiloase (cernoziomurile slab și mediu erodate, cernoziomurile mediu și puternic erodate și solurile cenușiu-închise mediu și puternic erodate) și cernoziomurile carbonatice cu profil humifer puternic profund și profund. Toate aceste soluri sunt amplasate pe pante și se caracterizează cu conținutul mic de humus și, respectiv, rezervele mici de elemente nutritive. Rezervele de humus variază în limitele 130-280 t/ha, azot total, în stratul de 40 cm – 60-84 q/ha, azot hidrolizabil – 2,1-5,0 q/ha, fosfor mobil – 3,2-4,0 q/ha, potasiu mobil - 3,3-7,8 q/ha [12].

Grupul numărul cinci include soluri situate pe pante: cernoziomuri argiloase solonețizate, cernoziomuri puternic erodate argiloase și luto-argiloase, cât și soluri distruse de alunecări de teren. Aceste soluri posedă însușiri nefavorabile și necesită aplicarea măsurilor agrotehnice speciale pentru a fi utilizate în agricultură.

Grupul numărul șase include soluri humico-carbonatice (rendzine [22]) și humico-carbonatice, puternic erodate. Aceste soluri, de obicei, se utilizează pentru pășunat.

Ultimul grup, șapte, îl reprezintă cernoziomurile de fâneață aluviale (soluri aluviale molice [22]), solurile de fâneață stratificate (soluri aluviale stratificate [22]), soluri freatic-umede, cu vegetație palustră, care, în clasificarea actuală, sunt incluse în soluri cernoziomoide [22]. Aceste soluri sunt foarte productive, rezervele de humus ajung până la 500 t/ha, conținutul de azot total în stratul de 40 cm – 55-120 q/ha, azot hidrolizabil – 2,4-5,5 q/ha, fosfor mobil –1,6-12,6 q/ha, potasiu mobil – 8,2-9,4 q/ha. Totuși, factorul limitativ al productivității acestor soluri, deseori poate fi excesul periodic de umiditate, care poate produce salinizarea și solonețizarea lor.

Un exemplu de astfel de profil de sol, amplasat în cadrul bazinului hidrografic al râului Cubolta, îl găsim în cercetările lui A. Draciuc, care a studiat solurile hidromorfe în partea de nord a Moldovei [25]. În lucrarea sa, autorul descrie profilul solului freatic umed, cu vegetație palustră, puternic salinizat din raionul Florești, colhozul „*Zavety Lenina*” (actualmente satul Putinești). Acest sol se caracterizează prin conținutul înalt de humus. Cercetătorul indică un conținut sporit de magneziu absorbit, care, uneori, poate fi mai mare decât conținutul de calciu. Conținutul de sodiu, de asemenea, este înalt, cca 18-20% din suma cationilor absorbiți (*tabelul 4),* ceea ce conduce la solonețizarea profilului de sol.

Tabelul 4

Proprietățile fizico-chimice ale solului freatic umed, cu vegetație palustră, puternic salinizat, r-l Florești, colhoz „*Zavety Lenina*”, A. Draciuc, 1977 [25]

Orizont genetic	Adâncime, cm	Higroscopicitatea	$CaCO_3$	Humus	Cationi schimbabili, me/100 g sol			pH
		%			Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na+	
Aț	0-10	5,28	-	4,02	19,48	5,85	5,65	7,55
A	10-20	5,10	-	4,72	19,03	6,09	6,10	7,60
B1	30-40	4,74	-	3,93	17,33	6,93	6,86	7,60
B2	50-60	5,41	2,83	3,64	15,17	8,29	6,31	7,70
B3	70-80	5,39	5,17	2,84	14,38	8,30	5,93	7,80
BC	90-100	4,84	5,47	2,21	13,95	15,05	1,11	8,05
	100-110	4,50	8,04	1,32	18,35	19,15	1,25	8,20
C	120-130	4,47	9,82	0,95	22,20	15,45	0,80	8,25
	140-150	3,37	8,81	-	22,15	17,30	0,62	8,45
	170-180	3,38	8,00	-	21,35	20,15	0,80	8,55
	190-200	3,41	7,54	-	20,05	17,35	0,91	8,60

Apogeul cercetărilor solurilor Republicii Moldova în perioada postbelică a fost Harta Solurilor RSS Moldovenești, la scara 1:750000, autori I. Krupenikov, T. Novac, A. Rodina, A. Ursu, în anul 1971[14]. Pe teritoriul bazinului hidrografic Cubolta erau indicate, preponderent, cernoziomuri argiloiluviale, obișnuite, tipice, cenușii-închise de pădure, întrepătrunse de diferite soluri intrazonale, cum ar fi: cernoziomuri solonețizate și solonceacovate, solonceacuri hidrice de luncă, solonețuri molice de stepă.

În anul 1999 apare de sub tipar „Clasificarea solurilor”, autor A. Ursu, ediția Societății de Știință a Solurilor din Moldova, bazată pe proprietățile solurilor și caracterele de diagnostic ale orizonturilor genetice [22]. Solurile bazinului hidrografic Cubolta le regăsim pe hărțile solului din anii 1999, deja sub denumiri puțin modificate, conform noii clasificări, ulterior editate în diferite culegeri, monografii și atlase până în prezent. Legenda Hărții Solurilor Republicii Moldova (1:750.000), din anul 2011, autori A. Ursu

și A. Overcenco nominalizează, în bazinul hidrografic Cubolta, prezența frecventă a cernoziomurilor de diferite subtipuri: argiloiluvial, levigat, tipic moderat humifer, tipic slab humifer, vertic. În partea de nord sunt soluri cenușii molice, iar pe întreg cursul râului, în luncă, avem soluri aluviale molice și stratificate [19].

Spre regret, cercetările din ultimele trei decenii au fost slab finanțate și datele recente privind învelișul de sol sunt comparativ mai puține. Academicianul A. Ursu şi colaboratorii A. Overcenco, P. Vladimir, I. Marcov, efectuând studiile în regiunea Stepei Bălţilor, au stabilit răspândirea fragmentară a solurilor intrazonale halomorfe, în cadrul cernoziomurilor [26]. Formarea acestor soluri este condiționată de prezența în rocile parentale (argilele terţiare salinizate) și în apele freatice a sărurilor ușor solubile. Astfel, solonețurile și solonceacurile sunt răspândite pe larg în Stepa Bălţilor. Productivitatea acestor soluri este aproape nulă, de aceia utilizarea acestor soluri în agricultură necesită aplicarea măsurilor ameliorative speciale [18].

Recent, colaboratorii Laboratorului geomorfologie și ecopedologie al Institutului de Ecologie și Geografie elaborează hărți pedologice tematice, cu ajutorul tehnicilor contemporane computerizate (Arc GIS:10.5, MapInfo, Excel) pentru teritorii concrete. Pentru realizarea straturilor vectoriale tematice avem ca bază hărţi tematice, și imagini satelitare cum sunt, de exemplu, imaginile ortofoto. Se realizează modelări cu ajutorul instrumentelor speciale şi calculul statistic efectuat în Excel, care reflectă componența și starea actuală a învelișului de sol a bazinului hidrografic Cubolta, în baza ridicărilor pe teren și analize de laborator din cadrul proiectului de cercetare instituțional fundamental: „*Modelarea spaţio-temporală a factorilor abiotici de mediu pentru estimarea stabilităţii ecologice a peisajelor*”, cu cifrul 20.80009.7007.08., din cadrul Programului de Stat (2020-2023) [21].

CONCLUZII

Spectrul învelișului de sol al bazinului hidrografic Cubolta este reflectat pe hărțile de sol din spațiul pruto-nistrean începând cu anul 1868 pe harta elaborată de A. Grossul-Tolstoi – un prototip al hărții pedologice. Urmează prima hartă de sol din lume alcătuită în baza concepției lui Vasilii Dokuceaev (1900), care evoluează până în prezent, fiind utilizate cele mai moderne instrumene de cercetare ale timpului. În cadrul bazinului hidrografic Cubolta s-a constatat, pe parcursul anilor, prezența preponderentă a cernoziomurilor de diverse subtipuri, străbătute de mici areale ale solurilor intrazonale.

Studiile pedologice analizate în lucrarea dată au stabilit prezența, în cadrul bazinului hidrografic Cubolta, a solurilor din toate cele cinci clase (conform clasificării în vigoare a solurilor din Republica Moldova). Din clasa solurilor automorfe întâlnim soluri cenuşii şi cernoziomuri de diferite subtipuri. Din clasa solurilor litomorfe au fost depistate rendzinele. Solurile hidromorfe sunt reprezentate de soluri cernoziomoide; clasa solurilor halomorfe se compune din soloneţuri şi solonceacuri. Solurile dinamomorfe sunt prezentate de soluri aluviale molice, soluri aluviale stratificate și soluri cernoziomoide.

În cercetările Antoninei Rodina se atestă manifestarea proceselor erozionale pe pantele care au contribuit la formarea solurilor slab, mediu și puternic erodate. Utilizarea solurilor amplasate pe pante a condus la dezvoltarea acestor procese și, ca urmare, a contribuit la degradarea solurilor și scăderea fertilității lor. Valorificarea terenurilor a condus la intensificarea procesului de dehumificare. De asemenea, sub acțiunea proceselor distructive ale solurilor antropizate, are loc solonețizarea și salinizarea secundară, cauzate de irigarea irațională a solurilor.

Este important să menționăm și unii factori limitativi în procesul de cercetare actuală a diversității pedologice a teritoriului Republicii Moldova, și anume – suportul financiar extrem de mic. Cercetările pedologice detaliate și interdisciplinare din prezent necesită costuri sporite pentru echipamente, utilaje și forță de muncă, pe care instituțiile de cercetare nu și le pot permite. De asemenea, cercetările date durează în timp, fiind necesare eforturi umane suplimentare.

Articolul prezentat este elaborat de cercetătorii Laboratorului geomorfologie și ecopedologie, în cadrul proiectului: „*Modelarea spaţio-temporală a factorilor abiotici de mediu pentru estimarea stabilităţii ecologice a peisajelor*”, cu cifrul 20.80009.7007.08., din cadrul Programului de Stat (2020-2023).

Referințe:

1. CANȚÎR, A., SÎRODOEV GH., GERASI A. Evaluarea proceselor geomorfologice din cadrul bazinului hidrografic Cubolta. *În: Buletinul Academiei de Științe. Științele vieții.* 2022, Nr. 1 (345), p. 102-108. ISBN 1857-064X, https://doi.org/10.52388/1857-064X.2022.1.13
2. CANȚÎR, A., SÎRODOEV, Gh. Features of the distribution and typification of landslides in the basin of the river Cubolta, Republic of Moldova. În: *Materialele conferinței științifice naționale cu participare internațională "Știința în Nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective"*. Ediția a 6-a, 20-21 mai 2022. Bălți: Tipografia Indigou Color, 2022, p. 315-319. ISBN 978-9975-3465-5-9.
3. *Datele Laboratorului de geomorfologie și ecopedologie al Institutului de Ecologie și Geografie al USM*
4. URSU A. *Raioanele pedogeografice şi particularităţile regionale de utilizare şi protejare a solurilor*. Chișinău: Tipogr. AȘM, 2006. 232 p. ISBN 978-9975-62-035-2.
5. ГРОССУЛ-ТОЛСТОЙ А.И. Образование рек, почв и местоположений Новороссийского края и Бессарабии в сельскохозяйственном отношении. În: *Сборник статей о сельском хозяйстве Юга России*. Одесса. 1868, p. 39-48.
6. *Почвенная карта Европейской России составлена по инициативе и по плану проф. В.В. Докучаева, проф. Н.М. Сибирцевым, Г.И. Танфильевым*

и А.Р. Ферхминым. *Маштаб – 60 верст в дюйме*. С. Петербург: Издание Департамента Земледелия, 1900.
7. ДОКУЧЯЕВ В.В. К вопросу о почвах Бессарабии. În: *Почвоведение*, №1, 1900, с. 1-22.
8. NABOKIH A.I. Cartografhy of soil in „Three phases". În: *Etat de l'etiude et de la cartographie du sol dans divers pays de l'Europe, Amerique, Afrique et Asie. Collection de memoires de differents auteurs presentes a la 4-eme conference intern. Pedologique de Rome publies par les soins du president, sous les auspices de l' "Institutul Geologic al României"*. Bucarest: "Cartea românească" – imprimerie "D'art", 1924, p. 201-211.
9. *Harta solurilor României (sc. 1:1.500.000) întocmită de Secţiunea Agrogeologică a Institutului Geologic pe baza ridicărilor făcute de P. Enculescu, Em. Protopopescu-Pake, T. Saidel. Vechiul Regat sub conducerea lui G. Murgoci.* Ediţia 1927. Ed.1. Berlin: Berliner Lith. Institut, 1927.
10. КАНИВЕЦ И.И., НИКИТЮК М.И. *Почвенные районы Молдавской ССР и их сельскохозяйственные особенности.* Кишинев: Госиздат Молдавии, 1955. 208 с.
11. КРУПЕНИКОВ И.А. Почвы Молдавии и их рациональное использование в сельском хозяйстве. În: *Почвы районов Молдавии и их рациональное использование*. Кишинев: Штиинца, 1961, p. 3-8.
12. РОДИНА А.К. Почвы Атакского района МССР. În: *Почвы районов Молдавии и их рациональное использование*. Кишинев: Штиинца, 1961, p. 42-57.
13. КРУПЕНИКОВ И.А., УРСУ А.Ф., БАЛТЯНСКИЙ Д.М., РОДИНА А.К. *Агропочвенное районирование Молдавской ССР.* Кишинев: Картя молдовеняскэ, 1965. 168 p.
14. КРУПЕНИКОВ И.А., НОВАК Т.К., РОДИНА А.К., УРСУ А.Ф. *Почвенная карта Молдавской ССР. Масштаб 1:750.000.* Москва: Главное Управление Геодезии и картографии при Совете Министров СССР, 1971
15. УРСУ А.Ф. *Почвенно-экологическое микрорайонирование Молдавии*. Кишинев: Штиинца, 1980. 208 p.
16. ПОПОВА Т.В., ФИЛЬКОВ В.А. Почвы Бельцкого района МССР и их агропроизводные особенности. În: *Ученые записки Кишиневского Университета*. Т. 57. Кишинев, 1964
17. *Атлас почв Молдавии*. Кишиев: Штиинца, 1988. 176 p. ISBN 5-376-00509-7
18. URSU A. *Solurile Moldovei*. Chișinău, Știința, 2011. 323 p. ISBN978-9975-67-572-7
19. URSU A., OVERCENCO A. *Harta solurilor Republicii Moldova*, INGEOCAD, Chişinău. 2011
20. URSU A., OVERCENCO A., MARCOV I., CURCUBĂT S. Chernozem: Soil

of the Steppe. În*: Soils as World Heritage*. Editor DAVID DENT, Dordrecht Heidelberg New York London, “Springer”, 2013, p. 3-8. ISBN 978-94-007-6186-5, DOI 10.1007/978-94-007-6187-2.

21. CURCUBĂT S. *Evoluția interpretării informației cartografice a învelișului de sol din Moldova dintre Prut și Nistru.* Chișinău, Institutul de Ecologie și Geografie, 2022. 176 p. ISBN 978-9975-3586-4-4
22. URSU A. *Clasificarea solurilor Republicii Moldova*, Chişinău: SNMSS, 1999. 48 p.
23. ГУМЕНЮК А.И., УРСУ А.Ф. Почвы лесостепи северной Молдавии. În: *Известия Молдавского филиала Академии наук СССР*, 1957, №9(42). 54 с.
24. DONOS A., ANDRIEȘ S. Starea de calitate a cernoziomurilor tipice din Moldova de Nord în condiții de utilizare intensivă în circuitul agricol. În: *Monitoringul calității solurilor Republicii Moldova (baza de date, prognoze, recomandări).* Chișinău: Pontos, 2010, p. 361-367. ISBN 978-9975-51-138-4
25. ДРАЧУК А.А. Гидроморфные почвы водоразделов и склонов северной Молдавии. În: *Генезис и рациональное использование почв Молдавии*. Кишинев: Штиинца, 1977, p. 65-77.
26. URSU A., OVERCENCO A., VLADIMIR P., MARCOV I. Solurile halomorfe din Stepa Bălţilor. În: *Buletinul Academiei de Ştiinţe a Moldovei. Ştiinţele Vieţii.* 2011, Nr. 1(313), p.154-160. ISBN 1857-064X.

STUDIU PRIVIND PROCESUL DE REFACERE A SPORTIVILOR DUPĂ EFORTUL FIZIC

STUDY OF THE RESTORING PROCESS OF THE SPORTSMAN AFTER DOING PHYSICAL EFFORT

Irina DELIPOVICI, ORCID: 0000-0002-1409-9318
Inga DELEU, ORCID: 0000-0002-1063-4221
Universitatea de Stat de Educație Fizică și Sport

CZU: 796.015.6:303.62

e-mail: delipovici.irina@mail.ru
e-mail: deleu.i@mail.ru

Această lucrare este dedicată studiului importanței procesului de refacere a organismului sportivilor după efortul fizic efectuat. Actual, specialiștii din domeniul educației fizice și sportului atrag mare atenție refacerii organismului în perioada postefort. În urma refacerii corecte și raționale se optimizează starea morfo-funcțională a organismului sportivilor. În rezultatul chestionării unui număr impunător de antrenori s-a evidențiat importanța realizării refacerii, astfel, metodele de înlăturare a oboselii devin de o importanță primordială.

Cuvinte-cheie: *antrenament, chestionar, exercițiul fizic, sportiv, organism, performanță sportivă, refacere postefort.*

This study is dedicated to study the importance of the restoring process of the sportsmen body, after doing physical effort. Actually, the specialists in the PE domain, are used to paying much attention to the restoring process during the post-workout period. After a right and a rational restoring, the morpho-functional state of the sportsmen improves. According to questioning a large number of trainers, it has been highlighted the importance of doing the recovery process, thus the methods of the fatigue removal becomes primordial.

Keywords*: organism, physical exercise, post-workout restoring, questionary, sportsman, sports performance, workout.*

INTRODUCERE

Sporturile moderne cu cele mai înalte realizări, necesită cercetări în domeniul refacerii sportivilor după efortul fizic. Alături de pregătirea biologică de concurs, refacerea include o serie de modalități practice de optimizare a antrenamentului sportiv, ce au drept scop atât susținerea biologică a performanței sportive, cât și menținerea sănătății sportivului [1, 2, 5].

Cercetările în domeniul educației fizice și sportului au demonstrat, că nici cea mai dificilă muncă fizică nu poate provoca modificări de adaptare în organismul uman, așa precum se observă la sportivii de performanță. De aceea, refacerea în sport trebuie percepută ca o perioadă de recuperare după efortul fizic, în cursul căruia a fost atins pragul de

oboseală și are o importanță esențială. În sportul contemporan, problema refacerii e tot atât de importantă ca şi însăşi antrenamentul, deoarece e imposibil de a obține rezultate înalte doar din contul măririi volumului şi intensității eforturilor [1, 3, 5, 6].

Suprasolicitările fizice frecvente provoacă supraîncordarea aparatului locomotor, a altor sisteme de organe și diferite stări prepatologice. Aceasta se întâmplă atunci când organizarea procesului de antrenament nu corespunde cerințelor ştiinţifice şi eforturile nu corespund cu particularitățile individuale ale sportivului. Astfel, metodele de refacere şi înlăturare a oboselii devin de o imporanță primordială [1, 3, 4, 6].

Scopul cercetării constă în determinarea rolului refacerii organismului sportivilor după antrenament și identificarea celor mai importante metode de refacere.

Obiectivul cercetării reprezintă reflectarea opiniei respondenţilor cu privire la importanța refacerii sportivilor și cele mai utilizate metode de refacere.

Material şi metode: Pentru realizarea obiectivelor propuse, s-au desfăşurat cercetări pedagogice în baza unui chestionar ce conținea 10 întrebări, care erau adresate antrenorilor şcolilor sportive specializate şi cluburilor sportive din Moldova. Toţi participanţii la sondaj au o vechime de muncă între 2 şi 28 de ani.

Rezultate și discuții: În continuare vom analiza răspunsurile celor mai relevante întrebări din cadrul chestionarului. Mai întâi de toate s-au analizat răspunsurile antrenorilor la întrebarea „Cum credeți, care tip de refacere este mai important pentru sportivi?”, ele repartizându-se în modul următor (*figura 1*): *refacerea dirijată – 30%, refacerea naturală – 20%, ambele tipuri – 50%.*

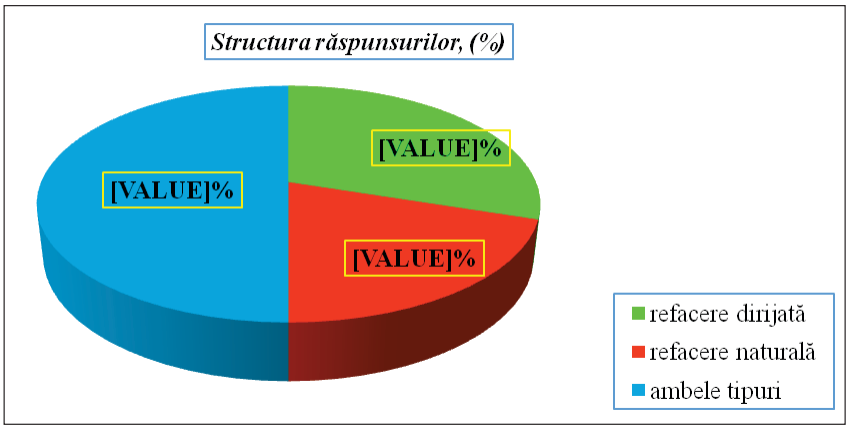


Figura 1. Structura răspunsurilor antrenorilor la întrebarea „Cum credeți, care tip de refacere este mai important pentru sportivi?” ,%.

Din răspunsurile antrenorilor, se observă că mulți respondenți atribuie o importanță mai mică refacerii naturale, poate din motiv că aceasta urmează legitățile proceselor acțiune – post-acțiune cu revenirea parametrilor morfo-funcționali în minute, parametrilor metabolici în ore, iar parametrii hormonali și enzimatici revenind la normă în câteva

zile. Majoritatea respondenților sunt de părerea, că refacerea naturală trebuie să fie într-o relație de interdependență cu metodele de refacere dirijată.

La întrebarea *„Cum apreciați rolul următoarelor mijloace de restabilire dirijată asupra rezultatelor discipolilor dumneavoastră”*, răspunsurile respondenților s-au divizat în modul următor (*figura 2*): 50% din antrenori sunt de părere că mijloacele medico-biologice sunt foarte importante în perioada postefort, 35% din ei dau importanță maximală mijloacelor pedagogice, iar pentru 15% prioritate au mijloacele psihologice de restabilire.

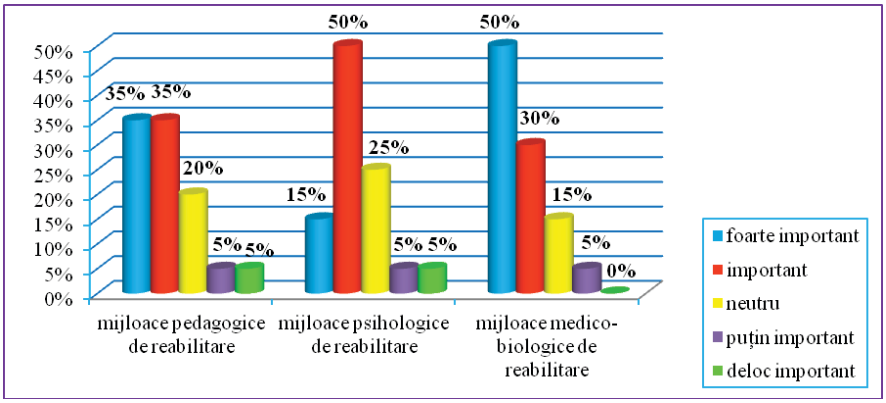


Figura 2. Structura răspunsurilor antrenorilor la întrebarea „Cum apreciați rolul următoarelor mijloace de restabilire dirijată asupra rezultatelor discipolilor dumneavoastră” ,%.

În vederea obținerii datelor relevante referitoare la problema cercetată foarte importante în probele sportive de viteză-forță sunt informațiile suplimentare cu privire la diversitatea mijloacelor de recuperare neuro-musculară (*figura 3*) și cât de des sunt utilizate în practică.

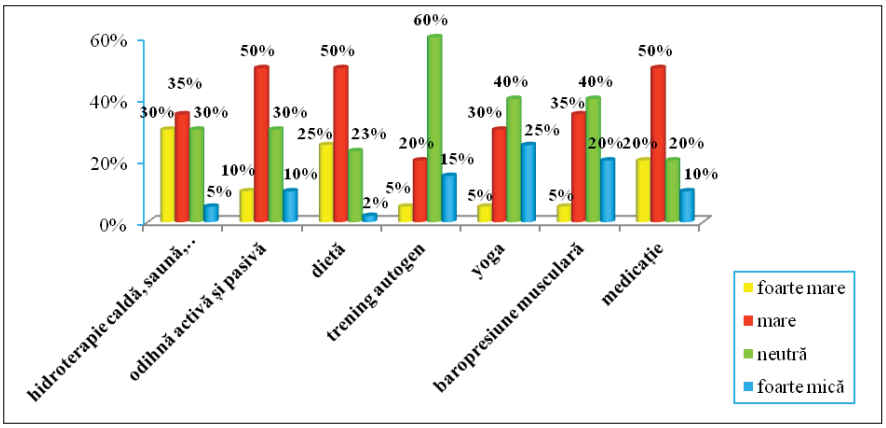


Figura 3. Structura răspunsurilor antrenorilor la întrebarea „Cum apreciați utilitatea următoarelor mijloace de recuperare neuromusculară” ,%.

O parte însemnată dintre respondenți utilizează în practică mijloacele de recuperare neuromusculară - foarte des (40%), iar o parte mai mică, rar (5%) și foarte rar (2%).

În probele de rezistență, o importanță deosebită au mijloacele de recuperare cardiorespiratorie, deoarece asigurarea energetică a acestui tip de efort este determinată de capacitatea de captare, transport şi utilizare a oxigenului, realizate de sistemul respirator, sistemul cardiovascular, precum şi de numărul şi activitatea enzimelor ţesuturilor antrenate în efortul dat. Astfel, următoarea întrebare din chestionar, a fost propusă antrenorilor pentru a identifica cele mai utilizate mijloace de refacere cardiorespiratorie, precum și de a evidenția prioritatea anumitor mijloace conform frecvenţei utilizării lor (*figura 4*).

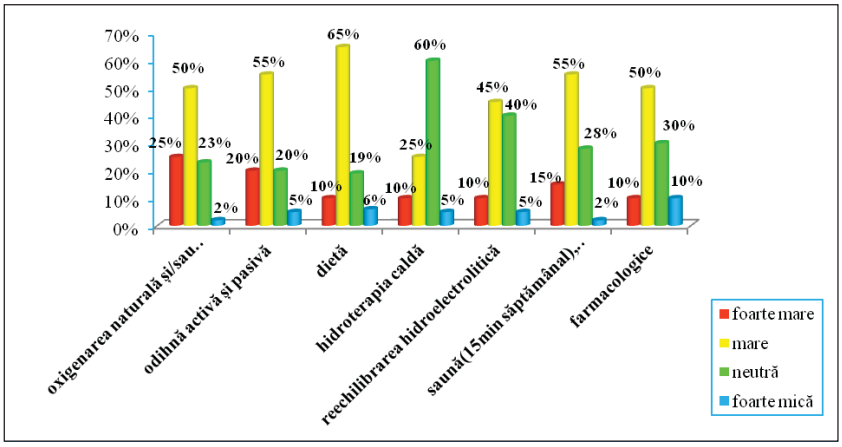


Figura 4. Structura răspunsurilor antrenorilor la întrebarea „Cum apreciați utilitatea următoarelor mijloace de recuperare cardiorespiratorie” ,%.

Dintre mijloacele de refacere cardiorespiratorie, o pondere mai mare se oferă oxigenării naturale (25%) și odihnei activă și pasivă (20%).

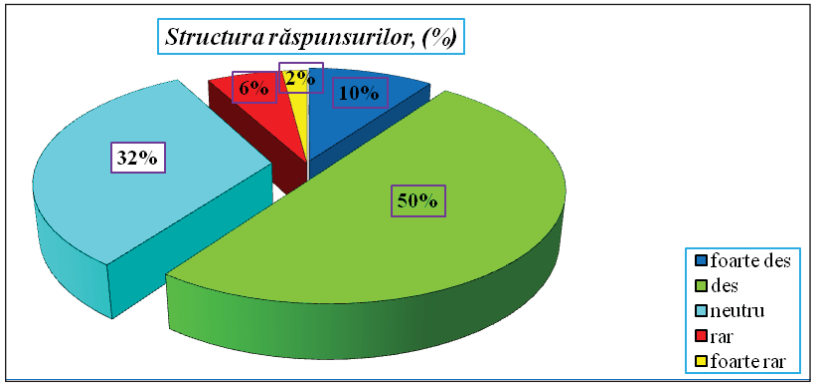


Figura 5. Structura răspunsurilor antrenorilor la întrebarea „Cât de des utilizați mijloacele de recuperare cardiorespiratorie în practică?” ,%.

La întrebarea „*Cât de des utilizați în practică mijloacele cardiorespiratorii de refacere?*” răspunsurile s-au divizat conform *figurii 5*.

Prin urmare, generalizarea datelor sondajului de opinie al antrenorilor ne permite să formulăm următoarele ***concluzii***:

- refacerea poate fi considerată ca cealaltă față a medaliei în raport cu performanța, având la bază aceleași mecanisme, însă aplicabile în sens invers. Este important ca fiecare sportiv să înțeleagă și să accepte faptul, că un progres regulat pe plan profesional, presupune inevitabil niște faze de stagnare, chiar de reducere a performanței;
- refacerea naturală și cea dirijată trebuie să se influențeze reciproc;
- metodele de refacere au drept obiectiv grăbirea recuperării, prevenirea accidentărilor și dezvoltării capacității de performanță a sportivului;
- analiza rezultatelor anchetării antrenorilor denotă faptul, că 50% din ei sunt de părere că mijloacele medico-biologice sunt cele importante în perioada de după efort. De asemenea, respondenții utilizează în practică mijloacele de recuperare neuromusculară (40%) și mijloacele de recuperare cardiorespiratorie (50%) foarte des.

Bibliografie:

1. DOBOSI, Ș. Refacerea și recuperarea după efortul din antrenament și competiție. Cluj Napoca: Ed. Napoca Star, 2009, 142 p.
2. DRAGAN, I. Medicina sportivă. București: Ed. Medicală, 2002, 797 p.
3. EPURAN, M., HOLDEVICI, I., TONIȚA, F. Psihologia sportului de performanță: teorie și practică. București: FEST, 2001, 480 p., ISBN: 973-85143-0-4.
4. GLIGOR, E., ZAMORA, E. Kinetoprofilaxia și kinetoterapia în patologia cardiovasculară a sportivului. Cluj Napoca, Editura: Casa Cărţii de Ştiinţă, 2010, 136 p.
5. HAGIU, B. Fiziologia și ergofiziologia activităților fizice. Iași: Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza”, 2014, 266 p., ISBN: 978-606-714-003-3.
6. WEINECK, J. Biologia și sportul. București: CCPS, 1995, 374 p.

STUDIUL HETEROPTERELOR (HEMIPTERA) DIN PARCUL NAȚIONAL “ORHEI”

THE STUDY OF HETEROPTERAS (HEMIPTERA) FROM THE “ORHEI” NATIONAL PARK

Valeriu DERJANSCHI, ORCID: 0000-0003-4241-6453
Institutul de Zoologie al USM,
Chişinău, Republica Moldova

CZU: 595.754(478) e-mail: valder2002@yahoo.com

The purpose of the work was to establish the current state of the heteroptera populations and elucidate the changes that have occurred during the last 100 years in the current territory of the “Orhei” National Park. Heteroptera were collected using standard entomological methods. On the territory of the current “Orhei” National Park in the 70-80s of the 20th century, 86 species of heteroptera from 22 families were collected. After our research, 99 species of heteroptera from 22 families were reported on this territory, of which 13 are new for the “Orhei” National Park, and the presence of 66 species is confirmed.

Cuvinte-cheie: *insecte heteroptere, lista speciilor, Parcul Naţional “Orhei”.*

INTRODUCERE

Evaluarea stării actuale a populațiilor speciilor de animale terestre și modificările survenite pe parcursul ultimilor două secole sub acțiunea modificărilor antropice și schimbărilor climatice, elucidarea tendințelor de dezvoltare a populațiilor speciilor economic importante și rare, elaborarea pronosticului unor specii de importanță economică și rare. Declinul biodiversității este înregistrat în toate părțile lumii, mai frecvent fiind cel al populațiilor, cât și habitatelor. Această situație este un semnal alarmant ce demonstrează necesitatea întreprinderii unor măsuri urgente de conservare și restabilire a habitatelor și ecosistemelor, protejarea speciilor rare și vulnerabile [1].

Scopul lucrării a constat în stabilirea stării actuale a populațiilor de heteroptere și elucidarea modificărilor survenite pe parcursul ultimilor 100 de ani pe teritoriul actual al Parcului Național “Orhei”.

MATERIAL ŞI METODĂ

Cercetările au fost efectuate în biocenozele naturale şi agroforestiere adiacente pe teritoriul Parcului Naţional “Orhei”.

Heteropterele terestre şi acvatice au fost colectate de pe vegetaţie utilizându-se metode uzuale entomologice – cosirea cu fileul, colectarea manuală de pe diferite specii de plante (ierburi, arbori şi arbuşti), de pe suprafaţa apelor, etc. În laborator materialele

au fost preparate şi identificată apartenenţa specifică după determinătoare contemporane cu ajutorul diferitor tipuri de microscoape (МБС-10, МБИ-3, Leica) şi altă tehnică. Materialele de colecţie sunt depozitate în Muzeul entomologic al Institutului de Zoologie.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Parcul Naţional "Orhei" a fost fondat la 19 noiembrie 2020 şi este amplasat pe o suprafaţă de 33792,09 ha, în partea centrală a Republicii Moldova într-o regiune incontestabilă din punct de vedere al ecosistemelor naturale – "Codrii Orheiului". Aici s-au mai păstrat multe specii de plante şi animale rare şi periclitate, cunoaşterea cărora este importantă pentru conservarea biodiversităţii [2].

Analiza bibliografiei la grupul sistematic de insecte luate în cercetare (heteropterele) ne-a demonstrat, că sunt puţine surse. Cercetări speciale nu au fost efectuate. Am găsit o singură lucrare a lui Taliţkii şi Pucikov [3], în care din teritoriul cercetat au fost citate 12 specii de heteroptere care aparţin la 7 familii.

Totodată, în cercetările noastre ne-am adresat la colecţia entomologică a lui Rostislav Stepanov, depozitată o parte în Muzeul Naţional de Etnografie şi Istorie Naturală, alta – în Muzeul entomologic al Institutului de Zoologie.

Astfel, pe teritoriul actualului Parc Naţional "Orhei" în anii 70-80 ai secolului XX au fost colectate 86 specii de heteroptere din 22 familii.

După cercetările noastre pe acest teritoriu au fost semnalate 99 specii de heteroptere din 22 familii, dintre care 13 sunt noi pentru acest teritoriu, iar pentru 66 specii este confirmată prezenţa (Tabelul 1).

Tabelul 1

Heteropterele colectate pe teritoriul actualului Parc Naţional "Orhei"

Familia şi specia de heteroptere	Anii 70-80 sec. XX	Prezent
Familia Corixidae		
Corixa punctata (Illiger, 1807)	+	+
Hesperocorixa linnaei (Fieber, 1848)	+	+
Sigara lateralis (Leach, 1817)	+	+
Sigara striata (Linnaeus, 1758)	+	+
Familia Nepidae		
Nepa cinerea Linnaeus, 1758	+	+
Ranatra linearis (Linnaeus, 1758)	+	+
Familia Naucoridae		
Ilyocoris cimicoides (Linnaeus, 1758)	+	+
Familia Notonectidae		
Notonecta glauca Linnaeus, 1758	+	+
Notonecta lutea Müller, 1776	+	
Notonecta viridis Delcourt, 1909	+	

Familia Gerridae		
Aquarius paludum (Fabricius, 1794)	+	+
Gerris lacustris (Linnaeus, 1758)	+	+
Gerris lateralis Schummel, 1832	+	+
Familia Nabidae		
Himacerus apterus (Fabricius, 1798)	+	+
Nabis ferus (Linnaeus, 1758)	+	+
Nabis rugosus (Linnaeus, 1758)		+
Prostemma aeneicolle Stein, 1857	+	
Familia Miridae		
Adelphocoris lineolatus (Goeze, 1778)	+	+
Adelphocoris seticornis (Fabricius, 1775)	+	+
Apolygus lucorum (Meyer-Dür, 1843)		+
Atomoscelis onusta (Fieber, 1861)	+	+
Deraeocoris ruber (Linnaeus, 1758)		+
Halticus apterus (Linnaeus, 1758)	+	+
Halticus luteicollis (Panzer, 1804)	+	+
Halticus saltator (Geoffroy, 1785)	+	+
Liocoris tripustulatus (Fabricius, 1781)	+	+
Lygus gemellatus (Herrich-Schäffer, 1835)		+
Lygus pratensis (Linnaeus, 1758)		+
Lygus rugulipennis Poppius, 1911		+
Notostira erratica (Linnaeus, 1758)	+	+
Phytocoris dimidiatus Kirschbaum, 1856	+	
Polymerus holosericeus Hahn, 1831	+	+
Stenodema calcarata (Fallen, 1807)	+	+
Stenodema laevigata (Linnaeus, 1758)	+	+
Stenotus binotatus (Fabricius, 1794)	+	+
Trigonotylus caelestialium (Kirkaldy, 1902)	+	+
Familia Tingidae		
Corythucha arcuata (Say, 1832)		+
Dictyla echii (Schrank, 1782)	+	+
Tingis pilosa Hummel, 1825	+	
Familia Reduviidae		
Phymata crassipes (Fabricius, 1775)	+	+
Rhynocoris annulatus (Linnaeus, 1758)	+	
Reduvius personatus (Linnaeus, 1758)	+	+
Familia Pyrrhocoridae		

Pyrrhocoris apterus (Linnaeus, 1758)	+	+
Familia Aradidae		
Aradus versicolor Herrich-Schäffer, 1835	+	
Familia Piesmatidae		
Parapiesma atriplicis (Frey-Gessner, 1863)	+	
Piesma maculatum (Laporte, 1833)	+	
Familia Berytidae		
Berytinus clavipes (Fabricius, 1775)	+	+
Neides tipularius (Linnaeus, 1758)	+	+
Familia Lygaeidae		
Aphanus rolandri (Linnaeus, 1758)	+	+
Lygaeus equestris (Linnaeus, 1758)	+	+
Melanocoryphus tristrami (Douglas & Scott, 1868)	+	+
Nysius senecionis (Schilling, 1829)		+
Raglius alboacuminatus (Goeze, 1778)		+
Scolopostethus thomsoni Reuter, 1875		+
Familia Coreidae		
Ceraleptus gracilicornis (Herrich-Schäffer, 1835)	+	+
Coreus marginatus (Linnaeus, 1758)	+	+
Coriomeris denticulatus (Scopoli, 1763)	+	+
Enoplops scapha (Fabricius, 1794)	+	+
Gonocerus acuteangulatus (Goeze, 1778)	+	+
Leptoglossus occidentalis Heidemann, 1910		+
Syromastus rhombeus (Linnaeus, 1767)	+	+
Familia Rhopalidae		
Corizus hyoscyami (Linnaeus, 1758)		
Rhopalus parumpunctatus Schilling, 1829	+	+
Rhopalus subrufus (Gmelin, 1790)	+	+
Stictopleurus abutilon (Rossi, 1790)	+	+
Stictopleurus crassicornis (Linnaeus, 1758)	+	+
Familia Alydidae		
Alydus calcaratus (Linnaeus, 1758)		+
Camptopus lateralis (Germar, 1817)	+	
Familia Stenocephalidae		
Dicranocephalus albipes (Fabricius, 1781)	+	+
Familia Pentatomidae		
Aelia acuminata (Linnaeus, 1758)	+	+

Antheminia lunulata (Goeze, 1778)	+	+
Arma custos (Fabricius, 1794)	+	
Carpocoris fuscispinus (Boheman, 1851)	+	+
Carpocoris pudicus (Poda, 1761)	+	+
Carpocoris purpureipennis (De Geer, 1773)		+
Dolycoris baccarum (Linnaeus, 1758)	+	+
Eurydema dominulus (Scopoli, 1763)	+	
Eurydema oleracea (Linnaeus, 1758)	+	+
Eurydema ornata (Linnaeus, 1758)	+	+
Eysarcoris aeneus (Scopoli, 1763)	+	+
Graphosoma lineatum (Linnaeus, 1758)	+	+
Palomena prasina (Linnaeus, 1761)	+	+
Pentatoma rufipes (Linnaeus, 1758)	+	+
Peribalus strictus (Fabricius, 1803)	+	+
Piezodorus lituratus (Fabricius, 1794)	+	+
Rhaphigaster nebulosa (Poda, 1761)	+	+
Rubiconia intermedia (Wolff, 1811)	+	+
Zicrona caerulea (Linnaeus, 1758)	+	+
Familia Scutelleridae		
Eurygaster integriceps Puton, 1881	+	+
Eurygaster maura (Linnaeus, 1758)	+	+
Eurygaster testudinaria (Geoffroy, 1785)	+	+
Odontoscelis fuliginosa (Linnaeus, 1761)	+	
Psacasta exanthematica (Scopoli, 1763)	+	
Familia Coptosomatidae		
Coptosoma scutellatum (Geoffroy, 1785)	+	+
Familia Cydnidae		
Byrsinus flavicornis (Fabricius, 1794)	+	
Canthophorus dubius (Scopoli, 1763)	+	
Sehirus morio (Linnaeus, 1761)	+	
Tritomegas sexmaculatus (Rambur, 1839)	+	+
Total:	**86**	**79**

CONCLUZII

Pe teritoriul actualului Parc Naţional “Orhei” în anii 70-80 ai secolului XX au fost colectate 86 specii de heteroptere din 22 familii. În urma cercetărilor actuale pe acest teritoriu au fost semnalate 99 specii de heteroptere din 22 familii, dintre care 13 sunt noi pentru Parcul Naţional “Orhei”, iar pentru 66 specii este confirmată prezenţa.

Referințe:

1. MONTGOMERY, G. A. et al Is the insect apocalypse upon us? How to find out. In: *Biological Conservation*, 2020, 241 p. ISSN 0006-3207.
2. MUNTEANU, A. et al. *Valori naturale ale Parcului Naţional Orhei*. Chişinău: PNUD Moldova, 2011, 60 p.
3. ТАЛИЦКИЙ, В. И., ПУЧКОВ, В. Г. Обзор фауны наземных полужесткокрылых (Hemiptera, Geocorisae) Молдавской ССР. În: *Труды Молдавского НИИ садоводства, виноградарства и виноделия*. 1966, т. 13, с. 271-316.

Cercetările au fost realizate în cadrul proiectului instituţional nr. 20.80009.7007.02.

ASPECTE ÎN CONSERVAREA BIODIVERSITĂȚII: STUDIU DE CAZ - REGIUNEA DE DEZVOLTARE NORD

ASPECTS IN BIODIVERSITY CONSERVATION: CASE STUDY - NORTH DEVELOPMENT REGION

Ala DONICA, ORCID: 0000-0003-3308-8048
Vladimir MOGÎLDEA, ORCID: 0000-0001-8544-1742
Institutul de Ecologie și Geografie (a USM),
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 574:502.1(478)

e-mail: aladonica1980@gmail.com
e-mail: vl.mogildea@yahoo.com

The study proposed the conservation of biodiversity analysis in the Northern Development Region of the Republic of Moldova, through state-protected natural areas and ecological networks, with the identification of the natural heritage elements dependence on environmental factors (abiotic, biotic, anthropogenic). In the region, the geological structure, the outcrops of the Badenian-Sarmatian deposits, the specific relief, the narrow valleys in the form of gorges, in combination with other environmental components (soil, climate, water) present favorable habitats for the development of various types of ecosystems (petrophyte, forest, grasslands, wetlands, etc.) and rare species. Areas vulnerable to nutrient and nitrate pollution have been identified, where maintenance or improvement of water status is an important factor for protected areas in the Emerald network and wetlands of international importance. Biodiversity conservation actions in the region should respond to several environmental problems, among which: the presence of limited protected natural areas, insufficient to ensure the biodiversity conservation; fragmentation of natural ecosystems and habitats; intensification of the environmental changes impact on the system of wetlands and their associated natural ecosystems; the presence of limited urban/ rural green spaces, insufficient to ensure the ecological norms in the field; the negative impact of agricultural activities, especially in ecotone areas, etc.

Keywords: *protected areas, biological diversity, vulnerability, sensitive areas.*

INTRODUCERE

Biodiversitatea reprezintă întreaga varietate a vieții pe Pământ, de la cele mai mici microorganisme, până la cele mai evoluate plante și animale. În aceeași măsură, biodiversitatea cuprinde diversitatea biologică a ecosistemelor, a genelor și a tuturor speciilor de pe planetă, precum și interacțiunea dintre ele. Diversitatea biologică are importante beneficii din punct de vedere ecologic, genetic, social, economic, științific, educațional, cultural, recreativ și estetic. Elemente vitale al vieții, biodiversitatea oferă un spectru larg de servicii ecosistemice (aer curat, apă proaspătă, soluri de calitate, polenizarea culturilor etc.), dar spre regret, sunt amenințate permanent. Principalele presiuni asupra

biodiversității sunt create de schimbarea folosinței terenurilor (ex. despăduriri, monoculturi intensive, urbanizare), de exploatarea directă – cum ar fi vânătoarea și pescuitul excesiv, de schimbările climatice, de poluare și de speciile invazive.

Principiile care stau la baza conservării biodiversităţii şi dezvoltării durabile a sistemului socio-economic, sunt axate pe eliminarea sau diminuarea posibilelor amenințări; neacceptarea unor activități cu impact negativ semnificativ asupra biodiversității; pe asumarea costurilor de către poluator în prevenirea, reducerea impactului sau reconstrucția ecologică; participarea publicului în procesul de luare a deciziilor de mediu; accesul la informațiile de mediu; etc. Conservarea biodiversităţii şi utilizarea durabilă a componentelor sale trebuie luate în considerare în procesul de luare a deciziilor şi de stabilire a politicilor sectoriale [1].

În scopul conservării și protecției tuturor factorilor de mediu, orice țară conturează arii naturale, care încadrează în spațiul desemnat elemente naturale reprezentative și rare. Prin intermediul obiectelor și complexelor naturale protejate sunt implementate o serie de activități cu impact pozitiv asupra mediului: păstrarea genofondului național; conservarea diversității biologice și habitatelor naturale; menținerea/restabilirea echilibrului ecologic, a aspectului natural al peisajelor geografice; desfășurarea studiilor privind procesele naturale, a activităților de educație ecologică, cu promovarea dezvoltării sustenabile a mediului etc.[2].

MATERIALE ȘI METODE

Analiza cadrului legislativ relaționat problemei cercetate (protecției mediului, fondul ariilor naturale protejate de stat, Rețeaua Ecologică Națională, convenții de mediu la care Republica Moldova este semnatară etc.)[3,4]; banca de date a cadastrului fondului ariilor naturale protejate de stat, completată și deținută de către Institutul de Ecologie și Geografie[5] - prin Hotărârea de Guvern nr. 414 din 02.05.2000 se stabilește faptul că Banca de date a Cadastrului obiectelor și complexelor din fondul ariilor naturale protejate de Stat (FANPS) se formează și se ține în cadrul Institutului Național de Ecologie[6]. Distribuția spațială a sistemelor prin care se protejează biodiversitatea (Rețeaua ecologică națională, fondul ariilor protejate, situri Emerald, etc.) s-a bazat pe utilizarea Sistemelor Informaționale Geografice, care au permis și crearea hărților[7]. În Republica Moldova, Strategia Națională de Mediu (2014-2023), prevede ca protecția și îmbunătățirea calității mediului să devină o prioritate națională, iar suprafața ariilor naturale protejate de stat (ANPS) să fie extinsă până la 8%, cu reevaluarea periodică a stării componentelor lor (aer, sol, ape, biota), precum și derularea cercetărilor științifice în alte ecosisteme reprezentative, în scopul estimării potențialului lor natural pentru extinderea FANPS[8].

În același timp, prin Legea Nr. 272/2011 apelor[9] și modificările aduse ei[10], obiectivul general de mediu pentru zonele protejate ale corpurilor de apă constă în atingerea „stării ecologice bune” a apei destinate consumului uman, protecției speciilor acvatice de importanță economică, apelor pentru scăldat, zonelor sensibile pentru nutrienți

și zonelor vulnerabile la nitrați, *protecției habitatelor și speciilor de floră și faună* în care întreținerea sau îmbunătățirea stării apelor este un factor important.

Identificarea și delinierea zonelor sensibile la nutrienți și zonelor vulnerabile la nitrați a respectat metodologia din domeniu[11]

REZULTATE ȘI DISCUȚII

*A) **Caracterizarea fizico-geografică a Regiunii de Dezvoltare Nord***

Regiunea de Dezvoltare Nord (RDN), cuprinde teritorii cu un bogat patrimoniu natural, rezultat din interacțiunea factorilor abiotici, (structura geologică-paleontologică, particularitățile fizico-geografice, pedo-climatice), biotici (floră, faună, ecosisteme naturale etc.) și factorului antropic (protecția patrimoniului natural prin constituire ariilor protejate). Conform regionării fizico-geografice a teritoriului Republicii Moldova[12], teritoriul RDN se încadrează în zona de silvostepă cu următoarele regiuni:

1. ***Regiunea Podișurilor și Câmpiilor de silvostepă ale Moldovei de Nord***, care ocupă 16,9% din teritoriul republicii. Relieful reprezintă un sistem de podișuri și câmpii moderat, și respectiv slab fragmentate. Altitudinile maxime ating 300−350 m. Fâșia de toltre din nord-vestul regiunii creează un peisaj erozivo-carstic pitoresc. Dintre procesele exogene, pe lângă cele carstice, se evidențiază eroziunea, procesele de surpare şi rostogolire, alunecările de teren. Temperatura medie în ianuarie este de – (-4 - 4,5 ºC), iar în iulie 19,5-21ºC. Precipitațiile medii anuale ating valori de 550−620 mm. Rețeaua hidrografică este bine dezvoltată, fiind reprezentată prin râuri mici cu debit relativ redus, dar cu scurgerea de obicei permanentă. Terenurile agricole ocupă circa 80% din teritoriu fiind ocupate de cereale, culturi tehnice şi pomicole.

2. ***Regiunea câmpiilor şi dealurilor de stepă ale Moldovei de Nord***, care ocupă circa 11% din teritoriul republicii. Relieful este reprezentat de câmpii slab fragmentate cu altitudini în jur de 200-220 m şi dealuri cu altitudini până la 350 m. Dintre procesele exogene se evidențiază eroziunea în suprafață în regiunile de câmpie şi eroziunea torențială și alunecările de teren în cele deluroase. Temperatura medie a lunii ianuarie variază de la -4,5^0 C în nord până la -4,0^0 C în sudul regiunii, a lunii iulie 20^0 C. Precipitațiile medii anuale alcătuiesc 500-650 mm. Suma temperaturilor active din perioada de vegetație este de 3000-3100^0. În câmpie predomină râuri consecvente, iar în regiunea de deal este prezent un sistem de râuri subsecvente. Pe cernoziomuri tipice moderat şi slab humifere, îndeosebi pe versanții afectați mai intens de eroziune şi alunecări de teren, este prezentă vegetația de stepă. Pe unele dealuri, pe soluri cenușii molice şi cernoziomuri levigate, se întâlnesc peisaje silvice. Terenurile agricole dețin 84% din suprafața regiunii, fiind ocupate de cereale, culturi tehnice și pomicole.

*B) **Conservarea biodiversității în Regiunea de Dezvoltare Nord, prin arii naturale protejate de stat***

Fondul Ariilor Naturale Protejate de Stat (FANPS) din RDN include mai multe categorii de obiecte și complexe naturale (Fig.1):

1) delimitate în conformitate cu clasificarea Uniunii Internaţionale de Conservare a Naturii [13]:

a) rezervaţie ştiinţifică (RS);

b) monument al naturii (MN):

- geologice şi paleontologice (MNGP): peşteri, grote, denudaţii, stânci, râpe, recife, falii, cariere, pâlnii carstice, alte obiecte unice sau reprezentative din punct de vedere geologic, descoperiri paleontologice;

- hidrologice (MNH): lacuri, alte bazine acvatice, izvoare, râuri, albii vechi şi alte obiecte unice sau reprezentative din punct de vedere hidrologic;

- botanice (MNB): teritorii luate sub protecţie în scopul conservării habitatelor unice sau tipice ale speciilor de plante endemice, relicte, comunităţi ale lor, precum şi a unor specii de plante rare sau periclitate (MNBs), a arborilor seculari (MNBa);

c) rezervaţie naturală (RN), care are ca obiectiv asigurarea condiţiilor optime de protejare şi restabilire a speciilor, a comunităţilor vegetale şi animale semnificative din punct de vedere naţional:

- silvice (RNS);

- de plante medicinale (RNPM);

d) rezervaţie peisajeră (de peisaj geografic)- RP, care are ca obiectiv conservarea peisajelor geografice de importanţă naţională, utilizarea lor reglementată în scopuri economice, estetice, culturale şi recreative;

e) rezervaţie de resurse (RR), care conservează resursele naturale pentru menţinerea lor în stare naturală cu valorificare ulterioară;

f) arie cu management multifuncţional (AMM), care are ca obiectiv conservarea naturii şi gospodărirea reglementată a resurselor natural:

- sectoare reprezentative cu vegetaţie de luncă (AMMVL);

- sectoare reprezentative cu vegetaţie de stepă (AMMVS);

- perdele forestiere de protecţie (AMMPP);

2) **care nu ţin de clasificarea Uniunii Internaţionale de Conservare a Naturii**:

- monument de arhitectură peisajeră (MAP);

3) **stabilite prin alte reglementări internaţionale**:

- zonă umedă de importanţă internaţională (Convenţia Ramsar[14])- ZU.

Zona umedă de importanţă internaţională, precum și părțile ei componente, poate avea, în același timp, statutul uneia dintre categoriile stipulate în alin.(1) sau poate include în componența sa unul sau mai multe obiecte din aceste categorii.

În aspect teritorial, se remarcă faptul că o abundență mai mare a ariilor protejate de stat este prezentă în regiunea deluroasă a Moldovei de Nord (Podișul Moldovei de Nord, Podișul Nistrului), urmată de regiunea câmpiilor (Câmpia Prutului de Mijloc, Câmpia Cuboltei Inferioare) – Fig.2. Prezența pe unitățile de relief – podișurile - a unui număr mai mare de teritorii cu elemente naturale reprezentative și rare (conturate în arii naturale protejate), se datorează structurii geologice și aflorimentelor depozitelor badenian-sarmațiene, reliefului specific, văilor înguste sub formă de chei, care în combinație cu

alte componente de mediu (sol, climă, apă) prezintă habitate favorabile dezvoltării diverselor tipuri de ecosisteme (pietrofite, forestiere, acvatice și palustre, etc.).

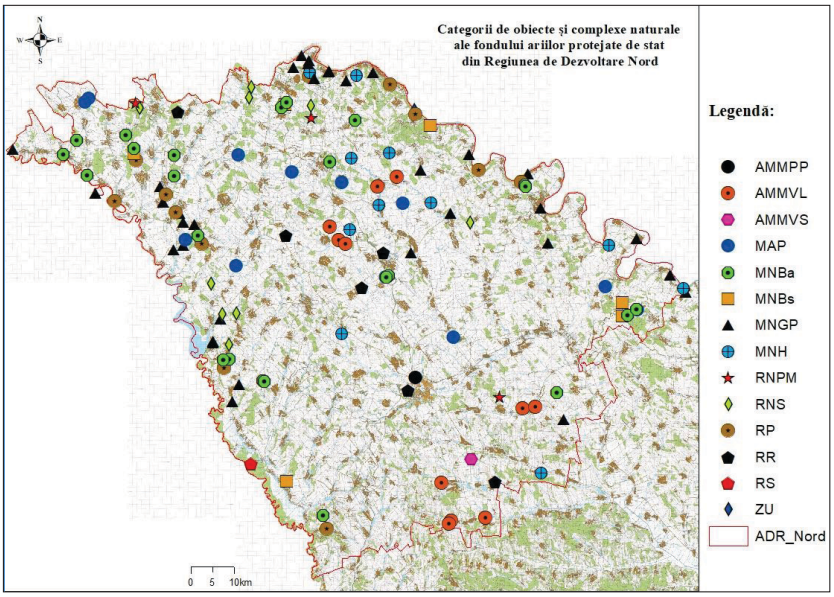


Fig. 1. Categorii de obiecte și complexe naturale ale fondului ariilor naturale protejate de stat din Regiune de Dezvoltare Nord (RDN).

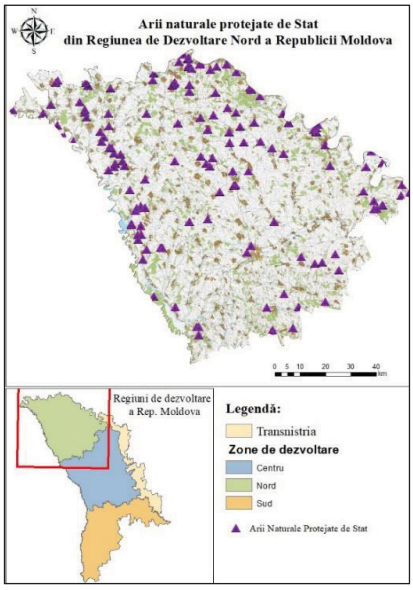


Fig. 2. Poziția geografică a ariilor naturale protejate de stat din RDN.

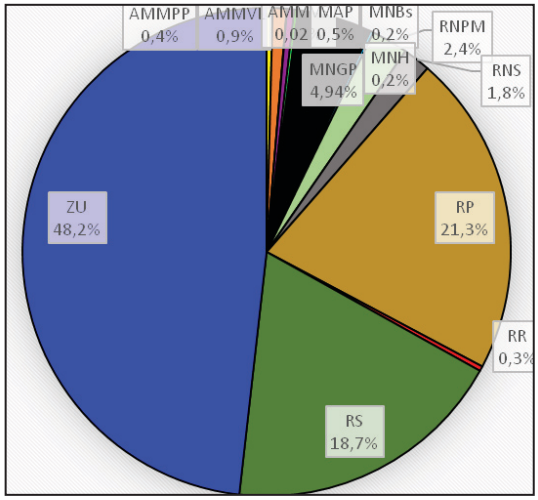


Fig.3. Cota parte a categoriilor de obiecte și complexe naturale din fondul ariilor naturale protejate de stat, RDN

FANPS din RDN, analizat după suprafața categoriilor de obiecte și complexe naturale (Fig.3), indică predominarea zonelor umede – ZU Unguri-Holoșnița (care ocupă o suprafață de 15553 ha, ceea ce constituie circa 48% din suprafața totală a ariilor protejate în RDN); urmată de rezervațiile peisagistice – RP (pe o suprafață de 6883 ha, ceea ce constituie circa 21% din totalul FANPS din RDN); rezervațiile științifice – RS Pădurea Domnească (cu o suprafață de 6032 ha, circa 18,7% din total) și monumentele naturii, geologice și paleontologice – MNGP (1592 ha- circa 5% din total).

Acest fapt este favorizat de prezența în regiune a cursurilor de apă permanente (fluviul Nistru, râurile Prut, Racovăț, Draghiște, Răut), structura geologică-paleontologică bogată, cu apariția la suprafață a rocilor calcaroase, a unităților de relief cu ecart altitudinal mare, versanților abrupți, prezența suprafețelor întinse de păduri mezofite etc.

În paralel, cele mai mic suprafețe din FANPS ale RDN sunt ocupate de către ariile cu management multifuncțional – sectoare reprezentative cu vegetație de stepă (AMMVS Sector de stepă a Bălților, din s. Iezărenii Vechi), care cuprinde 8 ha (0,02% din total); monumente ale naturii hidrologice (MNH - Bursuc, Horodiște, Plop, Fântânița, Mândâc, Cotova, etc.) – circa 70 ha, adică 0,2% din total; monumente botanice - sectoare reprezentative cu vegetație silvică (MNBs –Lipnic, Caracușeni, Cuhurești, Bălțata, Rudi-Gavan etc.), care ocupă 77 ha (0,2% din total) și alte categorii.

Menționăm faptul sectoarele cu vegetație de stepă, sunt răspândite zonal doar în subregiunea fizico-geografică *Dealurile de stepă ale Ciulucurilor*, cu relief reprezentat de un sistem de dealuri intens fragmentate de văi şi ravene şi de multiple alunecări de teren. Dominarea în substrat a argilelor sarmaţiene, cu un conţinut apreciabil de săruri solubile a favorizat dezvoltarea vegetaţiei de stepă sub care s-au format cernoziomuri tipice, soloneţuri, cernoziomuri soloneţizate şi cernoziomuri salinizate.

Răspândirea azonală a vegetației de stepă se datorează prezenței versanților abrupți, cu expoziție sudică sau corpurilor alunecărilor de teren, care posedă condiții favorabile dezvoltării diverselor specii de graminee (bărboasă, păiuș de stepă) și specii rare de plante. În regiune *comunitățile de stepă pietrofite*, sunt răspândite pe pantele pietroase din văile fl. Nistru, Prut și a unor afluenți: r. Vilia, r. Draghiște, r. Ciuhur, r. Camenca.

Unitățile de relief cu altitudini joase din RDN (Câmpia Cuboltei Inferioare, Dealurile Ciulucurilor) și structura litologică specifică (argile cu intercalații de nisip ale sarmațianului mediu) permit apariția izvoarelor cu debit mare în aceste regiuni, protejate prin lege (MNH).

Conștientizarea slabă privind importanța perdelelor forestiere de protecție a terenurilor arabile și lipsa inițiativei/inactivitatea entităților responsabile de dezvoltarea lor au indus prezența doar a unei arii protejate din această categorie - AMMPP Sistemul de perdele forestiere de protecție din preajma municipiului Bălți, care cuprinde 127,5 ha, adică circa 0,4% din totalul FANSP din RDN.

Practicile incorecte/irațională de gestionare a sectoarelor de luncă inundabilă, care își pierd din suprafață, fiind fragmentate și insuficient protejate (AMMVL) cuprind circa 297 ha, adică 0,9% din suprafața totala a FANSP din RDN, cele mai multe teritorii

protejate de luncă inundabilă fiind repartizate în nemijlocita apropiere de r. Cubolta, r. Căinari și r. Răut.

*C) **Conservarea biodiversității în Regiunea de Dezvoltare Nord, prin rețele ecologice***

Ariile protejate constituie elemente componente ale ***Rețelei Ecologice Naționale*** (REN) - prezentă la nivel național prin teritorii ale habitatelor, peisajelor și elementelor lor, unite fizic și funcțional, cu o deosebită importanță științifică și estetică, de conservare a diversității biologice și a menținerii balanței geosistemice. Parte componentă a rețelei ecologice naționale, ***rețeaua Emerald*** încadrează zone speciale de conservare, reprezentând extinderea în țările ne-membre ale Uniunii Europene a rețelei ecologice europene - „NATURA 2000” [15]. Ca și rețea ecologică, Rețeaua Emerald este un sistem de spații coerente și interconectate care fac obiectul unor măsuri de gestiune, monitorizare și informare. Inițiată în cadrul Convenției de la Berna [16], rețeaua Emerald își propune să asigure supraviețuirea pe termen lung a speciilor și habitatelor protejate în temeiul acestui tratat și care necesită măsuri specifice de conservare prin site-uri. Această rețea ecologică este compusă din *zone de interes special pentru conservare* - zone de o valoare intrinsecă, cu un potențial de contribuție la menținerea sau restaurarea speciilor și habitatelor într-o stare de conservare favorabilă, mai ales în ce privește: a) speciile pe cale de dispariție, endemice, migratoare și strict protejate prin Convenția de la Berna; b) tipurile de habitat pe cale de dispariție și exemplare, precum și mozaicuri de diferite tipuri de habitat; și c) speciile migratoare care constituie un patrimoniu comun pentru țările europene.

Conservarea/protecția biodiversității se poate realiza, *prin asigurarea unei suprafețe protejate suficient de mare pentru a permite atingerea obiectivelor de conservare ale habitatelor şi speciilor* (la nivel național nu este stabilită o suprafață minimă necesară a fi acoperită cu situri, care adăpostesc habitate sau specii de interes comunitar; suprafața siturilor Emerald ocupă circa 8% din totalul suprafeței țării, comparativ cu nivelul înregistrat în țările membre UE - aproximativ 20-30% din suprafața teritoriului - asociată unor arii naturale protejate de interes comunitar)[17].Totodată, politicile UE în materie de natură și biodiversitate (Directiva privind păsările și Directiva privind habitatele) indică că ***stadiul de conservare a unui habitat natural este considerat „corespunzător”*** dacă: • aria sa de extindere naturală și teritoriile care se încadrează în această arie sunt stabile sau în creștere; • structura și funcțiile sale specifice, necesare pentru menținerea sa pe termen lung, există și vor continua, probabil, să existe în viitorul apropiat; și • stadiul de conservare a speciilor sale specifice este corespunzător (dinamică pozitivă a populațiilor, nu este amenințată aria de extindere a speciei, habitat favorabil dezvoltării) [18].

<u>În aspect teritorial</u>, cele mai mari suprafețe protejate prin sit-uri Emerald, în cadrul RDN, sunt amplasate la confluența diferitor tipuri de peisaje și habitate, cu o bogată diversitate a lumii vii. Astfel, acestea sunt identificate în apropierea surselor de apă – fluviul Nistru (situl Unguri-Holoșnița), râul Prut (situl Prutul de Mijloc), râul Racovăț (situl La Castel), râul Răut (situl Lunca Baraboi), cuprinzând diferite tipuri de habitate,

cu specii rare, pe cale de dispariție (siturile Stepa Bălților, Stâncile Nistrene, Canionul Varancău, Caracușeni, Pădurea Domnească) etc. (Fig.4).

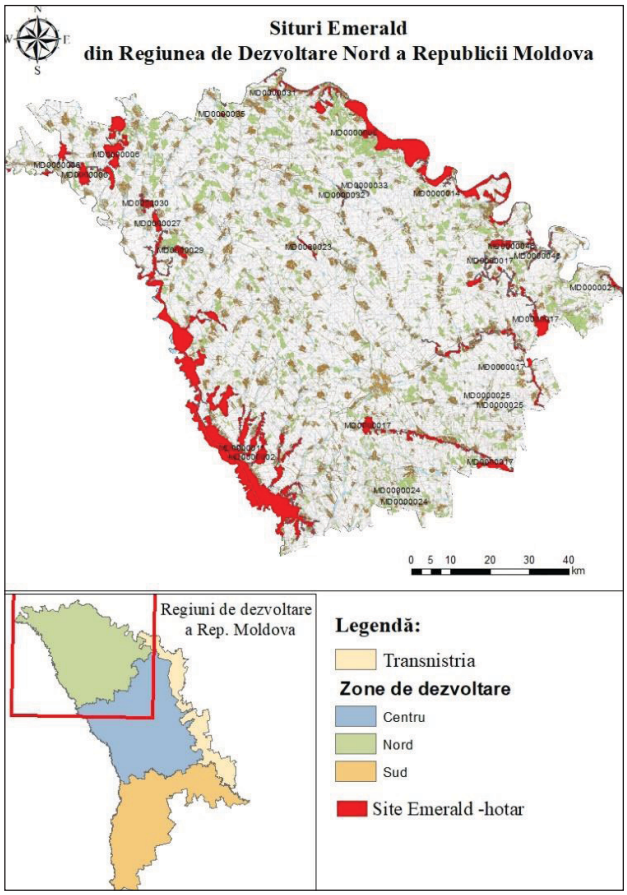


Fig. 4. Amplasarea siturilor Emerald pe teritoriul Regiunii de Dezvoltare Nord.

D) ***Conservarea biodiversității în "zone protejate" dependente de starea apei***

Conform actelor legislative din domeniu [19], la nivelul fiecărui district hidrografic, se identifică și se înregistrează zone protejate a corpurilor de apă, care printre funcțiile descrise mai jos, au rol și de protecție a habitatelor si speciilor dependente de apă:

a) zonele destinate captării apei potabile din ape de suprafață și din cele subterane, care au un debit, în medie, mai mare de 10 m³ pe zi sau care deservesc mai mult de 50 de persoane, precum și din corpurile de apă care pot fi utilizate astfel în viitor;

b) zonele destinate protecției speciilor acvatice de importanță economică – corpuri de apă stagnante sau cursuri de apă, habitate ale speciilor indigene, care mențin biodiversitatea și a căror existență este importantă pentru gestionarea resurselor de apă;

c) corpurile de apă destinate recreării, inclusiv cele identificate drept ape de îmbăiere;

d) zonele sensibile la nutrienți, inclusiv zonele vulnerabile și zonele sensibile, în special cele din aglomerări fără stații de epurare a apelor uzate, cele în care se produc deversări ale apelor uzate insuficient sau necorespunzător tratate și cele în care nu se atestă sisteme pentru tratarea biologică a apelor uzate, identificate în baza unei metodologii aprobate de către Guvern;

e) *zonele destinate protecției habitatelor sau a speciilor, în care întreținerea sau îmbunătățirea stării apelor este un factor important pentru protecția acestora, inclusiv zonele importante pentru rețeaua Emerald şi zonele umede de importanță internațională.*

Datele de monitorizare ale Agenției de Mediu (anii 2015-2022) privind calitatea fizico-chimică a apelor de suprafață, indică faptul că impactul antropic determină o puternică deteriorare a lor prin deversarea apelor uzate de la stațiile de epurare din regiune, mai ales în aval de aglomerările mai mari de 10 000 locuitori echivalenți și drept consecință crește gradul de eutrofizare a corpurilor de apă. Sectoarele râurilor identificate ca zone sensibile la nutrienți au inclus următoarele teritorii din RDN:

- r. Racovăț, împreună cu afluentul Bogda (de la punctul de deversare a apelor uzate de la stația de epurare a or. Edineț până la r. Prut);
- r. Glodeanca și r. Camenca după confluență (de la punctul de deversare a apelor uzate de la stația de epurare a or. Glodeni până la r. Prut);
- r. Șovățul Mare (de la punctul de deversare a apelor uzate de la stația de epurare a or. Fălești până la r. Prut);
- r. Prut (care prezintă vulnerabilitate la eutrofizare de la punctul de confluență cu r. Lopatnic până la gura râului);
- r. Răut (de la punctul de deversare a apelor uzate de la stația de epurare a or. Drochia până la confluența cu r. Nistru);
- r. Nistru (de la or. Soroca până la gura râului).

Zonele vulnerabile la nitrați din RDN: pentru apele de suprafață nu se înregistrează depășiri ale concentrației de NO_3 mai mari de 50 mg / l; pentru corpurile de apă subteran-depășiri esențiale se înregistrează în cazul acviferului aluvial-deluvial holocen, în cursul superior al bazinului râului Ciuhur.

Zonele protejate conform Directivei Apei (2000) oferă servicii indispensabile conservării biodiversității, filtrarea și reglarea apei, îmbunătățirea microclimatului, captarea carbonului etc. (Tabelul 1).

Tabelul 1

Servicii ecosistemice furnizate de zonele protejate, unde apa este factorul important.

Tipul zonei protejate	Servicii ecosistemice
Zone protejate, apă potabilă	Furnizare de apă potabilă

Zone protejate, specii importante economic	Servicii de aprovizionare, hrană
	Servicii de menținere a biodiversității
	Pescuit sportiv
Zone de recreere	Oportunități de recreere bazate pe natură
	Servicii pentru îmbăierea populației
	Bunăstare fizică, socială, spirituală și mentală
	Servicii ecosistemice culturale-situri de patrimoniu cultural și natural
Zone umede- habitat pentru păsări	Menținerea biodiversității
	Reglarea și atenuarea debitului de apă, îndepărtarea poluanților din apă
	Reglarea climei globale prin reducerea concentratiei de gaze cu efect de seră
	Sechestrarea și depozitarea carbonului în sol
Zone sensibile la nutrienți și zone vulnerabile la nitrați	Purificarea apelor uzate urbane
	Reglementarea utilizării îngrășămintelor minerale și organice, obținerea de produse agricol ecologice

E) Măsuri propuse pentru conservarea biodiversității în Regiunea de Dezvoltare Nord

Ponderea relativ mică a ariilor naturale protejate de stat, în raport cu întreg teritoriul țării, şi caracterul izolat al amplasării lor nu asigură o conservare eficientă a biodiversității. Situația se agravează şi prin nerespectarea regimului de protecţie pe unele suprafețe din cadrul ariilor naturale protejate de stat, prin lacunele cadrului instituțional, nivelul insuficient al calificării cadrelor şi al responsabilității autorităților locale. Toți acești factori pot avea un impact negativ asupra conservării biodiversității pe întreg teritoriul țării.

În acest context, remarcăm faptul că pentru RDN au fost identificate 4 categorii majore de *probleme în domeniul conservării diversității biologice* prin arii naturale protejate și rețele ecologice: 1) prezența suprafețelor restrânse de arii naturale protejate, insuficiente asigurării conservării biodiversității în RDN; 2) fragmentarea ecosistemelor naturale și a habitatelor multor specii; 3) intensificarea impactului modificărilor de mediu în sistemul zonelor umede și a ecosistemelor naturale asociate lor; 4) prezența suprafețelor restrânse de spații verzi urbane/rurale, insuficiente asigurării normelor ecologice în domeniu.

Pentru fiecare problemă importantă identificata au fost stabilite măsuri specifice în vederea conformării cu obiectivele de mediu. Măsurile identificate reprezintă cerințe minime care trebuie îndeplinite conform cadrului normativ național și internațional din domeniul protecției mediului: Strategia de mediu pentru anii 2014-2023; Legea Nr.97/2004

cu privire la rețeaua ecologică; Legea Nr.1538/1998 privind fondul ariilor naturale protejate de stat; Legea Nr.239/2007 regnului vegetal; Convenția privind conservarea vieții sălbatice și a habitatelor naturale din Europa (1979), etc.

Prin analiza presiunilor semnificative asupra biodiversității din regiune, au fost trasate principalele *obiective de mediu* necesare a fi puse în practică pentru conservarea și perpetuarea patrimoniului natural, la nivel local. Astfel, indicăm necesitatea:

- **protecției și extinderii suprafețelor ariilor naturale protejate de stat** (măsurile propuse - reevaluare periodică a stării ecologice, conservarea unui spectru mai larg de habitate naturale și specii rare, derularea cercetărilor științifice în alte ecosisteme reprezentative din RDN, în scopul estimării potențialului lor natural, dezvoltarea sistemului de management durabil al ariilor protejate etc.);

- extinderii și reconstrucției habitatelor naturale (înființarea și extinderea fâșiilor riverane de protecție a cursurilor și bazinelor de apă, extinderea suprafețelor împădurite, reconstrucția ecologică a ecosistemelor /habitatelor deteriorate/ degradate din regiune, extinderea, consolidarea și protecția părților componente ale Rețelei Ecologice Naționale, asigurarea implementării cerințelor Convențiilor de mediu, cu accent pe biodiversitate etc.);

- **asigurării managementului durabil al zonelor umede din cuprinsul râurilor și a habitatelor dependente de apă** (protecția zonelor umede si a habitatelor dependente de apă din cuprinsul râurilor mici ale RDN, crearea noilor situri Emerald în baza zonelor speciale de conservare, extinderea sistemului de zone umede Ramsar, elaborarea cercetărilor științifice din domeniul protecției, conservării și adaptării zonelor umede, habitatelor si speciilor dependente de apă către modificările de mediu actuale etc.);

- **îmbunătățirii calitative și cantitative a spații verzi din regiune** (management adecvat al spațiilor verzi, extinderea teritoriilor ocupate cu spații verzi urbane și rurale, elaborarea cadastrului spațiilor verzi urbane din RDN, realizarea periodică a monitoringului spațiilor verzi etc.)

CONCLUZII

Regiunea de Dezvoltare Nord (RDN), cuprinde teritorii cu un bogat patrimoniu natural, rezultat din interacțiunea factorilor abiotici, biotici și factorului antropic. Elemente importante în conservarea biodiversității, ariile naturale protejate din regiune cuprind specii, habitate, peisaje unite fizic și funcțional în menținerea balanței geosistemice și prestarea serviciilor ecosistemice. Prezența suprafețelor reduse ale unor categorii de complexe naturale protejate (ariile cu management multifuncțional – sectoare reprezentative cu vegetație de stepă; monumente ale naturii hidrologice; monumente botanice - sectoare reprezentative cu vegetație silvică etc.) este rezultatul acțiunii umane în timp (valorificări intense, desțeleniri, defrișări, poluare, practicile incorecte/iraționale de gestionare etc.) dar și a lacunelor din domeniul protecției mediului. Confluența diferitor tipuri de peisaje și habitate, cu o bogată diversitate a lumii vii au favorizat delimitarea suprafețelor protejate prin sit-uri Emerald, în cadrul RDN (cele mai multe în apropierea

surselor de apă). În acest context, studiile care indică calitatea fizico-chimică a apelor, zonele sensibile la nutrienți și cele vulnerabile la nitrați sunt importante pentru ariile destinate protecției habitatelor sau a speciilor, în care întreținerea sau îmbunătățirea stării apelor este un factor important pentru protecția acestora.

Prin analiza presiunilor semnificative asupra biodiversității din regiune, au fost trasate principalele obiective de mediu necesare a fi puse în practică pentru conservarea și perpetuarea patrimoniului natural, la nivel local, măsurile propuse reprezentând cerințe minime care trebuie îndeplinite conform cadrului normativ național și internațional din domeniul protecției mediului.

Studiul a fost realizat în cadrul Institutului de Ecologie şi Geografie al USM, de către grupul de cercetare "Ecobiochimie silvică" şi laboratorul „Impact ecologic şi reglementări de mediu", în cadrul Proiectului 20.80009.7007.11 Evaluarea stabilității ecosistemelor urbane şi rurale în scopul asigurării dezvoltării durabile.

Referințe:

1. Convenția privind diversitatea biologică (Rio de Janeiro, 1992). https://eur-lex.europa.eu/legal-content/RO/TXT/?uri=celex%3A21993A1213%2801%29*2.*
2. Legea Nr. 1538 din 25-02-1998 privind fondul ariilor naturale protejate de stat. Monitorul Oficial Nr.66-68, art.442, 1998.
3. Registrul de Stat al Actelor Juridice. Ministerul Justiției. www.legis.md
4. Convenții de mediu la care Republica Moldova este parte. Ministerul Mediului. Portalul Guvernamental al datelor deschise. www.date.gov.md
5. Institutul de Ecologie și Geografie. Banca de date a cadastrului Ariilor Protejate de Stat. https://ieg.md/cadastrul-ariilor-protejate
6. Hotărârea de Guvern Nr. 414 din 02-05-2000 privind aprobarea Regulamentului Cadastrului obiectelor și complexelor din fondul ariilor naturale protejate de stat. https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=112779&lang=ro#
7. Nițu C., Tomoiagă T. Proiectarea și implementarea Sistemelor Informatice Geografice, București, Editura Universitară, 2016.
8. Hotărârea de Guvern Nr. 301 din 24.04.2014 cu privire la aprobarea Strategiei de mediu pentru anii 2014-2023 şi a Planului de acţiuni pentru implementarea acesteia. http://lex.justice.md/index.php?action=view&view=doc&lang=1&id=352740
9. Legea Nr. 272/2011 Apelor. https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=133228&lang=ro#
10. Legea Nr. 249/2018 pentru modificarea Legii apelor nr. 272/2011. https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=110593&lang=ro
11. Hotărârea Guvernului nr. 736/2020 cu privire la aprobarea Metodologiilor de identificare și desemnare a zonelor vulnerabile la nitrați și a zonelor sensibile la nutrienți, publicat : 30.10.2020 în Monitorul oficial nr. 279-284

12. Regionarea fizico-geografică a Republicii Moldova (2019). In: Atlas Schimbările climatice și starea actuală a peisajelor. Institutul de Ecologie și Geografie. 2021, P.73.
13. Uniunea Internațională de Conservare a Naturii. Arii protejate și utilizarea terenurilor. https://www.iucn.org/our-work/protected-areas-and-land-use.
14. Convenția Ramsar (The Ramsar Convention on Wetlands), 1975. https://www.ramsar.org/
15. Legea Nr. 94 din 05-04-2007 cu privire la reţeaua ecologică**.** https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=107337&lang=ro
16. Convenția privind conservarea vieții sălbatice și a habitatelor naturale din Europa, Berna, 1979. http://publications.europa.eu/resource/cellar/bb0072a6-5-a5d-4eae-97b9-e9c629b31577.0020.02/DOC_1
17. Lozan, A., Josu, V., Gbedemah, C., & Cotofană, I. (2019). Republica Moldova, al VI-lea Raport Naţional cu privire la diversitatea biologică (Vol. 2010).
18. Guidance document: Managing Natura 2000 sites. http://ec.europa.eu/environment/nature/natura2000/management/guidance_en.htm
19. DIRECTIVA 2000/60/CE A PARLAMENTULUI EUROPEAN ȘI A CONSILIULUI din 23 octombrie 2000 de stabilire a unui cadru de politică comunitară în domeniul apei. https://eur-lex.europa.eu

EFECTUL INFECȚIEI CU LUPOAIE ASUPRA RECOLTEI DE FLOAREA-SOARELUI ÎN CONDIȚIILE REPUBLICII MOLDOVA

THE EFFECT OF BROOMRAPE ON SUNFLOWER YIELD UNDER CONDITIONS OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

Maria DUCA , ORCID: 0000-0002-5855-5194
Universitatea de Stat din Moldova
Ion BURCOVSCHI, ORCID: 0000-0003-4417-3846
Universitatea de Stat din Moldova, Chişinău, Republica Moldova
Steliana CLAPCO, ORCID: 0000-0001-7147-2740
Universitatea de Stat din Moldova, Chişinău, Republica Moldova
Rodica MARTEA, ORCID: 0000-0002-1244-7147
Universitatea de Stat din Moldova, Chişinău, Republica Moldova
Ion GÎSCĂ, ORCID:
Universitatea de Stat din Moldova; Seedeco Semences SRL,
Chişinău, Republica Moldova
Mihail MACHEDON, ORCID:
Comisia de Stat pentru Testarea Soiurilor de Plante, Chişinău, Republica Moldova

CZU: 632.5:633.854.78(478)

e-mail: mduca2000@yahoo.com
e-mail: burcowski@gmail.com
e-mail: steliana.clapco@usm.md
e-mail: rodica.martea@gmail.com
e-mail: mihail.machidon@cstsp.md

Orobanche cumana Wallr. is one of the main biotic factors that cause considerable losses to the sunflower yield in the majority of growing countries. The parasite significantly affects productivity by disrupting the processes of normal crop development. The present study was focused on the comparative evaluation of the harvest of 11 hybrids characterized by different degrees of susceptibility to infection, cultivated in 4 localities for 2 years. As a result, the losses caused by the effect of the parasite were estimated quantitatively depending on the genotype and the conditions of the cultivation environment.

Keywords*: impact of infestation, Orobanche cumana, seed yield, sunflower.*
Cuvinte-cheie: *floarea-soarelui, impactul infestării, Orobanche cumana, recoltă.*

INTRODUCERE

Floarea-soarelui este o plantă oleaginoasă de mare importanță economică și alimentară. Valoarea economică ridicată a culturii este determinată de multiplele întrebuințări

ale acesteia: utilizarea directă în alimentație, obținerea uleiului, folosirea în calitate de materie primă industrială, produs secundar, furaj, precum și ca plantă meliferă [1,p.1291; 2,p.]. Sporirea considerabilă a producției de semințe și ulei, determinată de extinderea pe scară largă a hibrizilor de floarea-soarelui cu productivitate înaltă, situează această cultura pe poziții avantajoase nu numai în competiția cu alte plante oleaginoase, dar și cu unele culturi preferențiale din agricultura modernă.

Conform datelor Organizației pentru Alimentație și Agricultură a Națiunilor Unite (FAO), în ultimul deceniu Republica Moldova se plasează pe locul 12-16 în clasamentul celor mai mari producători de semințe de floarea-soarelui pe plan mondial [3].

Printre factorii care produc pierderi considerabile de productivitate la floarea-soarelui într-un număr mare de țări cultivatoare, precum Serbia, Spania, Turcia, Bulgaria, România, Republica Moldova, se enumeră inclusiv holoparazitul lupoaia (*Orobanche cumana* Wallr). Din regiunile sudice ale Rusiei și Ucrainei, adiacente Mării Negre, lupoaia s-a extins împreună cu cultura de floarea-soarelui pe care o parazitează atât spre alte țări riverane ca România, Bulgaria, Turcia și Spania [4,5,6], cât și în Serbia, Ungaria, Grecia, Israel, Iran, Republica Moldova, Kazahstan, China, Mongolia, Franța și Australia [8 -11].

Amplitudinea pagubelor determinate de parazitarea cu lupoaie variază foarte mult, de la scăderi nesemnificative de producție până la pierderi de 90%, în funcție de intensitatea atacului. La un atac slab producția poate să scadă cu până la 20% [12]. Parazitul afectează mai multe trăsături asociate cu productivitatea, precum înălțimea plantei, diametrul calatidiului și numărul de semințe per calatidiu [13,14], conținutul de lipide și proteine în semințe, calitatea și cantitatea uleiului etc. [15].

Cel mai intens *O. cumana* Wallr. s-a răspândit în ultimele decenii ale secolului trecut, începutul secolului actual, intensificându-și semnificativ virulența, o expansiune considerabilă fiind relevată, inclusiv pe teritoriul Republicii Moldova. Astfel, dacă în anii 50-70 lupoaia era descrisă preponderent în zonele de sud ale țării [16], ultimele date pun în evidență o migrație a parazitului și extinderea *O. cumana* pe noi arealuri din partea de centru și nord, fiind identificate rase din ce în ce mai agresive [17].

Cele expuse pun în evidență importanța majoră și necesitatea cercetărilor focusate pe studiul efectelor provocate de lupoaie asupra plantei gazdă. În prezenta lucrare ne-am propus drept scop evaluarea impactului lupoaiei asupra productivității florii-soarelui în diverse condiții temporale (2020 și 2021) și spațiale (Grigorievca și Svetlâi) de mediu.

MATERIAL ȘI METODE

Datele folosite în acest studiu au fost colectate de pe loturile experimentale ale Comisiei de Stat pentru Testarea Soiurilor de Plante (CSTSP) în anii 2020 și 2021.

Pentru evaluarea gradului de infestare cu lupoaie și impactul acesteia au fost selectați 11 hibrizi *(Tabelul 1),* care fac parte din diferite grupe de maturitate, notați convențional: HT1, HT2, HT3 – hibrizi timpurii; HS4, HS5 – hibrizi semi-timpurii; HM6, HM7, HM8 – hibrizi mijlocii, HZ9, HZ10, HZ 11 – hibrizi semitardivi. Hibrizii

se caracterizează printr-o structura genetică variată și sunt produși de diferite companii, specializate în ameliorarea și producerea semințelor F_1 de floarea-soarelui.

Experiențele de câmp, au fost montate în sistem de blocuri aleatorii în cinci repetiții, în timpul semănatului fiind introduse câte 250 kg/ha de nitroamofos. Pe terenurile de testare nu au fost aplicate erbicide, fungicide și insecticide și nu s-a practicat irigarea. Culturi predecesoare în toate cazurile au fost cerealele păioase. Loturile experimentale sunt situate în patru locații pe teritoriul Republicii Moldova: Nord (Visoca, Pelenia) – terenuri ne infestate cu lupoaie și Sud (Grigorievca, Svetlîi) – terenuri cu un grad înalt de infestare cu acest parazit.

Datele meteorologice au fost colectate din bazele de date ale Serviciului Hidrometeorologic de Stat din Republica Moldova și completate cu datele meteorologice înregistrate nemijlocit la sectoarele de testare ale CSTSP.

Datele primare au fost prelucrate statistic folosind programul XLSTAT. Interacțiunea genotipului, cu mediul, precum și ponderea contribuției factorilor în varianța recoltei au fost determinate în baza analizei dispersionale realizate prin testul ANOVA bifactorial [4].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Efectul negativ al lupoaiei asupra culturii de floarea-soarelui este estimat într-un număr mare de publicații, totuși cuantificarea impactului și expresia lui asupra diferitor indici biochimici și morfologici este un subiect controversat, diversitatea mare de rezultate întâlnite în literatura de specialitate fiind determinată de interacțiunea complexă între condițiile de mediu, genotipul florii-soarelui și genotipul patogenului, diferența condițiilor experimentale etc.

În cadrul studiului prezentat, din cele 4 localități analizate, două (Visoca și Pelenia) situate în zona de Nord a țării, sunt lipsite de infecția cu *Orobanche cumana,* iar altele două (Grigorievca, și Svetlîi), amplasate în partea de Sud, se caracterizează printr-o incidență înaltă a parazitului, care variază în funcția de an, locație și genotip. Astfel, conform datelor prezentate în tabelul 1 se observă că hibrizii HT1, HT3, HM6, HS4, HS5 și HZ11 au fost infestați cu angiosperma parazită și prezintă între 12-507 lăstari de lupoaie per 100 plante gazdă. Hibridul HZ11 prezintă o incidență slabă a atacului cu lupoaie în Grigorievca în 2021, rămâne ne afectat în aceeași localitate în 2020, dar este infectat puternic în Svetlîi în anul 2021.

Generalizând datele obținute în eșantionul analizat, constatăm următoarea grupare în funcție de sensibilitatea hibrizilor de floarea soarelui la infestarea cu lupoaie:

- Hibrizi sensibili (HT1, HT3, HM6) care constant au fost infestați cu lupoaie în ambele localități și ambii ani de studiu, inclusiv un hibrid (HZ11), ce poate fi considerat sensibil doar în localitatea Svetlîi, cunoscută prin prezența unor rase înalt virulente de lupoaie (G, H, H+);
- Hibrizi toleranți (HS4, HS5; HZ9, HZ10) care, în anumite condiții, au atestat o incidență scăzută a infestării, dar acest fapt practic nu a afectat indicii de recoltă;

- Hibrizi rezistenți (HT2, HM7, HM8) care nu au fost parazitați de lupoaie în toate condițiile analizate.

Tabelul 1

Incidența infecției cu lupoaie (lăstari de lupoaie per 100 plante gazdă)

Codul hibridului	Grupa de maturitate	Grigorievca		Svetlâi	
		2020	2021	2020	2021
HT1*	Timpurie	109	131	56	163
HT2	Timpurie	0	0	0	0
HT3*	Timpurie	95	469	143	507
HS4	Semitimpurie	0	0	0	45
HS5	Semitimpurie	22	21	0	12
HM6*	Mijlocie	231	216	52	98
HM7	Mijlocie	0	0	0	0
HM8	Mijlocie	0	0	0	0
HZ9	Semitardivă	0	0	0	47
HZ10	Semitardivă	0	0	0	39
HZ11*	Semitardivă	0	58	28	351

De menționat importanța factorilor de mediu asupra incidenței infecției, precum și a impactului infecției asupra recoltei. În general, condițiile climaterice ale anului 2021 au fost mai favorabile atât pentru floarea-soarelui, cât și pentru lupoaie. Astfel, pentru majoritatea hibrizilor infestați, incidența lupoaiei în ambele localități este mai mare în anul 2021.

Se constată că hibrizii sensibili la infecția cu lupoaie fac parte din diferite grupe de coacere (timpurie, mijlocie și semitardivă), ceea ce relevă faptul că impactul infecției practic nu depinde de grupa de maturitate din care face parte hibridul.

Conform datelor din tabelul 2, media recoltei este mai mare în 2020 față de 2021, în toate localitățile analizate. Totodată, în ambii ani, aceasta este mai mare în localitățile din nord (Visoca și Pelinia) comparativ cu cele din sud (Svetlîi și Grigorievca). Această diferență între localitățile din nord și sud sunt explicate atât de factorii abiotici (cantitatea de precipitații, temperatura aerului, calitatea solului), cât și factori biotici (prezența în localitățile din sud a parazitului *O. cumana*).

Pentru a cuantifica impactul infecției cu lupoaie asupra recoltei au fost selectați hibrizii sensibili care au valoarea minimă a incidenței infecției >50 lăstari de parazit per 100 plante gazdă, și anume – HT1, HT3, HM6, HZ11 (Tab 1). Acești hibrizi au manifestat o diminuare mai accentuată a recoltei atât comparativ cu hibrizii rezistenți și toleranți crescuți în aceleași condiții, cât și comparativ cu aceeași hibrizi crescuți în alte localități în lipsa lupoaiei (Tab 2).

Tabelul 2

Recolta (t/ha) hibrizilor de floarea-soarelui în sectoarele analizate

Cod hibrid	Grupa de maturitate	Visoca		Pelinia		Grigorievca		Svetlîi	
		2020	2021	2020	2021	2020	2021	2020	2021
HT1*	Timpurie	3,27	3,49	3,35	3,87	1,60	2,74	1,14	1,74
HT2	Timpurie	4,12	4,07	3,37	4,58	2,95	3,34	3,46	3,83
HT3*	Timpurie	3,17	3,81	2,36	2,88	1,70	1,65	0,84	1,45
HS4	Semitimpurie	4,13	4,62	3,13	4,25	3,45	4,22	3,30	4,22
HS5	Semitimpurie	4,19	3,82	3,63	3,61	2,37	3,85	3,93	4,02
HM6*	Mijlocie	3,64	2,91	3,40	3,06	0,74	2,08	1,43	1,78
HM7	Mijlocie	3,63	4,31	3,80	4,30	2,96	3,66	3,66	4,27
HM8	Mijlocie	3,32	3,71	2,97	3,71	2,56	3,14	2,83	3,23
HZ9	Semitardivă	4,32	4,13	3,85	3,35	2,52	3,19	3,61	3,33
HZ10	Semitardivă	4,20	4,08	3,19	4,06	2,49	3,54	3,23	2,92
HZ11*	Semitardivă	3,59	4,15	3,09	3,19	2,16	1,95	3,43	3,08
Media		3,78± 0,12	3,92± 0,13	3,29± 0,12	3,71± 0,16	2.30± 0,22	3.00± 0,24	2,80± 0,32	3,10± 0,29

Reieșind din datele disponibile au fost folosite următoarele valori de referință:

- Caz I – Media recoltei a altor 7 hibrizi rezistenți sau toleranți (HT2, HS4, HS5, HM7, HM8, HZ9, HZ10) cultivați în aceeași localitate și același an (VR1). Astfel variația recoltei hibrizilor afectați poate fi explicată de efectul infecției + efectul genotipului
- Caz II - Media recoltei acelorași hibrizi (HT1, HT3, HM6, HZ11) cultivați în alte localitățile (Visoca, Pelinia) unde nu este prezentă lupoaia (VR2). În acest caz variația recoltei hibrizilor afectați poate fi explicată de efectul infecției + efectul condițiilor de mediu.

Prin analiza dispersională bifactorială (ANOVA) au fost calculate ponderea genotipului și a factorilor de mediu în variația recoltei de floarea-soarelui la hibrizii incluși în studiu. Din tabelul 3 se observă că 41,8 % din variația valorilor recoltei este atribuită genotipului și în proporție de doar 27,8 % – condițiilor de mediu. Astfel, drept valoare de referință pentru calculul impactului lupoaiei a fost folosită media recoltei hibrizilor sensibili (HT1, HT3, HM6, HZ11) cultivați în localitățile (Visoca, Pelinia), lipsite de infecție.

În 2020 (an secetos) în localitatea Grigorievca recolta medie a atins 1,55 t/ha, la hibrizii afectați de infecția cu *O. cumana* constatându-se o diminuare medie a recoltei cu 51,0%. În același an în localitatea Svetlîi, recolta medie a constituit 1,71 t/ha, atestându-se o scădere a valorii recoltei în medie cu 48,0% (Tab. 4).

Tabelul 3

Rezultatele analizei ANOVA bifactoriale

Sursa de Variație	*SS*	*df*	*MS*	*Ponderea (%)*
Genotip (G)	27.9970	10	2.7997**	41.8
Mediu (M)	18.6105	3	6.2035**	27.8
Inter. (GxM)	11.0520	30	0.3684*	16.5
Rezidual	9.3665	44	0.2128	
Total	67.0260	87		

**p< 0,001; *p< 0,05;

În anul 2021, caracterizat prin condiții climaterice mai favorabile pentru creșterea și dezvoltarea florii-soarelui, recolta medie a hibrizilor afectați a constituit în Grigorievca 2,11 t/ha, iar în Svetlîi 1,97 t/ha. Respectiv, valoarea recoltei a scăzut în medie cu 38,4% în Grigorievca și cu 42,5% în Svetlîi. Cel mai puternic impact al infecției asupra recoltei s-a constatat la hibridul HM6 în Grigorievca în 2020, cu o diminuare a recoltei cu 2,78 t/ha ceea ce constituie 79,0 % față de valoarea de referință.

Tabelul 4

Gradul de diminuare a recoltei hibrizilor afectați în raport cu valoarea de referință

Genotip	Grigorievca						Svetlîi					
	2020			2021			2020			2021		
	Rec	VR	Dif (%)	Rec	VR	Dif (%)	Rec	VR	Dif (%)	Rec	VR	Dif (%)
HT1	1.60	3.31	51.7	2.74	3.68	25.5	1.14	3.31	65.6	1.74	3.68	52.7
HT3	1.70	2.77	38.5	1.65	3.35	50.7	0.84	2.77	69.6	1.45	3.35	56.7
HM6	0.74	3.52	79.0	2.08	2.99	30.3	1.43	3.52	59.4	1.78	2.99	40.4
HZ11	2.16	3.34	35.3	1.95	3.67	46.9	3.43	3.34	-2.7	2.92	3.67	20.4
Media	1.55± 0,18	3.23± 0,10	51.1± 6,0	2.11± 0,14	3.42± 0,1	38.4± 3,7	1.71± 0,35	3.23± 0,1	48.0± 10,3	1.97± 0,2	3.420,10±	42.5± 4,9

Rec.- recolta (t/ha), VR. – valoarea de referință (t/ha), Dif. - diferența dintre valoarea recoltei hibridului și valoarea de referință (%).

În anul 2021, în aceeași localitate, hibridul a prezentat o diminuare a recoltei cu 30,3%, chiar dacă incidența lupoaiei a fost similară cu cea din anul precedent. Hibridul HZ11, în pofida faptului că înregistrează o incidență mai mare în Svetlîi, a manifestat o descreștere mai mare a recoltei în Grigorievca. De asemenea, s-a stabilit o corelație pozitivă slabă (r=0,4) dintre intensitatea atacului cu lupoaie și gradul de diminuare a recoltei.

Efectul infecției cu *O. cumana* asupra recoltei hibrizilor de floarea-soarelui a variat nu doar în funcție de incidența lupoaiei și genotipul plantei gazdă, dar și în funcție de condițiile meteo ale anului, condițiile specifice ale localității, precum și interacțiunea tuturor factorilor. Conform datelor prezentate în tabelul 5, se constată că diminuarea valorilor recoltei este mai accentuată în anul 2020 care a fost caracterizat printr-o distribuție neuniformă a precipitațiilor și insuficiență de precipitații, în special, în zona de sud a țării. Pentru a dezmembra efectul cumulativ al mediului și infecției, am încercat să estimăm efectul mediului în baza variației recoltei la hibrizii care nu au fost afectați. Pornind de la premisa că variația recoltei medii a celor 7 hibrizi neafectați de lupoaie poate fi explicată de variația condițiilor de mediu din diferite localități, putem cuantifica, cu un anumit nivel de aproximație, efectul condițiilor de mediu asupra recoltei comparând media recoltei hibrizilor rezistenți la infecția cu lupoaie, din fiecare din locațiile afectate (Grigorievca și Svetlîi) cu valoarea de referință formată din media acelorași hibrizi cultivați în stațiile în care lupoaia lipsește.

Tabelul 5

Gradul de diminuare a recoltei hibrizilor neafectați în raport cu valoarea de referință

Genotip	Grigorievca						Svetlîi					
	2020			2021			2020			2021		
	Rec	VR	Dif (%)	Rec	VR	Dif (%)	Rec	VR	Dif (%)	Rec	VR	Dif (%)
HT2	2.95	3.75	21.3	3.34	4.33	22.9	3.46	3.75	7.7	3.83	4.33	11.5
HS4	3.45	3.63	5.0	4.22	4.44	5.0	3.30	3.63	9.1	4.22	4.44	5.0
HS5	2.37	3.91	39.4	3.85	3.72	-3.5	3.93	3.91	-0.5	4.02	3.72	-8.1
HM7	2.96	3.72	20.4	3.66	4.31	15.1	3.66	3.72	1.6	4.27	4.31	0.9
HM8	2.56	3.15	18.7	3.14	3.71	15.4	2.83	3.15	10.2	3.23	3.71	12.9
HZ9	2.52	4.09	38.4	3.19	3.74	14.7	3.61	4.09	11.7	3.33	3.74	11.0
HZ10	2.49	3.70	32.7	3.54	4.07	13.0	3.23	3.70	12.7	3.08	4.07	24.3
media	2.76	3.71	25.1	3.56	4.05	11.8	3.43	3.71	7.5	3.71	4.05	8.2

Rec.- recolta (t/ha), VR. – valoarea de referință (t/ha), Dif. - diferența dintre valoarea recoltei hibridului și valoarea de referință (%).

Astfel, s-a relevat o diminuare provocată de diferența condițiilor de mediu de 25,1% în 2020 și 11,8% în 2021 pentru Grigorievca și, respectiv, 7,5% în 2020 și 8,2% în 2021 pentru Svetlîi. Prin scăderea din valorile diminuării recoltei provocate de infecție + climă a celor determinate doar de condițiile de mediu, a fost estimat cu aproximație efectul infecției cu lupoaie. Pentru Grigorievca a fost constatată o diminuare de 26% și 26,5% în 2020 și 2021, corespunzător. În cazul localității Svetlîi, a fost estimativ stabilită o diminuare a recoltei cu 40,5% și, respectiv, 34,3% în anul 2020 și 2021. S-a relevat că

impactul infecției cu lupoaie se modifică mai mult de la o localitate la alta decât de la un an la altul. Efectul negativ mai pronunțat în localitatea Svetlîi poate fi atribuit prezenței unor rase de lupoaie mai virulente.

CONCLUZII

Infestarea cu *O. cumana* cauzează reducerea semnificativă a recoltei la hibrizii sensibili de florii-soarelui. Diminuarea recoltei de floarea-soarelui provocată de infecția cu lupoaie depinde de interacțiunea complexă a mai multor factori ca: genotipul plantei gazdă, genotipul parazitului, condițiile mediului. În condițiile studiului prezentat s-a constatat o diminuare a recoltei cu circa 26 - 37% provocată de infestarea cu *O. cumana.*

Referințe:

1. YILMAZ, M. I., SEZGIN, M., TEZCAN, H., PEKCAN, V., EVCI, G., KAYA, Y. Determining yield stability in confectionery sunfower. In: *II. International Agricultural, Biological & Life Science Conference*, 2020, September 1-3, Edirne, Turkey, p. 1290-1297. ISBN # : 978-975-374-279-5
2. DEBAEKE, P., BEDOUSSAC, L., BONNET, C., BRET-MESTRIES, E., SEASSAU, C., GAVALAND, A., RAFFAILLAC, D., TRIBOUILLOIS, H., VÉRICEL, G., JUSTES, E. Sunflower crop: environmental-friendly and agroecological. In: *OCL*, 2017, 24(3), D304. ISSN: 2272-6977.
3. FAOSTAT (2023) Prod stat: crops. FAO Statistical database (faostat),Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC. [Accessed: 06.09.2023]
4. GUCHETL, S., ANTONOVA, T.S., TCHELUSTNIKOVA, T. Interpopulation genetic differentiation *Orobanche cumana* Wallr. from Russia, Kazakhstan and Romania using molecular genetic markers. In: *Helia*, 2014, vol.37, no.61, p.181-191. ISSN 2197-0483
5. BILGEN, B.B., BARUT, K.A., DEMIRBAŞ, S. Genetic characterization of *Orobanche cumana* populations from the Thrace region of Turkey using microsatellite markers. In: *Turkish Journal of Botany*, 2019, vol.43, p. 38-47. ISSN 1300-008X
6. MOLINERO-RUIZ, L., DELAVAULT, P., PÉREZ-VICH, B., PACUREANU-JOITA, M., BULOS, M., ALTIERI, E., DOMÍNGUEZ, J. History of the race structure of *Orobanche cumana* and the breeding of sunflower for resistance to this parasitic weed: A review. In: *Spanish Journal of Agricultural Research*, 2015, vol.3, no.4, e10R01. eISSN 2171-9292
7. MARTEA, R., RÎȘNOVEANU, L., GÎSCĂ, I., CLAPCO, S., DUCA, M. Impactul lupoaiei asupra unor indici de productivitate la hibrizii de floarea-soarelui. În: *Studia Universitatis Moldoviae, Seria "Ştiinţe reale şi ale naturii*", 2022, nr.6(156), p.26-31. ISSN 1814-3237
8. MILADINOVIĆ, D., JOCIĆ, S., DEDIĆ, B., CVEJIĆ, S., DIMITRIJEVIĆ, A.,

IMEROVSKI, I. & MALIDŽA, G. Current situation of sunflower broomrape in Serbia. In: *Proc. 3rd Int. Symp. on Broomrape (Orobanche spp.) in Sunflower*. Córdoba, Spain, 2014, p.33-38.

9. SHI, B.X., CHEN, G.H., ZHANG, Z.J., HAO, J.J., JING, L., ZHOU, H.Y., ZHAO, J. First report of race composition and distribution of sunflower broomrape, *Orobanche cumana*, in China. In: *Plant Disease*, 2015, no.2, p.291. ISSN 0191-2917
10. JESTIN, C., LECOMTE, V., DUROUEIX, F. Current situation of sunflower broomrape in France. In: Proc. 3rd Int. Symp. on Broomrape (Orobanche spp.) in Sunflower. Córdoba, Spain, 2014, p.28-31.
11. MARTÍN-SANZ, A., MALEK, J., FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, J.M., PÉREZ-VICH, B., VELASCO, L. Increased virulence in sunflower Broomrape (*Orobanche cumana* Wallr.) populations from Southern Spain is associated with greater genetic diversity. In: *Frontiers in Plant Science*, 2016, vol.7, p.1-9. ISSN 1664-462X
12. EIZENBERG, H., PLAKHINE, D., HERSHENHORN, J., KLEIFELD, Y. and RUBIN, B. Variation in responses of sunflower cultivars to the parasitic weed broomrape. In: *Plant disease*, 2004. 88(5), p.479-484. ISSN 0191-2917
13. ALCÁNTARA, E., MORALES-GARCÍA, M., DÍAZ-SÁNCHEZ, J. Effects of broomrape parasitism on sunflower plants: growth, development, and mineral nutrition. In: *Journal of Plant Nutrition.* 2006. nr. 29, p. 1199–1206. ISSN 0190-4167.
14. GISCA, I., JOITA-PACUREANU, M., CLAPCO, S., DUCA, M. Influence of broomrape on some productivity indices of sunflower. In: *Revista Lucrări științifice. Seria Agronomie*. 2017. vol. 2, nr. 60, p. 97–102. ISSN 1454-7414.
15. DUCA, M., PACUREANU-JOITA, M., GLIJIN, A. Effect of *O. cumana* Wallr. on fat content in different sunflower (*Helianthus annuus* L.) genotypes. In: *Proc. 2nd Int. Symp. Conservol Plant Diversity*. Chisinau, 2012, p. 96–102.
16. DUCA, M., ACCIU, A., CLAPCO, S. Distribuția geografică și caracteristica unor populații de *O. cumana* din Republica Moldova. În: *Buletinul AȘM. Științele vieții*. 2017. nr. 2, p. 65-76. ISSN 1857-064X.
17. DUCA, M., CLAPCO, S., NEDEALCOV, M., DENCICOV, L., Influence of environmental conditions on the virulence and distribution of *Orobanche cumana* Wallr. in the Republic of Moldova. In: *OCL*. 2019. nr. 26, p. 1-10. ISSN 2272-6977.

Cercetările au fost realizate în cadrul proiectului 20.80009.5107.01 „Studii genetico-moleculare și biotehnologice ale florii-soarelui în contextul asigurării managementului durabil al ecosistemelor agricole”, Program de Stat 2020-2023.

ROLUL MICROBIOTEI INTESTINALE ÎN MENȚINEREA STĂRII IMUNOMETABOLICE ȘI PREVENIREA METAINFLAMAȚIEI

THE ROLE OF THE INTESTINAL MICROBIOTA IN MAINTAINING THE IMMUNOMETABOLIC STATUS AND PREVENTING METAINFLAMMATION

Vasile FEDAȘ, ORCID: 0000-0003-2129-6413
Institutul de Fiziologie și Sanocreatologie al Universității de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova

CZU: 616.34-008.87-056.25 e-mail: vasilefedash@gmail.com

The results of scientific research indicate that an important role in the pathogenesis of obesity and the metabolic syndrome is played by the intestinal microbiota (MI), which is involved in the regulation of the host's metabolism through symbiotic interactions with it. At the same time, a shift in the gut's microbial ecosystem, according to cutting-edge research, contributes to significant metabolic and immune disturbances in animals and humans. The environment and diet in the first 3 years of life are essential for the acquisition of an adult type of microbiota and the formation of a microbiota-host symbiosis, which significantly affects the development of the immune and nervous systems. Although the microbiota is very diverse in the intestines, for example, there are representatives of about 70 types of bacteria, however, most of them are represented by two types: Bacteroidetes and Firmicutes.

Cuvinte-cheie: *acizi grași cu lanț scurt, biota intestinală, inflamație, obezitate, sistem imun.*

Intestinul uman conține peste 100 trilioane de celule microbiene, denumite în mod colectiv „microbiota intestinului”. Procesul de colonizare de către acești microbi începe în uter, prin transferul lor de la mamă la făt. Colonizarea intestinului uman continuă după naștere și este modulată de diverși factori, incluzând, dar fără a se limita la vârsta gestațională, modul de naștere (travaliul natural sau incizie cezariană) și starea nutrițională (alăptarea naturală), igiena și expunerea la antibiotice [1] .

Mediul și dieta în primii 3 ani de viață sunt esențiale pentru achiziționarea unui tip adult de microbiotă și formarea unei simbioze microbiotă-gazdă, care afectează în mod semnificativ dezvoltarea sistemului imunitar și nervos. Deși microbiota este foarte diversă în intestine, de exemplu, există reprezentanți ai aproximativ 70 de tipuri de bacterii, cu toate acestea, cea mai mare parte a lor este reprezentată de două tipuri: Bacteroidetes și Firmicutes [2]. Potrivit unor autori, microbiota intestinală are un efect profund asupra sănătății umane, deoarece desfășoară o activitate metabolică echivalentă cu un organ virtual [3].

Ca și organ ea este implicată într-o serie de funcții importante la om, inclusiv digestia componentelor alimentare nedigerabile, dezvoltarea și stimularea sistemului imunitar al gazdei și a tubului gastrointestinal, producerea de molecule de semnalizare farmacologic active de acizi grași cu lanț scurt (SCFA), și realizează sinteza vitaminelor (biotină, folat), cu efecte asupra motilității intestinale, ciclului de acizi grași intestin-hepatici și metabolismului colesterolului [4].

Modificări tranzitorii parțiale în ecosistemul intestinal apar de-a lungul vieții și, în unele cazuri, pot duce la întreruperea simbiozei microbiene cu gazda [5]. Datorită rolului esențial al ecosistemului intestinal în menținerea fiziologiei normale a gazdei, schimbarea acestuia poate provoca o gamă largă de tulburări fiziologice, inclusiv inflamație sistemică subclinică, tulburări metabolice (reversibile), acumularea de lipide în exces și pierderea sensibilității la insulină, ceea ce crește riscul de boli metabolice, instalarea cărora deja duc la alterări ireversibile.

Tulburările caracteristice sindromului metabolic (hiperglicemia, hipertrigliceridemia, DLP, HTA) sunt, de asemenea, asociate și cu activarea sistemului imunitar. Aportul caloric excesiv, acumularea crescută de grăsimi și lipotoxicitatea activează producerea de molecule efectoare (citokine) și celule, care sunt implicate în primul rând în răspunsul imun înnăscut [6]. Toate acestea împreună, contribuie mult la dezvoltarea unei stări inflamatorii cronice sistemice, determină recrutarea și activarea multor celule mature ale sistemului imunitar (inclusiv mastocite, macrofage și celule dendritice) în țesuturile metabolice și în special în țesutul adipos și, de asemenea, induce recrutarea și activarea altor celule cum ar fi adipocitele, care modifică mediul tisular și cresc procesul inflamator [7].

Principalii metaboliți ai microflorei intestinale sunt acizii grași cu lanț scurt (SCFA), în principal acizii acetic, propionic și butiric, precum și hidrogenul și metanul. Doar la sfârșitul secolului al XX-lea, un număr mare de oameni de știință [8], au constatat că SCFA, care se găsesc în sânge, sunt de origine bacteriană și intră în sânge prin absorbția din intestin. SCFA se formează ca produse reziduale ale microflorei intestinale zaharare-olitice, ce metabolizează polizaharidele insolubile (fibre dietetice). Există opinia, [9] precum că SCFA (acetic, propionic, ulei și lapte) sunt markeri ai relativei bunăstări a intestinului, asigurată de stabilitatea microflorei intestinale prin menținerea valorilor optime ale pH-ului în lumenul colonului; normalizarea hemodinamicii; blocarea receptorilor celulelor epiteliale; reglarea motilității gastrointestinale.

Potrivit lui Christiansen C. și colab. [10], SCFA influențează normalizarea motilității intestinale prin stimularea celulelor L în colonul proximal, care produc peptida reglatoare PYY, ceea ce încetinește motilitatea colonului și a intestinului subțire, iar în colonul distal, efectul SCFA este diametral opus. Funcțiile SCFA sunt foarte diverse: previn reproducerea microbilor putrefactivi și patogeni, reglează apoptoza, au un efect anticancerigen, reduc proliferarea celulară și cresc diferențierea acestora. Se știe, că efectele SCFA asupra corpului sunt dependente de concentrație [11], în timp ce supraproducerea, ca și deficiența lor, pot afecta negativ corpul uman. Acidul acetic (CH3COOH) – este

principalul metabolit al aproape tuturor enterobacteriilor benefice – crește absorbția oxigenului, circulația sângelui în membrana mucoasă, servește ca substrat energetic pentru celulele țesuturilor și organelor (țesut muscular, inimă, rinichi, creier), participă la reglarea nivelurilor de pH, a activității motorii și secretorii a intestinului. Acidul propionic (CH3CH2COOH) este unul dintre produsele intermediare ale substraturilor de oxidare a acizilor grași și servește ca substrat pentru formarea propionil-CoA și/sau metilmalonil-CoA în ficat, care au funcții de reglare în metabolismul glucidic și lipidic al gazdei organismului [9].

Cercetări recente privind rolul antibacterian al acidului propionic [12] au dovedit, că el inhibă creșterea *Staphylococcus aureus,* rezistent la meticilină. Mai mult chiar, efectul antibacterian se datorează nu scăderii pH-ului mediului, ci efectului direct al acidului propionic. Funcțiile acidului butiric (CH3CH2CH2COOH) au fost studiate mult mai bine decât la alți acizi. Acesta stimulează reînnoirea celulelor mucoasei intestinale, afectează fluxul sanguin și este principalul substrat energetic pentru celulele intestinale: este implicat în biosinteza acizilor grași și a colesterolului și reduce riscul de cancer de colon. S-a constatat, că odată cu creșterea concentrației de butirat, proliferarea se reduce brusc și se induce diferențierea și/sau moartea celulelor canceroase. Mecanismele de acțiune ale acidului butiric sunt destul de complexe și nu au fost încă pe deplin înțelese. Acizii grași cu lanț scurt neramificat sunt produși metabolici endogeni ai microflorei intestinale și se formează în timpul fermentației anaerobe a polizaharidelor. Izoformele – izobutirice și izovaleriene sunt, de asemenea, produse endogene ale metabolismului bacterian, dar se formează ca urmare a utilizării proteinelor. Astfel, legăturile dintre microflora intestinală și gazdă, care sunt mediate de metaboliți cu greutate moleculară mică, nu au fost încă suficient investigate și aici se deschid vaste oportunități pentru diferite metode de cercetare fizico-chimică și fizică.

Li și colab. [13] au arătat, că activarea moleculelor efectoare inflamatorii promovează desensibilizarea căilor de semnalizare a insulinei. Rolul microbiotei intestinale în dezvoltarea obezității KM crește eficiența extragerii de energie din alimente. Dovezile experimentale sugerează, că microflora intestinală crește eficiența extracției energetice din alimente și respectiv rezervele de grăsime ale gazdei.

Unul dintre semnele obezității și a patologiei legate de obezitate este apariția CSV, cauzată de o creștere accentuată a circulației nivelului de lipopolizaharide (LPS), numite și endotoxine. În mod normal, concentrația de LPS în sângele circulant este foarte scăzută și variază de la 1 la 200 pg/ml [14]. La persoanele cu obezitate sau cu toleranță redusă la carbohidrați, nivelul endotoxinelor circulante crește cu 20%, iar la pacienții cu DZ – cu 125%, comparativ cu persoanele sănătoase normoponderale. O mărire a nivelului de LPS este asociată cu consumul unei diete bogate în grăsimi, deoarece s-a demonstrat că: 1-grăsimea provoacă moartea microorganismelor gram-negative, contribuind la creșterea producției de LPS în intestin; 2 - ca răspuns la o masă cu un conținut ridicat de grăsimi, nivelul LPS din sânge crește de 2-3 ori. La indivizii obezi, concentrația LPS atinge valori ridicate, ducând la dezvoltarea unei afecțiuni numite endotoxinemie metabolică [15].

LPS sunt derivați ai membranei celulare externe a bacteriilor gram-negative, care se presupune că inițiază procese asociate cu inflamația, contribuind la apariția obezității și a rezistenței la insulină [15]. Când bacteriile gram-negative mor, LPS, care sunt componente ale membranei lor, se absorb din intestin în circulația generală. Aici, sunt posibile două mecanisme de absorbție: 1) transport prin intermediul chilomicronilor; 2) filtrare prin scurgeri de joncțiuni intercelulare în tunica epitelială a intestinului.

După intrarea în circulația sistemică, LPS se infiltrează în țesuturi, cum ar fi ficatul sau țesutul adipos, provocând un răspuns imun înnăscut [15]. În special, LPS se leagă de proteina plasmatică (LBP), care activează proteina receptorului CD14 aflată în membrana macrofagelor. Complexul astfel generat, se leagă de receptorul Toll-like 4 (TLR4) de pe suprafața macrofagelor, ceea ce determină transducția semnalelor, care activează expresia moleculelor efectoare inflamatorii, precum factorul nuclear kB (NF-kB) și activatorul de proteine 1 (AP-1) [16].

LPS reglează, de asemenea, receptorii de tip NOD, prezenți în macrofage, și celulele dendritice, care cooperează cu TLR-uri pentru a induce activitatea factorului de transcripție NF-kB. În plus, LPS sunt implicate în recrutarea altor molecule efectoare, cum ar fi domeniul de legare a nucleotidelor, proteina bogată în repetări ce conțin leucină, proteina adaptor citosolică ASC și caspaza-1. Aceste molecule sunt componente ale inflamasomului, un oligomer proteic care activează sistemul imunitar înnăscut.

Au fost propuse mai multe mecanisme care leagă obezitatea de endotoxinemia metabolică. În primul rând, consumul unei diete bogate în grăsimi modifică flora intestinală (grăsimea determină moartea microorganismelor gram-negative), ceea ce duce la o creștere a permeabilității intestinale și la nivelul sistemic al produselor bacteriene, în special LPS [15]. Al doilea mecanism constă în faptul, că aportul excesiv de grăsime determină o creștere a numărului de chilomicroni din intestin în perioada postprandială (după mese), ceea ce contribuie la o creștere a infiltrării LPS în fluxul sanguin. S-a demonstrat, că metabolizarea lipoproteinelor afectate la pacienții cu DZ de tip II reduce catabolismul LPS și poate crește endotoxinemia asociată cu inflamația.

Importanța endotoxinemiei metabolice în fiziopatologia dezvoltării rezistenței la insulină și a obezității este, de asemenea, susținută de datele lui Shi și colab. [17], care a descoperit că șoarecii lipsiți de TLR4 sunt protejați de rezistența la insulină indusă de o dietă bogată în grăsimi. Rezultatele unui alt studiu au arătat, că administrarea de LPS la șoarecii masculi identici genetic, timp de 4 săptămâni, induce creșterea în greutate a lor, comparabilă cu creșterea în greutate observată la șoarecii care consumă o dietă bogată în grăsimi [15]. În plus, șoarecii cu obezitate/imunoglobulină CD14, care nu au capacitatea de a induce activarea mediată prin LPS a căilor inflamatorii, au fost rezistenți la creșterea în greutate și nu au pierdut hipersensibilitatea la insulină, în ciuda alimentării cu aceeași dietă a șoarecilor cu deficiență de leptină [18].

Nivelurile ridicate de endotoxină circulantă s-au corelat și cu concentrațiile crescute de TNF-alfa și IL-6 în adipocite și cu o dietă bogată în grăsimi sau în carbohidrați,

activată de TLR4, expresia NF-kB și supresorul citokinelor SOC3, care sunt, de asemenea, factori implicați în reglarea căilor metabolice ale secreției de insulină. Luate împreună, aceste rezultate indică rolul important al căilor inflamatorii de LPS în dezvoltarea obezității și a patologiilor legate de obezitate.

Referințe:

1. АЙТБАЕВ, К.А., МУРКАМИЛОВ, И.Т. Ожирение и метаболический синдром: патофизиологическая роль кишечной микробиоты и потенциальные возможности альтернативной терапии. В: *Комплексные проблемы сердечно-сосудистых заболеваний.* 2017, № 3, сс. 120-130. doi. org/10.17802/2306-1278-2017-6-3-120-130.
2. MCCRACKEN, E., WOOD, G.C., PRICHARD, W. et al. Severe anemia after Roux-en-Y gastric bypass: a cause for concern. In: *Surgery for obesity and related diseases: official journal of the American Society for Bariatric Surgery.* 2018, 14(7), pp. 902-909. doi: 10.1016/j.soard.2018.03.026.
3. MILANI, R,V., LAVIE, C.J. Health care 2020: reengineering health care delivery to combat chronic disease. In: *The American journal of medicine.* 2015, 128, pp. 337-343
4. RIBAS-LATRE, A., ECKEL-MAHAN, K. Interdependence of nutrient metabolism and the circadian clock system: importance for metabolic health. In: *Molecular metabolism.* 2016, 5, pp. 133-152.
5. BLANCAS-VELAZQUEZ, A., MENDOZA, J., GARCIA, A.N., LA FLEUR, S.E. Diet-induced obesity and circadian disruption of feeding behavior. In: *Frontiers in neuroscience.* 2017, 11, p. 23.
6. AKASH, M.S.H, FIAYYAZ, F., REHMAN, K., SABIR, S., RASOOL, M.H. Gut Microbiota and Metabolic Disorders: Advances in Therapeutic Interventions. In: *Critical reviews in immunology.* 2019, 39(4), pp. 223-237. doi: 10.1615/CritRevImmunol.2019030614.
7. KOENIG, A., BUSKIEWICZ-KOENIG, I.A. Redox Activation of Mitochondrial DAMPs and the Metabolic Consequences for Development of Autoimmunity. In: *Antioxidants & redox signaling.* 2022, 36(7-9), pp. 441-461. doi: 10.1089/ars.2021.0073.
8. MATSUDA, M, SHIMOMURA, I. Increased oxidative stress in obesity: implications for metabolic syndrome, diabetes, hypertension, dyslipidemia, atherosclerosis, and cancer. In: *Obesity research & clinical practice*. 2013, 7(5), pp. e330-e341. doi: 10.1016/j.orcp.2013.05.004.
9. ENGIN, A.B. Adipocyte-Macrophage Cross-Talk in Obesity. In: *Advances in experimental medicine and biology.* 2017, 960, pp. 327-343. doi: 10.1007/978-3-319-48382-5_14.
10. CHATTU, V.K., CHATTU, S.K., BURMAN, D., SPENCE, D.W., PANDI-PE-

RUMAL, S.R. The interlinked rising epidemic of insufficient sleep and diabetes mellitus. In: *Healthcare*. 2019, 7, p. 37.

11. DE GAETANO, G., COSTANZO, S., DI CASTELNUOVO, A. et al. Effects of moderate beer consumption on health and disease: A consensus document. In: *Nutrition, metabolism, and cardiovascular diseases: NMCD.* 2016, 26(6), pp. 443-467. doi: 10.1016/j.numecd.2016.03.007.
12. RUSSEL, W.R., HOYLES, L., FLINT, H.J., DUMAS, M.E. Colonic bacterial metabolites and human health. In: *Current opinion in microbiology.* 2013, 16, pp. 246-254. doi:10.1016/j.mib.2013.07.002.42.
13. KHAN, W.A., KHAN, M.W. Cancer morbidity in rheumatoid arthritis: role of estrogen metabolites. In: *BioMed research international.* 2013, 2013, p. 748178. doi: 10.1155/2013/748178.
14. KORONOWSKI, K.B., KINOUCHI, K., WELZ, P.S. et al. Defining the Independence of the liver circadian clock. In: *Cell.* 2019, 177, pp. 1448-1462.
15. BOLDYREVA, L.V., MOROZOVA, M.V., SAYDAKOVA, S.S., KOZHEVNIKOVA, E.N. Fat of the Gut: Epithelial Phospholipids in Inflammatory Bowel Diseases. In: *International journal of molecular sciences.* 2021, 22(21), p. 11682. doi: 10.3390/ijms222111682.
16. ROCHLANI, Y., POTHINENI, N.V., KOVELAMUDI, S., MEHTA, J.L. Metabolic syndrome: pathophysiology, management, and modulation by natural compounds. In: *Therapeutic advances in cardiovascular disease.* 2017, 11(8), pp. 215-225. doi: 10.1177/1753944717711379.
17. BRUNO, A., DI SANO, C., SIMON, H.U. et al. Leptin and TGF-β1 Downregulate PREP1 Expression in Human Adipose-Derived Mesenchymal Stem Cells and Mature Adipocytes. In: *Frontiers in cell and developmental biology.* 2021, 9, p. 700481. doi: 10.3389/fcell.2021.700481.
18. LISTOPADOVA, L., BACIU, A., MEREUTA, I., IONESCU-TIRGOVISTE, C., CARNICIU, S., FEDAS, V. Prevention of eating behavior disorders by indirect balancing of activating and reward systems. In: *Proceedings of The Romanian Academy. Series B: Chemistry, Life Sciences and Geosciences.* 2020, 22(2), pp. 105109. ISSN 1454-8257.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ОЦЕНКЕ ПИТАНИЯ БОЛЬНЫХ С ХРОНИЧЕСКИМИ ЗАБОЛЕВАНИЯМИ ПЕЧЕНИ

USE OF NEW TECHNOLOGIES IN ASSESSING THE NUTRITION OF PATIENTS WITH CHRONIC LIVER DISEASES

Людмила ГОЛОВАТЮК, ORCID: 0000-0002-5570-625X
Юлиана ЛУПАШКО, ORCID: 0000-0002-1282-5080
Елена БЕРЕЗОВСКАЯ, ORCID: 0000-0003-0360-745X
Лаборатория гастроэнтерологии ГУМФ им. Н. Тестемицану,
Кишинев, Молдова

CZU: 612.397:616.36-002

e-mail: golovatiuc@mail.ru

There is a need for simple, accurate and non-invasive methods for assessing body composition, such as bioelectrical impedance analysis (BIA). 282 patients with chronic liver pathology were examined. 75 patients with chronic viral hepatitis (HVC group), 96 patients with hepatic steatosis (SH group), 111 patients with liver cirrhosis (LC group). BIA indicators: BMI, percentage of body fat (PBF), indicator of the proportion of visceral fat (PVF) and total cholesterol, HDL, LDL and triglycerides (TG) in serum were determined. BMI in the SH group - 30.29±0.50, in the HVC group - 28.13±0.65, in the LC group - 22.69±0.16 kg/m². PBF: 36.02±1.06 (SH group), 34.16±1.33 (HVC group), 22.90±0.85% (LC group). LDL: 3.73±0.13 (SH group), 3.02±0.14 (HVC group), 2.35±0.15 mmol/l (LC group). TG: 1.87±0.11 (SH group), 1.48±0.22 (HVC group), 0.80±0.04 mmol/l (LC group). The highest rates of both biochemical and BIA are observed in the SH group, and the lowest in the LC group. To study lipid metabolism of patients with chronic liver disease BIA can be recommended.

Key-words: *chronic liver pathology; bioelectrical impedance analysis; total cholesterol; HDL; LDL; triglycerides.*

Ключевые слова: *хроническая патология печени; биоэлектрический импедансный анализ; общий холестерин; ЛПВП; ЛПНП; триглицериды.*

ВВЕДЕНИЕ

Нарушение обмена веществ является одной из важнейших проблем современного общества. Метаболический синдром и связанные с ним заболевания составляют важную часть этиологии хронической неинфекционной патологии, распространенность которой растет в большинстве стран мира, увеличивая экономическую и социальную нагрузку. Оценка нутритивного статуса помогает выявить ряд метаболических нарушений, а так же оценить состояние здоровья человека и провести своевременную коррекцию пищевого рациона и поведения [1]. При заболеваниях печени значительно страдает обмен липидов. Липиды представляют

собой сложную и разнообразную группу молекул, имеющих огромное значение во многих физиологических процессах. Они являются основным структурным компонентом клеточных мембран, участвуют в разнообразных биологических процессах, кроме того они являются одним из источников энергии для жизнедеятельности, участвуют в синтезе гормонов, витаминов и других биологически активных веществ необходимых для функционирования организма, а также являются медиаторами воспалительных процессов [2, 3, 4].

Последние годы, наряду с применением рутинных лабораторных методов диагностики нарушений липидного обмена, появилась необходимость в простых, точных и неинвазивных методах оценки состава тела. Система анализа биоэлектрического импеданса (BIA) между стопами может быть одним из методов удовлетворения этих потребностей, как в клинических, так и в исследовательских целях [5].

Цель нашего исследования состояла в изучении новых технологий при оценке питания больных с хронической патологией печени.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Всего в нашем исследовании приняло участие 282 пациента с хронической патологией печени, соотношение лиц мужского и женского пола (М/Ж) составило: 138/144, средний возраст обследованных составил: 54,23 года. Были сформированы следующие группы: 1) группа HVC - 75 пациентов с хроническими вирусными гепатитами, 2) группа SH - 96 пациентов со стеатозами печени и 3) группа CH - 111 пациентов с циррозом печени, у которых ИМТ выл ниже 25,0. Всем пациентам с помощью аппарата Tanita BC-601 были проведены исследования биоэлектрического импеданса (BIA) между стопами с помощь анализатора жировой массы и воды в организме. В результате были определены и изучены такие параметры, как: ИМТ, процентное содержание жира в организме (доля жира в весе всего тела), показатель доли висцерального жира. Кроме того, у данных пациентов был изучен ряд рутинных биохимических показателей липидного обмена сыворотки крови: общий холестерин, HDL, LDL и триглицериды. Все обследованные пациенты, подписывали информированное соглашение, одобренное комитетом по биоэтике USMF „Nicolae Testemițanu” nr.10 от 21.12.2020.

Полученные данные были представлены в формате M ± m, где M – среднее арифметическое, m - стандартная ошибка среднего арифметического. Для определения уровня статистической значимости различий (p) использовался статистический критерий Стьюдента, для двух несвязных выборок. Данные были проанализированы с помощью надстройки «Анализ данных» Excel – 2016.

Работа была выполнена в рамках Проекта 20.80009.8007.37 „Bolile cronice hepatice și pancreatice: aspecte nutriționale și chirurgicale”.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В проведенном нами исследовании, самый высокий средний показатель ИМТ был выявлен у пациентов со стеатозом печени – 30,29 ± 0,50 кг/м², у пациентов из группы HVC данный показатель был немного ниже 28,13 ± 0,65 кг/м², уровень достоверности был выше 99,9 % ($p_{HVC/SH} < 0,001$), у пациентов с циррозом печени наблюдался самый низкий показатель ИМТ – 22,69 ± 0,16 кг/м² ($p_{HVC/CH} < 0,01$; $p_{SH/CH} < 0,001$). Самый высокий показатель процентного содержания жира также наблюдался у пациентов со стеатозом печени, где составил – 36,02 ± 1,06 %, против 34,16 ± 1,33 % у пациентов из группы HVC и 22,90 ± 0,85 % у пациентов с циррозом печени. Статистическая достоверность различий между группами HVC и CH, также как и между группами SH и CH, составила более 99,9 % (p<0,001; p<0,001), между группами HVC и SH статистической достоверности выявлено не было (p > 0,05). Самый высокий показатель содержания висцерального жира тоже наблюдался у пациентов из группы SH, где составил – 12,03 ± 0,50 %, против 10,60 ± 0,58 % у пациентов из группы HVC и самые низкие показатели наблюдались у пациентов из группы CH 7,06 ± 0,28 %. Статистическая достоверность различий между группами HVC и CH, также как и между группами SH и CH, составила более 99,9 % (p<0,001 p<0,001), между группами HVC и SH статистической достоверности выявлено не было, (p > 0,05).

Более высокие показатели общего холестерина наблюдались у пациентов из групп HVC и SH, и составили соответственно: 5,68 ± 1,18 и 5,48 ± 0,14 ммоль/л, против 3,64 ± 0,12 ммоль/л у пациентов с циррозом печени. Статистическая достоверность различий была выявлена только между группами SH и CH, где составила более 99,9 % (p<0,001), между группами HVC и SH также как и между группами HVC и CH статистической достоверности выявлено не было, (p > 0,05). Показатели HDL были более высокими у пациентов из группы со стеатозом печени и группы с хроническим вирусным гепатитом, где составили: 1,22 ± 0,05 и 1,19 ± 0,05 ммоль/л, соответственно, против 1,04 ± 0,07 ммоль/л у пациентов с циррозом печени. Статистической достоверности различий не было выявлено (p > 0,05). Показатели LDL были более высокими у пациентов из групп SH и HVC, и составили соответственно: 3,73 ± 0,13 и 3,02 ± 0,14 ммоль/л, против 2,35 ± 0,15 ммоль/л у пациентов с циррозом печени. Статистическая достоверность различий между группами HVC и SH составила более 99 % (p<0,01), а между группами HVC и CH, также как и группами SH и CH составила более 99,9 % (p<0,001; p<0,001). Самый высокий показатель содержания триглицеридов наблюдался у пациентов из группы SH, где составил – 1,87 ± 0,11 ммоль/л, против 1,48 ± 0,22 ммоль/л у пациентов из группы HVC и самые низкие показатели наблюдались у пациентов из группы CH 0,80 ± 0,04 ммоль/л. Статистическая достоверность различий между группами HVC и CH составила более 95 % (p<0,05), а между группами SH и CH - более 99,9 % (p<0,001), между группами HVC и SH статистической достоверности выявлено не было, (p>0,05).

ДИСКУССИЯ

Понимание особенностей липидного обмена играет большую роль в патогенетических механизмах ожирения, при коррекции веса и гормонального дисбаланса. Нарушения липидного обмена значительно повышает риск развития целого ряда сердечно - сосудистых заболеваний, атеросклероза и другой патологии, которые являются основной причиной инвалидности и смертности населения [6; 7]. Для определения липидного спектра, как правило, используется стандартный набор лабораторных исследований, в частности, такие показатели как общий холестерин, липопротеиды высокой плотности (HDL), липопротеиды низкой плотности (LDL), триглицериды [8]. Холестерин выполняет множество важных биохимические функции в организме. Синтез большей части холестерина осуществляется в основном в печени, он является необходимым структурным компонентом при образовании клеточных мембран и способствует их целостности и текучести. По мнению M. Schoeler и R. Caesar (2019), повышение уровня холестерина является важным показателем нарушения липидного обмена [8]. Повышение концентрации общего холестерина в крови наблюдаются при ряде заболеваний печени, в частности, при стеатозах печени и хронических вирусных гепатитах [1], что соответствует полученным нами данным. Триглицериды, содержащиеся в плазме крови, являются главной формой накопления жирных кислот и основным источников энергии для клеток организма и служит показателем метаболических нарушений и неправильного питания. B.A. Hannon с соавторами (2018) утверждают, что повышение уровня триглицеридов наблюдается у пациентов с некоторыми печеночными патологиями [9].

Содержание липопротеидов высокой плотности – еще один показатель обмена жиров, фракция холестерина HDL выполняет транспорт холестерина из клеток различных органов обратно в печень для расщепления. Данная фракция препятствует образованию атеросклеротических бляшек в сосудах. Липопротеиды низкой плотности напротив выполняют транспорт холестерина из печени к другим органам и тканям и, соответственно, способствуют формированию атеросклеротических отложений на стенках сосудов. Изменения концентрации фракций холестерина HDL и LDL в крови наблюдаются при многих заболеваниях печени, ожирении и сахарном диабете [10].

Исследование с помощью аппаратов Tanita, которые используют технологию Биоэлектрического Импедансного Анализа, обеспечивает неинвазивное и достоверное измерение процентного содержания жира в организме человека, позволяет оценить риск развития или наличия различных заболеваний, в том числе метаболических изменений, определить биологический возраст человека, помогают выбрать оптимальный метод коррекции веса и подобрать необходимый уровень физической нагрузки. Анализатор Tanita отличается от других систем импеданса, в которых используются поверхностные электроды, тем, что испытуемые стоят босиком на металлической подошве, на которой расположены электроды, следовательно, импеданс измеряется через ноги и нижнюю часть туловища. Таким об-

разом, использование BIA может быть удобным и практичным дополнением для эффективной оценки состояния липидного обмена [5; 11].

ВЫВОДЫ

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1) наиболее высокие показатели как биохимические (триглицериды и LDL), так и BIA (ИМТ, процентное содержание жира, доля висцерального жира) наблюдаются у пациентов со стеатозом печени;

2) наименьшие значения биохимических тестов и BIA были выявлены у пациентов с циррозом печени;

3) использование аппаратов для BIA может быть рекомендовано в качестве дополнительного неинвазивного метода исследования для изучения липидного обмена и оценки питания больных с хроническими заболеваниями печени наряду с рутинными биохимическими тестами.

Библиография:

1. KOTLYAROV, S., BULGAKOV, A. Lipid Metabolism Disorders in the Comorbid Course of Nonalcoholic Fatty Liver Disease and Chronic Obstructive Pulmonary Disease. Cells. 2021 Nov 1;10(11):2978. doi: 10.3390/cells10112978. Disponibil: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8616072/[Accesat: 08.09.2023]
2. KAO, YC. at al. Lipids and Alzheimer’s Disease. Int J Mol Sci. 2020 Feb 22;21(4):1505. doi: 10.3390/ijms21041505. Disponibil: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7073164/[Accesat: 09.09.2023]
3. PAUL, B.at al. Lipid alterations in chronic liver disease and liver cancer. JHEP Rep. 2022 Mar 26;4(6):100479. doi: 10.1016/j.jhepr.2022.100479. [Accesat: 10.09.2023]
4. BIAN, X. at al. Lipid metabolism and cancer. J Exp Med. 2021 Jan 4;218(1):e20201606. doi: 10.1084/jem.20201606.Disponibil: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7754673/
5. RITCHIE, JD., MILLER, CK., SMICIKLAS-WRIGHT, H. Tanita foot-to-foot bioelectrical impedance analysis system validated in older adults. J Am Diet Assoc. 2005;105(10):1617-1619. doi:10.1016/j.jada.2005.07.011
6. ТУХВАТУЛИНА, Г. В. И др. Лабораторная диагностика нарушений липидного обмена. В *Вестник современной клинической медицины,* 2013, том 6, приложение 1, С. 46-49.
7. KIM, DY at al. Boesenbergia pandurata attenuates diet-induced obesity by activating AMP-activated protein kinase and regulating lipid metabolism. Int J Mol Sci. 2012;13(1):994-1005. doi: 10.3390/ijms13010994. [Accesat: 11.07.2023]

8. SCHOELER, M., CAESAR, R. Dietary lipids, gut microbiota and lipid metabolism. Rev EndocrMetabDisord. 2019 Dec;20(4):461-472. doi: 10.1007/s11154-019-09512-0. Disponibil: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6938793/ [Accesat: 12.08.2023]
9. HANNON, BA., KHAN, NA., TERAN-GARCIA, M. Nutrigenetic Contributions to Dyslipidemia: A Focus on Physiologically Relevant Pathways of Lipid and Lipoprotein Metabolism. Nutrients. 2018 Oct 2;10(10):1404. doi: 10.3390/nu10101404. Disponibil: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6213032/ [Accesat: 13.08.2023]
10. KUBICEK-SUTHERLAND, JZ at al. Detection of Lipid and Amphiphilic Biomarkers for Disease Diagnostics. Biosensors (Basel). 2017 Jul 4;7(3):25. doi: 10.3390/bios7030025. Disponibil: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5618031/ [Accesat: 15.09.2023]
11. JEBB, S., COLE, T., DOMAN, D. at al. Evaluation of the novel Tanita body-fat analyser to measure body composition by comparison with a four-compartment model. *British Journal of Nutrition,* 2000, 83(2), 115-122. doi:10.1017/S0007114500000155 [Accesat 16.09.2023]

ИЗУЧЕНИЕ ЦИКАДОВЫХ (AUCHENORRHYNCHA) В НАЦИОНАЛЬНОМ ПАРКЕ ОРГЕЕВ

THE STUDY OF HOPPER SPECIES (AUCHENORRHYNCHA) IN THE ORHEI NATIONAL PARK

Светлана ГРОЗДЕВА, ORCID: 0000-0002-3850-4584
Институт зоологии, ГУМ, Кишинев, Республика Молдова

CZU: 595.753(478)

e-mail: svetlana.grozdeva.gargalyk@gmail.com

Abstract. This paper presents the results of study of the collected hopper species in the teritory of Orhei National park. The park is located in Codrii, the forested area in the hilly place of central part of the Republic of Moldova. Materials were collected during the years 2016 and 2023, with sweep-net sampling; as a result it were detected 28 hopper species. The collected hopper species belong to the five families: Delphacidae, Cercopidae, Aphrophoridae, Membracidae, Cicadellidae. The Philaenus spumarius, which belongs to the family Aphrophoridae, was the most numerous species, it were captured 239 specimens of hopper. Also, among the collected material, it was detected the hopper Megophthalmus scanicus, which first record in the territory of the Republic of Moldova was in 2022, in Macareşti commune, Ungheni district.

Keywords: Orhei National park , hopper species, Auchenorrhyncha

ВВЕДЕНИЕ

Охрана природы стала актуальной проблемой на глобальном уровне. Разрушительные действия человека нанесли неизмеримый ущерб природе за счёт эксплуатации мелиорированных земель, вырубки лесов, осушения озёр и т.д. Эта проблема особенно актуальна для Республики Молдова, где эксплуатация природных экосистем и использование их в сельском хозяйстве достигло 80% от общей площади.

Закон о создании Национального парка Оргеева (*Parcul Național Orhei*), после ряда неудачных попыток, был принят парламентом Республики Молдова 12 июля 2013 года. Целью создания парка стали защита и сохранение растений и диких животных, а также объектов, имеющих экологическую, научную или другую ценность [1].

Парк расположен на возвышенности Кодры, его площадь составляет более 30 тыс. га и занимает примерно 1% от общей площади Республики Молдова. Парк находится на территории 4-районов: Оргеевского, Страшенского, Каларашского и Криулянского, включая в себя полностью или частично земли следующих населённых пунктов: Гетлова, Морозены, Николаевка, Иванча, Пересечина, Донич, Телешеу, Погорничены, Пуцинтей, Требужены, Селиште, Ватич, Кодрянка, Романешты, Цыганешты, Бравича, Сэсень и Машкэуць [2].

На территории Национального парка неоднократно проводились исследования фауны (главным образом позвоночных, некоторых групп членистоногих) и флоры. В результате было выявлено более 700 видов сосудистых растении, 109 видов птиц, 41 вид млекопитающих, 10 видов рептилии, 11 видов земноводных, 110 видов жуков и 51 вид бабочек [2].

Анализ литературы показал, что за последние более чем 50 лет цикадовые не изучалась не только на территории парка, но и по всей территории Республики Молдова. Одной из первых работ, в которой есть сведения о цикадовых, относящихся к территории в современных границах парка, является статья Хорвата (1894), в которой он приводит 16 видов, собранных в различных пунктах, в том числе в селе Кодрянка (раннее Кобылка), Страшенского района [3]. В работе Плугарь (1963) приведено 34 вида цикадовых на дубе [4]. Сбор материала и наблюдения проводились в 1958-1962 гг., главным образом в селе Иванча, Оргеевского района и в селе Бахмут, Каларашского района. Следом выходит статья Талицкого и Логвиненко (1966), в которой приводятся сведения о фауне цикадовых Республики Молдова (в те годы Молдавской ССР), материал был отобран практически со всей территории, включая Оргеевский, Страшенский, Каларашский и Криулянский районы [5]. После чего, цикадовые (Auchenorrhyncha) практически не изучались, выходили лишь отдельные работы, касающиеся некоторых вредоносных видов.

В результате проведенных исследований был составлен список видов, распространенных в некоторых пунктах на территории Национального парка Оргеев. Для каждого вида в статье приводятся сведения о биологии и экологии. Приведенные данные в дальнейшем послужат в качестве сравнительного материала при проведении последующих исследований.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материал по цикадовым был собран в ходе экспедиционных работ в 2016, 2023 гг. Материал был отобран в окрестностях сел Иванча, Ватич (Оргеевский р-он) и в окрестностях села Машкэуць (Криулянский р-он).

В качестве основных методов сбора использовались кошение стандартным энтомологическим сачком и при помощи эксгаустера. Все собранные насекомые после проведения сборов и замаривания раскладывались на ватные матрасики, этикетировались и сохранялись в таком виде до обработки. Энтомологический материал был определён с помощью общеизвестных определителей [6, 7], на микроскопе МБС-10. Так как по внешнему виду хорошо распознаются немногие виды цикадовых, для точного определения видов был извлечен эдеагус самца.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате проведенных нами исследований были выявлены 28 видов цикадовых (Auchenorrhyncha), относящихся к 5 семействам: Delphacidae, Cercopidae, Aphrophoridae, Membracidae и Cicadellidae. На основании полученных данных был

составлен аннотированный список видов, в котором для каждого приводятся сведения о биологии и экологии.

Семейство Delphacidae

***Asiraca clavicornis* Fabricius, 1794**

Материал: Машкэуць, 21.02.2023, 1♀, лесная поляна.

Биология и экология: цикада развивает одно поколение в год, зимуют имаго. Полифаг, на участках с низким травостоем, реже на кустарниках. Предпочитает умеренно увлажненные и затененные биотопы, реже на открытых участках, эумезофил-ксеромезофил, хортобионт [5, 8]. Распространенный вид, встречается одиночными экземплярами. Был обнаружен в зимний период в листовой подстилке.

***Stenocranus* sp.**

Материал: Машкэуць, 21.02.2023, 1♀, лесная поляна

Биология и экология: виды рода предпочитает луговые и лесные стации, хортобионты, в основном на злаках и осоках [8].

Семейство Cercopidae

***Cercopis sanguinolenta* Scopoli, 1763**

Материал: Иванча, 05.06.2023, 11♀, 2♂, лесная поляна; Ватич, 05.06.2023 - 4♀, 4♂, луг, опушка леса.

Биология и экология: развивает одно поколение в год, зимуют личинки (нимфы). На солнечных, умеренно сухих и сухих участках. Большинство питающихся взрослых особей отмечены на *Salvia pratensis*, *Brachypodium* sp., *Galium* sp. и т.д. [5, 9].

Семейство Aphrophoridae

***Aphrophora* sp.**

Материал: Ватич, 05.06.2023 - 1♀, луг, опушка леса.

Биология и экология: лиственно-лесные виды, на различных деревьях и кустарниках под пологом леса, на опушках и полянах [9].

***Lepyronia coleoptrata* Linnaeus, 1758**

Материал: Иванча, 05.06.2023, 1♀, лесная поляна; Ватич, 05.06.2023 - 1♀, 1♂, луг, опушка леса.

Биология и экология: развивает одно поколение в год, зимуют яйца или личинки. Полифаг, на растениях: *Salix* sp., *Populus tremula*, *Betula* sp., *Gallium molluga*, *Hypericum perforatum*, *Rumex acetosella, Cirsium arvense*, *Trifolium pretense*, *Ranunculus acris* и *Artemisia vulgaris*. Предпочитает разнообразные луговые стации, поляны и опушки, мезогигрофил-эумезофил, хортобионт [8].

***Philaenus spumarius* Linnaeus, 1758**

Материал: Иванча, 29.05.2016 – 24♀, 39♂ луг, по берегу озера; Иванча, 05.06.2023, 6♀, 3♂, лесная поляна; Ватич, 05.06.2023 - 49♀, 118♂, луг, опушка леса.

Биология и экология: развивает одно поколение в год, зимуют яйца. Живёт в травостое лугов, склонов, лесных полян, опушек и т.д. Значительно реже встреча-

ется на деревьях. Личинки развиваются на различных растениях среди пенистых выделений. Гигромезофил-ксеромезофил, хортобионт [5, 8].

***Neophilaenus lineatus* Linnaeus, 1758**

Материал: Иванча, 29.05.2016 – 2♀, луг, по берегу озера.

Биология и экология: развивает одно поколение в год, зимуют яйца. Встречается на травянистой растительности различных биотопов. Предпочитает сухие, открытые участки со злаками. Личинки питаются на *Poa* sp., *Calamagrostis* sp. и *Dactylis* sp. Гигромезофил-ксеромезофил, хортобионт [5, 8].

Семейство Membracidae

***Centrotus cornutus* Linnaeus, 1758**

Материал: Ватич, 05.06.2023 - 1♀, луг, опушка леса.

Биология и экология: развитие цикады длится два года, зимуют личинки. Вид встречается на участках от умеренно влажных до сухих с высокими травами или кустарниками. Обычно по опушке леса и на травянистой растительности на сухих пастбищах, вдоль берегов рек и на лесных полянах. Нимфы остаются у основания растения-хозяина (в основном на *Cirsium* sp., *Carduus* sp., *Urtica* sp.), имаго поднимаются к верхнему травянисто-кустарниковому ярусу для питания и откладки яиц. Часто вид можно обнаружить на невысоких деревьях рода *Populus* sp., *Quercus* sp., *Rubus* sp., *Prunus* sp. [10]. Дендротамнохортобионт [8].

Семейство Cicadellidae

***Anaceratagallia* sp.**

Материал: Иванча, 29.05.2016 – 3♀, луг, по берегу озера.

Биология и экология: разнообразные луговые, лесные и остепненные стации, хортобионты [8].

***Arboridia* sp.**

Материал: Машкэуць, 21.02.2023, 2 ♀, лесная поляна.

Биология и экология: представители рода преимущественно на различных лиственных деревьях и кустарниках.

***Cicadella viridis* Linnaeus, 1758**

Материал: Иванча, 05.06.2023 - 2 ♀, лесная поляна.

Биология и экология: развивает один-три поколения в год, зимуют яйца. Широкий полифаг, густо населяющий осоковые и злаково-осоковые ассоциации сырых пойменных лугов и болот, нередко встречается на дне глубоких балок, по берегам саг, озер и прутов Влажнолугово-лесной, мезогигрофил-эумезофил, дендротамнохамехортобионт [5, 8].

***Diplocolenus abdominalis* Fabricius, 1803**

Материал: Иванча, 05.06.2023, 6♀, 5♂, лесная поляна; Ватич, 05.06.2023 – 5♀, 2♂, луг, опушка леса.

Биология и экология: развивает одно поколение в год, зимуют яйца. Предпочитает луговые и лесные стации, на злаках. Гигромезофил-керомезофил, хортобионт [8].

***Eupteryx atropunctata* Goeze, 1778**

Материал: Ватич, 05.06.2023 - 1♂, луг, опушка леса.

Биология и экология: развивает, предположительно два поколения в год, зимуют яйца. Широкий полифаг, в разнообразных, преимущественно влажных стациях, вредит. Растениями хозяевами являются обычно представители семейства Lamiaceae (*Mentha* sp., *Salvia* sp., *Melissa* sp., *Ballota* sp.). Гигромезофил-ксеромезофил, хортобионт [8, 10].

***Eurybregma nigrolineata* Scott, 1875**

Материал: Иванча, 05.06.2023, 1♀, лесная поляна.

Биология и экология: развивает одно поколение в год, зимуют нимфы. На солнечных полянах, от умеренно сухих до влажных, на заброшенных полях и на виноградниках [10]. Предпочитает также степные и сухолуговые стации, эумезофил-ксеромезофил, хортобионт [8].

***Euscelis* sp.**

Материал: Иванча, 29.05.2016 – 1♀, луг, по берегу озера.

Биология и экология: на степных участках и полянах, хортобионты, эумезофилы-ксеромезофилы [9].

***Euscelidius* sp.**

Материал: Иванча, 05.06.2023 - 1♀, лесная поляна.

Биология и экология: предпочитают светлые лесные опушки и склоны балок.

***Graphocraerus ventralis* Fallen, 1806**

Материал: Иванча, 29.05.2016 – 2♀, 5♂ луг, по берегу озера; Иванча, 05.06.2023 - 1♀, лесная поляна.

Биология и экология: развивает одно поколение в год, зимуют яйца. Предпочитает солнечные стации, обычно олиготрофные, от умеренно сухих до влажных. На злаках (*Poa pratensis*, *Anthoxanthum odoratum*) [10]. Гигромезофил-ксеромезофил, хортобионт [8].

***Handianus flavovarius* Herrich-Schäffer, 1835**

Материал: Иванча, 29.05.2016 – 1♀, 1♂ луг, по берегу озера; Иванча, 05.06.2023, 2♀, лесная поляна; Ватич, 05.06.2023 - 3♂, луг, опушка леса.

Биология и экология: широкий олигофаг, на злаках и на *Lotus* sp., *Trifolium* sp., *Vicia* sp. Предпочитает луговые и остепненные стации. Гигромезофил-ксеромезофил, хортобионт [8, 11].

***Jassargus flori* Fieber, 1869**

Материал: Ватич, 05.06.2023 - 1♀, 1♂, луг, опушка леса.

Биология и экология: развивает два поколения в год, зимуют яйца. Питается на *Poa pratensis angustifolia*, *Agrostis capillaris*, *Festuca* sp. [10]. Лес, встречается на лугах и в травостое под пологом леса и на склонах с кустарниками [5]. Эумезофил-ксеромезофил, хортобионт [8].

***Jassargus ukrainicus* Logvinenko, 1961**

Материал: Иванча, 05.06.2023, 4♀, 3♂.

Биология и экология: предпочитает сухолуговые и лесные стации. Широкий олигофаг, на злаках. Эумезофил-мезоксерофил, хортобионт [8].

***Megophthalmus scanicus* Fallen, 1806**

Материал: Ватич, 05.06.2023 - 1♂, луг, опушка леса.

Биология и экология: развивает одно поколение в год, зимуют яйца. Предпочитает солнечные, влажные и умеренно влажные стации. Хортобионт, встречается на травянистой растительности сухих лугов, также может заселять и лесные сообщества. Растениями-хозяевами являются различные виды семейства Fabaceae (*Trifolium* sp., *Medicago* sp., *Lotus* sp.). В Западной Европе также может встречаться на мезофитных лугах, окраинах болот, сосняках разных типов [10].

***Ophiola decumana* Kontkanen, 1949**

Материал: Иванча, 29.05.2016 – 1♀, 1♂ луг, по берегу озера.

Биология и экология: развивает два поколения в год, зимуют яйца. На солнечных, умеренно сухих или сухих стациях. В лесу, степные участки, сухие луга, сосновые леса. На растениях *Polygonum aviculare*, *Rumex acetosella*. Эумезофил-ксеромезофил, хамехортобионт [5, 8, 10].

***Psammotettix confinis* Dahlbom, 1850**

Материал: Иванча, 29.05.2016 – 1♀, 6♂ луг, по берегу озера.

Биология и экология: развивает два поколения в год, зимуют яйца. Заселяет разнообразные лесные стации, луговую растительность в саду и в парке, склоны. Предпочитает злаки. Нередко встречается на посевах культурных злаков. Гигромезофил-эумезофил, хортобионт [5, 8].

***Psammotettix provincialis* Ribaut, 1925**

Материал: Иванча, 29.05.2016 – 1♂ луг, по берегу озера; Ватич, 05.06.2023 - 1♂, луг, опушка леса.

Биология и экология: широкий олигофаг, питается на растениях семейства Poaceae (*Cynodon dactylon*, *Stipa capensis*, *Avena* sp.). На различных склонах и плавнях [5, 11].

***Psammotettix* sp.**

Материал: Иванча, 05.06.2023 - 4♀, лесная поляна; Ватич, 05.06.2023 - 4♀, луг, опушка леса.

Биология и экология: разнообразные луговые стации, хортобионты.

***Turrutus socialis* Flor, 1861**

Материал: Иванча, 29.05.2016 – 4♀, 2♂ луг, по берегу озера; Иванча, 05.06.2023 - 2♂, лесная поляна; Ватич, 05.06.2023 - 4♀, 1♂, луг, опушка леса.

Биология и экология: развивает два поколения в год, зимуют яйца. Обычно на солнечных и олиготрофных участках, предпочитает также луговые и степные стации. Живёт на растения родов: *Festuca* sp., *Rubra* sp., *Bromus* sp., *Nardus* sp. Эумезофил-ксеромезофил, хортобионт [8, 10].

***Zygina flammigera* Fourcroy, 1785**

Материал: Машкэуць, 21.02.2023, 2 ♀, лесная поляна, гнилая древесина.

Биология и экология: цикада развивает одно поколение в год, зимует в стадии имаго. На различных древесных породах, летом преимущественно на растениях семейства Rosaceae. Основными растениями на которых питается насекомое являются растения таких родов: *Prunus* sp., *Malus* sp., *Crataegus* sp., *Sorbus* sp., *Rosa* sp., также был отмечен на *Fagus* sp. и *Quercus* sp. зимой обычно на Piceae, изредка на *Pinus* sp., *Buxus* sp., *Juniperus* sp. [10].

***Zyginidia scutellaris* (Herrich-Schäffer, 1838)**

Материал: Ватич, 05.06.2023 - 1♀, луг, опушка леса.

Биология и экология: развивает два поколения в год, зимует имаго. Преимущественно на рудеральных участках, сухих лугах и заброшенных виноградниках и т.п. Совершая перелёты, летом часто в большом количестве можно встретить на полях с озимой пшеницей и полях засеянных кукурузой [10]. Узкий полифаг, предпочитает такие растения как: *Agrostis* sp., *Avena* sp., *Carex* sp., *Dactylis* sp., *Echinochloa crus-galli, Zea mays* [11]. Цикада хорошо летит на светоловушку.

Выводы

В результате исследования было выявлено 28 видов цикадовых, относящихся к 5 семействам: Delphacidae, Cercopidae, Aphrophoridae, Membracidae и Cicadellidae. Самым многочисленным является вид *Philaenus spumarius* (за период проведения исследования было отловлено 239 экземпляров). Также в пробах была выявлена цикада *Megophthalmus scanicus,* впервые отмеченная на территории Республики Молдова в 2022 году, в селе Макарешты (Унгенский район).

Библиография:

1. *Primul Parc Naţional Orhei va contribui la dezvoltarea comunităţilor locale şi protejarea diversităţii biologice.* Доступно: https://web.archive.org/web/20160304104155/http://mediu.gov.md/index.php/serviciul-de-presa/noutati/1399-primul-parc-national-orhei-va-contribui-la-dezvoltarea-comunitatilor-locale-si-protejarea-diversitatii-biologice [Просмотрено: 14.08.2023].
2. MUNTEANU, A., COVALI, V., ȚÎCU, L., DERJANSCHI, V., ROTARU, A. *Valori naturale ale Parcului Național Orhei.* PNUD, Moldova 2011, 56 p.
3. HORVATH, G. Hemipteres recueillis dans la Russie meridionale et en Transcaucasie Revue D'Entomologie France, 13: 1894, pp. 176-179.
4. ПЛУГАРЬ, С.Г. Некоторые аспекты изучения энтомофауны дуба в лесах Молдавии В: *Вредная энтомофауна Молдавии и меры борьбы с ней*. Кишинев, Картя Молдовеняскэ, 1963, с. 7-38.
5. ТАЛИЦКИЙ, В.И., ЛОГВИНЕНКО, В.Н. Обзор фауны цикадовых (*Homoptera, Cicadinea*) Молдавской ССР. В: Труды Молдавского научно-

исследовательского института садоводства, виноградаства и виноделия. Т. XIII, Кишинёв, Картя Молдовеняскэ, 1966, с. 231-269.

6. АНУФРИЕВ, Г., ЕМЕЛЬЯНОВ А. *Определитель насекомых Дальнего востока СССР. Т. 2. Равнокрылые и полужесткокрылые.* Ленинград: Наука, 1988, 972 с. ISBN 5-02-025623-4
7. ЕМЕЛЬЯНОВ, А. *Подотряд Cicadinea (Auchenorrhyncha) – Цикадовые. Определитель насекомых Европейской части СССР. Низшие древнекрылые с неполным превращением.* Т.1. Москва-Ленинград: Наука, 1964, с. 337-437.
8. ДМИТРИЕВ Д. А. *Цикадовые (Homoptera, Cicadina) Центрально-черноземного региона.* Диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук. Санкт-Петербург, 2000: 312 с.
9. NICKEL, H. The leafhoppers and leafhoppers of Germany (Hemiptera, Auchenorrhyncha): Patterns and strategies in a highly diverse group of phytophagous insects. Pensoft publishers, Bulgaria, 2003. 460 p**.** ISSN 1312-0174
10. ГАЛИНИЧЕВ, А. *Цикадовые (Hemiptera, Cicadina) Урала: состав фауны, экология и хорология.* Диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук. Нижний Новгород, 2014, 307 с.
11. *Plant parasites of Europe* Доступно: ***https://bladmineerders.nl/*** [Просмотрено: 14.08.2023].

Работа была выполнена при финансовой поддержке проекта № 20.80009.7007.02. «Schimbări evolutive ale faunei terestre economic importante, ale speciilor rare și protejate în condițiile modificărilor antropice și climatice».

MODIFICĂRILE CANTITATIVE ȘI CALITATIVE ALE MICROBIOTEI INTESTINALE CA PREDICTOR PRECOCE AL CANCERULUI COLORECTAL

QUANTITATIVE AND QUALITATIVE CHANGES IN THE INTESTINAL MICROBIOTA AS AN EARLY PREDICTOR OF COLORECTAL CANCER

Ana LEORDA, ORCID: 0000-0002-2923-8843
Vladimir ȘEPTIȚCHI, ORCID: 0000-0002-6306-7021
Dorina TOLSTENCO, ORCID:
Institutul de Fiziologie și Sanocreatologie, Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 616.34-008.87-006

e-mail: leorda-ana64@mail.ru
e-mail: septitchi@mail.ru
e-mail: tolstencodorina@gmail.com

As a pressing global health problem, colorectal cancer (CRC) requires effective therapeutic strategies, and the underlying mechanisms remain an essential subject of investigation in this field. The problem of identifying some predictive markers of the probability of the appearance of this type of malignant neoplasms is quite current. Disturbance of the normal community of intestinal bacteria represents an important problem in the development of CRC, thus new predictive markers of the probability of the appearance of this type of malignant neoplasms can be identified in changes in the qualitative and quantitative composition of the intestinal microbiota (MI). The subsequent development of preparations based on previously identified indigenous medicinal plants, which on the one hand have an anti-cancer effect, and on the other hand possess prebiotic properties, stimulate the multiplication of normal intestinal microbial flora. Targeted formation and maintenance of normal intestinal microbiota will be the basis for the development of new strategies in the prevention and treatment of CRC.

Keywords: *anti-cancer effect, colorectal cancer, intestinal microbiota, medicinal plants, predictive markers.*

Perturbarea funcționării microbiotei intestinale (MI), crește riscul de a dezvolta un număr semnificativ de boli (infecțioase, metabolice, autoimune, oncologice, neurologice și endocrine) [1]. Cancerul colorectal (CRC) este unul dintre cele mai frecvente forme de cancer la nivel mondial (locul 3 ca frecvență conform estimării GLOBOCAN 2020 pentru 185 de țări și reprezintă o cauză majoră de mortalitate atribuită cancerului (locul 2 la nivel mondial) [2]. Cercetătorii au făcut predicții pentru anul 2023 pentru toate tipurile de cancer, analizând datele pentru cele mai populate cinci țări ale UE – Franța, Germania, Italia, Polonia și Spania – precum și pentru cele 27 de state membre ale UE în ansamblu, cu o analiză separată pentru Regatul Unit. Se estimează, că cancerul pulmonar va fi principala cauză de deces prin cancer atât la bărbați, cât și la femei în UE,

cu rate de 29,8 și, respectiv 13,6 decese la 100.000. Acesta este urmat de CRC (14,7 la 100.000) și de prostată (9,5 la 100.000) la bărbați și cancerul de sân (13,6 la 100.000) și CRC (8,1 la 100.000) la femei. Un model similar a fost observat în Marea Britanie [3]. Fiind o problemă de sănătate atât de stringentă la nivel mondial, CRC necesită strategii terapeutice eficiente, iar mecanismele, care stau la bază rămân un subiect esențial al investigațiilor în domeniul biologiei cancerului. Dacă boala este depistată într-un stadiu tardiv, rata de supraviețuire la 5 ani nu depășește 10%, dar dacă este detectată într-un stadiu incipient, această cifră poate ajunge la 90% [4]. Prin urmare, problema dezvoltării și punerii în practică a unor noi metode de determinare a riscului de dezvoltare a CRC pentru prevenirea și diagnosticul lui precoce, identificarea unor markeri predictivi ai probabilității apariției acestui tip de neoplasme maligne este destul de actuală.

Studii privind analiza asocierii dintre disbioza microbiană și CRC denotă, că colonul uman găzduiește un număr mare de microorganisme care joacă un rol crucial în carcinogeneza colorectală. În ultimul deceniu, tehnicile de detectare moleculară și metabolomice au extins cunoștințele privind rolul speciilor microbiene specifice în promovarea tumorigenezei [5]. Au fost efectuate multe studii pentru a identifica microorganismele cauzale CRC și pentru a compara microbiota indivizilor sănătoși și a celor cu CRC. Căile prin care microbiota promovează dezvoltarea CRC nu sunt încă pe deplin înțelese, însă mecanismele presupuse includ: deteriorarea ADN-ului, producerea de metaboliți cancerigeni și provocarea inflamației cronice. Într-o stare de disbioză, intestinul pierde bacterii protectoare și este îmbogățit cu bacterii patogene, care promovează cancerul sau funcțiile asociate cu cancerul, cum ar fi angiogeneza, pierderea apoptozei și proliferarea celulară. A fost stabilită o legătură puternică între disbioză și anumite specii de bacterii și chiar virusuri implicate în tumorigeneză. Datorită diversității MI, există o mare posibilitate ca multiplicarea unor, sau diminuarea altor bacterii, cu modificarea funcțiilor lor metabolice să ducă la CRC [6]. În rezultatul unor studii cu implicarea a 30 de pacienți cu polipi și a 30 de voluntari sănătoși (grupul martor) au fost colectate mostre de conținut intestinal și materiale ale biopsiei colonului, precum și a fost analizată anamneza medicală despre caracteristicile dietei voluntarilor. A fost stabilit, că unele tipuri de bacterii sunt depistate numai la pacienții cu polipi, iar altele – numai la persoanele fără polipoză. Prezența bacteriei anaerobe Gram-pozitive *Eubacterium ramulus* a fost stabilită în masele fecale ale pacienților cu excrescențe polipoase, în timp ce la participanții fără polipi s-a observant prevalarea *Ruminococcus sp* și a bacteriilor Gram-pozitive din filumul *Firmicute*. Microorganismele aerobe Gram-negative *Acidovorax sp.* au fost depistate mult mai des în biopsiile pacienţilor cu polipi. Trebuie remarcat faptul, că afectarea cu polipi a intestinului gros se referă la bolile precanceroase.

În prezent, există o creștere a maladiilor canceroase în rândul vârstnicilor. În pofida progreselor evidente în diagnosticul acestei boli si în tratamentul ei, oncopatologia ocupa o pozitie ridicată în structura morbidității generale. Modificări în diverse clustere de bacterii din MI pot servi drept marker timpuriu pentru verificarea malignității neoplasme ale intestinului gros la persoanele din această categorie de vârstă. Unii cercetători suge-

rează, că determinarea numărului de *Fusobacterium* în microbiomul intestinal poate servi drept indicator al primei linii de diagnostic, ceea ce ar contribui la detectarea unui proces patologic în stadiul de precancer. Acest fapt este oportun pentru inițierea unor manipulări terapeutice în timp util, îmbunătățirea calității vieții și creșterea duratei acesteia [7]. În studii recente a fost investigată prevalența *Streptococcus gallolyticus subspecia gallolyticus* (SGG), care este un oportunist patogen și cauzează infecții invazive la vârstnici asociată adesea cu neoplazie de colon. Prevalența SGG în conținutul intestinal al pacienților cu colonoscopie normală (control) a fost comparată cu pacienții cu adenoame colorectale sau cu CRC din stadiile I până la IV. A fost, de asemenea, investigată prezența insulei pks care codifică colibactina, precum și a altor bacterii asociate CRC, cum ar fi *Bacteroides fragilis toxicogene*, *Fusobacterium nucleatum*, *Parvimonas micra*. Rezultatele denotă prevalența SGG semnificativ crescută în grupul cu CRC, o creștere puternică și semnificativă a B. fragilis toxinogenă la pacienții cu adenom în stadiu incipient și a insulei pks la CRC în stadiu avansat, precum și niveluri crescute de *F. nucleatum* și *P. micra* în conținutul intestinal al pacienților cu CRC. În plus, acești cinci markeri bacterieni au fost detectați numai la pacienții cu CRC. Astfel, aceste date indică, că prevalența sau nivelurile relative ale bacteriilor asociate cu CRC variază în perioada dezvoltării acestei maladii. Printre acestea, *B. fragilis* a fost identificat ca fiind singurul patobiont detectat în stadiul incipient al adenomului [8]. Numeroase date denotă implicarea *E. coli* în mecanismul apariției cancerului. Unele tulpini poartă așa-numitele „insule de patogenitate” sau diferite elemente mobile, care sunt asociate cu boli intra- și extra-intestinale. Insula genomică pks codifică elementul necesar pentru sinteza unei genotoxine hibride peptidă-poliketid – colibactina, care induce rupturi duble ale catenei ADN-ului, aberații cromozomiale și perturbarea ciclului celular. Studii recente au descoperit insula de patogenitate și la alți membri ai familiei *Enterobacteriaceae*, cum ar fi: *Citrobacter, Klebsiella* și *Enterobacter* [9]. Astfel, pe lângă factorii de risc cunoscuți, cum ar fi dietele bogate în grăsimi și consumul de alcool, *E. coli intestinală genotoxică,* fiind bacterie producătoare de colibactină, joacă un rol aparte în dezvoltarea CRC. Într-adevăr, studiile microbiomului uman au demonstrat, că diversitatea bacteriană este scăzută atât în CRC, cât și în bolile inflamatorii ale intestinului, fapt asociat cu disbioza. Tulpinile *E. coli,* care conțin insula de patogenitate Pks, *Fusobacterium nucleatum* și *Providencia*, sunt suprareprezentate în CRC, în timp ce lactobacilii, bacteriile producătoare de butirat și bacterii precum *Roseburia* și *Fecalibacterium* sunt subreprezentate [10]. Bacteriile producătoare de colibactină sunt abundente în componența MI în CRC și promovează tumorigeneza colonului la modelele de șoarece. Un studiu recent demonstrează o legătură directă între expunerea celulelor epiteliale intestinale umane la colibactină și două amprente mutaționale unice găsite în CRC la om [11]. Anterior, mai multe rapoarte și studii clinice au arătat, că comportamentul microbian intestinal poate duce la modificări patologice în intestinele gazdei. Modificările pot fi împărțite în: modificări epigenetice și modificări carcinogene la nivel de gene, care în cele din urmă promovează producerea și dezvoltarea CRC. În unele studii sunt analizate căile de sem-

nalizare microbiană în bariera epitelială intestinală, rolul MI în tumorile inflamatorii colorectale și carcinogeneza microbiană tipică, și tind să atingă obiectivul de a trata CRC, folosind tehnologiile actuale uzuale, cum ar fi transplantul microbiologic fecal [12]. Rolul microorganismelor intestinale, care inițiază și facilitează procesul CRC devine din ce în ce mai clar. Studii recente au identificat *Streptococcus bovis, Bacteroides fragilis enterotoxigen, Fusobacterium nucleatum, Enterococcus faecalis, Escherichia coli* și *Peptostreptococcus anaerobiusca* în calitate de potențiali agenți patogeni ai CRC. Unele rezultate rezumă mecanismele implicate în carcinogeneza colorectală legată de microbiotă, inclusiv inflamația, bacteriile patogene și factorii lor de virulență, genotoxinele, stresul oxidativ, metaboliții bacterieni și biofilmul [4]. Studiile asupra CRC denotă, că acest tip de cancer este întâlnit la ambele sexe și poate debuta la orice vârstă, dar este seminificativ mai frecvent in rândul bărbaților după vârsta de 50 de ani (riscul crește odată cu înaintarea în vârstă) [13]. Aproximativ 80% dintre cazuri sunt sporadice și apar la persoane fără riscuri aparente, din cauza unor factori externi cum ar fi dieta, fumatul (în special, în cazurile unor debuturi precoce au o influență foarte mare în determinarea cancerului la colon) și alcoolul (consumat în cantități crescute zilnic). Privind dieta – consumul crescut de grăsimi și neglijarea aportului de fibre alimentare, în special grăsimile animale nesaturate, uleiurile vegetale saturate; reducerea fibrelor vegetale din dietă – acestea, fiind consumate determină formarea unui scaun moale, care crește gradul de eliminare a factorilor carcinogeni ingerați. Dietele bogate în fibre reglează MI, reduc riscul de dezvoltare a CRC și pot fi rezultative în gestionarea mai bună a terapiei [14]. Unele boli inflamatorii intestinale – rectocolita ulcerohemoragica și boala Crohn cresc riscul de CRC de 4-20 de ori față de populația generală. Au fost revizuite diverse specii microbiene și asocierea lor cu tumorigeneza colorectală și consumul de carne roșie/procesată. Literatura de specialitate a demonstrat o abundență semnificativă de *Fusobacterium nucleatum*, *Streptococcus bovis/gallolyticus*, *Escherichia coli* și *Bacteroides fragilis* la pacientii cu adenom sau adenocarcinoma, comparativ cu indivizii sanatosi. Legătura dintre dietă, microbiomul intestinal și CRC a fost abordată și de Bultman S.J. [10]. Autorul susține că fibrele alimentare, carnea roșie, grăsimile animale au efecte deosebit de puternice asupra structurii microbiomului și influențează diferit riscul de CRC. Schimbările de durată în dieta noastră influențează CRC prin modificări ale microbiomului. Mecanismele de promovare a carcinogenezei de colon în acest caz includ: capacitatea microorganismelor de aderare la celulele colonului, modularea inhibării genelor supresoare tumorale, activarea oncogenelor și genotoxicitatea, precum și a țintelor responsabile de angiogeneză. Rolul acestor microorganisme în conjugarea cu componentele cărnii, inclusiv compușii N-nitrozo, amine heterociclice și hem a fost, de asemenea, evident în rezultatul unor studii multiple. Datele obținute în urma acestor investigații susțin rolul consumului de carne roșie în modularea progresiei CRC, precum și probabilitatea, că microbiomul intestinal poate să influențeze relația dintre CRC și dietă [5]. Conceptul recent al organismului uman, care susține o comunitate diversă de microorganisme a relevat rolul important pe care acestea îl joacă în mod sinergic în menținerea homeosta-

ziei normale. Echilibrul dintre microbiom și celulele epiteliale ale corpului uman este esențial pentru fiziologia normală. Dovezile din analiza meta-genomului sunt bazate pe faptul depistării unui dezechilibru sever al MI la pacienții cu CRC. Mai multe studii au sugerat, că MI poate secreta metaboliți – acizi grași cu lanț scurt (SCFA), vitamine, polifenoli și poliamine, care modulează susceptibilitatea colonului și a rectului, modificând inflamația și deteriorarea ADN-ului. Starea de dezechilibru a microbiomului (disbioza) a fost raportată la pacienții cu CRC, cu o populație în creștere de microbi patogeni, care provoacă o stare proinflamatoare și o scădere a microbilor, cunoscuți și sub denumirea de microbi comensali, care produc butirat. Asocierea complexă dintre comunitățile microbiene patologice care duce la progresia cancerului nu este încă pe deplin înțeleasă. Însă un lucru este cert, că un profil modificat al metaboliților microbieni joacă un rol direct în metabolismul CRC [10]. Modularea microbiomului este una dintre cele mai perspective strategii în medicină pentru a îmbunătăți sănătatea indivizilor. Prin urmare, cercetările ulterioare cu implicarea MI în studiile clinice în oncologie, precum și în tratamentul pacienților cu CRC sunt justificate pentru a determina eficacitatea tratamentelor sistemice a CRC, pentru a minimiza efectele adverse și pentru a crește ratele de supraviețuire [15]. Un număr tot mai mare de studii recente sugerează, că progresia CRC este legată de compoziția MI, care în condiții normale servește drept barieră pentru alți agenți patogeni sau infecții din intestin și modulează inflamația prin implicarea sistemului imunitar al gazdei. Componența MI nu este legată doar de inflamația intestinală asociată cu tumorigeneza, ci și de modularea răspunsului imun anticancer. Studiile au arătat, că MI poate fi folosită în calitate de biomarker pentru a prezice efectul imunoterapiei și pentru a îmbunătăți eficacitatea imunoterapiei în tratarea CRC prin modulare [16]. Mai sus au fost indicate mai multe specii bacteriene, care sunt implicate în dezvoltarea CRC, însă modificările asociate cu CRC ale microbiotei fecale și potențialul lor pentru screening-ul acestui tip de cancer rămân a fi explorate. Au fost efectuate studii, privind secvențierea metagenomică a probelor fecale pentru identificarea markerilor taxonomici care disting pacienții cu CRC de grupul martor (fără tumori) într-o populație de studiu de 156 de participanți. Depistarea hemoragiilor oculte în scaun, se realizează de obicei cu ajutorul unui test imunologic efectuat din fecale (FIT), metoda fiind extrem de fiabilă, inclusiv pentru detectarea unor cantități extrem de mici de sânge, aflate în compoziția fecalelor. Rezultatele acestor investigații au arătat, că precizia detectării metagenomice a CRC a fost similară cu FIT, iar atunci când ambele abordări au fost combinate, sensibilitatea s-a îmbunătățit cu > 45% față de FIT, menținându-și în același timp specificitatea. Precizia detectării metagenomice a CRC nu se deosebea semnificativ între cancerul în stadiu incipient și cel tardiv și a fost validată în populații independente de pacienți și de control (N = 335) din diferite țări. Modificările asociate cu CRC în microbiomul fecal au reflectat, cel puțin parțial, compoziția comunității microbiene la nivelul tumorii în sine, indicând faptul că diferențele observate pot dezvălui interacțiuni gazdă-microb legate de tumoră. Într-adevăr, a fost dedusă o schimbare metabolică de la degradarea fibrelor în grupul martor la utilizarea carbohidraților și aminoacizilor gazdă la pacienții cu

CRC, însoțită de o creștere a metabolismului lipopolizaharidelor [16, 17]. Evaluarea MI umane poate fi critică în acest sens, deoarece perturbarea comunității normale de bacterii intestinale este o problemă importantă în dezvoltarea CRC. Cu toate acestea, mai multe studii au evaluat deja diferite aspecte ale asocierii dintre microbiotă și CRC. Nu numai că au fost elucidate modificările bacteriilor intestinale detectate în probele de scaun și țesut la pacienții cu CRC, dar în plus, a fost evaluată importanța metaboliților derivați din bacteriile intestinale, relația lor cu microbiota și modificările epigenetice [18]. Prin urmare, CRC reprezintă până în prezent unul dintre cele mai comune tipuri de cancer din lume, iar tot mai multe dovezi indică faptul, că MI este implicată în carcinogeneza, formarea și progresia CRC, precum și în răspunsul său la diferite terapii sistemice. Influența geografiei, rasei, vârstei, sexului și dietei asupra compoziției MI servesc drept informații importante pentru screening-ul, detectarea precoce și predicția rezultatului tratamentului CRC. Măsurile menite pentru a îmbunătăți valorile clinice ale MI vor sta la baza noilor strategii pentru prevenirea și tratarea CRC.

Astfel, perturbarea comunității normale de bacterii intestinale reprezintă o problemă importantă în dezvoltarea CRC, astfel noi markeri predictivi ai probabilității apariției acestui tip de neoplasme maligne pot fi identificați în modificări ale compoziției calitative şi cantitative a MI. Este argumentată elaborarea ulterioară a preparatelor în baza plantelor medicinale autohtone identificate anterior, care pe de o parte au efect anti-cancer, iar pe de altă parte posedă și proprietăți prebiotice, stimulând multiplicarea florei microbiene intestinale normale. Formarea dirijată și menținerea valorilor clinice ale microbiotei intestinale va sta la baza elaborării noilor strategii în prevenirea și tratarea CRC.

Referințe:

1. TLASKALOVA-HOGENOVA H., STĚPANKOVA R., KOZAKOVA H. ET AL. The role of gut microbiota (commensal bacteria) and the mucosal barrier in the pathogenesis of inflammatory and autoimmune diseases and cancer: contribution of germ-free and gnotobiotic animal models of human diseases. In: *Cell. Mol. Immunol.* 2011; 8: 110-120.
2. SUNG, HYUNA; FERLAY, JACQUES; SIEGEL, REBECCA L. ET AL. Global Cancer Statistics 2020: GLOBOCAN Estimates of Incidence and Mortality Worldwide for 36 Cancers in 185 Countries. In: *A Cancer Journal for Clinicians.* 71 (3), 2021, p. 209-249.
3. M. MALVEZZI1, C. SANTUCCI1, P. BOFFETTA, ET AL. European cancer mortality predictions for the year 2023 with focus on lung cancer. In: *Annals of oncology*. Volume 34 - Issue 4 – 2023, p. 410-419.
4. CHENG Y, LING Z, LI L. The Intestinal Microbiota and Colorectal Cancer. In: *Front Immunol.* 2020 Nov 30;11:615056. doi: 10.3389/fimmu.2020.615056.
5. NADINE ABU-GHAZALEH, WENG JOE CHUA, VINOD GOPALAN. Intestinal microbiota and its association with colon cancer and red/processed

meat consumption. In: *Journal of Gastroenterology and Hepatology*. Vol.36, iss.1. 2021, p. 75-88.

6. ARTEMEV A, NAIK S, POUGNO A, ET AL. The Association of Microbiome Dysbiosis With Colorectal Cancer. In: *Cureus*. 2022 Feb 12;14(2):e22156.
7. ЛАГУТИНА С.Н., ЗУЙКОВА А.А., ДОБРЫНИНА И.С. И ДР. Изменение кишечной микробиоты как предиктор развития колоректального рака у лиц пожилого возраста: клинический случай. В: *Клиническая практика.* 2022;13(3):109-113.
8. BRUNO PÉRICHON, JULIAN LICHTL-HÄFELE, EMMA BERGSTEN ET AL. Detection of Streptococcus gallolyticus and Four Other CRC-Associated Bacteria in Patient Stools Reveals a Potential “Driver” Role for Enterotoxigenic Bacteroides fragilis. In: *Front. Cell. Infect. Microbiol*. 2022, 12, 794391
9. MARCOS-FERNÁNDEZ RAQUEL, BLANCO-MÍGUEZ AITOR, GUADAMURO LUCÍA ET AL. Explorando la presencia de la isla genómica PKS mediante anticuerpos específicos dirigidos a la maquinaria productora de colibactina. In: *XI Workshop de la Sociedad Española de Microbiota, Probióticos y Prebióticos*. 2020.
10. BULTMAN S.J. Interplay between diet, gut microbiota, epigenetic events, and colorectal cancer. In: *Molecular nutrition and food research.* 2017; vol. 61(1): 1500902.
11. ARTHUR JC. Microbiota and colorectal cancer: colibactin makes its mark. In: *Nature Reviews Gastroenterology & Hepatology*. 2020, 17 (6): 317-318.
12. DAI Z, ZHANG J, WU Q, ET.AL. The role of microbiota in the development of colorectal cancer. In: *Int J Cancer*. 2019 Oct 15;145(8):2032-2041.
13. GANGIREDDY, VENU GOPALA REDDY; TALLA, SWATHI. Gender Disparities in the Incidence of Colorectal Cancer in the Era of Screening Colonoscopy. *American Journal of Gastroenterology*. 2018, 113: 99-101.
14. MAHA-HAMADIEN ABDULLA, DISHA AGARWAL, JAIKEE KUMAR SINGH ET AL. Association of the microbiome with colorectal cancer development (Review). In: *International Journal of Oncology*. Volume 58 Issue 5. 2021.
15. REBERSEK, M. Gut microbiome and its role in colorectal cancer. In: *BMC Cancer.* 21, 2021, p.1325.
16. KIM J, LEE HK. Potential Role of the Gut Microbiome In Colorectal Cancer Progression. In: *Front Immunol.* 2022 Jan 7;12:807648.
17. ZELLER G., TAP J., VOIGT A.Y. ET AL. Potential of fecal microbiota for early-stage detection of colorectal cancer. In: *Mol Syst Biol.* 2014; 10: 766.
18. TARASHI S, SIADAT SD, AHMADI BADI S, ET AL. Gut Bacteria and their Metabolites: Which One Is the Defendant for Colorectal Cancer? In: *Microorganisms*. 2019 Nov 13;7(11):561.

INFAMAȚIA SISTEMICĂ CRONICĂ ȘI MECANISMELE DE DECLANȘARE A PROCESELOR PARAMETABOLICE

CHRONIC SYSTEMIC INFLAMMATION AND THE TRIGGERING MECHANISMS OF PARAMETABOLIC PROCESSES

Ion MEREUȚĂ, ORCID: 0000-0002-9711-5351
Anatolie BACIU, ORCID: 0000-0003-1966-4176
Lilia POLEACOVA, ORCID: 0000-0001-8212-096X
Vasile FEDAȘ, ORCID: 0000-0003-2129-6413
Institutul de Fiziologie și Sanocreatologie al Universității de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova

CZU: 616-002.2-056.25

e-mail: ion.mereuta@usmf.md
e-mail: anatolikbacio@gmail.com
e-mail: bostan-lilia@mail.ru
e-mail: vasilefedash@gmail.com

The paper discusses the mechanisms of the primary occurrence of obesity through the activation of the pro-inflammatory system, which ultimately lead to the occurrence of meta-inflammation. The study of immunometabolism includes two main aspects: 1) the effects of the immune system on organs and tissues through the control of systemic metabolism; 2) the influence of the metabolic state of the bioenergetic organism through immune cells.

Obesity as a heterogeneous multifactorial chronic disease is characterized by a wide prevalence, progressive increase in morbidity, high cardiometabolic risk. Central and peripheral obesity with insulin resistance (IR) is closely associated with type II DM. Several mechanisms are involved in the genesis of impaired insulin sensitivity: lipotoxicity, glucotoxicity, endoplasmic reticulum stress (degradation of damaged proteins in the cell), mitochondrial dysfunction, oxidative stress and chronic inflammation in metabolically active tissues (adipose tissue, intestines, muscles, pancreas, liver).

Cuvinte-cheie: *macrofagi, metainflamație, obezitate, risc metabolic, rezistență la insulină.*

Obezitatea, ca o boală cronică multifactorială eterogenă, este caracterizată printr-o amplă prevalență, creștere progresivă a morbidității, risc cardiometabolic ridicat. Obezitatea centrală și periferică cu rezistență la insulină (IR) este strâns asociată cu DZ tip II. În geneza sensibilității afectate la insulină, sunt implicate mai multe mecanisme: lipotoxicitatea, glucotoxicitatea, stresul reticulului endoplasmatic (degradarea proteinelor deteriorate în celulă), disfuncția mitocondrială, stresul oxidativ și inflamația cronică în țesuturile active metabolic (țesut adipos, intestine, mușchi, pancreas, ficat) [1].

Toate aceste mecanisme sunt inerente obezității. Relația dintre inflamația cronică a țesutului adipos și sensibilitatea la insulină, afectată pentru prima dată, a fost relatată de

A. Matsumori și colab. în 2022, care au constatat, că în obezitate, adipocitele produc o cantitate în exces de TNF α-adipocitokină asociată cu cașexie în cancer, iar neutralizarea α-TNF reduce IR. Acum este stabilit că obezitatea caracterizată prin afectarea imunității înnăscute și dobândite, centrală și periferică produce metainflamația [2].

Spre deosebire de simptomele clasice de inflamație acută, cunoscute încă din lucrările lui Celsus și Galen roșeață (rubor), edem (tumor), febră (culor), durere (dolor), disfuncție (functio laesa), meta-inflamația legată de obezitate, are o serie de caracteristici specifice: 1) ea este de natură metabolică, deoarece se induce în principal de nutrienți și afectează metabolismul țesuturilor; 2) este asociată cu supraexpresia moderată a mediatorilor proinflamatori, de exemplu: ea poate fi latentă, subacută, de nivel scăzut; 3) însoțește modificarea structurii țesuturilor metabolice, favorizând infiltrarea celulelor imune; 4) este cronică și nu are rezoluție spontană - reacțiile inflamatorii în metabolismul țesuturilor și celulelor imune se stimulează reciproc. Declanșatorii cheie ai metainflamației în obezitate sunt hipoxia celulară, mecanică, stresul adipocitelor, excesul de conținut de acizi liberi grași și lipopolizaharide [3].

În plus, față de rolul principal, prin stocul energetic sub formă de trigliceride (TG) și mobilizarea acizilor grași liberi, țesutul adipos asigură reglarea homeostaziei imune. Adipocite albe constituie 90% din volumul țesutului adipos și până la 20-40% din numărul tuturor celulelor sale. Adipocitele produc aproximativ 600 de adipokine – substanțe biologic active care acționează pe baza efectelor paracrine, autocrine sau endocrine și care comunică cu sistemul nervos central, inimă, țesut muscular, vase sanguine, pancreasul endocrin și exocrin, alte organe și țesuturi. Adipokinele includ citokine clasice, chemokine, proteine ale sistemului alternativ al complementului; proteine care reglează homeostazia vasculară, angiogeneza, tensiunea arterială, metabolismul lipidic și al carbohidraților. Stromal, complexul vascular este reprezentat de pre-adipocite, fibroblaști, celule endoteliale și mușchi netezi, precum și celule ale sistemului imunitar - macrofagi, limfocite, celule dendritice, eozinofile, mastocite. Celulele stromale sunt implicate în menţinerea homeostaziei ţesutului adipos prin reglarea formării capilarelor, formarea unui complex extracelular, precum și producerea de citokine și hormoni [4, 5].

Macrofagii sunt cea mai mare populație de celule imunitare din țesutul adipos. În stare stabilă ei reprezintă 5-10% din totalul leucocitelor (macrofagi rezidenți), iar în obezitate numărul lor crește atingând până la 50% datorită recrutării din patul vascular (recrutarea macrofagilor).

În funcție de expresia markerilor de suprafață și de profilul citokinei, ei sunt împărțiți în 2 tipuri. Macrofagii M2, activați alternativ, sunt caracterizați prin expresia receptorilor de manoză implicați în fagocitoză (CD206) și galactoză-C-lectină de tip 1 (MGL1), precum și citokine antiinflamatorii, cum ar fi interleukina-10 (IL-10) și factorul de creștere transformator-β (TGF-β). Macrofagii M1, activați clasic, exprimă CD11c și produc citokine proinflamatorii IL-6, α-TNF, etc. Cu un echilibru energetic pozitiv, expansiunea firească a țesutului adipos se dezvoltă în principal prin recrutare și diferențiere cu formarea de noi celule progenitoare adipocitare, care promovează formarea fenotipu-

lui de obezitate hiperplazică, sensibilă la insulină [6, 7]. Patul vascular este o sursă de tulpină mezenchimală și de celule, care sunt recrutate de țesutul adipos, el transformându-le în pre-adipocite. Pe măsură ce organismul are nevoie, pre-adipocitele sunt incluse în programul adipogenezei.

Având în vedere rolul dominant în procesul de depozitare și furnizare pentru organism, materialul lipidic necesită o livrare garantată de oxigen și nutrienți. Respectiv, punerea în aplicare a funcțiilor țesutului adipos depinde direct de starea vaselor ei. Matricea extracelulară (ECM) este prezentă în toate țesuturile corpului, oferindu-le siguranță arhitectonică, morfogeneză și procesele de diferențiere a acestora. ECM, reprezentată în principal de colagen, fibronectină și proteoglicani (biglican, decorin), se adaptează constant la modificările dinamice ale volumului adipocitelor. VKM servește ca un rezervor pentru factorii de creștere secretați de țesutul adipos, citokine și proteaze, a căror disponibilitate este esențială pentru integrarea structurală a adipocitelor și procesele de adipogeneză [8]. Sub influența adipokinelor antiinflamatoare (adiponectină, factorul de creștere a fibroblaștilor-21, IL-33), celulele limfoide congenitale (ILC2) care produc IL-5, sunt activate de IL-13. Aceste molecule, la rândul lor, stimulează producerea de IL-4 de către eozinofile și recrutarea de macrofagi rezidenți, precum și creșterea numărului de adipocite termogenice bej. Macrofagele rezidente (fenotip M2) au o contribuție importantă în procesul de angiogeneză și modificarea componentelor ECM, limitându-le elasticitatea. În primele etape de creștere a greutății corporale, procesele inflamatorii asigură adaptarea celulelor la un exces de nutrienți, prevenirea hipoxiei, fluxului excesiv de lipide în țesuturile slabe și dezvoltarea IR [9].

Trebuie remarcat că, în obezitate, țesutul adipos suferă și o remodelare patologică. Încălcarea adipogenezei duce la formarea obezității hipertrofice și producerea adipocitelor hipertrofiate cu un număr mare de citokine, inclusiv TNF α, IL-6, IL-8, proteina chemoatractantă monocitară-1 (proteina chimioatractantă monocitară-1, MCP-1), proteina C-reactivă (CRP), etc. Hipertrofia adipocitelor combinată cu scăderea vascularizării țesutului adipos (ca consecinţă a angiogenezei imperfecte) contribuie la dezvoltarea hipoxiei severe. Cercetările arată o relație strânsă între o scădere a presiunii parțiale a oxigenului și nivelul inhibitorului activator al plasminogenului-1, IL-6 și a leptinei. Hipoxia este un declanșator al morții adipocitelor prin necroză ischemică și apoptoză. La rândul său, aceasta stimulează infiltrarea țesutului adipos de către macrofagii recruți și activați (fenotip M1) [10]. Macrofagii formează structuri asemănătoare coroanei în jurul adipocitelor moarte. Fiecare kilogram de grăsime în exces duce la o acumulare de până la 30 de milioane de macrofagi; la fel crește brusc și producerea de citokine proinflamatorii [11]. Polarizarea laterală a macrofagilor prin predominarea fenotipului proinflamator M1 perturbă în cele din urmă semnalizarea insulinei [12].

Celulele imune nespecifice contribuie, de asemenea, la dezvoltarea inflamației. Proporția de celule limfoidale constituie pana la 10% din fracțiunea stromală – celule T, celule B, celule naturale ucigașe (NK), celule limfoidale congenitale de 2 tipuri. S-a descoperit, că limfocitele T și B fac parte din structurile asemănătoare coroanei, care în-

conjoară adipocitele moarte. Acumularea de celule T CD8+ și celule B în țesutul adipos crește conținutul de factori proinflamatorii și imunoglobuline G [9].

În funcție de condiții, celulele progenitoare adipocitelor pot schimba programul de diferențiere de la adipogeneză la fibrogeneză. Receptorii Toll-like (TLR, din engleză Toll-like receptors, din germană toll - minunat), care fac parte din membrana celulară a macrofagelor, leucocitelor, celulelor epiteliale, joacă un rol important în cooperarea răspunsului imun și homeostaziei metabolice. La om, au fost identificate 10 specii de TLR, printre care proprietățile TLR-4 au fost studiate în detaliu. În special, s-a stabilit că activarea lor de către lipopolizaharide şi alţi factori proinflamatori stimulează fibrogeneza.

Proliferarea fibroblastelor duce la o acumulare excesivă de colagen, ceea ce reduce plasticitatea țesutului adipos. Expansiunea adipocitelor într-un micromediu fix este asociată cu dezvoltarea stresului mecanic, care promovează supraproducția de citokine proinflamatorii. Fibroza ECM limitează capacitatea adipocitelor de a acumula lipide (dimensiunea unui adipocit este invers proporțională cu gradul de fibroză), iar ectopia de grăsime începe în țesuturile „fine” [11].

Obezitatea de obicei este însoțită de IR din cauza transmiterii afectate a semnalului de la receptorul de insulină la țintele sale printr-un mecanism de feedback negativ în cascadele de semnalizare intracelulare dependente de insulină. Cascada de insulină include receptorul de insulină, substratul receptorului de insulină (proteina IRS), cascada kinazei PI3 și sistemul de activare a transportorului de glucoză GLUT4. Protein kinaza Akt servește o țintă cheie a cascadei kinazei PI3. Ea fosforilează proteina AS160 (substrat Akt de 160 kDa), care reglează eliberarea transportorului de glucoză GLUT4 pe membrana celulară și asigură transportul glucozei în celulă.

Fosforilarea tirozinei receptorului de insulină și a substratului său IRS determină activitatea cascadei de insulină, iar fosforilarea specifică locului, dependent de insulină a Akt și AS160 care sunt un indicator al activității sale. Majoritatea citokinelor induse de obezitate reduc sensibilitatea țesuturilor la insulină prin activarea unui număr de kinaze: NF-κB (factorul nuclear κ-amplificator al lanțului ușor al celulelor B activate), IKK (inhibitorul κB kinazei), JNK (c-jun N-kinaza terminală). Aceste kinaze folosesc IRS ca unul dintre substraturi, fosforilându-l la mai multe reziduuri de serină, făcându-l inactiv și întrerupând transmiterea semnalului de-a lungul cascadei de insulină. Alături de citokine, acizii grași liberi (FFA) au și ei un efect proinflamator, al cărui nivel este puternic crescut în obezitate. FFA declanșează aceeași cascadă inflamatorie care implică NF-kB, IKK și JNK.

Ca rezultat, fosforilarea serinei a IRS este îmbunătățită în adipocite, iar cascada de insulină este oprită [13]. Obezitatea este însoțită de inflamație nu numai în țesutul adipos alb, ci și în cel maro. Sub influența TNF α, produs de macrofagele M2, activitatea termogenă a țesutului adipos brun scade, ca și captarea glucozei de către adipocitele bej și maro, iar sensibilitatea acestora la norepinefrină este afectată [14, 15].

Referințe:

1. KAZAKOU, P., KYRIAZOPOULOU, V., MICHALAKI, M. et al. Activated hypothalamic pituitary adrenal axis in patients with metabolic syndrome. In: *Hormone and metabolic research = Hormon-und Stoffwechselforschung = Hormones et métabolisme.* 2012, 44(11), pp. 839-844. doi: 10.1055/s-0032-1311632.
2. LIDELL, M.E., BETZ, M.J., ENERBÄCK, S. Brown adipose tissue and its therapeutic potential. In: *Journal of internal medicine.* 2014, 276(4), pp. 364-377. doi: 10.1111/joim.12255.
3. NAITO, R., MIYAUCHI, K. Coronary artery disease and type 2 diabetes mellitus. In: *International heart journal.* 2017, 58(4), pp. 475-480. doi: 10.1536/ihj.17-191.
4. MAHBUBA, S., MOHSIN, F., RAHAT, F. Descriptive epidemiology of metabolic syndrome among obese adolescent population. In: *Diabetes & metabolic syndrome.* 2018, 12(3), pp. 369-374.
5. MILLS, K.T., BUNDY, J.D., KELLY, T..N, REED, J.E., KEARNEY, P.M., REYNOLDS, K., CHEN, J., HE, J. Global Disparities of Hypertension Prevalence and Control: A Systematic Analysis of Population-Based Studies From 90 Countries. In: *Circulation.* 2016, 134(6), pp. 441-450. doi: 10.1161/CIRCULATIONAHA.115.018912.
6. BONARJEE, V.V.S. Arterial Stiffness: A Prognostic Marker in Coronary Heart Disease. Available Methods and Clinical Application. In: *Front Cardiovasc Med*. 2018, 5, p. 64. doi: 10.3389/fcvm.2018.00064.
7. SÁNCHEZ-CEINOS, J., RANGEL-ZUÑIGA, O.A., CLEMENTE-POSTIGO, M., et al. miR-223-3p as a potential biomarker and player for adipose tissue dysfunction preceding type 2 diabetes onset. In: *Molecular therapy. Nucleic acids.* 2021, 23, pp. 1035-1052. doi: 10.1016/j.omtn.2021.01.014.
8. HONG, S., HAN, K., PARK, C.Y. The triglyceride glucose index is a simple and low-cost marker associated with atherosclerotic cardiovascular disease: a population-based study. In: *BMC medicine.* 2020, 18(1), p. 361. doi: 10.1186/s12916-020-01824-2.
9. SOFRONI, L., STRATAN, V., TCACIUC, D. Imunodepresia – potenţial factor de risc în cancerul primar-multiplu al organelor hormonodependente. In: *Buletinul Academiei de Ştiinţe a Moldovei. Ştiinţe Medicale.* 2015, 3(48), pp. 182-185. ISSN 1857-0011.
10. CHO, A.R., KWON, Y.J., KIM, J.K. Pre-Metabolic Syndrome and Incidence of Type 2 Diabetes and Hypertension: From the Korean Genome and Epidemiology Study. In: *Journal of personalized medicine.* 2021, 11(8), p. 700. doi: 10.3390/jpm11080700.
11. FRANKLIN, S.S., LOPEZ, V.A., WONG, N.D. et al. Single versus combined

blood pressure components and risk for cardiovascular disease: the Framingham Heart Study. In: *Circulation.* 2009, Vol. 119, pp. 243-250.

12. CHAIX, A., MANOOGIAN, E.N., MELKANI, G.C., PANDA, S. Time-restricted eating to prevent and manage chronic metabolic Diseases. In: *Ann Rev Nutr.* 2019, 39, pp. 291-315.
13. ДЕДОВ, И.И., ТКАЧУК, В.А., ГУСЕВ, Н.Б., и др. Сахарный диабет 2 типа и метаболический синдром: молекулярные механизмы, ключевые сигнальные пути и определение биомишене1 для новых лекарственных средств. В: *Сахарный диабет*. 2018, Т. 21, № 5, сс. 364-375. doi: https://doi.org/10.14341/DM9730
14. KOLIAKI, C., LIATIS, S., KOKKINOS, A. Obesity and cardiovascular disease: revisiting an old relationship. In: *Metabolism.* 2019, 92, pp. 98-107. doi: 10.1016/j.metabol.2018.10.011.
15. RODIONOV, D.A., ARZAMASOV, A.A., KHOROSHKIN, M.S., et al. Micronutrient Requirements and Sharing Capabilities of the Human Gut Microbiome. In: *Frontiers in microbiology.* 2019, 10, p. 1316. doi: 10.3389/fmicb.2019.01316.

PHILONTHUS LEPIDUS (GRAVENHORST, 1802), SPECIE NOUĂ ÎN COMPONENȚA FAUNISTICĂ A COLEOPTERELOR DIN REPUBLICA MOLDOVA (COLEOPTERA, STAPHYLININAE, STAPHYLINIDAE)

PHILONTHUS LEPIDUS (GRAVENHORST, 1802), A NEW SPECIES IN THE FAUNISTIC COMPOSITION OF ROVE BEETLES IN THE REPUBLIC OF MOLDOVA (COLEOPTERA, STAPHYLININAE, STAPHYLINIDAE)

Irina MIHAILOV, ORCID: 0000-0002-6804-4742
Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat din Moldova,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 595.76:574.2 (478)

e-mail: irinus1982@yahoo.com

Annual, the environmental conditions in the Republic of Moldova take on a changing hue with various peaks of manifestation of the presence during the seasonal period. This aspect reflects a direct influence on the staphylinid fauna in various biotopes on the territory of the Republic of Moldova. The short lived and heavy rains in May they emphasized the population accumulations of various insect species in the vegetative floors of some agrocenoses. In a the given case, the paper presents a sequence from the collections of staphylinids gathered during the years 2021 - 2023, namely from the vine sector in Cocieri village, Dubăsari district. Philonthus lepidus (Gravenhorst, 1802), the staphylinid from ord. Coleoptera, subfam. Staphylininae, fam. Staphylinidae it is the species reported for the first time on the territory of our country. As a basic element of the topic discussed in the paper, the species is included in the numerical composition of staphylinids from the general study list operated annually by specialists in the field. For a more detailed knowledge of the species mentioned in the premiere, the following characteristics are presented in the paper: place of detection, species status, morphological aspects, geographical distribution, bioecology, place of preservation in the scientific collection.

Keywords: *Philonthus lepidus (Gravenhorst, 1802), ord. Coleoptera, subfam. Staphylininae, fam. Staphylinidae, new species, Republic of Moldova.*

INTRODUCERE

Din urmăririle efectuate în plantația de viță de vie din s.Cocieri, r-l Dubăsari, pe parcursul anilor 2021-2023, s-au adunat mai multe probe constituite din cantități de sol, buruieni și exemplare de stafilinide. Ca rezultat obținut, specimenele extrase în numeric crescător au fost cele din genul *Philonthus*. Expunerea generală a estimărilor reprezentanților acestui grup de stafilinide mențin la baza cercetărilor diverse aspecte legate de repartiția biotopică, migrarea pe cele mai diverse grupări de habitate și substraturi, accentuarea a noi indivizi prin mențiuni în premieră cu specificări caracteristice, completarea listei operaționale de studiu, compararea faunistică a prezenței

anumitor reprezentanți cu faunistica altor țări, evidențele organizatorice a subfamiliilor în sistemul sistematic. Tehnic, extragerea stafilinidelor din probele de teren este un proces miticulos și de durată, urmat de identificările microscopice care la fel necesită dedicație profesională. Acest grup, anual este cercetat și completat cu exemplare ale diverselor specii care prezintă interes științific. Genul *Philonthus* Stephens, 1829, încadrează specii cu coloraţia tegumentului şi a pubescenţei diversificată (negru, cenuşiu, oranj, roşcat, galben), punctuaţia proeminentă şi adâncită. Capsula cefalică şi apendicii în raport cu axul longitudinal, are amplasare prognată, forme şi dimensiuni variate. Prezintă microsculpturi bine diferenţiate, suturi longitudinale şi transversale. Ochii (organele văzului compuşi, amplasaţi anterior sau posterior pe părţile laterale ale capului), sunt dezvoltaţi. Stafilinidele care populează locurile ascunse şi greu accesibile, posedă oceli. Antenele sunt de forme variate și poziţionate pe părţile laterale ale capsulei cefalice sau în faţa ochilor. Numărul segmentelor antenale variază de la specie la specie. Aparatul bucal este de structură tipică coleopterelor, rupt şi mestecat. Buza superioară (labrum) puternic dezvoltată este poziţionată transversal, bifurcată pe mijloc sub formă de adâncitură. Pe partea dorsală sunt prezenţi perişori senzoriali (indinspensabili în nutriţie). Mandibulele sunt dezvoltate. Maxilele situate sub mandibule sunt formate din mai multe piese: cardo, corelează cu capsula cefalică; stipeul, poartă două lame (lobi) mestecătoare (cea internă, lacinia puternic chitinizată şi externă, galea, slab chitinizată). Palpii maxilari formaţi din 3-5 articule sunt dispuşi lateral pe o proeminenţă numită palpiges. Buza inferioară (labium) formată din postmentum şi prementum, delimitează orificiul bucal în partea inferioară, fiind fixată de buza inferioară şi capsula cefalică. La majoritatea stafilinidelor mentumul cu submentumul sunt unite sau despărţite. Toracele şi apendicii constă din protorace (prothorax), mezotorace (mezothorax), metatorace (metathorax). Marginile laterale sunt îndoite ventral şi formează propleure pe care sunt prezente concrescenţe triunghiulare sclerotizate sau membranoase. Episternele protoracelui sunt unite cu trocanterele picioarelor. Aceastea fiind amplasate ventral, despart baza coxelor de marginea scleritelor. Scleritul ventral (prosternumul) de formă ascuţită, amplasat înaintea coxelor, acoperă suprafaţa inferioară a protoracelui. Spaţiul dintre primele coxe nesclerotizate este acoperit cu o membrană subţire pe care sunt amplasate stigmele respiratorii. Aripile anterioare (elitrele) sunt de formă şi dimensiuni variate, cu diverse reflecţii metalice, netede sau punctate. Forma scurtă a acestora, ce acoperă doar primele două segmente abdominale, sunt specifice majorităţii speciilor adaptate la mediul de viaţă ascuns. Picioarele stafilinidelor de tip alergător, variază după dimensiunea şi numărul articulelor acestora (coxa, trochanterul, femurul, tibia, tarsul). De obicei numărul de articule este de 5, uneori la speciile care populează solul sunt dezvoltate doar 4 sau 3. Numărul de articule ale picioarelor anterioare este un element important în cheile de determinare a majorităţii stafilinidelor. Stafilinidele din acest gen ocupă un divers spectru ecologic: litiera, grămezile plantelor acvatice în descompunere de pe malurile bazinelor curgătoare şi acumulare, scoarţa copacilor, straturile diferitor tipuri de sol.

Astfel după identificările determinative a fost accentuată o nouă specie pentru acest gen – *Philonthus lepidus* (Gravenhorst, 1802), încadrată în subfamilia Staphylininae, familia Staphylinidae, ordinul Coleoptera. În ordinea cercetărilor, studiul continuă cu expunerea aspectelor referitoare la statutul speciei, definirea trăsăturilor morfologice, forma și caracteristica organului copulator, potențialul extinderii geografice în alte țări, bioecologia, secvențe foto din baza de date al grupului de stafilinide.

MATERIALE ȘI METODE

Pentru cercetarea stratului superficial și a etajelor de buruieni din plantația de vie s-au aplicat metodele: colectarea manuală, săpăturile de sol, scuturarea, etc. Pentru separarea probelor după zilele de colectare, au fost folosite containere de plastic transparente cu etichete clasice pentru ordonanța evidențelor și înregistrărilor în registru. Identificarea și separarea adulților după gen, specie și sex s-a bazat pe utilizarea cheilor determinative de specialitate [1].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

***Philonthus lepidus* (Gravenhorst, 1802)**

(subfam. Staphylininae, fam.Staphylinidae)

Prezența în Republica Moldova. Cocieri, Dubăsari 08.05.2022 - 1♂, sub buruieni în plantație de viță de vie, colectat: Mihailov I.

Statut. Servește ca indicator de sezon al terenurilor deschise și habitate forestiere în cazul relocării cadavrelor. Este element important pentru domeniul de criminalistică [2].

Caracteristica morfologică. Femelele și masculii ating în lungime 5-7 mm. Adultul este de culoare neagră. Aparatul bucal, baza antenelor și picioarele de un galben-roșu, elitrele sunt roșii sau de un brun cu reflectare bronz verzui. Capul și pronotul foarte strălucitor fără anumite urme de microreticulații. Capul este mai îngust decît protoracele, de formă ovală, mai lung decît lat, unghiurile posterioare neaccentuate. Ochii sunt mici, mult mai scurți decît tîmplele. Antenele sunt destul de lungi, cu articolele antenale alungite. Protoracele aproape ușor alungit la bază și puternic îngustat spre partea din față (care se unește cu capsula cefalică). Liniile pe suprafața protoracelui sunt punctate din 1-3 puncte mici, fine, slab adîncite, Elitrele transversal, mult mai mult scurte și mai late decît protoracele, suprafața acoperită cu punctuație fină, densă și rugoasă. Abdomenul este definit cu punctuație rugoasă, la bază este diferită, mai netedă, fină și rară la vîrf. Aparatul copulator: punctuaţia pe tergitele anterioare (sternite) este mai rară comparativ cu punctuația elitrelor. Aedeagusul este lung, subțire, cu lobul median ascuțit la vârf. Paramerul la vârf este împărțit în trei părți late. Lobii laterali ai paramerului sunt mai scurți și mai lati, aproape de 3 ori mai scurți decît lobul median, care este mai lung, mai accentuat, cu 6-8 negi/tuberculi negri aliniați în 2 rînduri și cu 4 peri, adică două perechi laterale în afara tuberculilor, o pereche de peri extrem de mici, amplasați pe fața interioară în fața tuberculilor și o altă pereche puțin mai accentuați în spatele rândurilor de tuberculi [1], figura 1.

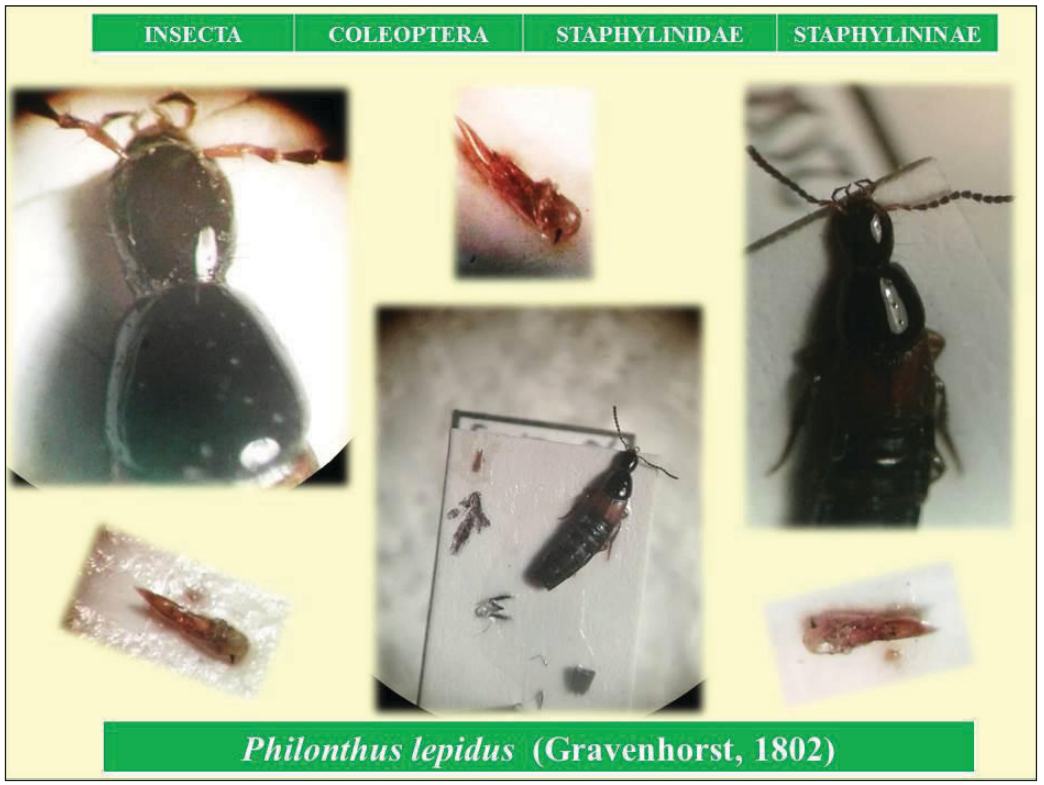


Figura 1. *Philonthus lepidus* (Gravenhorst, 1802), adultul, organul reproductiv: prezentare secvențială din baza de date. Mihailov I. (2023)

Răspândirea geografică. Statutul de prezență este înregistrat în țările: Europa: Austria, Belgia, Bosnia și Herțegovina, Marea Britanie, Bulgaria, Croația, Republica Cehă, Danemarca, Estonia, Finlanda, Franța, Germania, Ungaria, Italia, Letonia, Lituania, Ucraina, România, Polonia, Suedia, Elveția, Slovacia, Norvegia; Rusia (partea europeană: zona de centru și sud) [3, 4, 5]. Este semnalată și în Siberia [1]. Element palearctic.

Categorizarea bioecologică. Specie pedobiontă, saprobiontă, necrofilă. Zboară la capcana cu lumină. Poate fi întîlnită și în zonele de stepă, silvostepă, în zonele umede, etc.

Colecția (Coleoptera, Staphylinidae). Specia este depozitată în colecția Muzeului de Entomologie din cadrul Institutului de Zoologie, cutia 27.

CONCLUZII

Specia de stafilinid *Philonthus lepidus* (Gravenhorst, 1802) abordată în actuala lucrare este importantă nu doar pentru domeniul faunistic, bioecologic dar utilă și pentru tehnica criminalistică. Poate juca rolul de indicator de sezon în cazul organismelor

moarte aflate în proces de descompunere, ușurînd la stabilirea unor criterii, nivele, urme de înregistrare. Statutul de specie nouă pentru fauna țării noastre, oferă o completare în creșterea numericului stafilinidelor din genul *Philonthus* și grupului în întregime.

Referințe bibliografice:

1. Coiffait, H. Coleoptere staphylinidae de la region Paleartique occidentale. Sous famille *Staphilininae*. Tribus *Philonthini* et *Staphylinini*. Toulouse, 1974, vol. 2, 583 p. (120-121, 193-194).
2. Madra, A., Konwerski, S., Matuszewski, S., Necrophilous Staphylininae as indicators of seson of death and corps relocation. In: Forensic Science International. Volume 242, September, 2014. p.32-37.
3. *Philonthus lepidus* (Gravenhorst, 1802). https://fauna-eu.org/cdm_dataportal/taxon (accesat: 06.07.2023).
4. Stan, M. On the species of *Philonthus* Stephens (Coleoptera, Staphylinidae, Staphylininae, Staphylinini, Philonthina) in the collections of Romanian Natural History Museums. In: Travaux du Muséum National d'Histoire Naturelle «Grigore Antipa» Vol. LV (2), 28 décembre, 2012. p. 233-276 (p.244).
5. Глотов, С. В. Жуки стафилиниды отделения Стрельцовская степь. В: Збірник Наукових Праць Луганського Природного Заповідника, 2011. с.175-190.

Informația prezentată este parte din cercetarea științifică conform proiectului instituțional: Program de Stat - EVOLANTER, cod: 20.80009.7007.02.

ABORDĂRI METODOLOGICE DE CERCETARE A STĂRII ECOLOGICE A ECOSISTEMELOR URBANE

METHODOLOGICAL APPROACHES TO RESEARCH THE ECOLOGICAL STATUS OF URBAN ECOSYSTEMS

Vladimir MOGÎLDEA, ORCID: 0000-0001-8544-1742
Institutul de Ecologie și Geografie, Universitatea de Stat din Moldova,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 502.1:574.2

e-mail: vl.mogildea@yahoo.com

Urban ecosystems represent mainly human habitats, but usually include significant areas for wild species that are associated with urban habitats. They are socio-ecological systems composed of ecological infrastructure (green and blue) and built infrastructure (grey one). Environmental Infrastructure (EI) provides a wide range of benefits for the population: it reduces air pollution, water pollution, noise pollution, provides protection against floods, droughts and heat waves and maintains a connection between people and nature. Urban ecosystems are considered to be in "good condition" if living conditions for people and urban biodiversity are good. Another criterion refers to the balance within the ecosystem, between built and green infrastructure. The environment quality assessment in urban ecosystems requires a specific methodological approach, adapted to the complexity of this ecosystem type.

The methodology includes a framework of indicators for assessing the ecological state of urban ecosystems, mapping them to help design or implement policies on urban green infrastructure, its biodiversity as well as to measure progress towards international, national, regional or local goals in terms of stability and sustainability of urban ecosystems.

Keywords: *Urban ecosystem, ecological infrastructure, ecosystem services.*

ÎNTRODUCERE

Urbanizarea, extinderea orașelor și creșterea tot mai mare a necesității de resurse de hrană și apă determină procesele de ocupare a terenurilor, fragmentarea peisajului, etanșarea solului, extracția resurselor, schimbările climatice, pătrunderea speciilor invazive și poluarea mediului. Aceste presiuni dăunează habitatelor și afectează biodiversitatea și calitatea vieții umane, atât în ecosistemele urbane, cât și în ecosistemele înconjurătoare mai îndepărtate. Se estimează că presiunile climatice vor crește în continuare, afectând sănătatea și bunăstarea orașului prin dezastre naturale și evenimente extreme. Planificarea urbană durabilă este necesară pentru a îmbunătăți calitata atât a ecosistemelor urbane, cât și a celor din jur.

Ecosistemele urbane reprezintă în principal habitate umane, dar de obicei includ zone semnificative pentru speciile sinantrope, care sunt asociate cu habitatele urbane. Acestea reprezintă o combinație de infrastructură „gri”,cum ar fi infrastructura

rezidențială, industrială, comercială și de transport, mine, deșeuri și șantiere și infrastructură „verde” și „albastră”, cuprinzând acoperișuri și pereți verzi, parcuri, canale, râuri și lacuri. Ecosistemele urbane sunt sisteme socio-ecologice care sunt compuse din infrastructură ecologică (infrastructură verde+infrastructură albastră) și infrastructură construită (infrastructură gri) [1].

Este important de făcut distincție între noțiunea de „ecosistem urban” și „zonă urbană”. Prin „ecosistem urban”, ne referim la speciile de plante și animale care locuiesc în zonele urbane și la amestecul de habitat natural, seminatural sau artificial pe care le ocupă. Spații urbane verzi și albastre, inclusiv parcuri, grădini, copaci urbani, malurile râului, marginile drumurilor și alte zone de teren, găzduiesc o varietate de specii și pot contribui la furnizarea unei game largi de servicii ecosistemice, inclusiv spațiu verde pentru recreere, reglarea calității aerului, protecția împotriva inundațiilor și valoare estetică. Ecosistemele urbane pot include habitate care ar putea fi clasificate ca alte tipuri de ecosisteme, cum ar fi pășunile, pădurile, terenurile cu arbuști și corpurile de apă dulce, deși acestea sunt de obicei mici, neconectate, puternic modificate și departe de starea lor naturală. „Zonele urbane”, pe de altă parte, sunt privite ca zone dominate de infrastructura artificială, fiind o sursă de activități care au efecte dăunătoare asupra ecosistemelor atât în interiorul, cât și în afara zonei urbane. Extinderea zonelor urbane și industriale cauzează impacturi locale directe, cum ar fi fragmentarea habitatului, etanșarea solului și poluarea și este o presiune importantă asupra altor ecosisteme [2].

Metodologia include un cadru de indicatori pentru evaluarea stării ecologice a ecosistemelor urbane, cartografierea acestora pentru a ajuta la proiectarea sau implementarea politicilor privind infrastructura verde urbană, biodiversitatea precum și pentru a măsura progresul către obiectivele internaționale, naționale, regionale sau locale în ceea ce privește stabilitatea și durabilitatea ecosistemelor urbane.

MATERIALE ȘI METODE

Metodologia de evaluare și cartografiere a stării ecosistemelor urbane se bazează pe elaborările Comisiei Europene:

- Cartografierea și evaluarea ecosistemelor și a serviciilor acestora. Un cadru analitic pentru evaluările ecosistemelor în cadrul acțiunii 5 a strategiei UE privind biodiversitatea până în 2020 : Raport tehnic - 2013 - 067. Mediu. Document de discuție – Final, aprilie 2013 [3].
- Cartografierea și evaluarea ecosistemelor și a serviciilor acestora. Indicatori pentru evaluările ecosistemelor în cadrul acțiunii 5 a strategiei UE pentru biodiversitate până în 2020: al doilea raport – final, februarie 2014 [4].
- Cartografierea și evaluarea ecosistemelor și a serviciilor acestora. Cartografierea și evaluarea stării ecosistemelor europene: progres și provocări: al treilea raport - final, martie 2016 [5].
- Cartografierea și evaluarea ecosistemelor și a serviciilor acestora. Ecosisteme urbane : al 4-lea raport – final, mai 2016 [1].

● Cartografierea și evaluarea ecosistemelor și a serviciilor acestora. Un cadru analitic pentru cartografierea și evaluarea stării ecosistemelor în UE Document de discuție – Final, ianuarie 2018 [6].

● Cartografierea și evaluarea ecosistemelor și a serviciilor acestora: o evaluare a ecosistemelor UE [7].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

1. Indicatori de presiune și stare ecologică a ecosistemelor urbane

Starea ecosistemului se referă la calitatea fizică, chimică și biologică a unui ecosistem la un anumit moment în timp. Presiunea se referă la un proces indus de om care modifică starea ecosistemelor. Starea ecosistemului exprimă capacitatea potențială a unui ecosistem de a furniza servicii ecosistemice. Starea ecosistemului este utilizată pentru a evalua tendințele și a stabili obiective legate de îmbunătățirea calității mediului. [8].

Presiunile majore care acționează asupra ecosistemelor în general sunt: schimbarea habitatului, schimbarea climei, supraexploatarea, speciile invasive, poluarea și îmbogățirea cu nutrienți (tab.1).

Tabelul 1

Principalele presiuni care cauzează schimbarea ecosistemului

Presiuni	**Descriere**
Schimbarea habitatului	Principala presiune care provoacă schimbarea habitatului în ecosistemele terestre este ocuparea terenului. Acest lucru provoacă impacturi, cum ar fi fragmentarea, etanșarea, eroziunea și degradarea solului care poate provoca degradarea directă a unui habitat sau pierderea acestuia și înlocuirea cu un alt tip de habitat.
Schimbările climatice	Schimbările climatice antropice determină fluctuaţii în ciclurile de viaţă ale plantelor şi animalelor și evenimente extreme, cum ar fi inundațiile, secetele și incendiile care schimbă starea și caracteristicile habitatelor și ale speciilor prezente.
Supraexploatare	Gestionarea intensivă a terenurilor și supraexploatarea resurselor naturale, inclusiv pescuitul excesiv și extracția excesivă de apă, reduc calitatea habitatului și biodiversitatea.
Specii exotice invazive	Speciile exotice invazive pot înlocui speciile native, ocupându-le habitatele, reducându-le supraviețuirea și abundența și ducând la pierderea biodiversității.
Poluare și îmbogăţire cu nutrienți	Poluarea și îmbogățirea cu nutrienți apar atunci când componentele dăunătoare excesive, precum pesticidele, îngrășămintele și substanțele chimice industriale sunt introduse într-un ecosistem, depășindu-i capacitatea de a-și menține echilibrul natural și rezultând în ultima instanță în sol, apele subterane, apele de suprafaţă, ducând la schimbări ale ecosistemului.

Sourca: [9]

Presiunile cauzează diminuarea calității mediului. Scăderea presiunii indică îmbunătățiri ale stării ecologice. Indicatorii de calitate (de stare) a mediului ne spun de obicei **că există ceva în neregulă** în ecosisteme (sau în mediu) în timp ce indicatorii de presiune ne spun **de ce ceva nu este în regulă**. O creștere a indicatorilor de presiune este de obicei legată de o stare negativă a ecosistemului. Deci atât indicatorii de presiune, cât și indicatorii de stare a ecosistemului sunt relevanți pentru evaluarea ecosistemului. Nivelul presiunilor poate avea efecte diferite asupra stării ecosistemului, în funcție de tipul de presiune și dacă diferite presiuni acţionează simultan sau nu asupra răspunsului particular al ecosistemelor. De exemplu, pierderea habitatului poate afecta un stoc de pește într-un mod liniar ducând la o scădere treptată a populației, dar recoltarea dincolo de un nivel durabil al stocului de pește poate duce la schimbări bruște și neliniare ale populației. Indicatorii de presiune sunt măsurați în unități pe unitatea de timp, de exemplu cantitatea de azot depusă pe o pădure pe parcursul unui an (kg N/ha/an).

Tabelul 2

Indicatori de presiune în ecosistemele urbane

Presiuni	Indicatori
Schimbarea habitatului (conversia terenului)	**Teren luat anual pentru suprafețe construite per persoană (m2/persoană/an)**
	Etanșarea solului (ha/an)
Schimbarea climei	Numărul combinat de nopți tropicale (peste 20 °C) și zile fierbinți (peste 35 °C) (numar/an)
Poluarea și îmbogățirea cu nutrienți	**Emisii de NO_2, PM10, PM2,5 (kg/an)**
	Numărul de apariții anuale a unei medii maxime zilnice de 8 ore de O3 > 120 μg/m3 (numar/an)
	Numărul de apariții anuale în medie pe 24 de ore a PM10 > 50 μg/m3 (număr/an)
	Numărul de apariții anuale a mediei orare a NO2> 200 μg/m3 (număr/an)
	Numărul de apariții anuale de zgomot (de trafic) la niveluri care depășesc 55 db(A) în timpul zilei și 50 db(A) în timpul nopții (eventual indicate pe surse de zgomot) (număr/an)
Exploatare excesivă	Captări de apă (m^3/an)
Specii exotice invazive	Numărul de specii exotice invazive introduse anual (număr/an)

Sursa [6]

Schimbarea habitatului, poluarea și îmbogățirea cu nutrienți au cel mai înalt impact asupra biodiversității în Europa (tab. 3)

În Uniunea Europeană tendința spre urbanizare din ultimele decenii a dus la extinderea zonelor urbane . Se estimează că aproximativ 1 000 km2 pe an sunt transformate în suprafețe artificiale [10], ocupate în mare parte din teren arabil . Problemele includ pierderea resurselor de sol prin etanșarea solului, datorită acoperirii permanente a terenului cu material artificial impermeabil precum asfaltul şi betonul [11]. Acest lucru afectează producția de alimente, absorbția și filtrarea apei [10], alte funcții ale ecosistemului urban.

Tabelul 3

Presiuni majore asupra ecosistemelor urbane și impactul acestora asupra biodiversității în Europa

Schimbarea habitatului	Schimbarea climei	Supraexploatare	Introducerea speciilor exotice invasive	Poluarea și îmbogățirea cu nutrienți
Ocuparea terenului ***Fragmentarea peisajului din cauza extinderii urbane și a drumurilor din jurul orașelor;*** ***Canalizarea pâraielor și râurilor în zonele urbane.***	***Evenimente extreme: secete, inundații, incendii, valuri de căldură.***	***Extragerea pietrișului în jurul orașelor;*** ***Supraexploatarea apelor dulci de suprafață și subterane.***	***Expansiiunea speciilor invasive;*** ***Introducerea speciilor exotice în grădini.***	***Contaminarea soluli cu metale grele din activități industriale;*** ***Poluarea aerului cu niveluri critice de ozon;*** ***Poluarea fonică;*** ***Poluarea apei cauzată de managementul prost al apelor uzate.***

Chee:	Scăzut	Moderat	Înalt	Foarte înalt

Sursa [6]

Indicatorii de calitate a mediului se bazează pe măsurători de moment, de exemplu concentrația de azot într-un litru de apă de lac (mg N/l). Indicatorii de stare pentru calitatea mediului a ecosistemelor urbane acoperă temperatura urbană, calitatea aerului și apei, nivelurile de zgomot și diferite metrici care evaluează ponderea, tipurile și compoziția zonei construite în relație la densitatea populației.

O listă de indicatori de stare a ecosistemului urban este expusă în tabelul 4. Indicatorii enumerați în tabelul 4 pot fi măsurați sau cuantificați în întinderea spațială a orașului. Se propune ca evaluarea stării ecologice să se efectueze la nivelul Zonei Urbane Funcționale (ZUF) ca unitate spațială unificată pentru delimitarea orașelor din Europa

ținând cont de densitatea populației. O arie urbană funcţională este constituită dintr-un centru urban şi arealul proxim integrat economic centrului (ex: bazinul de recoltare al forţei de muncă, zona de navetă) [12].

Tabelul 4

Indicatori de stare ecologică a ecosistemului urban (calitatea fizico-chimică)

Indicatori de stare ai ecosistemelor urbane (calitatea mediului)	
Calitatea mediului	Temperatura urbană (°C)
	Niveluri de zgomot (dB(A))
	Procentul populației expuse la zgomotul rutier în zonele urbane de mai sus 55 dB în timpul zilei și peste 50 dB în timpul nopții (%)
	Procentul populației expuse la poluarea aerului peste standarde (%)
	Concentrația de poluanți ai aerului NO2, PM10, PM2,5, O3
	Concentrația nutrienților și consumul biologic de oxigen în apele de suprafață (mg/l)
	Calitatea apei de scăldat (niveluri de calitate)
	Procentul populației conectate la sistemul de canalizare a apelor uzate urbane și stații de epurare (%)
	Numărul de locuitori pe suprafata (numar ha-1)
	Suprafata artificiala per locuitor (m2 persoană-1)
	Teren luat anual pentru suprafete construite (m2 persoană-1)
	Lungimea rețelei de drumuri pe zonă (km/ha)
	Procentul din suprafața construită (%)
	Impermeabilitate (%)
	Locuri cu sol contaminat (număr)

Sursa [1]

Nu toți indicatorii din tabelele 2 și4 au utilizări egale. Pentru presiuni se reţin doi indicatori cheie: ocuparea terenului și emisii de poluanți atmosferici. Tabelul cu indicatorii de stare conține 10 indicatori cheie. Ei se referă la zgomot, calitatea aerului, calitatea apei și deșeuri.

Clasificarea indicatorilor de stare a ecosistemelor se bazează pe definirea stării ecosistemului și astfel face distincție între indicatorii de calitate a mediului (care exprimă calitatea fizică și chimică a ecosistemelor) și atributele (indicatori structurali și funcționali) ecosistemelor (care exprimă calitatea biologică a ecosistemelor). Indicatorii structurali spun ceva despre compoziția ecosistemelor, precum și despre situația în ceea ce privește biomasa și vegetația. Indicatorii funcționali descriu procesele ecosistemi-

ce. Atributele ecosistemului se referă atât la indicatorii structurali, cât și la indicatorii funcționali (tab.5).

Tabelul 5

Indicatori structurali (calitatea biologică) a ecosistemelor urbane

Atributele ecosistemului	
Indicatori structurali (atribute generale)	**Ponderea spațiului verde urban (%)**
	Ponderea suprafeței naturale (%)
	Ponderea suprafeței agricole (%)
	Ponderea suprafeței abandonate (%)
	Deteriorarea coroanei cu deteriorarea frunzelor arborilor (numărul de copaci afectați)
	Conectivitatea spațiilor verzi urbane (%)
	Fragmentarea spațiului verde urban
	Infrastructură verde (m2 persoană-1)
	Infrastructură albastră (m2 persoană-1)
	Acoperire cu copaci (ha)
	Spațiu verde urban (m2 persoană-1)
Indicatori structurali bazați pe diversitatea și abundența speciilor	Numărul și abundența speciilor de păsări (număr, numărul /ha)
	Numărul de specii de licheni (numărul/ ha)
	Numărul de specii exotice invazive (număr)
Indicatori structurali monitorizați conform directivelor UE privind natura	**Procentul ecosistemelor urbane acoperite de zona Natura 2000 (%)**
Indicatori structurali ai solului	Densitatea în vrac (kg/m3)
	Carbon organic din sol (SOC) (g/kg)
	Biodiversitatea solului (bogăția și abundența bazate pe ADN)
	Râme de pământ (număr, număr/ha)
Indicatori funcționali ale solului	**Capacitatea de apă disponibilă (mm/an)**

Sursa [1]

Atributele structurale ale ecosistemului descriu elementele spațiale care caracterizează o zonă urbană (verde urban, zone naturale, zone construite și zone abandonate),

suprafață acoperită cu arbori, fragmentarea spațiilor verzi urbane. Pentru a descrie pe deplin starea ecosistemului, trebuie de inclus atributele structurale ale ecosistemului bazate pe diversitatea speciilor și monitorizate conform directivelor UE privind natura. Având în vedere relația cauzală puternică dintre presiuni și starea ecosistemului, presiunile pot fi utilizate ca indicatori pentru a estima starea în cazurile în care indicatorii pentru starea ecosistemului nu sunt disponibili.

2. Condiții de referință

Pentru o mai bună înțelegere a ecosistemului urban este necesar de definit condițiile de referință pentru starea ecosistemului. O abordare comună pentru măsurarea stării ecosistemului se bazează pe asemănarea acestuia cu un mediu cel mai puțin afectat, referință sau stare istorică. Aceasta este, de exemplu, abordarea utilizată pentru a evalua starea ecologică a corpurilor de apă conform Directivei Cadru Apa.

Conceptul de „ecosistem urban curat" față de care starea actuală poate fi comparată nu este cu adevărat credibilă și nici nu oferă un cadru adecvat. Cum stabilim dacă ecosistemele urbane sunt în stare proastă sau bună? Conform studiului [1] ecosistemele urbane sunt considerate în „stare bună" dacă condițiile de viață pentru oameni și biodiversitatea urbană sunt bune. Aceasta înseamnă, printre altele, calitate bună a aerului și apei, o furnizare durabilă de servicii ecosistemice, o stare bună de conservare a speciilor și habitatelor și un nivel ridicat de diversitate urbană a speciilor. Un alt criteriu se referă la echilibrul din interiorul ecosistemului între infrastructura construită și cea verde.

Infrastructura construită și infrastructura verde constituie împreună ecosistemul urban și oferă o gamă largă de servicii ecosistemice, sociale, economice. Prin urmare, se propune ca starea ecosistemului urban să poată fi evaluată de-a lungul gradientului de la infrastructura construită la infrastructura verde. Recunoscând că cele două componente funcționale ale ecosistemelor urbane (infrastructura construită și verde) sunt esențiale pentru a înțelege starea ecosistemului a fost propus un set de abordări pentru a defini starea de referință a ecosistemelor urbane (tab.6)

Tabelul 6

Abordări pentru definirea unei stări de referință a ecosistemelor urbane

Abordări bazate pe:	Exemple de încadrare funcțională	Exemple de încadrare structurală
Țintele de politică existente	Ținte legate de eficiența energetică (obiective energetice UE 2030 și obiective climatice UE-2030), sau politici de atenuare a schimbărilor limatice (de exemplu, atingerea neutrtralității climatice a orașelor)	Ținte legate de calitatea aerului și apei, biodiversitate urbană

Noi obiective politice	Ţinte bazate pe obiective sau viziuni (de exemplu, o țintă de scădere vara a temperaturii medii în orașe pentru a atenua efectul de insulă de căldură urbană)	Obiective sau viziuni bazate pe ținte (de exemplu, raportul între infrastructura verde versus infrastructura gri; Accesul la spațiu verde urban pentru fiecare cetatean la distanța 10 minute de mers pe jos)
Indicatori (potențial maxim)	De exemplu, ecosistem urban bun – stare definită când valoarea indicatorului ajunge la o anumită valoare convenită.	Bazate pe ținte derivate empiric. Abordare folosită la corpurile de apă puternic modificate pentru a atinge potențial ecologic maxim conform DCA
Capacitatea de a oferi servicii ecosistemice	Prestarea de servicii ecosistemice evaluate prin metodologii agreate bazate pe ținte.	
Integritatea ecosistemului	Evaluarea comună a componentelor structurale și funcționale ale ecosistemelor	

Sursa [6]

Condițiile de referință pot fi definite sau convenite pe baza obiectivelor de politică existente. Altă abordare se bazează pe o analiză științifică a indicatorilor și a datelor asociate acestora pentru a defini praguri și niveluri de referință derivate empiric. Dat fiind că starea ecosistemului este definită ca fiind capacitatea de a furniza servicii ecosistemice, aciastă abordare presupune o relație pozitivă între starea ecosistemului și serviciile ecosistemice care încă are nevoie de mai multă fundamentare științifică.

3. Seviciile ecosistemice –indicator de stabilitate şi durabilitate a ecosistemelor urbame

Serviciile ecosistemice sunt beneficiile pe care oamenii le obțin din ecosisteme (definiție după Milenium Eevaluarea Ecosistemelor [8] sau conform definiție dată de către The Economics of Ecosystems and Biodiversity, TEEB – serviciile ecosistemice sunt contribuțiile directe și indirecte ale ecosistemelor la bunăstarea umană [13].

Cadrul de indicatori folosit pentru serviciile ecosistemice urbane include un set de indicatori cheie care poate fi utilizat pentru cartografierea și evaluarea ecosistemului urban (tab. 7).

Tabelul 7

Servicii cheie ale ecosistemelor urbane conform clasificării internaționale comune a serviciilor ecosistemice (CICSE)

Secțiuni SICES	Clase SICSE	Tipul clasei (servicii ecosistemice urbane)	Unitate prestatoare de servicii (UPS)	Cerere(necesitate)
Aprovizionare	Creșterea culturilor agricole	Legume, fructe	Grădini private și publice	Consum
	Apa de suprafata potabilă	Apă	Corp de apă	Consum
	Apă subterană potabilă	Apă	Corp de apă	Consum
	Apă de suprafață tehnică	Apă	Bazin de apă	Activități economice
	Apă subterană tehnică	Apă	Corp de apă	Activități economice
Reglare	Filtrare/sechestrare/stocare/ acumulare pe de ecosisteme	Reglarea calitatii aerului	Pădure, copaci, arbuști	Risc de expunere la poluare
	Reglarea climei globale prin reducerea concentraţiei GES.	Reglarea climei globale	Vegetație, sol	Risc de încălzire globală
	Reglarea climei la nivel local și regional	Reglarea temperaturii urbane	Infrastructură verde și albastră	Risc de expunere la temperaturi înalte
	Medierea zgomotului	Zgomot atenuat de vegetația urbană	Pădure, copaci, arbuști, suprafete vegetate	Risc de expunere la zgomot
	Ciclul hidrologic	Reglarea debitului de apă	Vegetație și suprafete permeabile	Risc de inundație
	Controlul inundațiilor		Zone umede	Expunere la inundare
	Polenizare și dispersarea semințelor	Polenizarea cu insecte	Grădini private și publice	Dependența polenizării de insecte

Culturale	Utilizarea fizică a terenului-	Recreere bazată pe natură	Parcuri, paduri, zone agricole din zona de navetă, zone umede, corpuri de apă, căi navigabile, Situri Natura 2000	Potenţial şi utilizare directă
	Științific	Educație bazată pe natură		Educație
	Educațional			
	Patrimoniu cultural			

Sursa: [14]

Alimentele și apa sunt cele mai importante servicii de aprovizionare din orașe. Serviciile cheie de reglare ale ecosistemelor din orașe sunt reglementarea calității aerului, zgomotului, temperaturii și debitelor de apă, inclusiv reglementarea inundațiilor. De asemenea, polenizarea este considerată relevantă, orașele pot contribui, de asemenea, la regllarea climatică globală. Cele mai importante servicii ecosistemice culturale sunt recreerea bazată pe natură , educația și moștenirea culturală (în măsura în care aceasta se referă la mediul inconjurator). Pentru fiecare serviciu este inclusă, Unitatea Prestatoare de Servicii (UPS) care se referă la „cea mai mică unitate fizică distinctă care generează un anumit serviciu ecosistemic” [14]. Expresia cererii (necesității) include trei categorii de indicatori: risc sau expunere (pentru serviciile ecosistemice de reglare); consum (pentru servicii ecosistemice de aprovizionare); preferință și utilizare potențială sau directă (pentru serviciile ecosistemice culturale) [15].

CONCLUZII

Presiunile majore asupra ecosistemelor urbane sunt schimbarea habitatului și a climei, poluarea și îmbogățirea cu nutrienți, introducerea speciilor invazive cu indicatorii chee - teren luat anual pentru suprafețe construite per persoană și emisiile de NO_2, PM10, PM2,5 (kg/an), iar indicatorii chee de stare ecologică ai ecosistemelor urbane (calitatea mediului) - ponderea populației expuse la zgomotul rutier și la poluarea aerului peste standarde, concentrația nutrienților și consumul biologic de oxigen în apele de suprafață, procentul populației conectate la sistemul de canalizare a apelor uzate urbane și stații de epurare.

“Starea bună” a unui oraș reflectă un echilibru „bun” sau „dorit” între infrastructura verde și infrastructura construită, care poate fi măsurată printr-o selecție de indicatori, atât funcționali, cât și structurali pentru a evalua starea ecosistemului urban și biodiversității urbane.

Bibliografie:

1. Mapping and assessment of ecosystems and their services. Urban ecosystems : 4th report – final, May 2016. Disponibil: Mapping and Assessment of Ecosystems and their Services https://ec.europa.eu › ecosystem_assessment [Accesat 05.09.22].
2. EEA Technical Report No 2/2015, European Environment Agency Disponibil: http://www.eea.europa.eu/publications/state-of-nature-in-the-eu. [Accesat 05.09.22].
3. Mapping and Assessment of. Ecosystems and their Services. An analytical framework for ecosystem assessments under action 5 of the EU biodiversity strategy to 2020 : Technical Report - 2013 - 067. Environment. Discussion paper – Final, April 2013. Disponibil: Mapping and Assessment of Ecosystems and their Services https://ec.europa.eu › MAESWorkingPaper2013 PDF. [Accesat 05.09.22].
4. Mapping and assessment of ecosystems and their services. Indicators for ecosystem assessments under action 5 of the EU biodiversity strategy to 2020: 2nd report – final, February 2014. Disponibil:Mapping and Assessment of Ecosystems and their Services https://ec.europa.eu › 2ndMAESWorkingPaperPDF. [Accesat 05.09.22].
5. Mapping and assessment of ecosystems and their services. Mapping and assessing the condition of Europe's ecosystems : progress and challenges: 3rd report - final, March 2016. Disponibil: Mapping and Assessment of Ecosystems and their Services https://ec.europa.eu › 3rdMAESReport_Condition. [Accesat 05.09.22].
6. Mapping and assessment of ecosystems and their services.An analytical framework for mapping and assessment of ecosystem condition in EU. Discussion paper – Final, Ianuary, 2018. Disponibil: Mapping and Assessment of Ecosystems and their Services. *https://ec.europa.eu* › ecosystem_assessment › pdf. [Accesat 05.09.22].
7. Mapping and Assessment of Ecosystems and their Services: An EU ecosystem assessment, EUR 30161 EN, Publications Office of the European Union, Ispra, 2020. Disponibil: An EU ecosystem assessment - JRC Publications Repository. https://publications.jrc.ec.europa.eu › JRC120383 [Accesat 05.09.22].
8. Millennium Ecosystem Assessment*,* 2005. Ecosystems *and* Human Well-being*:* Biodiversity Synthesis*.* World Resources Institute*,* Washington*,* DC. Ecosystems and Human Well-being: Biodiversity Synthesis. Disponibil: https://www.millenniumassessment.org › documents. [Accesat 05.09.22].
9. EEA, 2015a, *'European ecosystem assessment: Concept, data, and implementation',* EEA TechnicalReport No 6/2015, European Environment Agency. Disponibil: http://www.eea.europa.eu/publications/europeanecosystem-assessment. [Accesat 05.09.22].

10. EEA, 2015b, ‘*The European environment: State and outlook 2015’* (including European briefings: *Agriculture, Biodiversity, Forests, Freshwater, Hydrological systems, Land systems, Marine, Maritime activities, Soil, Urban systems, Natural capital and ecosystem services*), European Environment Agency. Disponibil: http://www.eea.europa.eu/soer. [Accesat 05.09.22].
11. GARDI, C. et al. Land take and food security: Assessment of land take on the agricultural production in Europe. In: *Journal of Environmental Planning and Management.* 2015, (58)5, p. 898-912.
12. ROŞU, L.I., BLĂGEANU, A. Arii urbane funcţionale și competitivitate teritorială. 2012. Disponibil: https://www.academia.edu/5778588/Arii_urbane_func%C5%A3ionale_si_competitivitate_teritorial%C4%83. [Accesat 02.05.2023].
13. TEEB. *The Economics of Ecosystems and Biodiversity: Ecological and economic foundation. Earthscan*. Cambridge. 2010. 39pISBN 978-3-9813410-3-4
14. ANDERSSON, E. et al. Scale and context dependence of ecosystem service providing units. In: *Ecosystem Services*. 2015. 12, p. 157-164.
15. WOLFF, S. et al. Mapping ecosystem services demand: A review of current research and future perspectives. In: *Ecological Indicators*. 2015. 55, p. 159-171.

***Notă:** Cercetările au fost efectuate în cadrul proiectelor: 20.80009.7007.11 – „Evaluarea stabilităţii ecosistemelor urbane şi rurale în scopul asigurării dezvoltării durabile”*

TICK-BORNE PATHOGENS IN URBAN GREEN SPACES IN CHISINAU'S CITY PARKS

Alexandr MOROZOV[1], ORCID: 0000-0002-6792-7957
Ion TODERAS[1], ORCID: 0000-0001-6159-5325
Vadim NIRCA[2], ORCID:
Anna VICTOROVA[2], ORCID:
[1] Center of Research of Biological Invasions, Institute of Zoology, Chisinau, Moldova
[2] Molecular Biology Department, Imunotehnomed Ltd., Chisinau, Moldova

CZU: 595.421(478-21)

e-mail: AcarologMD@gmail.com
iontoderas@yahoo.com

City parks of Chisinau, Moldova, were examined for the occurrence of host-seeking ticks and collected specimens were examined for presence of Borrelia spp. and Anaplasma phagocitophilum pathogens. In the spring season 2021, the collected individuals were Dermacentor reticulatus (n = 42), Demacentor marginatus (n = 21) and Ixodes ricinus (n = 146), Haemaphysalis punctata (n=2) . Totally, 5.2% of tested ticks were PCR-positive with A. phagocytophilum and 13.2% gave positive PCR results for B. burgdoorferi s.l.. We did not detect any mixed infections. These results indicate that city parks in Chisinau are habitat for ticks of high medical and veterinary importance. Due to the risk of acquiring tick-borne pathogens, the urban environment such as parks and home gardens, should be monitored for the presence of ticks and their infection with human pathogens. Screening of these areas is an important preventive element of environmental epidemiology.

Keywords: *Anaplasma phagocytophilum, Borrelia spp.,* Chisinau, city parks, ticks.

INTRODUCTION:

Ticks are hematophagous arachnids known to be primary vectors for various pathogens that cause diseases in humans and animals. These vector-borne diseases, including Lyme borreliosis and anaplasmosis, are of increasing public health concern globally [1]. Urban green spaces, with their rich biodiversity and frequent human interaction, can often serve as reservoirs for tick populations, thus increasing the potential for disease transmission [2]. Chisinau, the capital of Moldova, known as the "Green Capital", boasts of vast verdant spaces, parks, and recreational areas. These green spaces, while providing relaxation and a touch of nature amidst urban settings, may harbor ticks and consequently the pathogens they carry [3]. Given the recreational significance of these parks to the city's inhabitants and visitors, there is a pressing need to understand the tick distribution and associated pathogens within them. This study aims to provide an in-depth analysis of tick prevalence across different parks in Chisinau and investigate

the presence of specific tick-borne pathogens. The findings will not only inform local health authorities and park management but also emphasize the importance of awareness campaigns for the general public.

MATERIALS AND METHODS

Study Area:

Chisinau, the capital city of Moldova, spans across the central region of the country. It is often referred to as the "Green Capital" owing to its numerous parks and verdant spaces. The climate of Chisinau is continental with hot summers and cold winters. This city is an important cultural, economic, and political center of Moldova and is home to numerous historical monuments and government buildings. Chisinau, as of the last census prior to 2021, had a population approaching 700,000 inhabitants [4].

For the purpose of tick collection and research, samples were taken from three significant city parks of Chisinau frequented by residents and tourists alike: "La Izvor" Park, Park Rascani, and "Valea Morilor" Park.

Short Characteristics of the Collection Sites:

"La Izvor" Park: Covering an area of approximately 30 hectares, "La Izvor" Park is located in the western part of the city. Established in the late 20th century, the park surrounds a reservoir and features vast open spaces, playgrounds, and recreational zones. It is primarily populated by a variety of deciduous trees, including oaks and lindens, and is home to several species of birds and small mammals [5].

"Parcul Râșcani" (or "Rascani Park"): Spanning approximately 45 hectares, "Parcul Râșcani" is nestled in the northern sector of Chisinau. With origins dating back to the mid-20th century, this park is a blend of natural landscapes. It boasts a serene pond that attracts both local bird species and those migrating, providing a tranquil spot for visitors to relax. The park is dotted with pathways, making it a favored destination for joggers and walkers. A mix of evergreen conifers and broadleaf trees, such as maples and beeches, provide shade and add to the park's aesthetic appeal [6]. Children's play areas, coupled with open spaces for picnics and gatherings, make it a favorite among families. Additionally, the park often serves as a venue for local community events, bringing together residents in celebration and unity.

"Valea Morilor" Park: With an area of roughly 102 hectares, "Valea Morilor" Park is one of the largest green spaces in the city. Established in the 1950s, the park features a lake suitable for boating during summer and ice-skating in winter. The surrounding terrain is diverse, featuring cliffs, stairways, and a variety of tree species including pine, oak, and chestnut. The park is a hub of activity, offering various recreational activities and hosting several cultural events throughout the year [7].

Tick collections

The harvest period was in the spring months, April-May 2021. The ticks were col-

lected from vegetation using the flagging method, sweeping vegetation with flannel flags to a height of 1 m. The collected arachnids were identified according to the key of hard tick species identification under a stereomicroscope using the identification keys of Nosek (1972), Fillipova (1979, 1998) and Apanaskevich (2006, 2008) [8,9,10].

DNA analysis

DNA was isolated by the Prep-NA commercial kit (DNA Tehnology, Moskow, Russia) followed the manufacturer protocol [11], separately from each individual tick. Pools (5 isolates each) were made for screening, after which all positive pools (PCR+ = presence of pathogen) were retested for individuals.

The detection of *Borrelia spp.* was performed with Borrelia-gen commercial kit [12] (DNA Tehnology, Moskow, Russia).

The detection of *A. phagocytophilum* was carried out using real-time PCR that focused on a 77 bp segment of the msp2 gene, following established methods [13]. To verify positive outcomes for *A. phagocytophilum*, we employed a nested PCR that aimed at a 497 bp section of the 16S rRNA gene [14]. We then observed the nested PCR products using 2% agarose gel electrophoresis, and for staining, we utilized Gel Red by Biotium (Fremont, CA, USA).

RESULTS AND DISCUSSION

The objective of this study was to assess the prevalence and distribution of ticks in various parks in Chisinau, Moldova, and to determine the presence of specific pathogens within these tick populations. The results from the collection data, spanning two months (Table 1), provide an in-depth overview of the diversity and distribution of tick species across La Izvor, Parcul Râșcani, and Valea Morilor.

Ixodes ricinus, commonly known as castor bean tick, was the most prominent species across all the parks. When analyzed month by month, there seemed to be a clear uptick in the number of these ticks collected in May, as it always should be, based on the standard life cycle of ticks in our region. This suggests a possible seasonal increase in their activity, aligning with the spring season. Of interest, Valea Morilor's higher tick counts could be attributed to its larger size, richer fauna providing more hosts for ticks, and greater distance from urban influences, offering a more natural tick habitat.

Table 1

Monthly distribution of tick species across Chisinau parks in spring 2021.

Tick species/ Park	April				May			
	La Izvor	Parcul Rascani	Valea Morilor		La Izvor	Parcul Rascani	Valea Morilor	Total
D.reticulatus (imago)	2	1	8		5	3	20	**39**

D.reticulatus (nymphs)	0	0	0		0	0	3	**3**
D. marginatus (imago)	1	0	4		2	2	11	**20**
D. marginatus (nymphs)	0	0	0		0	0	1	**1**
Haemaphisalis punctata (imago)	1	0	0		0	0	1	**2**
I. ricinus (imago)	6	3	22		13	6	48	**98**
I. ricinus (nymphs)	1	1	5		8	3	30	**48**
Total	**12**	**5**	**47**		**27**	**14**	**106**	**211**

The second table focuses on the screening results, highlighting the prevalence of two significant tick-borne pathogens, *B. burgdorferi* sensu lato and *A. phagocytophilum*, within the *I. ricinus* and *D. reticulatus* populations (Table 2). The data suggests that there's a significant presence of these pathogens, especially the *B. burgdorferi* sensu lato, which is the causative agent for Lyme disease. This is particularly evident within the adult *I. ricinus* populations, with Valea Morilor once again standing out as a hotspot.

Table 2

Prevalence of pathogens in ticks from Chisinau parks

Tick species, Park	***Borrelia burgdorferi* sensu lato**	***Anaplasma phagocytophilum***	**Total**
I. ricinus (imago), "La Izvor",	3	1	4
I. ricinus (imago), "Parcul Rascani"	2	1	3
I. ricinus (imago), "Valea Morilor"	11	5	16
I. ricinus (nymphs), "La Izvor"	1	0	1
I. ricinus (nymphs), "Parcul Rascani"	5	2	7
I. ricinus (nymphs), "Valea Morilor"	5	2	7
*D. reticulatu*s (imago), "Valea Morilor"	1	0	1
Total	**28**	**11**	**39**

Such findings emphasize the importance of public health awareness. People frequenting these parks, particularly Valea Morilor, should be informed about the risks associated with tick bites, the potential symptoms of Lyme disease, and other tick-borne illnesses. Given that Lyme disease can present with diverse clinical manifestations, ranging from skin rashes to neurological complications if left untreated, this becomes even more crucial.

On the other hand, *A. phagocytophilum*, the agent of human granulocytic anaplasmosis, while less prevalent, is still of notable concern. The consequences of this pathogen can be severe, especially for individuals with compromised immune systems, the elderly, or those with co-infections.

Interestingly, while *D. reticulatu*s ticks were found in substantial numbers, only one adult from Valea Morilor tested positive for *B. burgdorferi* sensu lato, suggesting that the *I. ricinus* populations may be the primary carriers of this pathogen in the studied areas.

Considering the data from both tables, the urban environment's potential as a habitat for ticks of medical and veterinary significance cannot be understated. The high prevalence of these ticks in city parks like those in Chisinau implies that urban green spaces can be significant reservoirs for tick-borne diseases.

In 2006 Dr. Movila's study reported that 9% of tested *I. ricinus* ticks were infected with *A. phagocytophilum*, a figure that aligns closely with our findings of 7.5% among *I. rinicus* ticks [15]. However, there is a notable difference in the prevalence of *B. burgdorferi s.l.* While the 2006 study found a 25.2% positive PCR rate for *B. burgdorferi s.l.*, our recent findings indicate a lower prevalence of 19.2% among *I. rinicus* ticks. Although in raw comparison to the study conducted by Dr. Movila, our current research indicates a decline in the prevalence of pathogens in ticks from Chisinau parks there's no statistically significant difference, given a 95% confidence level. The critical z-value for a 95% confidence level is 1.96. If the computed z-value is greater than 1.96 or less than -1.96, the difference in proportions is statistically significant at the 95% confidence level.

For *B. burgdorferi s.l.*: The calculated z-value is approximately 1.72. This is less than 1.96, so the difference for *B. burgdorferi s.l.* is not statistically significant at the 95% confidence level.

For *A. phagocytophilum*: The calculated z-value is approximately 0.482. This is also less than 1.96, meaning the difference in proportions for *A. phagocytophilum* is not statistically significant at the 95% confidence level either.

Lastly, this study underlines the importance of environmental epidemiology in urban settings. Regular monitoring and screening of these areas, combined with public awareness campaigns, could play a pivotal role in disease prevention. In future studies, it would be beneficial to assess other potential tick-borne pathogens and possibly expand the study area to include other urban and suburban green spaces.

IN CONCLUSION, the presence of tick-borne pathogens in city parks in Chisinau, particularly in the *I. ricinus* population, accentuates the need for continuous monitoring and awareness campaigns. It's not just rural areas that present risks associated with ticks; urban green spaces can be just as perilous if not adequately addressed.

References:

1. Madison-Antenucci, S.; Kramer, L.D.; Gebhardt, L.L.; Kauffman, E. Emerging Tick-Borne Diseases. In: *Clin. Microbiol. Rev.* 2020, *33*, e00083-18. ISSN: 1098-660X https://doi.org/10.1128/cmr.00083-18
2. Hansford, K.M., Wheeler, B.W., Tschirren, B. and Medlock, J.M.,. Questing Ixodes ricinus ticks and Borrelia spp. in urban green space across Europe: A review. IN: *Zoonoses and public health*, *69*(3), 2022, pp.153-166. https://doi.org/10.1111/zph.12913
3. Morozov A., Fauna and epidemiological value of ticks (Acari, Ixodidae) in the passerine birds of the Republic of Moldova. / Autoreferat al tezei de doctor în ştiinţe politice, Chişinău, 2022.
4. Pavalean, V., Chisinau Municipality as a Development Region of The Republic of Moldova. IN: *Centre for Studies in European Integration Working Papers Series*, 2020, *1*(15), pp.71-77. ISSN: 2537-6187
5. Cîrlig, T.. Contribuții la studiul diversității, stării și gradului de vulnerabilitate a faunei vertebrate din parcul „La Izvor”, Bariera Sculeni, mun. Chișinău. In: *Acta et commentationes (Ştiinţe Exacte şi ale Naturii)*, 2020, *9*(1), pp.15-23. ISSN: 2537-6284
6. Nedbaliuc, B., Trofim, A., Chiriac, E., Grigorcea, S. and Nedbaliuc, R.,. Diversitatea taxonomică a perifitonului lacului Râșcani (Chișinău). In: *Acta et commentationes (Ştiinţe Exacte şi ale Naturii)*, 2017, *3*(1), pp.102-108. ISSN: 2537-6284
7. Ciobanu, C., Grădinile și parcurile istorice din Regiunea de Dezvoltare Chișinău. 2019 In: *Patrimoniul cultural: cercetare, valorificare, promovare* (pp. 113-113). ISBN 978-9975-84-104-7.
8. Apanaskevich, D.A.; Filippova, N.A.; Horak, I.G. The genus *Hyalomma* Koch, 1844. x. redescription of all parasitic stages of *H.* (*Euhyalomma*) *scupense* Schulze, 1919 (= *H. detritum* Schulze) (*Acari*: *Ixodidae*) and notes on its biology. In: *Folia Parasitol. (Praha)* 2010, *57*, 69–78. ISSN: 0015-5683, https://doi.org/10.14411/fp.2010.009
9. Filippova, N.A. *Arachnida Class: Ixodid Ticks of the Subfamily Ixodinae. Fauna SSSR Paukoobraznye*; In: Nauka: Leningrad, Russia, 1977; pp. 113–123.
10. Nosek, J.; Sixl, W. *Central-European Ticks (Ixodoidea)*; In: Mitt Abt Zool Landesmus Joanneum: Graz, Austria, 1972; pp. 61–92.
11. DNA tehnology official web site. Available: https://dna-technology.com/sites/default/files/prep-na_na_plus_ce.pdf [Accessed:1.9.23]
12. DNA tehnology official web site. Available: https://dna-technology.ru/sites/default/files/160-6_borrelio-gen_ivd_b_2018-11-12.pdf [Accessed:1.9.23]
13. Courtney, J.W.; Kostelnik, L.M.; Zeidner, N.S.; Massung, R.F. Multiplex real-

time PCR for detection of *Anaplasma phagocytophilum* and *Borrelia burgdorferi*. *J. Clin. Microbiol.* 2004, *42*, 3164–3168.

14. Massung, R.F.; Slater, K.G. Comparison of PCR assays for detection of the agent of human granulocytic ehrlichiosis, *Anaplasma phagocytophilum*. In: *J. Clin. Microbiol.* 2003, *41*, 717–722. ISSN: 0095-1137 https://doi.org/10.1128/jcm.42.7.3164-3168.2004
15. Movila, A.. The prevalence of Anaplasma phagocytophilum and Borrelia burgdorferi sensu lato in Ixodes ricinus tick (Acarina, Ixodidae) collected at the foci of Chisinau city, Republic of Moldova. In: *Bull. USAMV-CN Vet. Med*, 2006, *63*, pp.355-360. ISSN: 1843-5270

IMPACTUL FACTORILOR ALIMENTARI ŞI METABOLICI ÎN REPRODUCEREA INDUSTRIALĂ A PĂSĂRILOR

IMPACT OF FOOD AND METABOLIC FACTORS IN INDUSTRIAL REPRODUCTION OF BIRDS

Igor PETCU, ORCID: 0000-0002-5431-6057
Ion BALAN, ORCID: 0000-0002-5431-6057
Boris DEMCENCO, ORCID: 0000-0003-6241-2984
Feodora ROŞCA, ORCID: 0000-0002-7653-6215
Ana GRAMOVICI, ORCID: 0000-0003-3253-5672
Institutul Ştiinţifico-Practic de Biotehnologii în Zootehnie şi Medicină Veterinară,
str. Școlară 15, Maximovca, Anenii Noi, Republica Moldova

CZU: 591.53:591.16:598.2

e-mail: petcuigorr@gmail.com
e-mail: balanion@rambler.ru
e-mail: demcencoboris@gmail.com
e-mail: roscafeodora@gmail.com
e-mail: gramoviciana@gmail.com.

For the economic efficiency of the poultry breeding industry, it is necessary to create and physiologically maintain the metabolism of the organism of the breeding flock according to the food variety. The main task of industrial poultry farming is the development and testing of biologically active, economical and ecological feed substances that increase the reproductive properties and productivity of birds. One of the basic objectives in industrial poultry farming is to know, reveal and elucidate the biological, physiological and metabolic essence of the enhanced reproductive capacities of the parental stock. Thus, the effectiveness of industrial reproduction of birds is directly proportional to the development of technological, food and sexual disorders, which trigger interstitial metabolism dysfunctions. In this sense, great attention must be paid to the development and implementation of technologies capable of mitigating the consequences of metabolic dysfunctions. One of these approaches is systemic dietary, nutritional and pharmacological prophylaxis of metabolic disorders in birds of reproductive age.

Keywords: *birds, food, metabolism, reproduction.*

Asigurarea securității alimentare echilibrate a populației devine o problemă din ce în ce mai exigentă și este una dintre cele mai importante sarcini sociale ale comunității mondiale.

Experiența internațională a confirmat că posibilitatea de a intensifica procesul de creștere industrială a păsărilor agricole, într-un timp relativ, scurt este unul dintre principalii factori în asigurarea unei alimentații optime și echilibrate pentru populația lumii.

Orice decizie în domeniul producției de origine aviară, într-un fel sau altul, trebuie să vină în concordanță cu latura economică și să fie adaptată la condițiile economiei reale. Acest moment este deosebit de problematic în producerea produselor de origine animală, unde sunt implicate păsările, ca obiectele biologice vii, ale căror manifestare, referitoare la indicatorii reproductivi și productivi depinde, în mare măsură, de numeroși factori ai mediului ambiant, în primul rând, de cei alimentari. Factorii alimentari pot cauza tulburări metabolice la păsări prin insuficiența sau excesul de hrană, rații alimentare neechilibrate, apă necorespunzătoare etc.

Creșterea rapidă a păsărilor agricole, necesitatea consumului relativ mic de furaje, aplicarea tehnologiilor economice eficiente și alți factori favorabili demonstrează rentabilitatea ridicată a producției obținute din avicultură și o poziționează la nivel de lider în clasamentul concurenței produselor de origine animală. În același timp, ramura de creștere a păsărilor agricole reprezintă o industrie multifactorială destul de dificilă, atât la compartimentul furajerii și alimentației păsărilor, cât și la asigurarea inofensivității și calității produselor obținute, inclusiv a materialului reproductiv. În particular, factorii nutriționali și metabolici ai organismului efectivului reproducător, de cocoși și găini, joacă unul dintre rolurile principale în soluționarea majorității problemelor existente în acest domeniu.

Prin urmare, pentru eficiența economică a industriei de reproducție a păsărilor, este necesară, în primul rând, crearea și menținerea fiziologică a metabolismului organismului efectivului reproducător în funcție de varietatea alimentară, ceea ce duce la dezvoltarea favorabilă și sporirea proprietăților de reproducere a șeptelului avicol. În acest sens, o atenție deosebită se acordă tehnologiei de preparare a amestecurilor și complexității furajelor, precum și metodelor și mijloacelor de hrănire a păsărilor. Totodată, baza alimentară trebuie să dispună de o compoziție completă de proteine, grăsimi, glucide, minerale, vitamine și alte substanțe biologic active, contribuind la realizarea potențialului genetic al întregului efectiv avicol.

În creșterea industrială a păsărilor agricole, inclusiv în unitățile de reproducere, selecția efectivului se realizează inițial prin intermediul indicatorilor energiei de creștere intensivă a organismului, adausului diurnă și ai greutății corporale. Concomitent, întotdeauna există problema reducerii riscului financiar al producției avicole, soluționării problemelor de reproducere a efectivului patern, în special, la producerea ouălor pentru incubație, deoarece păsările folosite pentru reproducere sunt mult mai exigente în ceea ce privește compoziția și echilibrul compușilor biologic activi din rația alimentară și apă. Aceste necesități în reproducția păsărilor sunt datorate utilizării de nutrienți și minerale echilibrate în rațiile calorice alimentare, care nu permanent sunt posibil de optimizat în funcție de intensitatea proceselor fiziologice și metabolice ale organismului păsărilor. Din acest motiv, problema alimentației efectivului reproducător a existat continuu și este deosebit de actuală. Studiul și soluționarea acestei probleme importante a fost și va rămâne relevantă, deoarece continuu se produc modificări ale genotipului păsărilor, se ameliorează cantitativ și calitativ rațiile alimentare, se îmbunătățește compoziția aditivi-

lor furajeri și multe altele. Păsările de reproducție, incluse în ciclul reproducerii, trebuie să posede calități benefice sexuale și reproductive, ceea ce va permite, în cele din urmă, obținerea ouălor de incubație cu caracteristici satisfăcătoare bune. Totodată, trebuie de avut în vedere și, nu se exclude, că tendința de creștere a masei corporale și obezitatea poate reduce semnificativ calitățile reproductive ale păsărilor, ceea ce se exprimă printr-o reducere a intensității de copulare și prin efectele negative ale fertilităţii ouălor de incubație.

În avicultura industrială sunt create condiții tehnologice pentru accelerarea maximă a tuturor proceselor fiziologice, ceea ce duce la tulburări metabolice în organismul păsării, în special, în sistemul reproducător. Renunțarea la utilizarea antibioticelor furajere și folosirea substanțelor biologic active în hrana păsărilor pentru reproducție, este o tendință modernă în tehnologia de obținere a ouălor pentru incubație de înaltă calitate.

În unitățile specializate în reproducerea de prăsilă a păsărilor agricole, actualmente există situații de rebutare prematură a efectivului parental, care este asociată cu utilizarea unei cantități semnificative de antibiotice și care se reflectă, în mare măsură, asupra eficienței lucrului de selecție. În plus, antibioticele furajere în exces produc disfuncții severe ale sistemului reproductiv, reduc imunitatea naturală a organismului și proprietățile de reproducere a păsărilor.

În ultimii ani, în alimentația păsărilor din efectivul parental, pentru a spori productivitatea acestora au fost incluse diverse substanțe biologice, chimice și biologic active sintetice. De asemenea, s-au utilizat un șir de diferite compoziții farmaceutice complexe de diversă natură și compuși azotați în scopul profilaxiei diverselor boli frecvente și ameliorării echilibrului proprietăților fiziologice și metabolice ale sistemului reproducător.

La utilizarea intensivă și continuă a acestor componente în alimentația păsărilor reproducătoare, în ultimul timp, se înregistrează o digestibilitate scăzută a nutrienților furajeri, iar activitatea microflorei intestinale benefice este suprimată, ceea ce duce la scăderea potențialului de reproducere a efectivului parental. În această situație pentru ameliorarea și potențarea activității microflorei intestinale este necesară substituirea antibioticelor furajere utilizate pe scară largă și a stimulatoarelor hormonale de creștere cu substanțe biologic active inofensive noi. Substituirea propriu zisă va spori considerabil potențialul de reproducere al efectivului parental. În această ordine de idei, de mare interes sunt studiile științifice privind utilizarea prebioticelor, probioticelor, adsorbanților, precum și a substanțelor minerale lichide solubile în apă, elaborate pe baza acestora. Ultimele, de obicei, produc efecte benefice asupra statutului de bunăstare a păsărilor parentale și sporesc proprietățile de reproducere ale organismului.

Practica creșterii industriale a păsărilor denotă faptul, că anterior transferului păsărilor în efectivul parental este necesară o evaluare preliminară a acestora, cu o selecție riguroasă asupra indicilor fenotipici, ținându-se cont de valoarea lor de reproducție.

Conform materialelor literaturii de specialitate, urmează următoarea circumstanță frecventă în unitățile de reproducere industrială a păsărilor. Găinile dispun de o capaci-

tate mare de producție de ouă, în timp ce calitatea oului de incubație deseori este nesatisfăcătoare, adică ouăle rămân infertile din cauza caracteristicilor scăzute ale cocoșilor reproducători.

Un rol aparte în avicultura existentă de reproducere industrială îi revine substanţelor cu proprietăţi antioxidante şi antiradicalice în stoparea proceselor prooxidante, care generează diferite stări patologice, în mod special, a stresului oxidativ. Ultimul reprezintă o consecință a dereglării echilibrului dintre substanțele prooxidante (radicalii liberi) şi cele antioxidante. Deşi există o multitudine de radicali liberi, cei derivați din oxigen reprezintă cea mai importantă clasă de radicali produși în organismele vii. S-a demonstrat că multe afecțiuni ale sistemului de reproducere sunt strâns asociate unui stres oxidativ excesiv. Leziunile celulare și tisulare, la nivelul sistemului de reproducere, determinate de stresul oxidativ apar atunci când există o supraproducere de specii reactive de oxigen sau când organismul nu le poate înlătura din cauza funcționării defectuoase a sistemului antioxidant. Este cunoscut că oxigenul este necesar pentru a susține viața, însă metaboliții săi, cum ar fi speciile reactive de oxigen pot modifica funcțiile celulelor reproductive, punând în pericol supraviețuirea celulară, sau ambele. Prejudiciul indus de stresul oxidativ celulelor reproductive fiind condiționat de peroxidarea lipidelor, deteriorarea ADN-ului nuclear și mitocondrial. Astfel, potrivit studiilor literaturii de specialitate, odată cu scăderea concentrației de antioxidanți în organismul păsărilor, peroxidarea lipidelor se intensifică enzimatic în țesuturi și plasma sanguină cu formarea radicalilor liberi și speciilor reactive de oxigen, ceea ce duce la acumularea de substanțe toxice ale metabolismului. Prin urmare, administrarea de antioxidanţi are o importanţă majoră şi perspective benefice pronunţate în menţinerea statutului fiziologic și metabolic normal al organismului. Mai mult, unii autori susțin că utilizarea sistematică a antioxidanților neutralizează oxidarea radicalilor liberi în organismul vârste de reproducere. Concomitent, există dovezi că includerea antioxidanților în rațiile alimentare ale efectivului patern, asigură realizarea potențialului genetic, ameliorează funcțiile de reproducere și sporesc proprietățile de fecundare ale celulelor reproductive.

În prezent, există o situație în care a apărut necesitatea elaborării antioxidanților alimentari prin cercetare și producerii naționale a compușilor substanțelor furajere biologic active în cadrul programului de substituire a importurilor costisitoare. Produsele elaborate urmează a fi studiate multilateral și amplu în condițiile posibilităților de experimentare, implementare și utilizare a acestora în alimentația păsărilor din unitățile de reproducție, care sunt cele mai predispus la variațiile frecvente și neechilibrate potrivit cerințelor. Prin urmare, pentru a soluționa problema de rebutare prematură a păsărilor parentale și a menținerii potențialului lor de reproducere la un nivel înalt, producând în același timp ouă pentru incubație de înaltă calitate, este nevoie de cercetări științifice cuprinzătoare privind modalitățile de menținere și îmbunătățire a proprietăților reproductive ale păsărilor.

Reieșind din experiența acumulată în utilizarea diferitelor substanțe furajere pentru alimentația păsărilor agricole și pentru îmbunătățirea eficienței de reproducere și

producere a produselor avicole, în practica cercetării internaționale au fost multilateral efectuate diverse studii. În particular, recent s-au realizat cercetări privind efectul substanțelor furajere asupra capacității de reproducere a păsărilor parentale, precum și asupra evoluției microflorei intestinale și proceselor metabolice în perioada de reproducere a efectivului și producerii ouălor pentru incubație. Mecanismul de intensificare a proceselor metabolice constă în stimularea fosforilării oxidative, ceea ce presupune o creștere a consumului de oxigen și o sporire a sintezei de căldură. De asemenea, în ultimii ani s-au acumulat informații științifice despre influența diverșilor compuși biologic activi asupra sistemului reproducător și care caracterizează starea fiziologică și funcțională a organelor reproducătoare ale păsărilor, ținându-se cont de vârsta, productivitatea și bunăstarea organismului.

În același timp, implementarea potențialului genetic prin reproducție intensivă și al productivității actualelor încrucișări este accesibilă numai la păsările agricole, cu respectarea nivelului optim a condițiilor tehnologiei avansate de întreținere și alimentație echilibrată, care asigură o productivitate sporită de reproducere și de producție a ouălor pentru incubație. Cu toate acestea, problemele legate de ameliorarea proprietăților de reproducție a păsărilor de vârstă reproductivă și cele de sănătate a acestora, în prezent, rămân mai puțin studiate și sunt extrem de controversate.

Având în vedere nivelul actual de dezvoltare a subiectelor metabolice și reproductive în avicultura industrială, anumite aspecte legate de influența substanțelor furajere asupra proceselor metabolice, funcției tubului digestiv și, în special, a sistemului reproducător, precum și calitatea oului de incubație, nu au fost studiate în conformitate cu legitățile științifice conceptuale. Aceste circumstanțe încurajează la efectuarea cercetărilor privind mecanismul de evoluție a riscului de apariție a disfuncțiilor de reproducere a păsărilor. La fel, și elaborarea substanțelor furajere noi cu diverse proprietăți combinate de ingrediente, necesită un studiu complex și aprofundat, precum și cu o fundamentare teoretică și practică a utilizării substanțelor furajere în ciclul de reproducere a păsărilor și cel de producere a ouălor pentru incubație.

Actualmente pentru industria modernă de creștere și reproducere a păsărilor, sarcina principală este elaborarea și testarea substanțelor furajere biologic active, economice și ecologice, care sporesc proprietățile de reproducție și productivitatea păsărilor agricole, care dispun de efecte benefice asupra sănătății și, prin urmare, contribuie la menținerea vitalității șeptelului păsărilor prin aplicarea practică a acestor substanțe furajere. Spre deosebire de succesele obținute în alimentația efectivului reproducător cu randament înalt, există și o pierdere considerabilă de substanțe nutritive, ceea ce duce la pierderi de hrană și la poluarea mediului ambiant cu fosfor, azot și alți compuși alimentari. În general, pentru reproducerea industrială a păsărilor, primordiale sunt substanțele responsabile pentru digestibilitatea furajelor și eficiența utilizării substanțelor nutritive.

Din analiza literaturii științifice de specialitate, referitoare la reproducerea și întreținerea păsărilor, s-au înregistrat dovezi ale unor experimente pozitive în utilizarea microelementelor din compuși organici în tehnologia producerii de furaje, ceea ce se

datorează disponibilității ridicate a acestora și permite de a reduce volumul de includere a lor în furajele combinate. Concomitent cu diminuarea pătrunderii în organism a cantităților mari de microelemente în formă organică din furajele alimentare, se reduce și accesul de absorbție a metalelor grele și, ca rezultat, se îmbunătățesc caracteristicile reproducerii și sporesc parametrii calitativi ai ouălor pentru incubație. Mai mult decât atât, macro- și micronutrientele sunt unele dinte cele mai importante componente ale hormonilor glandelor endocrine, care influențează semnificativ sistemul reproducător și funcțiile secretorii ale tractului digestiv.

Viabilitatea și productivitatea păsărilor, în ansamblu, depind de rezistența naturală și de gradul de protecție imunologică, iar viabilitatea embrionară este determinată de starea morfologică și funcțională a celulelor reproductive și de calitatea ouălor de incubație, precum și de aspectul fiziologic și biochimic al dezvoltării embrionului. Dezvoltarea embrionară a găinilor, de asemenea, este influențată și de un efect pozitiv pronunțat al altor factori ai mediului, inclusiv cei alimentari. De exemplu, includerea în rația alimentară a păsărilor reproducătoare a concentrația optime de vitamina E, carotenoide și seleniu.

În literatura de specialitate există numeroase date științifice despre impactul diferitelor condiții de alimentare și întreținere a păsărilor destinate reproducerii. Cu toate acestea, nu au fost accesibile informațiile, care elucidează la nivel sistemic utilizarea în rațiile alimentare a substanțelor furajere biologic active și influența acestora asupra calității reproducerii.

Dintre factorii existenți, care influențează viabilitatea și valoarea reproductivă păsărilor de mare interes sunt diverși componenți ai aditivilor furajere. De exemplu, includerea în rația alimentară a păsărilor, a acizilor humici produce o sporire a rezistenței naturale a sângelui, contribuie la intensitatea reacțiilor imunologice ale organismului și influențează parametrii de reproducție industrială a păsărilor.

Este cunoscut, că unul dintre obiectivele de bază în avicultura industrială este cunoașterea, dezvăluirea și elucidarea esenței biologice, fiziologice și metabolice a capacităților sporite de reproducere a șeptelului parental. Menținerea, corecția și stimularea proceselor menționate în condițiile vieții industriale reprezintă o necesitate evidentă. Pe de altă parte, stimularea aplicată actual asupra intensității proceselor fiziologice și metabolice ale organismului păsărilor reproducătoare, nu întotdeauna produce reducerea riscului de apariție a disfuncțiilor reproductive, de dezvoltare și manifestare a proceselor patologice.

Ca urmare, în aceste situații, se pune întrebarea dacă este nevoie de utilizare a remediilor antibacteriene. Potrivit unor savanți, care au folosit antibiotice în cercetările acestor probleme au obținut cu succes rezultate impunătoare în combaterea dereglărilor și afecțiunilor intestinale și au înregistrat rezultate benefice în remedierea disfuncțiilor reproductive în condițiile creșterii industriale a păsărilor.

Alți specialiști din domeniul aviculturii subliniază rolul și semnificația enormă a antibioticelor furajere în componența rațiilor alimentare și evidențiază importanța acestora în asigurarea bunăstării efectivului avicol prin dovezi autentice argumentate ale

eficienței utilizării necondiționate de-a lungul anilor în industria reproducerii avicole. Pe de altă parte, administrarea de lungă durată a antibioticilor furajere provoacă diverse disfuncții și dereglări ale sistemului reproductiv, în deosebi a celui masculin. În acest context, numeroase rezultate științifice denotă, că utilizarea antibioticilor trebuie realizată în funcție de starea fiziologică a organismului și bazată pe principii stricte ale controlului folosirii acestora.

În condițiile aviculturii industriale, variabilitatea bacteriilor și virușilor, dezvoltarea rapidă a rezistenței la antimicrobiene a păsărilor forțează și dictează cerințe de cercetare și de utilizare a imunomodulatoilor și adaptogenilor în ciclul tehnologic de reproducere și exploatare a păsărilor. Utilizarea acestor remedii necesită un control riguros al ouălor de incubație, descendenților și calității produselor obținute. Mai mult, în practica reproducerii industriale a păsărilor, actualmente se folosesc pe scară largă amestecuri cu un conținut scăzut de substanțe sinergice și cu efecte sistemice direcționate asupra funcționalității anumitor organe. Ca exemplu, în acest sens, servește principala tendință în conceptul măsurilor sanitare veterinare și cele profilactice în avicultura modernă. Aceasta prevede elaborarea și implementarea în sectorul de producere a aviculturii, a substanțelor furajere multifuncționale pentru facilitarea nutrițională, îmbunătățirea tehnologiei de alimentație a păsărilor și sporirea proprietăților de reproducere a efectivului.

În ciclul de reproducție a păsărilor un component important la stadiul de rezistență a organismului și al intensității metabolismului servește gluconeogeneza, în calitate de sursă substanțială de carbohidrați. În acest caz, pentru necesitățile energetice ale funcționării sistemului reproductiv se consumă produsele neazotate ale aminoacizilor, iar în condițiile limitate ale carbohidraților principala sursă de energie devin acizii grași din rezervele de trigliceride. Pentru menținerea funcționalității organismului există o posibilitate de înlocuire a metabolismului energetic de tip carbohidrat cu unul lipidic, ceea ce duce la o scădere a consumului de carbohidrați, inclusiv în mușchi.

Pierderea semnificativă de energie în metabolismul lipidic și activarea glucocorticoizilor duce la acumularea de țesut adipos, ceea ce defavorabil se reflectă asupra funcționalității reproductive a păsărilor. Acest mecanism este asociat cu o creștere a secreției de insulină, acumularea de glucoză în sânge și insensibilitatea receptorilor la acțiunea corticosteronului în timpul stresului cronic. Stresul păsărilor, la rândul său, este urmat de scăderea numărului de limfocite din sânge și creșterea nivelului de heterofile, care și reprezintă una dintre cele mai caracteristice modificări ale metabolismului organismului aflat în stare de stres. La rândul său, tulburările metabolice provoacă dereglări ale metabolismului mineral, datorită excreției crescute de calciu, ceea ce duce la obținerea ouălor de incubație cu defecte ale cochiliei și dereglări ale sistemului musculo-scheletic al organismului, urmat de consecințele corespunzătoare asupra funcțiilor reproductive păsărilor. Etiologia tulburărilor metabolice ale sistemului reproductiv al păsărilor parentale, de asemenea, include și modificări ale regimului de iluminație, care reprezintă o variație de durată în funcție de un șir de factori, atât de origine ambiantă,

cât și ai mediului intern. O altă cauză esențială a tulburărilor metabolice în ciclul de reproducție a păsărilor sunt factorii termici. Potrivit informației științifice accesibile, pentru obținerea procentajului optim de ouă pentru incubație este necesară o temperatură a adăpostului de întreținere a efectivului reproducător de 21-22 °C, în timp ce eficiența productivității de ouă fertile scade considerabil, dacă temperatura în hală cu păsări scade sau crește cu 7 °C. Factorii tulburărilor metabolice ale sistemului reproductiv la păsările reproducătoare, în același timp, includ și un conținut în exces de hidrogen sulfurat, dioxid de carbon, amoniac.

Astfel, eficacitatea reproducerii industriale a păsărilor se află în concordanță directă cu dezvoltarea dereglărilor tehnologice, alimentare și sexuale, care declanșează disfuncții ale metabolismului interstițial în diferite organe și sisteme ale organismului, inclusiv în sistemul reproducător. În acest sens, în ambele sectoare, de cercetare și de producere, trebuie să se acorde o mare atenție elaborării și implementării tehnologiilor apte de a atenua consecințele disfuncțiilor metabolice și care contribuie la prevenirea dezvoltării acestora. Una dintre aceste abordări este profilaxia sistemică la nivel alimentar și nutrițional, cât și farmacologic a tulburărilor metabolice la păsările de vârstă reproductivă.

INFLUIENȚA EXTRACTULUI DE POLIFENOLI DIN NUCILE VERZI ASUPRA METABOLISMULUI GLUTATIONULUI DIN SERIUL SANGUIN AL COCOȘILOR

THE INFLUENCE OF THE POLYPHENOL EXTRACT FROM GREEN WALNUTS ON THE METABOLISM OF GLUTATHIONE IN THE BLOOD SERIES OF CHICKEN

Nicolae ROȘCA, ORCID: 0000-0003-4705-5618
Ion BALAN, ORCID: 0000-0002-5431-6057
Vladimir BUZAN, ORCID: 0000-0002-4982
Sergiu BALACCI, ORCID: 0000-0001-9961-6806
Vlada FURDUI, ORCID: 0000-0002-2232-3236
Ion MEREUTĂ, ORCID: 0000-000297115351
Galina Osipciuc, ORCID: 0000-0002-2232-3236
Roman CREȚU, ORCID: 0000-0002-3452-7658
Gheorghii BACU, ORCID: 0000-0003-5829-2764
USM. Institutul de Fiziologie și Sanocreatologie

CZU: 615.322:611.018.54

e-mal: nicolaerosca27@gmail.com
e-mail: balanion@rambler.ru
e-mail: vladimirbuzan@yahoo.com
e-mail: sergiobalacci@gmail.com
e-mail: vlada.furdui@mail.ru
e-mailmerutaion@yahoo.com
e-mail: galadok@rambler.ru
e-mail: creturoman1@gmail.com
e-mail: bacugheorghi@gmail.com

In this paper, the influence of polyphenol extract from green walnuts on glutathione metabolism in the blood serum of breeding roosters was studied. To achieve this purpose, hydroalcoholic extract from green walnuts was used, with a total antioxidant activity of 548,37 mg gallic acid equivalent/100 gr. For the study were used two batches of roosters, of five animals in each batch, experimental and control. As a result of the research on the influence of metabolism, changes were obtained in the content of SH-groups, G-TP, G-S-T, as well as amino acids, which are part of the glutathione composition and which were studied in different biological fluids and reproductive cells. The basic mechanism of the central role of thiol-mediated redox control in cellular metabolism is the ability of thiol groups to reversibly change their redox state with subsequent changes in the conformational, catalytic or regulatory functions of the protein. The basis of cellular redox homeostasis, through which the redox state of thiol protein groups can be maintained,

is the ratio between reduced glutathione (GSH) and oxidized glutathione (GSSG), present in most cells in millimolar concentrations [6, 9].

Cuvinte-chee: *glutation, extract, glutation redus, glutation oxidat, cellule.*

Monitorizarea metaboilzmului și al proceselor de dezvoltare continuă, realizat în mare parte prin schimbul tiollilor disulfurici, joacă un rol important în viabilitatea și funcționarea celulelor. Grupurile SH ale reziduurilor de cisteină sunt foarte semnificative pentru funcționarea enzimelor și proceselor metabolice care, stau la baza răspunsurilor la factorii de mediu și transferul de informații intracelulare - semnalizare celulară. În mod normal, formarea de radicali liberi și a produselor metabolice sub-oxidate pot apărea în timpul reacțiilor biochimice sub influiența continuă a factorilor nocivi. Echilibrul se mentine prin enzime cu capacități antioxidante capabile să neutralizeze molecula cu potențial ridicat de oxidare. În corp există patru direcțiii de apărare antioxidantă, care reduc semnificativ speciile reactive de oxigen, produse ale peroxidării grăsimilor si proteinelor. Unul dintre antioxidanții intracelulari cu un puternic efect detoxifiant și antioxidant este glutationul. Sistemul de glutation, include glutationul în sine și alte trei enzime (glutation peroxidaza, glutation transferaza și glutation reductaza) și este unicul din organism, care participă la trei din cele patru direcții de apărare.

Gruparea sulfhidrică (SH) este instrumentul principal în rolul glutationului și în implementarea antioxidantului în detoxifieri cu acțiune ionică – folosită ca donor de electroni în antioxidarea reacțiilor sedentare și care neutralizează peste trei mii de substraturi oxidate din organism. γ-Glutamil este o peptidă, conexiunea căruea asigură rezistența glutationului la peptidaze prin administrarea sa orală. Cel mai important rol al glutationului ca antioxidant se explică prin potențialul de reducere ridicat al moleculei și concentrația sa intracelulară ridicată (nivel milimolar). Sistemul de glutation leagă radicalii liberi, reduce peroxizii, precum și produsele de peroxidare a lipidelor, fosfolipidelor membranare, proteinelor, acizilor nucleici și le elimină din organism sub formă de conjugate netoxice. În plus, glutationul restaurează alți antioxidanți (vitaminele C și E) și acționează, de asemenea, ca un imunomodulator, participând la activarea celulelor ucigașe naturale (celule NK) și a limfocitelor T [11].

Mecanismul de bază al rolului central al controlului redox mediat de tiol în metabolismul celular este capacitatea grupărilor tiol de a-și schimba în mod reversibil starea redox cu modificări ulterioare ale funcțiilor conformaționale, catalitice sau reglatoare ale proteinei. Baza homeostaziei redox celulare, care poate ajuta la menținerea stării redox a grupelor tiol de proteine, este raportul dintre glutationul redus (GSH) și oxidat (GSSG), prezent în majoritatea celulelor în concentrații milimolare [9, 6].

Glutationul redus (GSH), fiind o tripeptidă formată din aminoacizii L-glutamat, L-cisteină și glicină, este mai puțin susceptibilă la oxidare decât Cys, făcându-l cel mai potrivit pentru menținerea potențialului redox intracelular. Importanța GSH în procesele dependente de redox este determinată de participarea sa la reglarea semnalizării celulare dependente de redox și de activitatea factorilor de transcripție, precum și de faptul că

este un antioxidant intracelular, jucând rolul de „scavandjer” de radicali liberi, un cosubstrat în reacțiile de detoxifiere cu peroxid, catalizată de glutation peroxidază (GPx) și glutation transferază (GST) și acționează ca un agent care reduce glutaredoxina oxidată (Grx), necesară pentru reducerea disulfurilor [2, 4, 8]. Menținerea raportului optim dintre glutation redus și glutation oxidat (GSSG) pentru celulă - GSH/GSSG - este o condiție importantă pentru viabilitatea acesteia. Deoarece în structura glutationului este inclusă gruparea –SH, aceasta se abreviază G-SH (glutation redus). Hidrogenul grupării tiolice poate fi cedat unei substanţe acceptoare de hidrogen, cu unirea a două molecule de gutation redus, formându-se o moleculă de glutation oxidat (diglutation), abreviat G-S-S-G, care exercită un rol in protectia organismului fata de stress-ul oxidativ și participă la reactiile redox, fiind considerat transportatorul neenzimatic de hidrogen.

Dintre enzimele dependente de glutation, face parte glutation peroxidaza, care este cel mai mult implicată în detoxifierea celulelor organismului, cu cât mai mult nivelul de substanță activă este mai scăzut, cu atât mai mult este evidențiată intoxicația cu forme reactive ale oxigenului. Rezultatele obținute de către cercetătorii din acest domeniu ne demonstrează despre necesitatea de a corecta progresarea stresului oxidativ prin restabilirea protecției antioxidante, în primul rând a sistemului antioxidant cei aparține glutationului [12].

Prin urmare, este extrem de important să se controleze cu strictețe sistemul care reglamentează acest raport. Deficitul de GSH expune celula riscului de deteriorare oxidativă. GSH servește la reducerea formei oxidate a glutaredoxinei, care se formează ca urmare a reducerii disulfurilor [2].

S-a stabilit că se observă un dezechilibru în reglarea GSH într-o gamă largă de patologii, cum ar fi cancerul, bolile neurodegenerative, fibroza chistică și HIV [10].

O scădere a nivelurilor de GSH sub nivelurile normale poate servi ca un indicator al tulburărilor în starea redox celulară și al modificărilor reglării genelor dependente de redox. Tulburări ale echilibrului intracelular GSH sunt observate într-un număr de patologii, inclusiv neoplasme maligne [10]. S-glutationilarea proteinelor este un mecanism de reglare important în procesele biochimice datorită modificării reversibile a grupărilor sulfhidril ale proteinelor și poate fi efectuată atât neenzimatic, cât și enzimatic, cu participarea GST și Grx [10]. Supraproducția de proteine glutationilate este un indicator al dezvoltării stresului oxidativ, care ulterior duce la moartea celulelor. Modificările homeostaziei sulfhidril celulare, în special glutationilarea în stare de echilibru a proteinelor reglatoare specifice, modulează diferite căi de transducție a semnalului, schimbând de preferință starea celulei de la supraviețuire la moarte.

Combinația de proprietăți antioxidante și capacitatea de a activa transcripția genelor, inclusiv unele enzime antioxidante, precum și de a inhiba căile de activare a apoptozei dependente de redox indică contribuția importantă a GST și Grx la sistemul de apărare antioxidantă, care crește rezistența celulelor la oxidare. stres [6–8]. Un bloc esențial pentru dezvoltarea acțiunii distructive a stresului oxidativ este GST, care

are activitate mare față de produsele alimentare peroxidarea ADN-ului și a lipidelor. Disulfurile și disulfurile mixte sunt substraturi ale Grx, care joacă un rol important în metabolismul tiol-disulfură, reglând, în special, activitatea factorilor de transcripție și procesul de apoptoză. Izoformele GST și Grx sunt de mare importanță în reglarea semnalizării celulare prin interacțiuni proteină-proteină cu kinaze cheie, care controlează răspunsul celular la stres, proliferare și dezvoltarea apoptozei.

Glutationul (γ-glutamil-cisteinil-glicină) este unul dintre principalii compuși intracelulari cu greutate moleculară mică care conțin tioli sintetizați în aproape toate celulele eucariote. Datorită structurii și concentrației intracelulare mari (1–10 mM, 10 mM pentru celulele hepatice și diferite tipuri de celule maligne), GSH îndeplinește funcții antioxidante, participă la menținerea statusului redox celular, la funcționarea sistemului de detoxifiere, în sinteza eicosanoidelor, în reglarea multor mecanisme de semnalizare celulară, în special în timpul reglării ciclului celular, expresiei genelor și apoptozei [10]. Glutationul este implicat în mai multe functii vitale. În primul rând acesta participă în neutralizarea compușilor electrofili toxici, care se efectuază prin contactul direct cu ROS sau prin activarea enzimelor de biotransformare precum glutation peroxidaza și glutation transferaza [3]. Speciile reactive de oxygen la rândul lor joacă și ele un rol important în diferite procese fiziologice, inclusiv proliferarea și diferențierea celulară, reglarea genelor, protecția antibacteriană. Principala pondere a metaboliților de oxigen activ este anionul superoxid (O^{2-}), grupa hidroxil ($OH^{\bullet}$), oxidul de azot (NO) și peroxidul de hidrogen (H_2O_2). Acesta din urmă este format atât prin dismutarea neenzimatică, cât și prin dismutarea enzimatică a anionului superoxid. Dar cel mai reactiv și mai periculos ROS este $OH^{\bullet}$, care se poate forma din H_2O_2 și anion superoxid și, de asemenea, ca rezultat al reacției anion superoxid cu oxid nitric când peroxinitrit (ONOO–), se dezintegrează în dioxid de azot (NO_2) și $OH^{\bullet}$ [2].

Elementul funcțional cheie din molecula GSH este reziduul de cisteină, care asigură prezența unei grupări tiol reactive. Printre funcțiile pe care le îndeplinește glutationul în celulă, în primul rând, este necesar să se remarce participarea sa la protejarea celulelor de produsele stresului oxidativ. Peroxidul de hidrogen este redus la apă de glutation peroxidază folosind GSH ca cosubstrat. GSH servește pentru reducerea formei oxidate a glutaredoxinei, care se formează ca urmare a reducerii bisulfurilor [2].

MATERIALE ȘI METODE

Pentru efectuarea acestor cercetări în experimente au fost folosiţi 10 cocoși, car au fost divizaţi în două loturi, lot martor şi lot experimental. Cocoșișor din lotul experimental li s-a administrat *per os* câte 1 ml de extract hidroalcoolic din nuci verzi, cu o activitate totală antioxidantă de 548,37 mg echivalent acid galic/100 gr. Extractul a fost diluat în raport de 1/4 cu apă distilată şi administrat cu dispozitivul automat pentru administrarea medicamentelor la animale. Extractul de polifenoli a fost administrat timp de două cicluri a spermatogenezei.

REZULTATELE CERCETĂRILOR

În aceste cercetări activitatea antioxidantă a polifenolilor din extractul hidroalcoolic din nucile verzi a fost evaluat după mai mulţi indici ai sistemului antioxidant al cocoşilor reproducători. Rezultatele cercetărilor sunt prezentate în tabelul 1.

Statusul antioxidant nefermentativ în serul sanguin al cocoşilor cărora li s-a administrat extract din nuci verzi. Rezultatele cercetărilor sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Statusul antioxidant nefermentativ în serul sanguin al cocoşilor cărora li s-a administrat extract din nuci verzi.

Lotul	SH grupe a prot, μM/g	G-TP, u/L	G-S-T, nM/sL
Martor	4,69±0,35	7,21±0,88	23,81±3,2
Experimental	5,78±0,28	10,4±1,09	34,2±4,18

Rezultatele obținute ne demonstrează, că legăturile disulfidice pot fi influențate de către polifenolii extrași din nucile verzi, obținând o valoare de 5,78±0,28 μM/g în lotul experimental, și o valoare de 4,69±0,35 μM/g., pentru lotul martor. Aceste modificări sunt foarte importante în stabilizarea arhitecturii spaţiale a moleculei proteice. Legătura SH este rezistentă la hidroliză, însă se poate desface, iar prin reducere formează tioli care, participă la detoxifierea organismelor vii.

Glutationul (δ-glutamil-cisteinil-glicina) este un tripeptid care se identifică în ţesuturile organismelor vii (ficat, splină) şi în cele vegetale, fiind universal răspândit în materia vie. În organismul mamiferelor, glutationul reprezintă peste 90% din totalul compuşilor tiolici neproteici. În rezultatul cercetărilor de laborator observăm o modificare accentuată a G-TP-ului în lotul martor valoarea sa constituind 7,21±0,88 u/L, iar în lotul experimental 10,4±1,09 u/L. la fel modificări esențiale se observă și în privința G-S-T-ului, lotul martor a dispus de o valoare de 23,81±3,2 nM/sL, iar în lotul experimental s-a obținut o valoare de 34,2±4,18 nM/sL. Deci, prin urmare, la ambii indici biochimici se observă o influiență vădită a extractului din nuci verzi.

Glutationul este constituit prin condensarea a trei aminoacizi: acid glutamic, cisteină şi glicină. Concomitent cu determinarea G-TP-ului și G-S-T-ului în serul sanguin, plasma seminală și celulele reproductive al cocoșilor, a fost determinat și conținutul acudului glutamic, glutaminei, cisteinei și glicinei. În rezultatul cercetărilor au fost obținute valori cu o diferență vădită a conținutului acestor substanțe în aceste lichide biologice și celulele reproductive. Rezultatele experimentelor sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Conținutul acidului glutamic, glutaminei, cisteinei și glicinei în serul sanguin, plasma seminală și celulele reproductive al cocoșilor reproductivi

Denumirea aminoacidului	Ser sanguin, mcm/100 ml	Plasma seminală, mcm/100 ml	Celule reproductive, mcm/100 г
Acid glutamic	8,10±2,05	207,54±17,36	7,57±0,22
Glutamină	32,23±9,18	757,26±42,11	21,75±0,18
Cisteină	1,84±0,34	9,76±0,97	1,56±0,07
Glicină	46,47±2,27	37,56±2,01	8,88±0,08

Rezultatele obținute ne demonstrează, că cea mai înnaltă concentrație a acestor aminoacizi se conține în plasma seminală, cu excluderea glicinei care este mai concentrată în serul sanguin, și mai apoi fiind urmată de plasma seminală. Aceasta poate fi explicat prin faptul, că sinteza acestor aminoacizi poate avea loc și în sistemul reproductiv masculin, influiența lor fiind redicționată spre o protecție mai sigură a materialului reproductiv masculin de stresul oxidativ și alți facori, care pot interveni cu o acțiune negativă asupra funcționării sistemului reproductiv masculin și a calității materialului reproductiv.

CONCLUZII

1. Glutationul redus joacă un rol foarte important în menținerea statusului redox prin intermediul participării în menabolismul tiol/bisulfidic, asigurând reglarea unui șir de funcții în celulă, activitatea unor fermenți și sisteme de fermenți.

2. Menținerea raportului optimal a GSH/GSSG în celulele bioobiectelor este esențial pentru buna funcționare a organelor și sistemelor organismului în întregime.

3. Pentru pteântâmpinarea apariției formelor reactive ale oxigenului și diminuarea stresului oxidativ este necesar de a monitoriza starea sistemului antioxidant și aprovizionarea organismului cu cantitatea necesară de antioxidanți.

Bibliografie:

1. Biswas S. K., Rahman I. Environvental toxicity, redox signaling and lung inflammation: the role of glutation. Mol. Aspects Med. 2009. Vol. 30 (1–2). P. 60–76.
2. Deponte M. Glutathione catalysis and the reaction mechanisms of glutathione-dependent enzymes. Biochimica et Biophysica Acta. 2013. V. 1830. P.3217–3266.
3. Dickinson D. A., Forman H. J. Cellular glutathione and thiols metabolism. Biochem. Pharmacol. 2002. Vol. 64. P. 1019– 1026.

4. Franco R., Cidlowski J.A. Apoptosis and glutathione: beyond an antioxidant. Cell Death and Diffe ren tiation. 2009. V.16. P.1303–1314.
5. Grek C.L., Zhang J., Manevich Y., Danyelle M. Townsend D.M., Tew K.D. Causes and Consequences of Cysteine S-Glutathionylation. The Journal of Biological Chemistry. 2013. V. 288. P.26497–26504.
6. Janssen-Heininger Y.M., Nolin J.D., Hoffman S.M., van der Velden J.L., Tully J.E., Lahue, K.G., Abdalla S.T., Chapman D.G., Reynaert N.L., van der Vliet A., Anathy V. Emerging mechanisms of glutathionedependent chemistry in biology and disease. Journal of Cellular Biochemistry. 2013. N. 114. P.1962–1968.
7. Lillig C.H., Berndt C. Glutaredoxins in thiol/disulfide exchange. Antioxidants & Redox Signaling. 2013. N. 18. P.1654–65.
8. Lu S.C. Glutathione synthesis. Biochimica et Biophysica Acta. 2013. N. 1830. P.3143–3153.
9. Nagy P. Kinetics and mechanisms of thiol-disulfide exchange covering direct substitution and thiol oxidation-mediated pathways. Antioxidants & Redox Signaling. 2013. N. 18. P.1623–1641.
10. Townsend D.M., Tew K.D., Tapiero H. The importance of gluta thione in human disease. Biomedicine & Pharmacotherapy. 2003. N. 57. P.145–155.
11. Кулинский В.И., Колесниченко Л.С. Система глутатиона I. Синтез, транспорт глутатионтрансферазы, глутатионпероксидазы. Биомед. химия. 2009. Т. 55, Вып. 3. С. 255-277.
12. Арипходжаева Г.З. Клинико-патогенетические аспекты побочных эффектов альфаинтерфероновой противовирусной терапии хронического вирусного гепатита С. Казанский медицинский журнал. 2014. том 95. N 6. С.924-928.

ВЛИЯНИЕ СТРЕССОВ НА ИЗОФОРМЫ ПЕРОКСИДАЗ ТОМАТОВ

INFLUENCE OF STRESS ON TOMATO PEROXIDASE ISOFORMS

Анжела РУДАКОВА[1], ORCID: 0000-0001-9638-2151
Сергей РУДАКОВ[1], ORCID: 0000-0003-2591-6114
Александр ДОРИФ[1], ORCID: 0000-0003-4269-4066
Лилиана МЭРЫЙ[2], ORCID:0000-0003-3702-3583
Лариса АНДРОНИК[2], ORCID: 0000-0002-2761-9917
[1] Молдавский Государственный Университет, г. Кишинэу, Р. Молдова
[2] Институт генетики, физиологии и защиты растений МолдГУ

CZU: 635.64:632.38

e-mail: rud-as@mail.ru
e-mail: lilimaryi@gmail.com

Native electrophoresis was used to study changes in the composition and relative content of peroxidase isoforms in the leaves of 4 tomato varieties under the influence of water and thermal stresses in the offspring of plants infected with viral agents (tobacco mosaic virus, TMV and tomato aspermia virus, VAT). Under the stress conditions no additional zones of peroxidase isoforms were detected in the electrophoretic spectra. However, changes in the intensity of certain peroxidase zones were noted. Tomato genotypes Jacota and S. pimpinellifolium demonstrated the most significant increase in peroxidase activity, which was reflected in an increase of the intensity of isoforms zones with average molecular weight under conditions of temperature and water stress. In the progeny of tomato plants infected with TMV and BAT, the aftereffect of the viral infection was accompanied by an increase in peroxidase activity of isoform zones with average molecular weight in susceptible varieties (Jacota, Mary Gratefully), whereas in the progeny of infected tomato variety Rufina, which carries resistance genes to TMV, and in the wild variety S. pimpinellifolium, zones with low molecular weight are increased.

Keywords: *isoforms, peroxidase, tomatoes, polymorfism, stress*

ВВЕДЕНИЕ

Пероксидаза (1.11.1.7) – это фермент, способный выполнять многообразные функции в живых организмах [1]. Этот фермент участвует в защите растений от окислительного стресса [2], контролирует рост растений, их дифференциацию и развитие [3].

Увеличение общей пероксидазной активности часто обнаруживается в ходе инфицирования высших растений патогенами [4, 5] с наибольшим увеличением, связанным с ответом хозяина, классифицируемым как устойчивость. Такое возрастание активности, как оказалось, связано с активностью только определенных

изоферментов, что отражает интенсивность окрашивания отдельных зон в полиакриламидном геле [5]. Предполагают, что пероксидазные изоформы, чья активность увеличивается в ходе инфицирования, ингибируют рост патогенов, возможно, через участие в биосинтезе фенольных соединений [6] или напрямую через реакции, связанные с неорганическими ионами [7]. Поскольку субстратами пероксидазы могут служить фитогормоны, фермент может регулировать состав физиологически активных веществ в тканях растения [1, 8].

Цель данного исследования состояла в оценке защитных реакций различных сортов томатов, подвергнутых воздействию биотических и абиотических факторов, по анализу изменений в электрофоретических спектрах изоформ пероксидаз.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Оценку реакций на термический и водный стрессы, у потомков растений инфицированных вирусными агентами - ВТМ, вирус табачной мозаики, и ВАТ, вирус аспермии томатов - проводили на 4 генотипах томатов - Jacota, Mary Gratefully, Rufina и *Solanum pimpinellifolium*. В качестве контроля использовали растения томатов, полученные из семян здоровых растений, а для опытных образцов исследовали первое потомство растений, полученное от вирус-инфицированных ВАТ и ВТМ родителей. Опыты проводили в контролируемых лабораторных условиях. Оптимальный режим температуры состставлял 27/21^{0}С день/ ночь. Термический стрес моделировали в климатической камере (42/25^{0}С день/ ночь, влажность воздуха 65-70%), при оптимальным водном режиме. Растения подвергались водному стрессу путем ограничения полива, 3 цикла увядание - восстановление тургора, при оптимальной температуре.

Выделение растворимых пероксидаз. Навески тканей листьев растирали в фарфоровых ступках при 4^{0}С в присутствие кварцевого песка. В качестве буфера для экстракции использовали 0,1 М Tris-HCI, pH 7,5 в присутствие 10% глицерина. Полученный гомогенат центрифугировали в эппендорфах в течение 15 минут, при 10000 об/мин, сливали надосадочную жидкость и замораживали при -20^{0}С.

Нативный электрофорез. При помощи электрофоретической камеры Mini-PROTEAN Tetra Cell (“Bio-Rad Laboratories, Inc.”, USA) осуществляли нативный электрофорез в полиакриламидном геле по стандартному методу Дэвиса [8] при 4°С. В качестве разделяющего геля применяли 5% гель, концентрация разделяющего геля составила 7.5 % полиакриламида.

Для выявления ферментативной активности в полиакриламидном геле использовали бензидиновый реактив при pH 7,0. Перед окрашиванием геля компоненты бензидинового реактива смешивали с 0.5 % раствором перекиси водорода в соотношении 1:1. После проявления окрашенных зон пероксидазных изоферментов избыток красителя сливали и отмывали гель 7% уксусной кислотой [9].

Электрофореграммы сканировали на сканере Epson Expression 10000XL (“GE Healthcare”, USA). Количественную оценку каждого трека проводили при помощи программы Phoretix 1D Advansed (“TotalLab, Ltd.”, Great Britain).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении электрофоретических спектров пероксидазных ферментов в исследуемых генотипах томатов было обнаружено 6 изоферментов с молекулярными массами: зона №1- 92 кДа, зона №2- 65,6 кД, зона № 3 - 42,0 кДа, зона №4 - 38,0, зона №5 - 32,8 кДа, и зона №6 - 27.8 кДа (Рис.1, 2). По данным денситометрии отсканированных зимограмм были построены диаграммы интенсивностей отдельных изоформ пероксидазных ферментов при оптимальных условиях и в условиях температурного и водного стрессов в образцах, полученных от здоровых (контроль) и вирус-инфицированых растений (ВТМ и ВАТ) и (Рис. 1, 2). Значения изменений интенсивностей каждой зоны, в %, рассчитывались по отношению к контролю - значениям интенсивностей соответствующих зон при оптимальных условиях в здоровых растениях.

В генотипе Jacota при оптимальных условиях в вариантах ВТМ и ВАТ существенно возрастает интенсивность зоны №2 (+164%) (Рис. 1). Повышение температуры до 42^{o} С приводит к резкому возрастанию интенсивностей зоны №2 (+176%) и зоны №3 (+158%).

В этих температурных условиях дополнительное воздействие как ВТМ, так и ВАТ приводит к значительному повышению активности зоны №3, на 184% и на 189% соответственно. В условиях водного стресса значительно растет активность зоны № 2 (+236%) и незначительно зоны №3 (+23%), а в потомстве ВТМ растений зона №2 возрастает на 225%, а зона №3 - на 93%. Влияние ВАТ приводит к повышению активности зоны №2 (+162%) и зоны №3 (+25%).

При оптимальных условиях влияние вирусов ВТМ и ВАТ в сорте Mary Gratefully проявляется в незначительном возрастании интенсивности зоны №2 - на 11% и 17%, соответственно. Температурный стресс сильнее всего сказывается на активности зоны № 3 (+59%). В этих условиях ВТМ дает прирост зоны № 3 на 102%, а ВАТ на 160%. В условиях водного стресса возрастает интенсивность зоны № 2 (+69%). В потомстве растений инфицированных ВТМ, возрастает интенсивность обеих зон № 2 (+22%) и № 3 (+24%), при этом влияние вируса ВАТ отражается повышением только активности зоны № 3 (+22%).

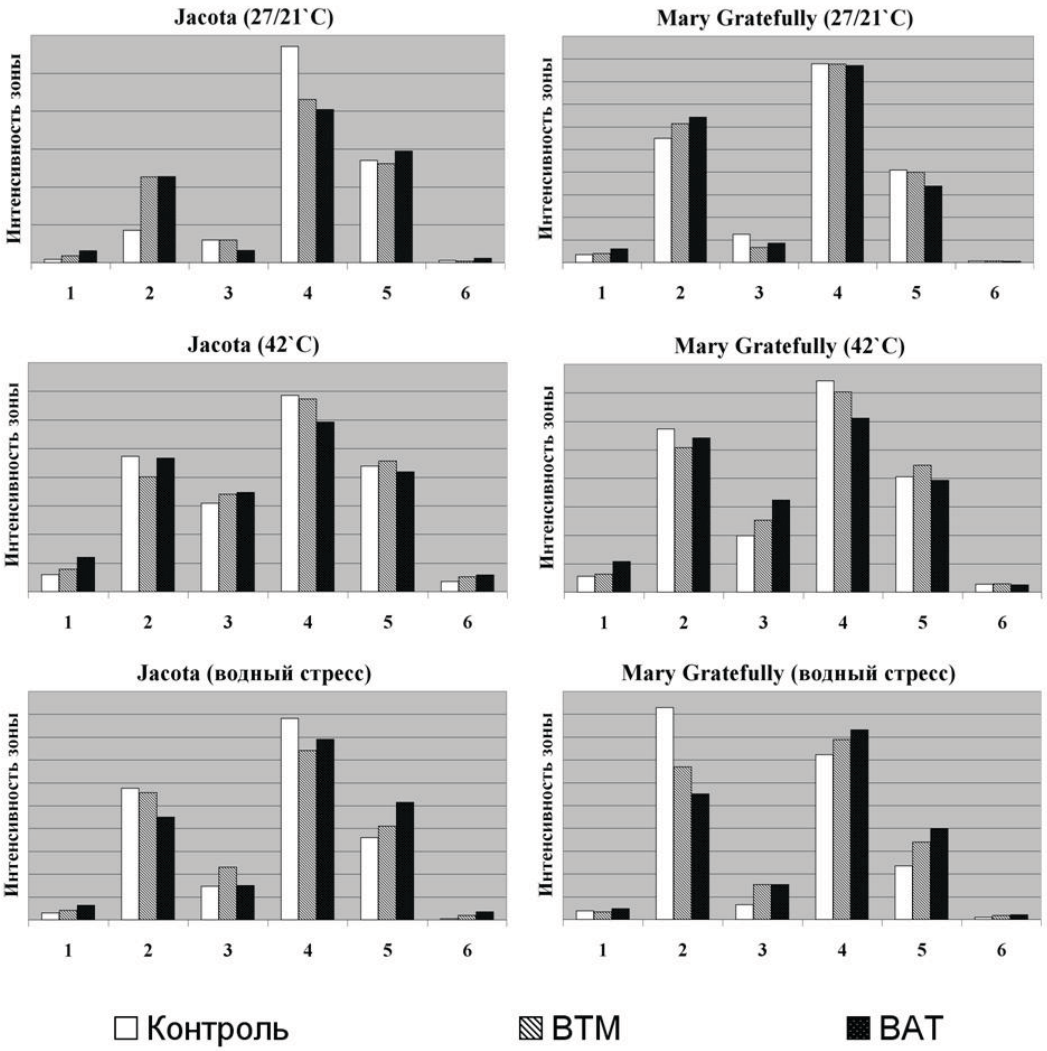


Рис. 1. Изменение интенсивностей зон пероксидазных изоферментов в генотипах томатов Jacota и Mary Carefully в оптимальных условиях и в условиях температурного и водного стрессов в вариантах ВТМ или ВАТ вирус-инфицированных растений. Молекулярные массы зон изоформ, кДа: **1**- 92,0; **2**- 65,6; **3**- 42,0; **4** - 38,0; **5** - 32,8; **6** - 27.8.

В генотипе Rufina под влиянием ВТМ при оптимальных условиях возрастает интенсивность двух пероксидазных зон: №4 (+19%) и №5 (+36%) (Рис. 2).

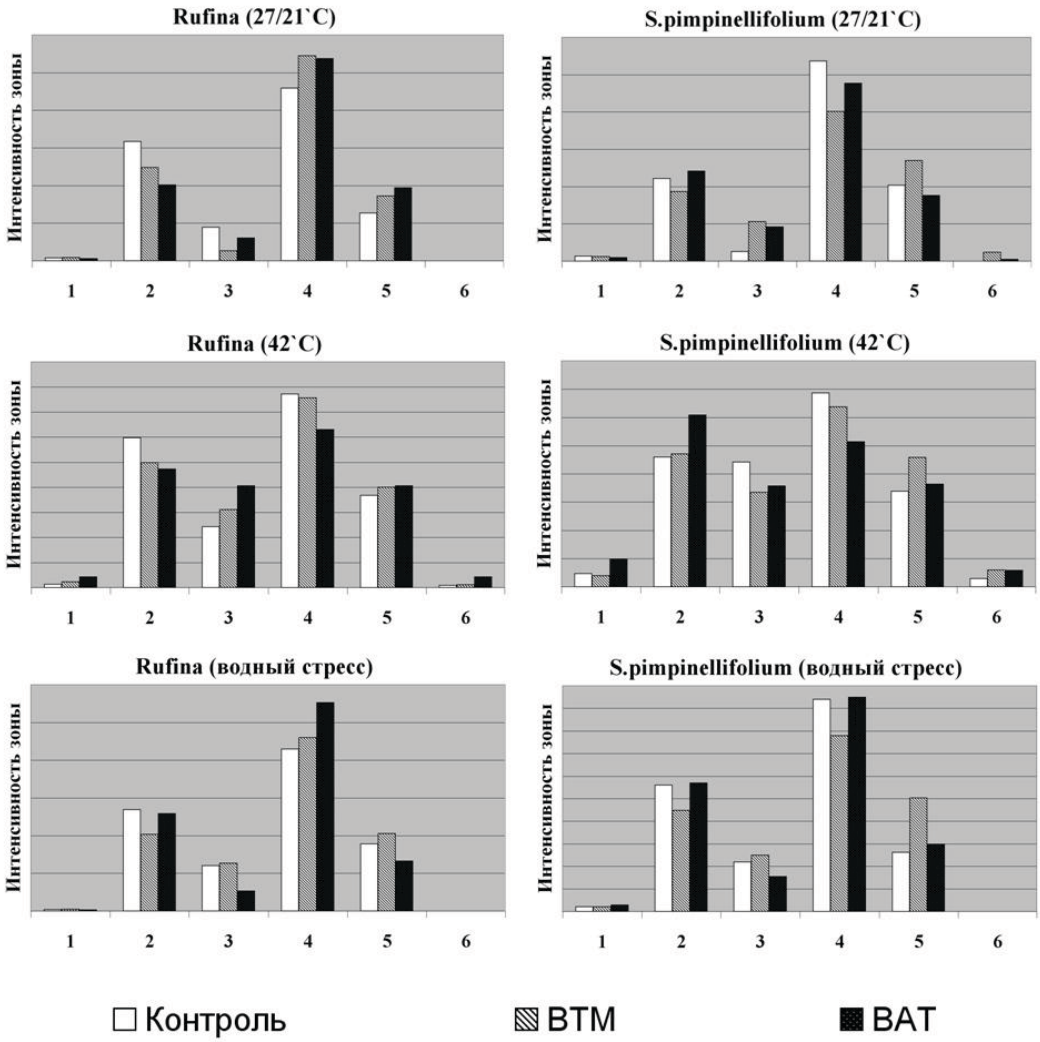


Рис. 2. Изменение интенсивностей зон пероксидазных изоферментов в генотипах томатов Rufina и S. pimpinellifolium в оптимальных условиях и в условиях температурного и водного стрессов в вариантах ВТМ или ВАТ вирус-ифицированых растений. Молекулярные массы зон изоформ, кДа: **1**- 92,0; **2**- 65,6; **3**- 42,0; **4** - 38,0; **5** - 32,8; **6** - 27.8.

Аналогичная картина наблюдается в варианте ВАТ: №4 (+17%) и №5 (+53%). Повышение температуры влияет на интенсивность зоны №3 (+37%) и зоны №5 (+45%). Воздействие ВТМ в этом температурном режиме еще сильнее сказывается на активности зоны №3 (+75%) и зоны №5 (+58%). ВАТ также способствует росту

активностей этих двух зон: №3 (+129%) и №5 (+60%). Водный стресс у этого генотипа поднял интенсивность зон №3(+35%) и №5 (+41%), схожий эффект отмечен в потомстве ВТМ инфицированных растений – увеличение этих зон до 43% и 62%, соответственно. Однако, если в условиях водного стресса при факторе ВАТ, растет зона №4 (20%) и очень незначительно зона №5 (+5%).

При оптимальных условиях воздействие вируса ВТМ на генотип *S. pimpinellifolium* выражается в резком подъеме интенсивности зоны №3 (+320%) и небольшом повышении зоны №5 (+32%) по сравнению с контролем. В варианте ВАТ наблюдается незначительное увеличение интенсивности зоны №2 (+9%) и существенный прирост зоны №3 (+262%). Повышение температурного режима до 42^{o} С приводит к повышению интенсивности зоны №1 (+79%) и крайне высокому подъему зоны № 3 (+773%). Воздействие ВТМ в этом температурном режиме также существенно повышает интенсивность зоны №1 (+53%) и зоны № 3 (+561%). Влияние ВАТ также сказывается на зоне №1 (+280%), зоне №2 (+37%) и зоне №3 (+606%).

В условиях водного стресса у генотипа *S. pimpinellifolium* существенно повышается интенсивность зоны № 3 (+332%) и незначительно зоны № 2 (+26%). Воздействие ВТМ и ВАТ в предыдущем поколениии приводит в стрессовых условиях к повышению интенсивности зоны №3 (+392%) и (+205%) соответственно.

Обобщая полученные результаты можно отметить, что под воздействием стрессовых условий на растения изученных сортов томатов в электрофоретических спектрах не обнаружено дополнительных зон изоформ пероксидаз, т.е. стрессы не приводят к экспресии дополнительных генов пероксидаз. Во всех условиях стресса у всех сортов в определенной степени увеличивалась интенсивность зон пероксидаз, что совпадает с данными определения суммарной активности при стрессах [10].

ВЫВОДЫ

В электрофоретических спектрах изученных 4 генотипов растений томатов были идентифицированы 6 изоформ пероксидаз. Температурный и водный стрессы вызвали значительные количественные изменения в активности этих изоформ. Характерные изменения активности проявились и в потомстве вирус- инфицированных растений.

У изученных генотипов томата, в вариантах ВТМ и ВАТ в оптимальных условиях, отмечено увеличение интенсивности определенных изоформ ферментов пероксидазы по сравнению со здоровыми растениями (контроль). Повышение интенсивности изоформ пероксидаз с низкой молекулярной массой наблюдалось в потомстве инфицированных томатов сорта Rufina (зоны № 4,№5), носящего ген устойчивости к ВТМ, и у дикой разновидности S.pimpinellifolium (зона №5)

В потомстве восприимчивых сортов томатов Jacota и Mary Gratefully при температурном и водном стрессах, а также в вирус-инфицированных растениях, опи-

сан наиболее значительный прирост интенсивностей зон со средней молекулярной массой изоформ пероксидаз (зоны №2 и №3).

Два сорта томатов - Jacota и S.pimpinellifolium - продемонстрировали наиболее значительное увеличение пероксидазной активности в условиях температурного и водного стрессов, и при дополнительном воздействии вирусных факторов ВТМ и ВАТ, что отражалось на приросте интенсивностей зон изоформ пероксидаз №2 и №3, Jacota, и зона №3, S.pimpinellifolium.

Библиография:

1. РОГОЖИН, В.В. *Пероксидаза как компонент антиоксидантной системы живых организмов*. СПб.: ГИОРД, 2004. 240 с.
2. АНДРЕЕВ, И.М. Функции вакуоли в клетках высших растений. В:*Физиология растений*, 2001. т.48, с.777-778.
3. BORCHERT, R. Time course and special distribution of phenylalanine ammonia lyase and peroxidase activity in wounded potato tuber tissue. In: *Plant Physiology*, 1978. v. 62, p.789-793.
4. АНДРЕЕВА, В.А. *Фермент пероксидаза: Участие в защитном механизме растений*. М. Наука, 1988. с. 8-40.
5. FARKAS, G. L., STAHMANN, M.A. On the nature of changes in peroxidase isozymes in bean leaves infected by Southern Bean Mozaic Virus. In: *Phytopathology*, 1966. v.196656. p.669-677.
6. ROHRINGER, R., SAMBORSKI, D.J. Aromatic compounds in the host-parasite interaction. In: *Annual Reiew Phytopathology*, 1967. v.19675. p.77-86.
7. LEHRER, R.I. Antifungal effects of peroxidase systems. In: *Journal Bacteriology*, 1969. v.99. p.361-365.
8. GOVE, J.P., HOYLE, M.C. The isozymic similarity of indoleacetic acid oxidase to peroxidase in bich and horseradish. In: *Plant Physiology,*1975. v. 197556. p.684-687.
9. ЗЕМЛЯНУХИНА, О.А. и др. Сравнительный анализ методов определения активности и изоферментного спектра пероксидаз различного происхождения. В:*Успехи современного естествознания*, 2017. №9. стр.13-21.
10. MĂRII, L. et al. Diferențierea reacției antioxidative a genotipurilor de tomate la stresul termic sau hidric la descendenții plantelor infectate cu virusuri. În: *Ştiinţa în Nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective*. Ediția 6, 2022. p. 97-101. Conferința "Ştiința în Nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective" Bălți, Moldova, 20-21 mai 2022.

Работа выполнена в рамках проекта 20.80009.7007.04 „Биотехнологии и генетические способы выявления, сохранения и использования агробиоразнообразия", финансированного Национальным Агентством по Исследованиям и Развитиям.

IMPACTUL HIBRIDIZĂRII ASUPRA PARAMETRILOR MORFOMETRICI AI PEȘTILOR ORNAMENTALI

THE IMPACT OF HYBRIDIZATION ON MORPHOMETRIC PARAMETERS OF THE ORNAMENTAL FISH

Vadim RUSU, ORCID: 0000-0001-8112-8193
Dorin DUMBRĂVEANU, ORCID: 0000-0002-0818-1577
Ion CROITORU, ORCID: 0000-0002-6659-4046
Mihail BUDEANU, ORCID: 0000-0002-4120-4152
Igor PÎRŢU, ORCID: 0000-0003-4537-3364
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 639.3.032:597.2/.5
e-mail: vadyrus@gmail.com

In order to investigate the influence of intraspecific hybridization on the growth rate of fish, the aquarium fish Trichogaster trichopterus (Pallas, 1770), namely the Blue and Gold variations, were chosen as the object of study. The research aimed to elucidate the differences regarding the growth rate between the individuals obtained as a result of intraspecific hybridization and the non-hybridized parental forms. In the descendants obtained by hybridization, a significant variation of the parameters can be seen, compared to the non-hybridized specimens. Starting from the very first days, a significant increase in weight is observed in the hybrid fish. Already from the initial stage, the hybrid offspring exceed the length of the non-hybrid offspring by about 40 %. Intraspecific hybridization can be successfully used as a method to enhance the growth rate of the ornamental fish Trichogaster trichopterus.

Keywords: *aquaculture, aquaristics, hybridization, morphometric parameters.*
Cuvinte-cheie: *acvacultură, acvaristică, hibridizare, parametri morfometrici.*

INTRODUCERE

Piața acvaristică a Republicii Moldova este încă în fază incipientă, micii producători folosind, pentru moment, tehnici empirice de producere a materialului biologic, a cărui valoare, din acest motiv, rămânând scăzută [1]. Reproducerea peștilor reprezintă o adevărata provocare pentru orice acvarist. Cercetătorii din domeniu se preocupă de studiul hibridizării și selecției peștilor de acvariu, drept rezultat fiind obținută o gama variată de noi rase de pești, care se deosebesc prin colorit bogat și formă atrăgătoare a corpului. Recent, au început să fie utilizate metode tot mai moderne de inginerie genică.

Hibridizarea reprezintă o metodă de încrucișare a indivizilor sau grupurilor de indivizi diferențiate din punct de vedere genetic și poate fi aplicată indivizilor atât din cadrul aceleiași specii, cât și din specii diferite. Această tehnică de reproducere este folosită de acvacultori în speranța de a produce organismele acvatice cu trăsăturile dorite. La

momentul actual, hibridizarea este pe larg utilizată pentru intensificarea ratei de creștere, manipularea raporturilor sexuale, producerea animalelor sterile, îmbunătățirea calității cărnii, sporirea rezistenței la boli și, nu în ultimul rând, pentru sporirea toleranței la factorii de mediu [2].

În funcție de caracteristicile formelor încrucișate, deosebim hibridizare intraspecifică, interspecifică și interpopulațională. Hibridizarea intraspecifică se utilizează în zootehnie în calitate de metodă de creștere industrială, prin recurgerea la încrucișarea dintre indivizi din rase sau linii diferite. Încrucișarea interspecifică la animale presupune obținerea hibrizilor din forme ce aparțin diferitelor genuri sau familii și se realizează mai dificil, de regulă hibrizii fiind sterili. Hibridizarea presupune fuziunea gameților cu genotip diferit și dezvoltarea din zigot a unui nou organism, care prezintă caractere ale părinților. Primei generații de hibrizi îi este caracteristic heterozis-ul, acesta manifestându-se prin adaptarea și productivitatea mai bună.

Unul dintre scopurile hibridizării ar fi intensificarea ratei de creștere la animale, inclusiv la peștii de acvariu. Astfel, hibridizarea a devenit o practică comună în cultura de pește, deși nu a ocupat încă locul său de drept în această ramură a economiei. Din punct de vedere practic, hibridizarea peștilor și-a demonstrat valoarea sa economică ridicată. Abordând cazuri concrete, hibridizarea a soluționat problemele privind cultura de crapi din regiunile nordice. În acest sens, au fost create cu succes noi forme productive prin încrucișarea speciilor și variațiilor de caras (*Carassius)*, precum și prin încrucișarea dintre crap *(Cyprinus)* și caras (*Carassius).* Ihtiologii au inițiat cercetări privind încrucișarea peștilor ierbivori în scopul aclimatizării acestora în arii noi. Experimentele au demonstrat că hibridizarea are posibilități extinse în cultura sturionilor. Preferințele pentru hibrizi se bazează pe caracteristicile moștenite prin heterozis, mai exact pe vigoarea hibridului, care se manifestă prin intensificarea ratei de creștere, viabilitate sporită, adaptare flexibilă, și uneori chiar maturizare sexuală precoce.

În cazul heterozisului pozitiv - vigoarea hibridă - hibridul prezintă o rată de creștere mai rapidă decât oricare dintre părinți, sau posedă alte caracteristici, de multe ori semnificative din punct de vedere economic, la un nivel "mai bun" comparativ cu părinții.

După conținutul biochimic, carnea formelor hibride ale speciilor de peşti, în condiții de creștere intensivă, nu se deosebește de cea a formelor parentale inițiale, ceea ce încurajează perspectivele de utilizare ale formei hibride în scopuri comerciale. S-a dovedit că formele hibride le depășesc pe cele parentale după următorii indicatori: numărul de eritrocite, conținutul de hemoglobină, cantitatea totală de lipide, proteine și albumine în serul sangvin.

După cum se poate constata, lucrările de ameliorare bazate pe hibridizare se practică cu scopul de a obține produși cu însușiri valoroase, de a îmbunătăţi o rasă sau pentru a crea rase noi. Produşii rezultaţi (hibrizii) din încrucişare acumulează însuşirile valoroase ale raselor parentale datorită efectului de heterozis. Aceşti hibrizi se caracterizează prin moştenirea unor caractere îmbunătăţite şi se pot adapta cu uşurinţă condiţiilor de mediu.

MATERIAL ŞI METODĂ

În scopul cercetării influenței hibridizării intraspecifice asupra ratei de creștere a peștilor, au fost aleși drept obiect de studiu pești de acvariu din specia *Trichogaster trichopterus* (Pallas, 1770), în speţă variațiile *Blue* și *Gold*.

Trichogaster trichopterus reprezintă o specie de pești omnivori, dieta lor naturală fiind constituită în special din diverse specii de nevertebrate. În acvariu, aceștia necesită o dietă care va include atât produse de origine vegetală, cât și animală. Pe parcursul experimentului, peștii au fost hrăniți de cel puțin 2 ori pe zi, în funcție de necesități. În prima săptămână de viață a puilor, hrănirea s-a efectuat cu *Paramecium* și alte ciliate. După 7 zile, furajarea s-a realizat cu nauplii de *Artemia salina*, fiind menținută în acest mod până la sfârșitul experimentului. Ca și la majoritatea speciilor din familia *Belontiidae*, puii de gurami nu sunt prea mobili și așteaptă ca hrana să le pice în gură. Odată ce acceptă *Artemia*, alevinii pot fi considerați sănătoși. Hrana a fost prezentă în mediu permanent și s-a administrat în concordanţă cu necesitățile nutritive ale peștilor.

Controlul apei din acvarii s-a realizat în mod regulat, optându-se pentru filtrarea mecanică, la baza căreia stă principiul air-lift. Filtrarea cu ajutorul furtunului s-a efectuat o dată pe săptămână pentru a curăța fundul bazinului. Orice material organic, precum fecalele peştilor, resturi de mâncare, plante în putrefacţie, sau peşti morţi în stare de descompunere, este mineralizat de bacteriile heterotrofe, rezultând amoniac, care este toxic pentru peşti. Unele bacterii oxidează în continuare amoniacul şi îl transformă în nitrit, iar altele transformă nitritul în azotat. Acesta este procesul de nitrificare sau filtrarea biologică în cea mai simplă formă. Atunci când se instalează prima dată un filtru biologic, durează aproximativ patru până la şase săptămâni că să se formeze suficiente bacterii încât să proceseze eficient excrementele peştilor, resturile de mâncare şi cele provenite din descompunerea plantelor. După ce acvariul este ciclat, se substituie 50 la sută din apă. În acest sens, am menținut un program regulat de schimbare a apei, care pe lângă faptul că ajută la menținerea unui mediu stabil, reduce și nivelul de nitrați. La acvarii s-au conectat becuri UV pentru sterilizarea apei (reducerea turbidității datorate algelor verzi și/sau al aspectului albicios al apei dat de bacterii) și pentru scăderea infectării bacteriene și micotice a peștilor. Temperatura a fost menținută între 22 şi 26 grade Celsius. În perioada de reproducere temperatura apei a fost crescută și menținută constant la nivelul de 28°C. Plantele de suprafaţă sunt un factor favorabil, formând zone calme şi umbroase, propice pontei. Sunt recomandate plante precum: *Azolla filiculoides, Riccia fluitans, Salvinia sp.* sau chiar *Ceraptoteris thalictroides*, *Ceratophyllum demersum, Najas sp*. Introducerea unor astfel de plante presupune, însă, o iluminare generoasă şi o întreţinere regulată. Cryptocorynele (*C. balansae, C. beckettii, C. crispatula* şi *C. wendtii,* de exemplu) vor orna avanplanul, în timp ce mușchiul de Java *(Vesicularia dubyana*) şi feriga de Java (*Microsorum pteropus*) vor ocupa zona mediană. Câteva specimene din genul *Vallisneria (V.americana, V.spiralis* sau *V.asiatica*) şi câteva plante cu tulpini (*Hygrophila*) ornează arierplanul.

Pe parcursul cercetării (*inițial, la interval de 10, 20 și, respectiv, 30 de zile*) s-au determinat unele caracteristici morfologice externe.

Astfel, masa corporală (m), exprimată în grame (g) – a fost stabilită prin cântărire, cu ajutorul balanţei analitice performante AGN200, proiectată de către firma AXIS. Specificațiile tehnice implică o precizie de 0,0001 g și liniaritate +/- 0,0002 g . Calibrarea internă automată a asigurat o cântărire de înaltă precizie, iar afişajul LCD grafic a permis citirea comodă a rezultatelor.

Caracteristicile morfometrice – lungimea cu înotătoare caudală (L), ce cuprinde distanţa dintre vârful botului şi linia ce uneşte vârfurile lobilor înotătoarei caudale, exprimată în centimetri (cm) și lungime fără înotătoare caudală (l) au fost determinate cu ajutorul riglei.

Raportul inițial de producători ♀:♂ s-a luat de 1:1, aceştia fiind amplasați într-un acvariu. Pentru investigații s-au utilizat acvarii a câte 250 litri, câte unul pentru fiecare generație obținută. Popularea bazinelor cu materialul biologic constituie 2 bucăți/litru, câte 500 de exemplare în fiecare acvariu.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Reproducerea peștilor în condiții de captivitate constituie un proces complex care condiționează dezvoltarea acvaculturii. Obținerea unei noi generații de pești începe cu pregătirea producătorilor. Caracterul științific și practic al cercetării se rezumă la studiul bioecologic al materialului, amenajarea bazinului în funcție de cerințele speciei, amplasarea masculului și femelei într-un acvariu separat și îngrijirea corespunzătoare a acestora în scopul obținerii unei noi generații. Compatibilitatea variațiilor de *Trichogaster trichopterus* a permis realizarea hibridizării intraspecifice pentru compararea descendenței cu generația obținută de la forme parentale nehibridizate.

Trichogaster trichopterus este o specie originară din sud-estul Asiei, dar introdus și în alte părți. A fost descoperit la sfârșitul sec. XVIII în Indonezia. Apare în Europa în anul 1933, devenind într-un timp scurt pește favorit în multe acvarii. Gurami albastru este supranumit și "gurami cu 3 pete", denumire sugerată de faptul că gurami are 2 pete pe fiecare parte a corpului, cea de-a treia fiind considerată ochiul. Mult timp, s-a crezut că acest pește nu frecventează decât apele stătătoare ale lacurilor şi heleşteielor, dar prezenţa sa a fost semnalată şi în marile fluvii. Biotopul frecventat rămâne cam acelaşi: zone calme, aproape de ţărm, unde apa este mai puţin adâncă (20 cm - 2m), iar vegetaţia este formată de crengile căzute în apă şi de plantele de suprafaţă. Parametrii apei sunt variabili, cu un pH între 6 şi 7,5, o duritate totală de 5 până la 15 grade GH (grad german). Cât despre temperatura apei, aceasta este situată între 22 şi 30^0C. Remarcăm, de altfel, că în acvariu, şi chiar în bazin estival, gurami tolerează temperaturii mai scăzute, până la 12^0 C, fără prea multe probleme. Aceste valori sunt tipice unui *T. trichopterus* şi nu este deloc indicat să fie aplicate altor membri ai genului, cum ar fi *T. leerii*.

În libertate, acest pește poate atinge 35-40 cm și o greutate de 500 de grame. În acvariu, însă, acesta nu depășește 15 cm. Dimorfismul sexual este destul de evident la

specimenele adulte: masculul prezintă înotătoare impare, mai bine dezvoltate, mai ales la nivel dorsal şi ascuţite, iar la femelă înotătoarele sunt puţin mai rotunjite.

Masculul Gurami. Ca o caracteristică a speciei, înotătoarele laterale s-au alungit devenind filamentoase, transformându-se în organe de pipăit. Diferențierea dintre mascul și femelă este dată de forma înotătoarei dorsale care la mascul este foarte ascuțită. Acest lucru se observă și la înotătoarele caudale; la mascul acestea se întrerup abrupt. Culoarea de bază a acestui pește este albastru cu irizații argintii, având pe mijlocul capului și la baza înotătoarei caudale pete albastru închis. În timpul perioadei nupțiale, aceste pete se transformă obținând un colorit splendid, această colorație atenuându-se după terminarea perioadei de împerechere. Fiind o specie din zona tropicală, preferă în acvariu o temperatură de 22-26^0 Celsius. În perioada de reproducere, această temperatură poate crește cu patru grade.

Femela Gurami. Preferă o apă de un pH 6,8-7,8, curată și fără infuzorii. Este un avid mâncător de melci, hidre, alge. În cazul în care temperatura scade sub cea normală sau dacă este atacat de infuzorii, peștele are un înot molatic, legănat. În acvariul de creștere se va planta în două colțuri ale acvariului *Cryptocoryne*, *Ceratopteris* și *Hygrophyla*. Mărimea acvariului trebuie să fie de minim 50 de l, iar ca înălțime de coloană, apa nu trebuie să fie mai mică de 30 cm. În acvariul de reproducere vom avea o coloană de apă de 15, maxim 18 cm înălțime la un litraj de 30-50 de litri. La colțurile opuse se plantează plante unde femela se va ascunde, iar pe suprafața apei așezăm *Ceratopteris*, ca susținere a cuibului de spumă.

Reproducerea. La o pontă se depun 2500-3000 de icre. Comportamentul nupțial este următorul: masculul urmărește femela cu tenacitate și perseverență, iar în pauzele acestui joc construiește cuibul ce va avea 5-10 cm lungime și o grosime de până la 2 cm. În acest cuib vor fi depuse icrele de culoare galbenă. Momentul terminării reproducerii este foarte caracteristic speciei: masculul nu mai are ca centru al atenției femela. Este momentul în care aceasta este scoasă din acvariu, în caz contrar riscându-se atacarea ei de către mascul cu consecințe, precum rănirea sau chiar moartea ei. După 24 de ore are loc eclozarea larvelor. Această perioadă se poate întinde până la 26-28 ore în funcție de temperatură. Masculul are grijă de icrele din cuib, dar și de larvele recent eclozate.

Creșterea. Ouăle eclozează în 24 de ore, la o temperatură de 28^0 C şi este nevoie de încă 3 zile pentru ca alevinii să ajungă la înotul liber. Aceștia se hrănesc des, folosind protiste ciliate. Apa verde este în egală măsură un bun aport alimentar. Masculul poate fi retras odată cu înotul liber al alevinilor. Pe parcursul experimentului, cu o durată de 30 zile, alevinii hibrizi au atins o lungime de 3 cm.

Cercetările au urmărit scopul elucidării diferenţelor privind rata de creştere dintre indivizii obţinuţi în urma hibridizării intraspecifice şi formele parentale nehibridizate. Parametrii morfometrici ai descendenților (50 de exemplare) obținuți din fiecare variantă a încrucișării, sunt reflectaţi în tabele și analizaţi statistic. Din analiza datelor privind dinamica lungimii corpului cu înotătoarea caudală (L) la specimenii *Trichogaster trichopterus* obţinuţi în rezultatul încrucişării putem constată faptul că cele 400 de exem-

plare obținute de la forme parentale nehibridizate au o lungime medie de 0,930-1,000 cm la începutul experimentului, iar după 30 de zile prezintă o lungime cuprinsă între 2,396 cm– *f.gold* x *m.gold* și 2,298 cm la modelul *f.blue* x *m.blue* (tabelul 1).

Tabelul 1

Dinamica lungimii corpului (cm) cu înotătoarea caudală (L) a *Trichogaster trichopterus* obţinuţi în rezultatul încrucişării (n=800)

Formele de reproducători	Iniţial	10 zile	20 zile	30 zile
f.gold x m.gold	0,930±0,016	1,264±0,022	1,808±0,013	2,396±0,014
f.blue x m.blue	1,000±0,013	1,262±0,016	1,775±0,012	2,298±0,017
f.gold x m.blue	1,448±0,021	1,564±0,018	2,112±0,017	2,750±0,016
f.blue x m.gold	1,340±0,019	1,638±0,034	2,304±0,025	3,064±0,014

Paralel, la descendenții obținuți prin hibridizare, se atestă o variaţie semnificativă a parametrilor, față de specimenele nehibridizate. Dacă la începutul experimentului, hibrizii obținuți de la forma de reproducători *f.blue x m.gold* aveau o lungime medie de 1,340 și, respectiv, 1,448 cm, pentru descendenții reproducătorilor *f.gold x m.blue* , s-au atestat valori care au depăşit cu mult lungimea descendenților nehribizi, atingând astfel 2,750 și 3,064 cm.

Deja de la etapa inițială, descendenții hibrizi depășesc cu aproximativ 40 % lungimea descendenților non-hibrizi. Această rată de creștere este menținută până la sfârșitul experimentului.

Datele din tabelul 2 denotă diferențele masei corporale la descendenții obținuți în urma celor 4 încrucișări. Începând chiar cu primele zile, la peștișorii hibrizi se observă o creștere semnificativă a greutății.

Tabelul 2

Dinamica masei corpului (g) a *Trichogaster trichopterus* obţinuţi în rezultatul încrucişării (n=800)

Formele de producători	Iniţial	10 zile	20 zile	30 zile
f.gold x m.gold	0,007±0,000	0,027±0,001	0,083±0,002	0,206±0,003
f.blue x m.blue	0,009±0,000	0,022±0,001	0,071±0,002	0,158±0,003
f.gold x m.blue	0,026±0,001	0,065±0,008	0,151±0,003	0,383±0,008
f.blue x m.gold	0,025±0,001	0,076±0,008	0,213±0,004	0,406±0,006

Prin comparație, indivizii nehribizi au o greutate de 0,007-0,009 g la începutul experimentului, în timp ce indivizii hibrizi au ajuns la 0,025-0,026 g. După 30 de zile, indivizii nehibrizi au înregistrat 0,158-0,206 g, pe când urmașii, obținuți din încrucișări

ale variațiilor *Blue* și *Gold*, au indicat pe ecranul balanței o greutate medie de 0,383-0,406 g.

Analizând per ansamblu aspectele prezentate, constatăm că diferențe de creștere există nu doar între urmașii obținuți de la forme hibridizate și nehibridizate, dar chiar și în mod separat între aceștia, ceea ce demonstrează că indivizii obținuți din încrucișarea *femelă Gold x mascul Gold* prezintă o rată a creșterii mai mare comparativ cu indivizii din încrucișarea *femelă blue x mascul blue*. În același sens, rata de creștere este sporită la descendenții formelor hibridizate *femelă Blue x mascul Gold*, comparativ cu descendenții obținuți de la *femelă Gold x mascul Blue*.

Luând în considerare valoarea coeficientului de variație (Cv) care este mai mic de 30 %, putem afirma că populația este uniformă, iar media este reprezentativă. Rezultatele nu necesită utilizarea altor tipuri de teste statistice.

CONCLUZII

1. Analizând per ansamblu parametrii morfometrici, se poate remarca faptul că materialul biologic de gurami *(Trichogaster trichopterus)* are o evoluție a dezvoltării corporale, exprimată prin lungime totală şi masă corporală, care se încadrează în limitele speciei pentru această categorie de vârstă. Datorită fenomenului de heterozis, parametrii indivizilor obținuți de la forme parentale hibridizate sunt vizibili mai mari și se evidențiază prin faptul că, la finalul cercetării, aceștia ating o lungime medie totală de 2,750-3,064 cm, în timp ce descendenții formelor parentale nehibridizate nu depășesc 2,298-2,396 cm. Comparând greutatea la descendenți, observăm că media masei hibrizilor este aproximativ dublă masei urmașilor obținuți de la formele parentale nehibridizate: 0,406 g (*f.Blue x m.Gold*) < 0,383 g (*f.Gold x m.Blue*) < 0,206 g (*f.Gold x m.Gold*) < 0,158 g (*f.Blue x m.Blue*).

2. Experimentele efectuate demonstrează o rată de creștere cu diferențe semnificative între descendenții hibrizi și nehibrizi. Cea mai redusă rată de creștere a fost înregistrată la generația formelor parentale nehibridizate, și anume la *femelă Blue x mascul Blue* (valoarea maximă a lungimii=2,6 cm, valoarea maxima a greutății=0,211 g), parametrii fiind ușor măriți la generația *f.Gold x m.Gold.* Cea mai ridicată rată de creștere a fost observată la generația formelor parentale hibridizate, și anume *femela Blue x mascul Gold* (valoarea maximă a lungimii=3,3 cm, valoarea maxima a greutății=0,484 g), dovedind superioritate atât față de generația *f.Gold x m.Blue*, cât și față de nehibrizi. De aici putem concluziona că vigoarea hibridului, intensificarea ratei de creștere, viabilitatea sporită și adaptarea flexibilă se datorează caracteristicilor moștenite prin heterozis.

3. Hibridizarea intraspecifică poate fi folosită cu succes ca metodă de intensificare a ratei de creștere a peștelui ornamental *Trichogaster trichopterus.* Avantajul acestui instrument de ameliorare se rezumă la eficiența economică a investițiilor, astfel că pentru aceiași bani cheltuiți pe hrană putem obține o creștere a productivității de până la 75 %.

Referințe:

1. GRUBER, A. Rezumatul tezei de doctorat “Cercetări referitoare la potenţialul nutriţional al unor surse de hrană de origine animală folosite la peştii de acvariu” , Conducător ştiinţific: Prof. dr. Ioan-Mircea Pop, Universitatea de Ştiinţe Agricole şi Medicină Veterinară “Ion Ionescu de la Brad” 2009.
2. BARTLEY, D. M., RANA K., IMMINK A. J. , FAO Aquaculture Newsletter - December 1997 - No.17.

Investigațiile au fost realizate în cadrul proiectelor 20.80009.7007.23 şi 20.80009.7007.12 din cadrul Programului de Stat (2020-2023).

IMPACTUL PESTICIDELOR ORGANOCLORURATE AJUNSE ÎN SOL CU PESTE 25 DE ANI ÎN URMĂ ÎN FUNCȚIE DE MODUL LOR DE UTILIZARE

THE IMPACT OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES THAT REACHED THE SOIL 25 YEARS AGO DEPENDING OF THEIR USE

Anatolie TĂRÎȚĂ, ORCID: 0000-0002-7152-3023
Institutul de Ecologie și Geografie, USM,
mun. Chișinău, Republica Moldova

CZU: 631.4:632.95

e-mail: anatolietarita@gmail.com

Această lucrare face parte dintr-un studiu integral privind dinamica reziduurilor de pesticide organoclorurate (-DDT și produșii săi de degradare: -DDE și -DDD, α-, β-, γ-, și δ -HCH, -HAP, -BPC) ajunse cu 25 de ani în urmă în soluri cu diverse moduri de utilizare (biocenoze naturale, terenuri arabile, izlazuri, lunci inundabile ș.a.); distribuirea, metabolizarea și izomerizarea acestora în stratul superior al solului a unei foste livezi intercolhoznice ce ocupa peste 2000 ha.

Cuvinte-cheie: *distribuirea, metabolizarea și izomerizarea compușilor halogenați, pesticide organoclorurate, sol.*

This paper is part of an integral study on the dynamics of organochlorine pesticide residues (-DDT and its degradation products: -DDE and -DDD, α-, β-, γ-, and δ -HCH, -HAP, -BPC) arrived 25 years ago in soils with various uses (natural biocenoses, arable land, common, floodplains, etc.); distribution, metabolism and isomerization in the upper soil layer of a former interkolkhoz orchard occupying over 2000 ha.

Keywords: *distribution, metabolism and isomerization of halogenated compounds, organochlorine pesticides, soil.*

INTRODUCERE

Solul este un mediu complex ale cărui proprietăți fizice, chimice și biologice sunt foarte eterogene. Distribuțiile orizontale și verticale caracteristice ale elementelor texturale și structurale în sol și diferențele de proprietăți fizico-chimice duc la variații semnificative ale sorbției, desorbției, transportului și permeabilității solului. Vorbind la figurat, solul în acest sens „*servește ca o chiuvetă temporară sau permanentă”* pentru orice substanță chimică care nimerește pe suprafața sa. Pesticidele organoclorurate sunt contaminanți omniprezenți a căror apariție în mediu prezintă un pericol eminent din cauza rezistenței lor la degradare și a toxicității unora dintre constituenții lor.[1].

Datorită particularităților sale hidrofobe puternice (lipofile), acești compuși toxici se găsesc de regulă asociați cu materia organică din sol și țesuturile lipidice ale pedobionților. S-a constatat că proporția pesticidelor aplicate care atinge dăunătorul-

țintă este mai mică de 0,3 %, lăsând astfel peste 99 %, ca balast în alte părți ale mediului. [2]

În acest articol nu vom analiza căile de apariție și de pătrundere a pesticidelor organoclorurate în sol; dar ne vom opri în mod special doar la examinarea sorții acestora ajunse în sol cu peste 25 de ani în urmă. Estimând starea actuală a solului care, din fericire, mai continuă să fie unica bogăție națională, putem cu fermitate să spunem că în rezultatul omologării relativ recente în țara noastră a *„tehnologiilor intensive”*, răspândirii grandomaniei în domeniul specializării și concentrării producției agricole, de asemenea în domeniul chimizării, putem constata că ea este una deplorabilă. Pentru a ne convinge de acest fapt, vom aduce doar o singură cifră: *pe parcursul anilor 1978-1989 în republică au fost utilizate circa 0,4 mln. tone de pesticide (greutate fizică)!.* [3].

Impactul negativ al substanțelor chimice, indiferent de originea lor asupra factorilor de mediu, în special asupra stării de sănătate a solului, este deosebit de îngrijorător în prezent din cauza problemelor care rezultă din omniprezența, persistența și acțiunea xenobiotică a acestora; care, în cele din urmă, fie inhibă puternic activitatea microbiologică a pedobionților (cu consecințele de rigoare) sau în rezultatul spălării de pe suprafața solului sau infiltrării, poluează apele de suprafață și afectează puternic calitatea apelor subterane.

Această lucrare face parte dintr-un studiu integral privind dinamica reziduurilor de pesticide organoclorurate ajunse cu 25 de ani în urmă în soluri cu diverse moduri de utilizare (biocenoze naturale, terenuri arabile, izlazuri, lunci inundabile ș.a.), distribuirea, metabolizarea și izomerizarea acestora în stratul superior al solului. Obiectivul principal al acestui studiu a fost, în special, de a evalua efectul folosirii terenurilor (așa cum ar fi cele agricole, pășunile amplasate în imediată apropiere a terenurilor agricole, depozitele de chimicale și/sau stațiile de pregătire a soluțiilor destinate prelucrării chimice a culturilor agricole) și cel al sedimentelor subacvatice (din iazuri și/sau râuri, unde probabil, au și deversat reziduurile de pesticide organiclorurate) asupra conținutului și distribuției acestora în solurile unei foste livezi intercolhoznice ce ocupa peste 2000 ha.

MATERIALE ȘI METODE

Conform planului de lucru, au fost selectate diferite terenuri, în funcție de modul de utilizare a solului. Probele de sol au fost colectate conform metodicii “satelit”. Proba medie a fost obținută prin amestecul a nouă mostre separate de același volum. Probele au fost colectate din: câmp arabil, biocenoză silvică, cenoză pomicolă, teren al depozitului și punctului de pregătire a soluțiilor pentru prelucrarea culturilor agricole, pășuni amplasate în imediată apropiere a terenurilor agricole, precum și sediment subacvatic (adâncimea: 0-20 cm, 20-40 cm și 40-60 cm). Probele de sol au fost colectate cu burghiul pedologic. (Fig. 1).

Fig. 1. Amplasamentul punctelor de colectare a mostrelor de sol/sediment

Metodele utilizate pentru determinarea reziduurilor de pesticide orghano-halogenate.

Analizele au fost efectuate în Institutul de Chimie a Mediului și Ecotoxicologie din Schmalenberg, Germania. Probele de sol au fost uscate la T 30˚C, totodată separându-se fracția particulelor mai mari de 2 mm. Compușii organoclorurați analizați au inclus p,p′-DDT și produșii săi de degradare, p,p′-DDE și p,p′-DDD, α-, β-, γ-, și δ-hexaclorciclohexan (HCH), hidrocarburile aromatice policiclice (HAP), bifenilii policlorurați (BPC) au fost extrași din sol cu ajutorul toluolului în aparatul Soxhlet în care a fost adăugat Standardul Intern. Concenrarea și curățirea extractului a fost efectuată prin intermediul cromatofrafeiei gelpermiabile cu Biobeads S-X3. În calitate de substanță eluantă a fost întrebuințat amestecul ciclohexan+diclormetan (I+I,v/v). Fracția rămasă în reziduu, după concentrare a fost supusă curățirii cu ajutorul cromatografiei adsorbante și apoi separate hidrocarburile aromatice policiclice (HAP). Pentru determinarea compușilor halogenați s-a folosit cromatografia cu gaz cu detecția ECD și MS (GC-ESD, GC-MS), corespuzător metodei.[4].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Datorită utilizării abuzive a DDT (diclor-difenil-tricloretan) în trecutul nu prea îndepărtat al republicii noastre și caracterul ubicvist al acestuia, precum și a metaboliților săi (diclor-difenil-diclor-etilenă – DDE; diclor-difenil-diclor-etan - DDD), aceste pesticide au fost depistate în anul 1994 în toate solurile cercetate în funcție de modul lor de utilizare (ecosistem forestier, lunca răului, izlaz, teren arabil (cenoză pomicolă), teritoriul depozitului de chimicale și stația de pregătire a soluțiilor de tartare și în sedimentul subacvatic). Conținutul acestora sunt expuse în Tab.1.

Tabelul 1

Concentrația compușilor organocloruraţi în stratul de sol 0-60 cm, [µg/kg sub. usc.] anul 1994

Locul colectării probelor	Adâncimea, cm	∑y,p'DDX	∑HCH - izo	∑BPC	HAP	HCB
Teren, depozit de chimicale, s. Vărătic, r-n Râșcani	0-20	10426.0	125.7	n.d.	800.1	n.d.
Teren, depozit de chimicale, s. Vărătic, r-n Râșcani	20-40	2378.5	42,7	n.d.	222.1	n.d.
Teren, depozit de chimicale, s. Vărătic, r-n Râșcani	40-60	3788.0	43.8	n.d.	536.1	n.d.
Cenoză pomicolă (prune), s. Văratic, r-n Râșcani	Litieră (vegetație uscată)	85.5	20.4	6.4	567.4	n.d.
Cenoză pomicolă (prune), s. Văratic, r-n Râșcani	0-20	181.1	1.3	n.d	1261.4	n.d.
Cenoză pomicolă (prune), s. Văratic, r-n Râșcani	20-40	60.8	n.d.	n.d	79.3	n.d.
Cenoză pomicolă (prune), s. Văratic, r-n Râșcani	40-60	2.9	n.d.	n.d.	7.8	n.d.
Cenoză pomicolă (măr), s. Văratic, r-n Râșcani	0-20	65.4	20.1	n.d	64.3	n.d.
Cenoză pomicolă (măr), s. Văratic, r-n Râșcani	20-40	31.3	6.8	n.d	27.4	n.d.
Cenoză pomicolă (măr), s. Văratic, r-n Râșcani	40-60	1.6	n.d.	n.d.	11.4	n.d.
Sediment, r. Ciuhur, s. Văratic, r-n Râșcani	0-20	27.1	1.0	n.d.	139.6	n.d.
Sediment, r. Ciuhur, s. Văratic, r-n Râșcani	20-40	49.9	2.4	n.d.	265.1	n.d.

Imaș (hârtop), s. Văratic r-n Râșcani	0-20	39.7	n.d.	n.d.	65.8	n.d.
Imaș (hârtop), s. Văratic, r-n Râșcani	20-40	18.1	n.d.	n.d.	19.1	n.d.
Imaș (hârtop), s. Văratic, r-n Râșcani	40-60	n.d.	n.d.	n.d.	4.9	n.d.
Biocenoza silvică, s. Ivancea, r-n Orhei	litieră	181.7	16.4	10.6	1280.6	0.8
Biocenoza silvică, s. Ivancea, r-n Orhei	0-20	125.0	n.d.	1.9	240.6	n.d.
Biocenoza silvică, s. Ivancea, r-n Orhei	20-40	6.8	n.d.	n.d.	17.4	n.d.
Biocenoza silvică, s. Ivancea, r-n Orhei	40-60	8.1	n.d.	n.d.	15.9	n.d.
Lunca inundabilă a fl. Nistru (Vadul lui Vodă)	litieră	61.5	4.0	20.3	608.4	n.d.
Lunca inundabilă a fl. Nistru (Vadul lui Vodă)	0-20	226.7	2.1	0.6	478.8	n.d.
Lunca inundabilă a fl. Nistru (Vadul lui Vodă)	20-40	161.6	n.d.	0.6	301.3	n.d.
Lunca inundabilă a fl. Nistru (Vadul lui Vodă)	40-60	18.4	n.d.	1.8	102.2	n.d.

Notă: 1. n.d. – nederminabil. Limita determinării – 0,5 mg/kg sub.usc.;
2. ∑y,p᾽DDX = sum. o,p DDT; p,p DDT; o,p᾽DDE; p,p᾽DDE; o,p DDD; p,p᾽DDD;
3. ∑HCH – izo = sum. α, β, γ, δ – HCH;
4. ∑BPC = sum. BPC (28, 52, 101, 138, 153, 170 și 180);
5. HAP = sum. Hidrocarburi aromatice policiclice (HAP);
6. HCB = Hexaclorbenzen.

Consentrațiile sumare a compușilor organoclorurați (sum-DDX, sum-HCH, sum-BPC și HCB) în stratul de sol cercetat repetat (a. 2019) sunt expuse în Tab. 2.

Tabelul 2

Concentrația compușilor organoclorurați în stratul de sol 0-60 cm, [mg/kg sub. usc.] anul 2019

Locul colectării probelor	Adâncimea, cm	∑y,p'DDX, mg/kg sub. usc.	∑HCH-izo, mg/kg sub. usc.	∑BPC, mg/kg sub.usc.	HCB, mg/kg sub.usc
Depozit de chimicale, s. Văratic, r-n Râșcani	0-20	0.5//**500 µg/kg**	<0.1	<0.01	<0.03
Depozit de chimicale, s. Văratic, r-n Râșcani	20-40	0.4//**400 µg/kg**	<0.1	<0.01	<0.03
Depozit de chimicale, s. Văratic, r-n Râșcani	40-60	<0.1	<0.1	<0.01	<0.03
Cenoză pomiculă (prune), s. Văratic, r-n Râșcani	0-20	<0.1	<0.1	<0.01	<0.03
Cenoză pomiculă (prune), s. Văratic, r-n Râșcani	20-40	<0.1	<0.1	<0.01	<0.03
Cenoză pomiculă (prune), s. Văratic, r-n Râșcani	40-60	<0.1	<0.1	<0.01	<0.03
Sediment, r. Ciuhur, s. Văratic, r-n Râșcani	0-20	<0.1	<0.1	<0.01	<0.03
Sediment, r. Ciuhur, s. Văratic, r-n Râșcani	20-40	<0.1	<0.1	<0.01	<0.03
Sediment, r. Ciuhur, s. Văratic, r-n Râșcani	40-60	<0.1	<0.1	<0.01	<0.03
Imaș (hârtop), s. Văratic, r-n Râșcani	0-20	<0.1	<0.1	<0.01	<0.03
Imaș (hârtop), s. Văratic, r-n Râșcani	20-40	<0.1	<0.1	<0.01	<0.03
Imaș (hârtop), s. Văratic, r-n Râșcani	40-60	<0.1	<0.1	<0.01	<0.03
Biocenoza silvică, s. Ivancea, r-n Orhei	litieră	<0.1	<0.1	<0.01	<0.03
Biocenoza silvică, s. Ivancea, r-n Orhei	0-20	<0.1	<0.1	<0.01	<0.03
Biocenoza silvică, s. Ivancea, r-n Orhei	20-40	<0.1	<0.1	<0.01	<0.03

Notă: 1. n.d. – nederminabil. Limita determinării – 0,1 mg/kg sub.usc. (y,p᾽DDX; HCH); 0,01 mg/kg sub.usc.(BPC); 0,03 mg/kg sub.usc. (HCB);

2. ∑y, p᾽DDX = sum. o, p DDT; p, p DDT; o, p᾽DDE; p, p᾽DDE; o, p DDD; p, p᾽DDD;
3. ∑HCH – izo = sum. α, β, γ, Ϭ – HCH;
4. ∑BPC = sum. BPC (28, 52, 101, 138, 153, 170 și 180);
5. HAP = sum. Hidrocarburi aromatice policiclice (HAP);
6. HCB = Hexaclorbenzen.

Rezultatele analitice obținute ne demonstrează prezența unor concentrații relatv mici a ∑HCB și ∑BPC (atât în 1994 cât și 2019). Au fost înregistrate doar concentrații mici de aceste substanțe în 1994, egale cu 0,8 µg/kg (litiera silvică, CMA a HCB egală cu 0,03 mg/kg) și 1,2 µg/kg (litiera cenoza pomicolă). Analogic și BPC (20,3 µg/kg, CMA egală cu 0,06 mg/kg) au fost detectați în litiera din lunca inundabilă a fl. Nistru,Vadul lui Vodă.

Cel mai înalt conținut de ∑HCH–izo, egal cu 125,7 µg/kg în orizontul 0 -20 cm (1994), a fost stabilit în mostra de sol colectată din teritoriul depozitului de chimicale și stația de pregătire a soluțiilor de tratare (s. Varatic, r-n Râșcani) ca rezultat al utilizării intensive a acestui insecticid în agrofitofarmacia cenozelor pomicole (peste 2000 ha de livezi). Datorită volatilității înalte și persistenței mai scăzute în sol, comparativ cu alți compuși organocloruraţi, HCH nu se acumulează decât în orizonturile superficiale ale solului, și în timp (2019) concentrația HCH-izo este mai mică ca limita nedectabilă – 0,1 mg/kg (CMA a HCH egală cu 0,1 mg/kg).

Cât privește compușii DDX (DDT și metaboliții săi), aceștea au fost depistați în toate solurile cercetate. Nivelurile sumare de compuși ogranocloruraţi, în funcție de adâncimea solului au arătat diferite modele de distribuție între probe. Solul în biocenozele naturale (silvice, de luncă) conține o concentrație maximă în stratul 0-20 cm, în timp ce în cazul solului agricol, s-au constatat concentrații relativ omogene de contaminanți în orizonturile medii și inferioare 0-40 cm, în unele cazuri (cenoze pomicole) poluarea ajunge până la 60 cm.[5].

Cantitățile DDX (DDT și metaboliții săi sunt înalte, în cazul depozitului de chimicale extrem de înalte (16,60 mg/kg în stratul de sol 0-60 cm în anul 1994, sau de 166 de ori depășea CMA a DDT în sol egală cu 0,1 mg/kg). Chiar peste 25 de ani (în 2019), cu toate acestea, concentrația ∑y, p᾽DDX în stratul de sol 0-40 cm s-a diminuat de 21 ori, au mai rămas cantități ce amenință sănătatea biotei din sol (0,13 mg/kg în stratul de sol 0-40 cm.) și desigur a omului prin plantele ce cresc aici și iarba păscută de animale (terenul cu suprafața de apr. 4 ha este abandonată și lăsată în pârloagă). De menționat că toată cantitatea de DDX „*mai rămasă în sol”* este nemetabolizată, și se referă la compușii *o, p DDT* și *p, p DDT*. Aceasta demonstrează, odată în plus asupra stabilității mari și a a perioadei *„de viață”* lungă a compușilor organocloruraţi. Acest fapt indică la capacitatea înaltă de adsorbție a DDX de către soluri, în special cele arabile și, desigur la persistența organocloruratelor în timp. S-a stabilit că conținutul compușilor y,p᾽ - DDX a fost (1994)

de aprox. 1,5-2,0 ori mai ridicat în solurile cu destinație agricolă decât cele din ecosistemele silvice, fapt datorit utilizării sistematice ale acestor compuși pe solurile arabile. Peste 25 ani careva cantități de reziduuri de DDX, în solurile cenozei pomicole (prune, s. Varatic, r-l Râșcani) nu s-au stabilit (conținutul fiind mai < 0,1 mg/kg (limita de dtectare, metoda DIN ISO 10382: 2003-05), înregistând 0,24 mg/kg în stratul de sol 0-60 cm în 1994. S-au stabilit concentrații sporite de DDX în litiera și stratul de sol 0-20 cm al biocenozelor silvice și, chiar în sedimentele subacvatice (geoacumularea acestora). Aceasta ne demonstrează că compușii organoclorurați sunt transportați și prin intermediul apelor paralel cu transportul atmosferic.[6]

Referitor la contaminarea solului cu compușii DDT și metaboliții săi, am stabilit că cea mai mare parte se concentrează în litiera și stratul de sol 0-20 cm (boicenoze silvice), pe când solurile arabile sunt contaminate cu acești compuși până la adâncimea de peste 40 cm. S-a stabilit că și gradul de metabolizare a DDT în DDE și DDD, în funcție de modul de utilizare a solului este diferit. Astfel, am stabilit că gradul de metabolizare a DDT în solul izlazului amplasat între terenurile ocupate cu livezi (cenoză de măr) este mic (Gm-DDT =0.34), fapt ce demonstrează că 66% din ∑y, *p,p' DDT* o constituie compușii *o, p' DDT* și *p, p' DDT* și probabil că acest pesticid zi de zi nimerește în laptele animalelor domestice păscute aici.

Rolul esențial în degradarea și metabolizarea DDT îl are solul, datorită activității sale biologice propriu-zise, dar și a plantelor de cultură, în cazul cenozelor agricole. Agroecosistemul nu dispune de un mecanism de *"eliminare"* a substanțelor toxice, însă manifestă o mare capacitate prin structura și funcțiile sale , de a descompune orice produs organic care nimerește în unul din componentele sale (de exemplu în sol, așa cum ar fi în cazul nostru). Aceasta se datorează în primul rând activității biologice de metabolizare a biotei, în special a microbiotei care joacă rolul principal în procesele de metabolizare și de degradare a xenobionților. Menționăm, că DDT în rezultatul metabolizării se schimbă doar din punct de vedere structural. Derivatele DDT (DDD și DDE) însă se descompun foarte greu și dispun de același spectru de toxicitate ca și DDT. DDD, la rândul său este mult mai puțin stabil, însă pentru micropedobiotă este mai toxic decât DDT. Metaboliții DDE și DDD sunt substanțe asemănătoare, conform proprietăților fizico-chimice, însă DDE este metabolitul DDT-ului, depistat în organismele animalelor vertebrate și nevertebrate, în plante și microorganisme, pe când metabolitul DDD, care apare în rezultatul declorurării reductive a DDT și parțial din DDE, este metabolitul de bază în mediul acvatic.[7].

CONCLUZII

- Rezultatele acestui studiu indică faptul că, în pofida interzicerii pentru utilizare a pesticidelor organoclorurate încă în anii 80 a sec. trecut, concentrații sporite a DDT, HCH existau în anul 1994 atât în solurile cenozelor naturale (silvice, de luncă), cât și a celor agricole (pomicole, izlazuri); prezența acestora în cantități semnificative prezentând o amenințare reală asupra lanțurilor trofice ale ecosistemelor.

- Rezultatele analitice arată concentrații relatv mici a sumei-BPC și sumei-HCB. Prezența HCB în toate solurile cercetate nu a fost pusă în evidență, atât în 1994 cât și în 2019. Concentrații mici egale cu 0,8 µg/kg și 1,2 µg/kg de HCB și 20,3 µg/kg de BPC au fost înregistrate doar în litiera silvică.

- Straturile superficiale ale solurilor naturale și agricole au prezentat cele mai mari valori ale ogranocloruratelor analizate. Cel mai înalt conținut de HCH–izo, egal cu 125,7 µg/kg în orizontul 0 -20 cm (1994), a fost stabilit în mostra de sol colectată din teritoriul depozitului de chimicale și punct de pregătire a soluțiilor de tartare (s. Varatic, r-n Râșcani) ca rezultat al utilizării intensive a acestui insecticid în agrofitofarmacia cenozelor pomicole. Datorită volatilității înalte și persistenței mai zcăzute în sol, comparativ cu alți compuși organoclorurați, HCH nu se acumulează decât în orizonturile superficiale ale solului, și în timp (2019) concentrația HCH-izo este mai mică ca limita nedectabilă - 0,1 mg/kg.

- Compușii DDX (DDT și metaboliții săi) au fost depistați în toate solurile cercetate (1994). Nivelurile totale de compuși ogranoclorurați, în funcție de adâncimea solului au arătat diferite modele de distribuție între probe. Solul în biocenozele naturale (silvice, de luncă) au prezentat o concentrație maximă în stratul 0-20 cm, în timp ce în cazul solului cu desestinație agricolă, s-au constatat concentrații relativ omogene de contaminanți în orizonturile medii și inferioare 0-40 cm, în unele cazuri (cenoze pomicole) poluarea ajunge până la 60 cm.

- Cantitățile DDX, în cazul terenului depozitului de chimicale și a stației de pregătire a soluțiilor pentru tratare, în a. 1994 erau extrem de înalte (16,60 mg/kg în stratul de sol 0-60 cm, sau de 166 de ori depășea CMA a DDT în sol).

- Deși DDT a fost interziz de mult timp pentru utilizare, acesta *“mai are”* încă impact asupra mediului ți sănătății umane datprită eficacității reziduale lungi și acumulării prin lanțul alimentar. Chiar și peste 25 de ani (din 1994) au mai rămas (în 2019) teritoriile fostelor depozite de chimicale și puncte de pregătire a soluțiilor de tratare, după unele date peste 1500 de asemenea terenuri la nivel național contaminate cu reziduuri de organoclorurate în cantități ce mai amenință sănătatea biotei din sol și desigur a omului prin plantele ce cresc aici. Însă, datorită capacității de depoluare/decontaminare a micropedobiotei, solurile, atât cele naturale cât și agricole cercetate, în timp (25 ani) s-au *„curățit”* de reziduurile insecticidelor organoclorurate care, pe timpuri, s-au utilizat masiv și nechibzuit.

- Rezultatele acestui studiu sugerează că până la ora actuală încă nu există informații suficiente despre soarta reziduurilor de pesticide organoclorurate în solurile ecosistemelor naturale ale țării noastre, inclusiv cele din ariile naturale protejate și cele pentru recreație, și că solurile naturale nu ar trebui trecute cu vederea atunci când se evaluează sursele și/sau se monitorizează prezența pesticidelor organoclorurate. De asemenea, o aternție deosebită trebuie de atras și asupra monitorizării calității apelor de suprafață, în special a sedimentelor subacvatice (geoacumulator de poluanți) privind prezența substanțelor organoclorurate.

Bibliogafie:

1. Simonich SL, Hites RA. 1995. Organic pollutant accumulation in vegetation. *Environ Sci Technol* 29: 2905– 2914. , 2Tolosa I, Bayona JM, Albaigés J. 1995. Spatial and temporal distribution, fluxes and Bridget of organochlorinated compounds in northwest Mediterranean sediments. *Environ Sci Technol* 29: 2519–2527.
2. Pimentel D. 1995. Amounts of pesticides reaching target pests: Environmental impacts and ethics. J Agric Environ Ethics 8: 17– 29.
3. Tărîță A. Distribuirea substanţelor organohalogenate şi a metalelor grele prioritareînsolurileRepublicii Moldova: autoref. tz. doct. Specialitatea 03.00.16 – Ecologie/ conduc. şt.: Ion Dediu, Constantin Terytze; Acad. de Ştiinţe a Moldovei, Inst. Naţional de Ecologie. – Ch., 1998. – 27 p.
4. Bohmer W., Muller I., Terytze K. Proposal of an Analytical Instruction for the Determination of (PAHs), (PCBs) and Organochlorine Pesticides in soils. In: Annual report, 1994, Unweltbundes-amt, Berlin. P. 79-111.
5. TERYTZE, K.; BOHMER,W.; MULLER, I.; TARITA, A. Organochloride Compounds in soils of the Republic of Moldavia. //3-rd Forum HCH and Halogenated Pesticides, Bilbao, Spain, 1994, pag.
6. TARITA, A.; CUMANOVA, A. Urgent destruction of obsolete/unwanted pesticides, on behalf of our being.7thInternational HCH & Pesticides Forum, 5-7 June 2003, Kiev, Ukraine, 2003, page 202-205.
7. TARITA, A.; TERYTZE, K. Priority Organic Pollutants in the Aquatic Sediments of the Republic of Moldova//EUROSOIL2004, 4-12 September 2004, Freiburg, Germany, 2004, pag. 334-338.

TESTAREA CAPACITĂȚII PLANTELOR DE SOIA DE A STIMULA DEGRADAREA POLIETILENEI DE DENSITATE SCĂZUTĂ ÎN SOL

TESTING THE ABILITY OF SOYBEAN PLANTS TO STIMULATE THE DEGRADATION OF LOW DENSITY POLYETHYLENE IN SOIL

Vasile TODIRAȘ, ORCID: 0000-0002-3554-0512
Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al UTM, or. Chișinău, RM
Serghei CORCIMARU, ORCID: 0000-0002-0099-8590
Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al UTM, or. Chișinău, RM
Svetlana PRISACARI, ORCID: 0000-0002-3554-0512
Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al UTM, or. Chișinău, RM

CZU: 633.34:632.9(478)

e-mail: todiras.v@mail.ru
e-mail: sergheicorcimaru@hotmail.com
e-mail:prisacarisvetlana@rambler.ru

În cadrul experimentelor vegetaționale în condiții de laborator a fost testată capacitatea plantelor de soia de a stimula degradarea polietilenei de densitate scăzută (low-density polyethylene – LDPE) în sol. S-a demonstrat că prezența benzilor de LDPE în sol nu a avut efecte toxice pentru plante.Plantele de soia au fost mai eficiente în condițiile solului poluat, colectat din gunoiștea de lângă Slobozia-Dușca, și au cauzat cea mai mare degradare a LDPE(2.3% în 39 zile) – în varianta cu bacterizarea semințelor cu Rhizobium japonicum RB-06. Capacitatea de a asigura degradarea semnificativă a LDPE în condițiile toxice reale ale solului poluat a evidențiat un avantaj semnificativ al plantelor de soia, ce ține de elaborarea procedeelor de fitoremedierea terenurilor poluate cu plastic nereciclabil și alți contaminanți.

***Cuvinte cheie**: polietilena de densitate scăzută, LDPE, plastic nereciclabil, bacterii de nodozități. poluarea solului, soia.*

The ability of soybean plants to stimulate the degradation of low-density polyethylene (LDPE) in the soil was tested in the vegetation experiments under laboratory conditions. The presence of LDPE strips in the soil was shown to have no toxic effects on plants. Soybean plants were more efficient in the conditions of the polluted soil, collected from the garbage near Slobozia-Dușca, and caused the greatest degradation of LDPE (2.3% in 39 days) - in the variant with the bacterization of the seeds with Rhizobium japonicum RB-06. Capacity to ensure the significant degradation of LDPE in the real toxic conditions of the polluted soil highlighted a significant advantage of soybean plants, related to the development of phytoremediation procedures for land polluted with non-recyclable plastic and other contaminants.

***Keywords**: low density polyethylene, LDPE, non-recyclable plastic, nodule bacteria, soil pollution, soybean.*

ÎNTRODUCERE

Pe parcursul ultimului deceniu, în majoritatea țărilor cât și în Republica Moldova a apărut problema poluării mediului ambiant cu produse plastice, inclusiv cu polietilenă de densitate scăzută (LDPE).Deoarece produsele plastice sub acțiunea factorilor biotici și abiotici se descompun în particule mai mici, nimerind în sol, apă și aer exercită un impact negativ asupra sănătății solului, dezvoltării plantelor și productivității lor și ca rezultat, pune sub pericol securitatea alimentară și dezvoltarea durabilă a agriculturii [1-4], [5,p.1066], [6, p.755]. Consecințele negative ale poluării mediului ambiant cu reziduuri plastice, inclusiv cu polietilenă de densitate scăzută (LDPE) impun necesitatea elaborării măsurilor de remediere. Din lipsa metodelor chimice și fizice de distrugere eficientă a poluanților din sol, în ultimul timp atenția este îndreptată spre elaborarea procedeelor de degradare biologică [7], [8,p.4146],[9],[10], inclusiv cu aplicarea fitoremedierii [11, p.15].

Fitoremedierea este utilizarea plantelor, microorganismelor de rizosferă asociate cu aceste plante, adausurilor pentru sol și procedeelor agronomice pentru înlăturarea, detoxicarea și distrugerea poluanțiilor nocivi din mediul înconjurător. Fitoremedierea este tot mai activ studiată ca mijloc de restabilire a solurilor poluate cu diverse substanțe organice și neorganice(poluanți organici persistenți, metale grele, etc). Fitoremedierea deja este cu succes utilizată în practica purificării terenurilor agricole și apelor subterane, orășănești,agricole și industriale[12,p.232],[4], [13, p.54].Totodată,la momentul dat practic nimic nu se știe despre posibilități practice de utilizare a fitoremedierii pentru soluri poluate cu materiale plastice.

Reieșind din cele expuse scopul lucrării a fost de a testa capacitatea plantelor de soia de a stimula degradarea peliculei cu densitate scăzută (LDPE) în sol. În calitate de fitoremediatori au fost testate plantele de soia bacterizate și nebacterizate cu tulpinile Rhizobium japonicum RD2.

MATERIAL ȘI METODE

În calitate de obiecte pentru cercetare au servit bacteriile simbiotrof fixatoare de azot *Rhizobium japonicum* RD2, semințele de soia,polietilena cu densitate scăzută (LDPE); solul contaminat cu diverse impurități de la gunoiștea de la Slobozia Dușca,r-nul Criuleni și sol virgin din pădurea raionului Orhei.Experiențele vegetaționale au fost efectuate în condiții de laborator, conform următoarei scheme: (1) „Martor – sol însemânțat cu semințe nebacterizate; (2) "RZ" – sol însemânțat cu semințe bacterizate cu rizobii specifici din Colecția Națională de Microorganisme Nepatogene – *Rhizobium japonicum* RB-06 ; (3) "LDPE" – sol cu LDPE (întrodus sub forma de 2 benzi tăiate longitudinal și 2 benzi tăiate transversal pentru fiecare variantă-repetare) însemânțat cu semințe nebacterizate; (4) „RZ+LDPE„ – sol cu LDPE însemânțat cu semințe bacterizate.

Testarea capacității plantelor de soia de a stimula degradarea LDPE în sol a fost efectuată conform metodelor aprobate [14-16] în condiții de laborator în cadrul experimentelor vegetaționale.

Plantele au fost crescute până la fazele de îmbobocire-înflorire, după care s-au făcut măsurările respective, luîndu-se în calcul următorii indici: capacitatea germinativă a semințelor, lungimea rădăcinilor, înălțimea plantelor (părții aeriene), masa uscată a plantelor (împreună cu rădăcinile), numărul și masa uscată a nodozităților de rădăcină, gradul degradării a LDPE (diminuarea masei la sfârșitul experimentului).

Rezultate și discuții

Întroducerea peliculei cu densitate scăzută(LDPE) în ambele soluri în majoritatea variantelor nu a cauzat schimbări semnificative asupra creșterii plantelor de soia și formării nodozităților pe rădăcinile lor în condițiile ambelor soluri investigate. Scimbările semnificative au fost observate doar în varianta cu soia bacterizată în solul poluat din Slobozia-Dușca, unde lungimea rădăcinii și masa uscată a plantelor s-a majorat față de martorul absolut cu 56,4% și respectiv 47,7% (tab.1).

Tabelul 1

Influența LDPE asupra proceselor de creștere a plantelor de soia și de formare a nodozităților pe rădăcinile lor în condițiile solului poluat și nepoluat cu plastic nereciclabil și alți contaminanți

Varianta*	Capacitatea germinativă a semințelor, %	Lungimea rădăcinii, cm	Înălțimea plantei, cm	Masa uscată a plantelor, g	Numărul nodozităților, buc.	Masa uscată a nodozităților, mg
Sol de pădure din raionul Orhei (nepoluat)						
Martor	66,67±24,66	19,70±3,75	85,72±6,91	3,97±0,38	0,00	0,00
RZ	80,93±24,72	22,37±4,92	96,83±16,19	5,45±2,25	23,67±7,95	16,37±5,07
LDPE	66,67±24,66	18,96±4,24	80,56±14,70	4,21±1,17	0,00	0,00
RZ+LDPE	71,40±16,18	19,37±1,53	95,89±13,43	4,95±1,12	14,67±6,91	8,70±3,43
Sol din gunoiștea de lângă Slobozia-Dușca (poluat)						
Martor	71,43±27,99	15,66±1,39	35,78±4,52	3,10±0,53	0,00	0,00
RZ	90,47±18,68	19,82±1,57	39,90±4,42	3,75±0,33	9,33±2,85	18,03±3,37
LDPE	66,67±24,66	21,81±1,32	36,49±5,87	3,25±0,28	0,00	0,00
RZ+LDPE	80,93±24,72	24,49±5,81	38,90±6,66	4,58±0,96	6,67±2,36	13,63±2,09

Notă: Martor" – sol (fără LDPE) însămânțat cu soia nebacterizată; „RZ" – sol însămânțat cu semințe bacterizate cu tulpina *Rhizobium japonicum*RD2(CNMN-*Rhizobium japonicum*RB-06); „LDPE" – sol tratat cu LDPE și ulterior însămânțat cu semințe nebacterizate; „RZ+LDPE" – sol tratat cu LDPE și ulterior însămânțat cu semințe bacterizate. Statisticile sunt arătate prin intervalul de încredere la P=0,95.

Deasemenea, soia s-a manifestat prin rezistența relativ sporită față de toxicitatea solului poluat: 3 din 6 parametri de dezvoltare a plantei nu se deosebesc statistic de variantele paralele cu solul virgin de pădure (tab. 1). S-a schimbat semnificativ doar înălțimea plantei și numărul nodozităților. Nodozitățile din solul poluat au fost mai puține la număr, însă, mai mare în volum față de cele din solul virgin.

Estimarea gradului de degradare a LDPE a evidențiat în diferită măsură potențialul fitoremedia tor al plantelor de soia. Conform rezultatelor obținute, în experimentele vegetaționale, degradarea LDPE a avut loc în ambele soluri și în toate variantele cu plante. Cea mai mare diminuare a masei LDPE (2,917 mg) a fost stabilită în solul poluat din Slobozia-Dușca, unde a fost cultivată soia bacterizată cu tulpina specifică de rizobii (*Rhizobium japonicum* RD2). Această diminuare a fost semnificativ mai mare față de restul variantelor cu soia (inclusiv și față de variantele cu sol virgin de pădure, unde diminuarea LDPE a fost de 3,5-6,5 ori mai mică(tab.2).

Tabelul 2

Influența plantelor de soia bacterizate cu *R. japonicum* RD2 la degradarea LDPE în solurile nepoluate și poluate cu diverse impurități (Exp. vegetațională, soia, soi Aura)

Varianta	Masa inițială a benzilor de LDPE aplicate, g	Diminuarea masei benzilor de LDPE, mg	Gradul degradării LDPE, %
Sol de pădure din raionul Orhei			
LDPE	0,254±0,003	0,450±0,148	0,353±0,114
RZ+LDPE	0,256±0,009	0,608±0,318	0,476±0,246
Sol din gunoiștea de lângă Slobozia-Dușca			
LDPE	0,256±0,008	1,208±0,865	0,934±0,665
RZ+LDPE	0,256±0,006	2,917±0,757	2,261±0,551

Astfel s-a stabilit că soia bacterizată cu tulpina specifică Rh.japonicumRD2 are capacitatea de a spori degradarea peliculei cu densitate scăzută (LDPE), care poate fi un factor cu un potențial promițător al acestei culturi față de fitoremrdierea terenurilor poluate cu plastic.

CONCLUZII

1. Plantele de soia în comun cu bacteriile azotofixatoare Rhizobium japonicumRD2 pot stimula biodegradarea peliculei cu densitate scăzută(LDPE), ceea ce ar putea fi folosite la fitoremedierea terenurilor poluate cu plastic nereciclabil.

2. Intensitatea de biodegradare depinde în mare măsură de tipul plasticului, de planta fitoremediatoare și alți factori.

Referințe:

1. ASWALE, P., ADE, A. Assessment of the biodegradation of polythene. In:Bioinfolet. 2008, nr.5, p.239. ISSN 0796-4755
2. http://ecofm.md/2020/06/29/ experiment – microplasticul – poate -distruge-agricultura/#respond
3 https://hightech.fm/2020/07/14/microplastics-in-plants
4. LIANZHEN, L. et al. Effective uptake of submicrometre plastics by crop plants via a crack-entry mode. In: Nature Sustainability. 2020, vol. 3, p. 929-937. ISSN (Oline): 2398-9629
5. RILLING, M. et al. Microplastic effects on plants. In: New Phytologist. 2019, nr.223,p. 1066. ISSN 14698137, 0028646X
6. XIAO-DONG, S. et al. Differentially charged nanopastics demonstrate distinct accumulation in Arabidopsis thaliana. In: Nature Nanotechnology. 2020, vol. 15, pp. 755-760. ISSN 1748-3387
7. RAJENDRAN, S. et al. The role of microbes in plastic degradation. Environmental Waste Management, chapter 12. Editors: Ram Chandra. 2015. ISBN 978-0429-08-348-8
8. TRIBEDI, P., SIL, A. Low-density polyethylene degradation by Pseudomonas sp. AKS2 biofilm. In: Environmental Science and Pollution Research. 2013 vol.20, nr. 6, p.4146. ISSN 0944-134
9. DAS, M., KUMAR, S. An approach to low-density polyethylene biodegradation by Bacillus amyloliquefaciens. In: 3 Biotech. 2014, vol. 5,nr. 1, p.81-86. doi: 10.1007/s13205-014-0205-1
10. DEEPIKA, S., MADHURI, J. Biodegradation of low-density polyethylene by microorganisms from Garbage soil. In: Journal of Experimental Biology and Agriculture Sciences. 2015,vol.3,p 15-21 ISSN 2320-8694 (Oline).
11. PILON-SMITS, E. *Phytoremediation.* In: Annual Review of Plant Biology. 2005, nr. 56, p. 15. ISSN 15452123, 15435008
12. AFZAL, M., KHAN,Q., SESSITSCH, A. Endophytic bacteria: prospects and applications for the Phytoremediation of organic pollutants. In:Chemosphere. 2014, 117C, p.232. ISSN 456535
13. НАЗАРОВ, А., ИЛАРИОНОВ, С . Потенциал использования микробно-

растительного взаимодействия для биоремедиации. В: Биотехнология. 2005, № 5. с.54 ISSN 0234-2758
14. СЭГИ, И. Методы почвенной микробиологии. Москва.: Колос, 1983, с. 268.
15. ОНОФРАШ, Л., ЯКИМОВА, М., КОВАЛЬЖИУ, А., ВОЛОСКОВА, М. Биопрепараты клубеньковых бактерий для активизации процесса фиксации атмосферного азота. В: Симбиотическая азотфиксация и пути ее повышения. Кишинев.: Штиинца, 1992, с. 121. ISBN 5-376-01402-9
16. VOLOSCOV, M. et al. Tulpini de bacterii fixatoare de azot la soia. În: Buletinul Academiei de Științe a Republicii Moldova. Științe Biologice și Chimice, 1995, 1(274), p. 36-38. ISSN 0568-5192.

Notă: *Datele prezentate în articol au fost obținute în cadrul proiectului de cercetare „Potențialul microbiologic pentru degradarea deșeurilor plastice nereciclabile”, înregistrat sub numărul 20.80009.7007.03 în cadrul Programului de stat pentru 2020-2023, finanțat de Agenția Națională pentru Cercetare Științifică și Dezvoltare a Republicii Moldova.*

ASPECTE PRIVIND INFRASTRUCTURA ECOLOGICĂ URBANĂ ȘI FURNIZAREA SERVICIILOR ECOSISTEMICE

ASPECTS REGARDING URBAN ECOLOGICAL INFRASTRUCTURE AND PROVISION OF ECOSYSTEM SERVICES

Andrian ȚUGULEA, ORCID: 0000-0002-7106-8921
Vladimir MOGÎLDEA, ORCID: 0000-0001-8544-1742
Iurii BEJAN, ORCID: 0000-0001-5141-0315
Institutul de Ecologie și Geografie, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova

CZU: 502.1:711.4

e-mail: andrusha_tugulea@yahoo.com
e-mail: vl.mogildea@yahoo.com
e-mail: iurie.bejan@gmail.com

The present paper presents the results regarding the role of the ecological infrastructure in the Balti urban ecosystem in the provision of ecosystem services. Modern methods of land use analysis were used, followed by the quantification of ecosystem services (air purification, carbon storage, water retention). It was established that in the municipality of Balti, agricultural land predominates - 51% (4001.44 ha), followed by construction and courtyards - 28% (2138.25 ha), forests -9% (722.75 ha) , lands occupied by water and lands for streets and markets with 4% each, roads - 3%, and other lands including degraded. In the rural area, agricultural land predominates, and in the urban area - buildings and yards. The urban green infrastructure in the Balti urban ecosystem can remove approximately 51.6 t/year of particles from the air, store 116.5 thousand tons of carbon and retain rainwater in case of 10 mm precipitation - 289.8 thousand t/ year.

Keywords: *urban ecosystem, ecological infrastructure, ecosystem services, land use.*

INTRODUCERE

În Uniunea Europeană tendința spre urbanizare din ultimele decenii a dus la extinderea zonelor urbane. Se estimează că aproximativ 1000 km^2 pe an sunt transformate în suprafețe artificiale [1], ocupate în mare parte din teren arabil. Problemele includ pierderea resurselor de sol prin etanșarea solului, datorită acoperirii permanente a terenului cu material artificial impermeabil precum asfaltul și betonul. Acest lucru afectează producția de alimente, absorbția și filtrarea apei și alte funcții ale solului [2].

Ecosistemul urban este sistemul ecologic situat în interiorul unui oraș. Ca orice alt ecosystem, ecosistemul urban este compus din componente fizice și biologice care interacționează între ele. Zonele urbane includ o combinație de infrastructură construită „gri”, cum ar fi infrastructura rezidențială, industrială, comercială și de transport și infrastructură „verde” și „albastră”.

Conform definiției [3] Ecosistemele urbane sunt sisteme socio-ecologice care sunt compuse din infrastructură ecologică (infrastructură verde + infrastructură albastră) și infrastructură construită.

Infrastructura verde urbană (IVU) din ecosistemele urbane joacă un rol din ce în ce mai important în bunăstarea locuitorilor acestor peisaje extrem de modificate [4, 5, 6]. Deși valoarea lor ecologică a fost adesea considerată limitată datorită dimensiunii și gradului lor de artificialitate [7], IVU pot oferi diverse servicii ecosistemice (ES), adică beneficiile pe care omul le primește de la acestea. Aceste ES reprezintă baza pentru utilizarea lor ca soluție bazată pe natură pentru multiplele probleme de mediu din orașe.

În ultimii ani, au fost dezvoltate metode pentru cuantificarea [5, 8] și evaluarea ES [9, 10]. Majoritatea publicațiilor vizează cuantificarea ES la nivel regional sau la scară națională, cu accent pe peisajele naturale și rurale. Mai puțin de 10% din toate publicațiile se referă la ecosistemele urbane [5, 11]. Modificarea utilizării terenurilor și ecosistemelelor se datorează urbanizării [12] provocând probleme tipice ale orașului, cum ar fi poluarea aerului, zgomot, stres termic ș.a. care pot fi reglate de IVU. Majoritatea cercetătorilor care studiază în detaliu unul sau mai multe IVU sau mod de acoperire a terenului, se axează de obicei doar pe un singur ES.

Modul de sechestrare a carbonului a fost studiat de către [13, 14], în timp ce [15] s-au concentrat pe biodiversitate, iar [16] au făcut un pas mai departe și au studiat ES furnizate de întreaga infrastructură verde.

Primele cercetări privind rolul infrastructurii verzi în furnizarea serviciilor ecosistemice în ecositemele urbane din Republica Moldova (EU Chișinău, EU Bălți, EU Florești) au fost prezentate în lucrările [17 - 21].

În acest studiu ne propunem să analizăm modul de utilizare a terenurilor dintr-o zonă locativă cu case la sol, unde au fost scoase în evidență infrastructura construită (drumuri, case, curți pavate, etc) și IVU (păduri, grădini, arbori, arbuști, vegetație ierboasă), dar și cuantificarea ES (purificarea aerului, depozitarea carbonului și retenția scurgerilor) .

MATERIALE ȘI METODE

În calitate de obiect de studiu a servit ecosistemul urban Bălți cu zonele periurbane – satele Sadovoe și Elizaveta (Fig. 1). A fost cuantificată infrstructura verde, albastră și construită și stabilite relațiile între aceste infrastructuri. Sursă inițială de date a servit Cadasrtrul funciar [22]. În infrastructura gri au fost incluse terenurile aflate sub drumuri, străzi și piețe, construcții și curți. Infrastructura verde include terenurile agricole (teren arabil, pârloagă, plantații multianuale. fânețe, pășuni), plantațiile forestiere - spații verzi (terenuri silvice, plantații de tufari și arbuști, fâșii forestiere de protecție), iar infrastriuctura albastră însumează terenurile aflate sub apă (mlaștini, iazuri, lacuri, segmente de râuri , râulețe, pârae). Au fost identificate și calculate suprafețele totale a infrastructurilor respective și analizate corelația între ele. Cercetările s-au efectuat la nivelul orașului central și al Zonei Urbane Funcționale (ZUF) ca unitate spațială unificată pentru delimitarea

orașelor din Europa ținând cont de densitatea populației. O zonă urbană funcțională este constituită dintr-un centru urban şi arealul proxim integrat economic orașului central (ex: bazinul de recoltare al forţei de muncă, zona de navetă) [23]. Pentru a stabili influiența schimbării habitatului asupra ES a fost identificată o zonă periferică a ecosistemului urban în proces de extindere. În aria – pilot (Fig. 1) stabilirea tipurilor de infrastructură s-a realizat în baza datelelor obținute din Imaginile satelitare analizate pe platforma Land Viewer, programul Qgis și tehnicile de teledetecție.

Pentru cuantificarea seviciilor ecosistemice (Tab. 1) au fost folosiți coeficienții a 3 tipuri de ES (purificarea aerului, depozitarea carbonului, retenția scurgerilor) conform [24]

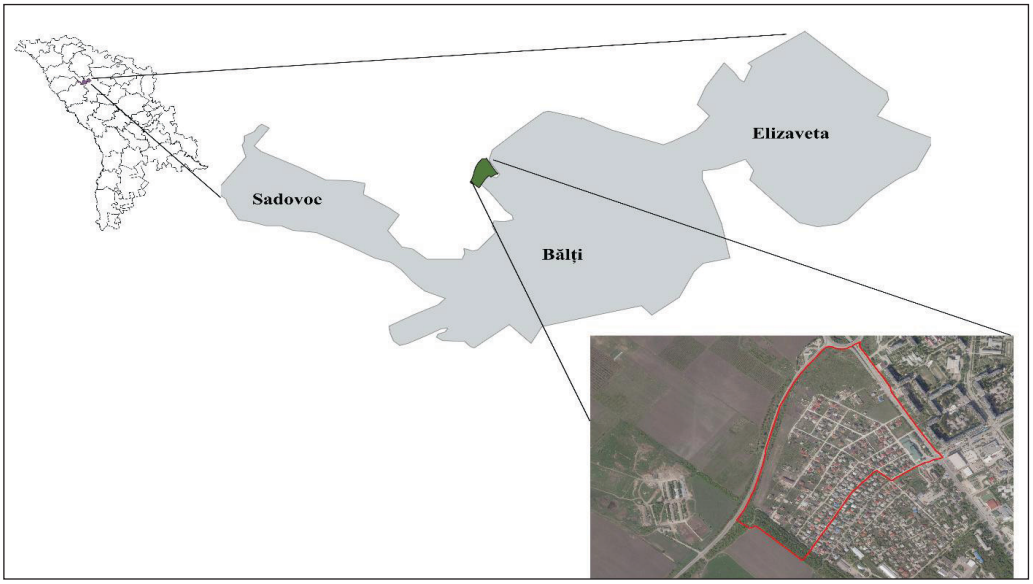


Fig. 1. Shema-plan a ariei de cercetare

Tabelul 1

Rolul unor tipuri de infrastructură verde în furnizarea diferitor servicii ecosistemice [24]

Tipul de IVU	Purificarea aerului*, g/m²/an	Depozitarea carbonului, kg/m²	Retenția scurgerilor, l/m²
Pădure	2,69	15,62	8,7
Arbori	3,97	10,64	8,4
Arbuști	2,05	5,51	7,3
Vegetație ierboasă	0,9	0,17	8

Terenuri cultivate	0,82	1,07	6
Grădină	0,82	1,07	6
Ape	0	0	10
Altele	0,82	1,07	6

* Indicatorul depinde de locația IV (rata de purificare a aerului se dublează pentru IV pe o zonă tampon de 50 m de la drum;

Purificarea aerului este calcultă pentru particule PM 10, deoarece sînt cele mai dăunătore pentru sănătate și cele mai eficient capturate de IVU. În cuantificarea stocării carbonului, doi factori sunt importanți, primul fiind volumul biomasei, care este proporțional cu capacitatea de stocare a carbonului de către arbori, iar al doilea factor este tipul de vegetație. Retenția scurgerilor este calculată pentru un eveniment de ploaie de 10 mm.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Municipiul Bălți, inclusiv comunele Sadovoe și Elizaveta, conform Cadastrului funciar, ocupă o suprafață de 7800,57 ha [22].

Terenurile arabile sunt cultivate cu cereale, culturi tehnice, legume și unele culturi furajere. Ele reprezintă principala formă de utilizare a terenurilor în zonele periurbane, deținând în prezent 4001,442 ha (sau 50% din mun.) (Tab. 2).

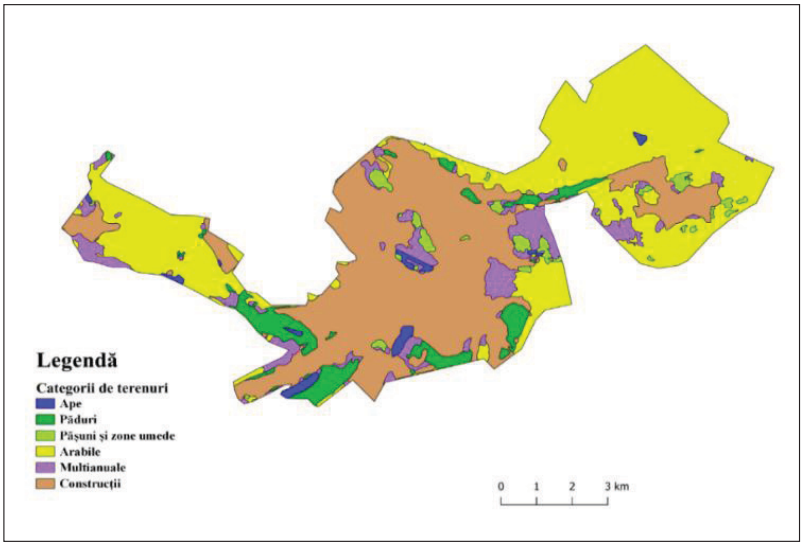


Fig. 2. Modul de utilizare a terenurilor în Municipiul Bălți

Plantațiile multianuale reprezintă suprafețe cultivate cu pomi fructiferi, viță de vie și alte culturi multianuale. În mun. Bălți, această categorie ocupă doar 3% din terenuri (249,63 ha). Dintre acestea, 120,87 ha sunt în satul Sadovoe, 117,35 ha în Bălți și doar

11,41 ha în s. Elizaveta. Predomină livezile (234,28 ha), vii (19 ha), pepiniere pomicole (10 ha) și 1,79 ha de teren ocupate de alte culturi [25].

În municipiul Bălți, suprafața *pădurilor* este de 722,75 ha (inclusiv 312 ha păduri tinere), ceea ce constituie 17% din terenuri. Majoritatea pădurilor sunt amplasate la periferia orașului Bălți (Fig. 2, Tab.2). Resursele forestiere sunt fragmentate și răspândite preponderent pe terenurile degradate.

Terenurile fondului acvatic includ în componența sa albiile cursurilor de apă, cuvetele lacurilor, a iazurilor și a rezervoarelor de apă, mlaștinile. Ponderea acestor terenuri în mun. Bălți este de 4 % (298,56 ha) - 178 ha în or. Bălți și 120,6 ha în zonele rurale.

Terenurile aflate sub construcții dețin o pondere de 33%. Aici se includ suprafețele construite, spațiile și legăturile de acces dintre acestea din cadrul orașului și satelor. Cea mai mare suprafață construită o deține or. Bălți, aici sunt 131,44 ha de drumuri, 286,34 ha străzi și piețe și 2017,12 ha de construcții și curți.

Tabelul 2

Modul de utilizare a terenurilor și distribuția infrastructurii ecologice pe tipuri de vegetație în zona urbană și periurbană

Tipul de infrastructură	Bălți		Sadovoe		Elizaveta	
	ha	%	ha	%	ha	%
Păduri	376	9	2,7	0	0	0
Arbori solitari	7	0	15,6	2	4	0
Arbuști	312	8	5,4	1	0	0
Vegetație ierboasă	84	2	105,5	11	513,5	19
Terenuri cultivate	585	14	562,3	57	1880,8	70
Grădini	117	3	141,9	15	11,4	1
Ape	178	4	42,4	4	78,1	3
Infrastructură construită	2435	59	100,9	10	189,2	7
Altele	49	1	3,7	0	0	0
Total	**4143**	**100**	**980,5**	**100**	**2677**	**100**

IVU produc diferite cantități de ES. În ecositemul urban Bălți cea mai mare cantitate de particule este reținută de plantațiile forestiere (Fig. 3). La fel și depozitarea carbonului este determinată de cantitatea de biomasă sintetizată în pădurile din zona orașului (Fig. 4), iar reținerea precipitațiilor atmosferice este determinată de terenurile cultivate (Fig. 5).

Purificarea aerului este definită ca fiind coborîrea concentrației de fond a poluării aerului. IVU îmbunătățesc calitatea aerului prin filtrarea atmosferei de particulele precum dioxid de azot (NO_2), particule în suspensie (PM10) și dioxid de sulf (SO_2) [26].

Chiar dacă ponderea terenurilor acoperite de către către infrastructura construită în or. Bălți este destul de mare 59% (Tab. 2), cantitatea poluanților reținuți este mai înaltă comparativ cu satele Sadovoe și Elizaveta (Fig. 3). Aceasta este determinată de vegetația

forestieră și arbuști care au un coeficient de purificare mai mare de 2 comparativ cu 0,8 al terenurilor cultivate (Tab. 1). Satul Sadovoe are o suprafață mică, iar ponderea terenurilor cultivate și a vegetației ierboase este majoritară. În acest caz, ES oferite de către această localitate sunt reduse.

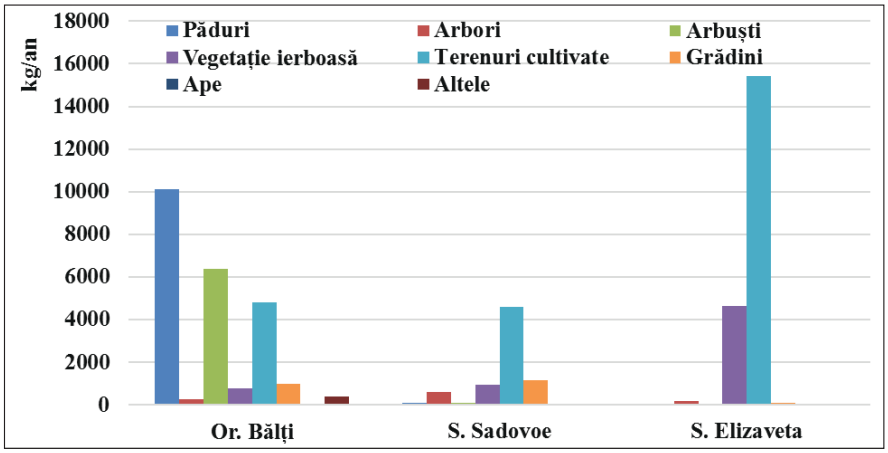


Fig. 3. Cuantificarea ES (purificarea aerului) de către infrastructura verde din ecosistemele urbane și periurbane

Contribuția IVU privind stocarea carbonului este determinat de doi factori esențiali precum volumul biomasei care este proporțional cu capacitatea de stocare al carbonului, cît și tipul de vegetație. Majoritatea cantității stocate de carbon este efectuată de către coronamentul arborilor din păduri, dar și cei solitari și mai puțin de către arbuști și vegetația ierboasă [27]. Volumul ridicat de carbon sechestrat de către oraș comparativ cu celelalte localități din componența mun. Bălți este determinată de suprafața ocupată de pădure, arbori solitari dar și de arbuști (Tab. 2).

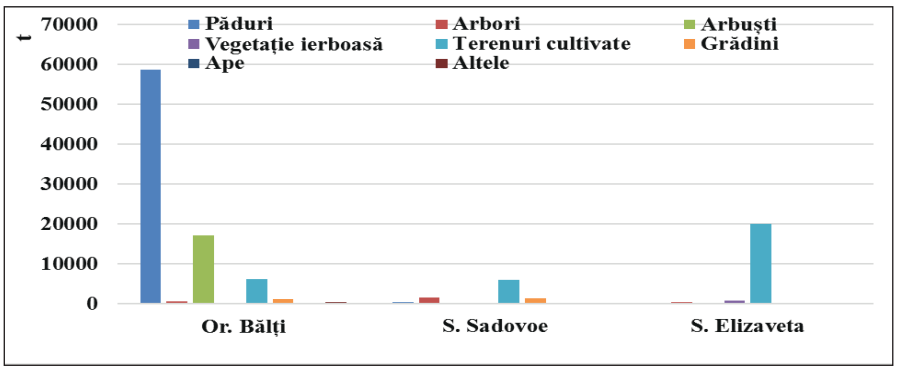


Fig. 4. Cuantificarea ES (depozitarea carbonului) de către infrastructura verde din ecosistemele urbane și periurbane

Factorii care influiențează reglarea scurgerii sunt intensitatea și durata precipitațiilor, clima, panta dar și caracteristicile vegetației. Arborii contribuie în mare parte prin interceptare în timp ce vegetația ierboasă absoarbe în mare parte a apei de ploaie prin infiltrare în sol [29].

Ținînd cont că 90% din suprafața s. Elizaveta este ocupată de terenurile cultivate și vegetație ierboasă, ponderea acestor tipuri de IVU este observată din fig. 5.

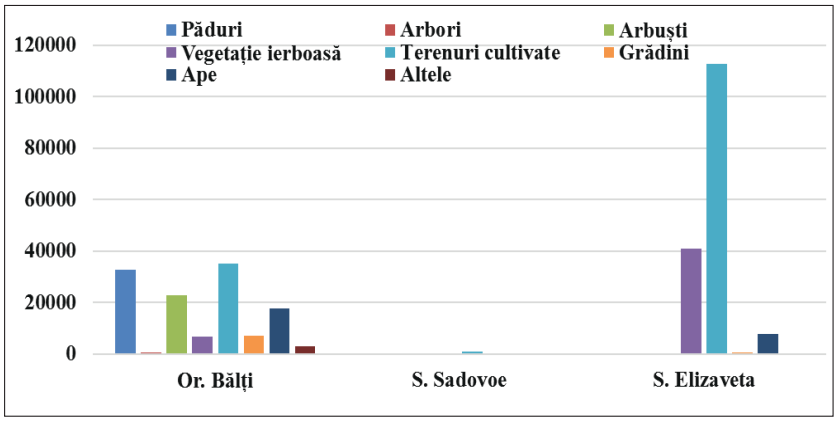


Fig. 5. Cuantificarea ES (retenția scurgerilor) de către infrastructura verde din ecosistemele urbane și periurbane

În zona pilot supusă extinderii urbane, modul de utilizare a terenului (Fig. 6, 7) este caracterizată prin suprafețe acoperite de vegetație erbacee (42% din totalul de 37,73 ha), suprafețe construite – 31%, terenuri cultivate – 18%, pădure – 6%, arbuști – 2% și asociații de arbori – 1%.

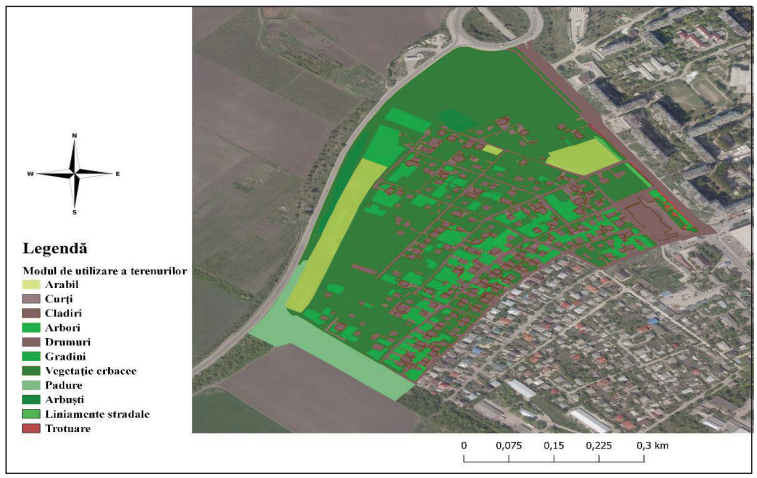


Fig. 6. Configurația spațială a utilizării terenurilor în aria de studiu

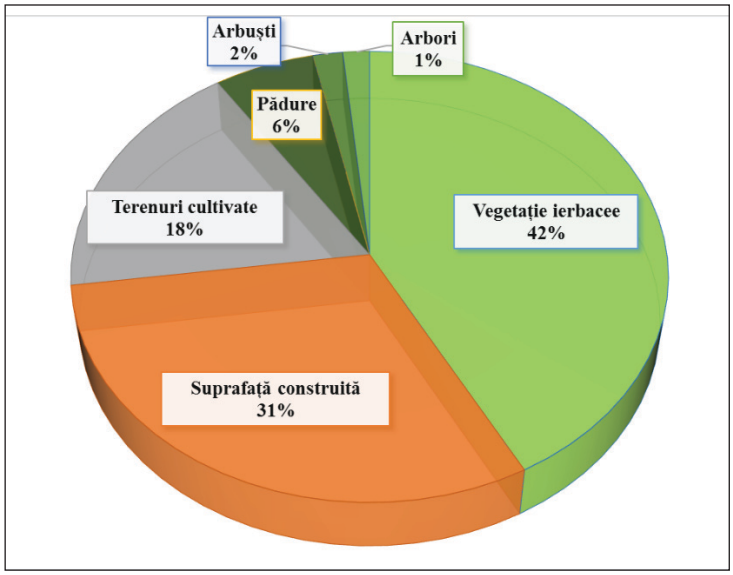


Fig. 7. Compoziția utilizării terenului în zona de studiu

Suprafața acoperită de vegetație erbacee cuprinde flora ruderală cu o valoare ecologică scăzută fiind condiționată de activitățile antropice. Terenul arabil se caracterizează printr-o puternică fragmentare de către proprietari și, în majoritatea cazurilor este reprezentată de mici parcele folosite ca grădini, unde sunt cultivate legume. Suprafață construită este ocupată preponderent de clădiri și drumuri, urmată de pavajul din curțile particulare, drumuri și trotuare.

Atît pădurea cît și arborii solitari au cel mai mare coeficient de purificare a aerului atmosferic, retenția surgerilor, dar și de sechestrare a carbonului. Copacii absorb poluanții gazoși precum oxizii de azot, oxizii de sulf, ozonul ș.a. în procesul de fotosinteză, iar pe suprafața frunzelor se captează PM 2,5, PM10, etc [30]. Terenurile acoperite cu vegetație ierboasă contribuie la retenția scurgerilor și mai puțin la purificarea aerului [31]. Aproape toată stocarea supraterană a carbonului are loc în copaci și doar un mic procent este depozitat în arbuști și vegetația ierboasă. Depozitarea carbonului exprimă cantitatea brută a carbonului stocat la momentul dat și nu ține cont de dinamica lui în timp [32].

Diferitele tipuri de acoperire a terenurilor influiențează scurgerea de suprafață. Terenurile acoperite cu construcții nu sunt capabile să infiltreze apa în sol, astfel sunt necesare investiții în sistemele de scurgere a apelor pluviale. Factorii care influenţează funcția de reglare a scurgerii sunt intensitatea și durata precipitațiilor, climă, panta și caracteristicile vegetației. Copacii contribuie în mare măsură prin interceptare, în timp ce iarba absoarbe cea mai mare parte a apei de ploaie prin infiltrare [33]

Infrastructura verde urbană (IVU) în aria cercetată ce cuprinde 69% (suprafețele ierboase, terenurile cultivate, pădurile, arbori și arbuști) îndeplinesc diverse roluri în furnizarea serviciilor ecosistemice. Acestea contribuie la creșterea durabilității orașelor și la rezolvarea multor provocări, cum ar fi poluarea aerului, reducerea zgomotului, impactul schimbărilor climatice, valurile de căldură, inundațiile și problemele de sănătate publică [20, 21].

Cuantificarea ES (Tab. 3) scoate în evidență rolul fiecărui tip de IVU din aria pilot.

Tabelul 3

Prezentare generală a infrastructurii verzi urbane și contribuția acestora la furnizarea serviciilor ecosistemice (ES)*

Tipul de IVU	Purificarea aerului, kg/an	Depozitarea carbonului, t	Retenția scurgerilor, t
Pădure	60,525	351,45	195,75
Arbori	23,82	63,84	189,00
Arbuști	13,735	37,587	164,25
Vegetație ierboasă	143,01	27,013	180,00
Terenuri cultivate	55,186	72,011	135,00
Total	**296,276**	**551,901**	**864,00**

* Serviciile ecosistemice au fost cuantificate conform [24]

Infrastructura verde urbană din aria pilot, stochează 551,9 t de carbon, reține 864,0 t de precipitații la un eveniment de ploaie de 10 mm și au o contribuție semnificativă la purificarea aerului (Tab. 3). În condiții de pășune (până la schimbarea destinației) terenul avea potențialul de a reține mai mult de 3000 t de scurgere, iar în condiții urbane, acest indicator a scăzut de 3,5 ori (Fig. 8).

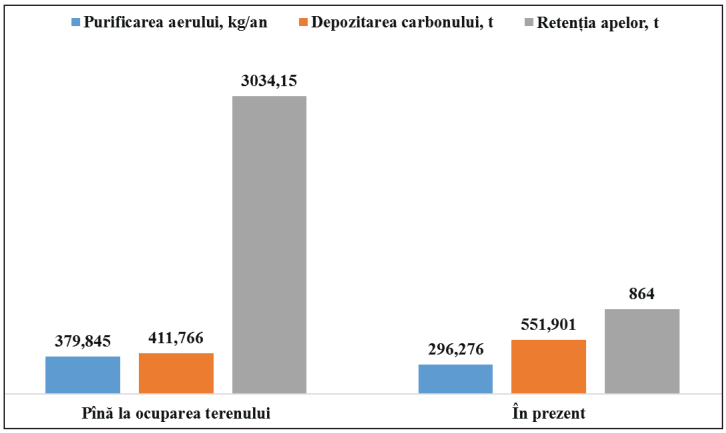


Fig. 8. Evoluția cantității de ES ca urmare a schimbării destinației terenului în aria pilot

CONCLUZII

Compoziția infrastructurii verzi urbane determină în mare parte valoarea serviciilor ecosistemice în ecosistemele urbane. Purificarea aerului și stocarea carbonu lui sunt în mare măsură determinate de densitatea pădurilor, parcurilor, copacii solitari precum și a liniamentelor stradale. Reținerea scurgerilor se realizează mai intens în zonele înierbate.

În condițiile municipiului Bălți, infrastructura verde urbană poate elimina aproximativ 51,6 t/an de particule din aer, poate stoca 116,5 mii tone de carbon și reține apa de ploaie în caz de precipitații de 10 mm - 289,8 mii t/an.

În zonele periurbane (satele Sadovoe și Elizaveta) volumul serviciilor ecosistemice este determinat de specificul utilizării agricole a terenului.

Schimbarea habitatului (de la natural la urban) modifică substanțial cantitatea de servicii ecosistemice, care la rândul său este determinată de compoziția infrastructurii verzi urbane.

Bibliogafie:

1. The European environment: State and outlook 2015' (including European briefings: Agriculture, Biodiversity, Forests, Freshwater, Hydrological systems, Land systems, Marine, Maritime activities, Soil, Urban systems, Natural capital and ecosystem services), European Environment Agency. Disponibil: http://www.eea.europa.eu/soer. [Accesat 02.05.2023].
2. GARDI, C. et al. Land take and food security: Assessment of land take on the agricultural production in Europe. In: *Journal of Environmental Planning and Management.* 2015, (58)5, p. 898-912.
3. Mapping and assessment of ecosystems and their services. Urban ecosystems : 4th report – final, May 2016. Mapping and Assessment of Ecosystems and their Services Disponibil: https://ec.europa.eu › ecosystem_assessment. [Accesat 02.02.2022].
4. CHIESURA, A. The role of urban parks for the sustainable city. In: *Landsc. Urban Plan*. 2004. 68, p. 129-138.
5. GÓMEZ-BAGGETHUN, E., BARTON, D.N. Classifying and valuing ecosystem services for urban planning. In: Ecol. Econ. 2013. 86, p. 235-245.
6. PINHO, O. et al. Evaluating green infrastructure in urban environments using a multi-taxa and functional diversity approach. In: *Environ. Res*. 2016. 147, p. 601-610.
7. DAVIES Z.G. et al. Mapping an urban ecosystem service: quantifying aboveground carbon storage at a city-wide scale. In: *J. Appl. Ecol.* 2011. 48, p. 1125-1134,
8. WILLEMEN, L. et al. Spatial characterization of landscape functions. In: *Landscape and Urban Planning*. 2008. 88, p 34–43.

9. BOYD, J., BANZHAF, S. What are ecosystem services? The need for standardized environmental accounting units. In: *Ecological Economics*. 2007. 63, p. 616–626.
10. JOHNSTON, R.J., RUSSELL, M. An operational structure for clarity in ecosystem service values. In: *Ecological Economics*. 2011. 70, p. 2243–224.
11. HUBACEK, K., KRONENBERG, J. Synthesizing different perspectives on the value of urban ecosystem services. In: *Landscape and Urban Planning*. 2013. 109, p. 1–6.
12. LARONDELLE, N., HAASE, D. Urban ecosystem services assessment along a rural–urban gradient: a cross-analysis of European cities. In: *Ecological Indicators*. 2013. 29, p. 179–190.
13. BAE, J., RYU, Y. Land use and land cover changes explain spatial and temporal variations of the soil organic carbon stocks in a constructed urban park. In: Landsc. Urban Plan. 2015. 136, p. 57-67. 10.1016/j.landurbplan.2014.11.015.
14. GRATANI, L., VARONE, L., BONITO, A. Carbon sequestration of four urban parks in Rome. In: *Urban For. Urban Green*. 2016. 19, p. 184-193. 10.1016/j.ufug.2016.07.007.
15. SPEAK, A.F., MIZGAJSKI, A., BORYSIAK, J. Allotment gardens and parks: provision of ecosystem services with an emphasis on biodiversity. In: *Urban For. Urban Green*. 2015. 14, p. 772-781. 10.1016/j.ufug.2015.07.007.
16. DERKZEN, M.L. et al. Quantifying urban ecosystem services based on high-resolution data of urban green space: an assessment for Rotterdam, the Netherlands. In: *J. Appl. Ecol.* 2015. 52, pp. 1020-1032. 10.1111/1365-2664.12469.
17. MOGÎLDEA, V., BEJAN, I., ȚUGULEA, A. Infrastructura ecologică în ecosistemele urbane din Regiunea de Dezvoltare Nord (RM) – furnizor de servicii ecosistemice și reziliență ecologică. În: *Materialele Conferinței Științifice Naționale cu participare internațională „Știința în Nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective” (ediția a șasea)*, 20-21 mai 2022, Bălți: S. n. (Indigou Color), p. 382-387.
18. MOGÎLDEA, V., BEJAN, I., ȚUGULEA, A., FLORENȚĂ, V. Rolul spațiilor verzi în furnizarea serviciilor ecosistemice urbane. În: *Materialele Simpozionului tehnico-științific Internațional dedicat aniversării a 30 de ani de la fondarea Întreprinderii municipale „Asociația de Gospodărire a Spațiilor Verzi”: Conservarea biodiversității urbane- premiza dezvoltării durabile a municipiului Chișinău*. 10 noiembrie 2022. Chișinău, p.171-177.
19. MOGÎLDEA, V., BEJAN, I. The role of green and blue infrastructure in the stability and resilience of urban ecosystems. In: *The 17th Edition of the International Conference PESD*. Facultatea de Geografie și Geologie, UAIC, 3-4 iunie 2022. Iași, p. 51-52. Book of Abstracts.
20. MOGÎLDEA, V., BEJAN, I., ȚUGULEA, A. Rolul infrastructurii ecologice în furnizarea serviciilor ecosistemice urbane. În: *Materialele Simpozionului*

internațional „Calitatea Mediului și Utilizarea Terenurilor”. 09-10 iunie 2023. Suceava, p. 33-34. Book of abstract.

21. ȚUGULEA, A., MOGÎLDEA, V., BEJAN, I. Land use in urban ecosystems as support of ecosystem services. Case study: The urban ecosystem Balti. In: *The scientific international conference „The museum and scientific research”*. The 30 th Edition.. 07-09 septembrie. Craiova. România, p.104. Book of abstract.
22. Agenția Relații Funciare și Cadastru. Cadastrul funciar al Republicii Moldova (2004–2019).
23. ROȘU, L.I., BLĂGEANU, A. Arii urbane funcționale și competitivitate teritorială. 2012. Disponibil: https://www.academia.edu/5778588/Arii_urbane_func%C5%A3ionale_si_competitivitate_teritorial%C4%83. [Accesat 02.05.2023].
24. MARTHE, L. et al. Quantifying urban ecosystem services based on high-resolution data of urban green space: an assessment for Rotterdam, the Netherlands. In: *Journal of Applied Ecology*. 2015, 13p. doi: 10.1111/1365-2664.12469.
25. ȚUGULEA, A., BEJAN, I., MOGÎLDEA, V. Analiza modului de utilizare a terenurilor în municipiul Bălți (Republica Moldova). In: *Ştiinţa în Nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective.* Ediția 6. 20-21 mai, Bălți. Republica Moldova. 2022, p. 409-412.
26. TALLIS, M., TAYLOR, G., SINNETT, D., FREER-SMITH, P. Estimating the removal of atmospheric particulate pollution by the urban tree canopy of London, under current and future environments. In: *Landscape and Urban Planning*. 2011. 103, p. 129-138.
27. JO, H.K., MCPHERSON, G.E. Carbon storage and flux in urban residential greenspace. In: *Journal of Environmental Management*. 1995. 45, p. 109-133. 10.1006/jema.1995.0062.
28. ESCOBEDO, F., SEITZ, J.A., ZIPPERER, W. Carbon Sequestration and Storage by Gainesville's Urban Forest. University of Florida, Gainesville. 2012. Available online at: https://www.srs.fs.usda.gov/pubs/ja/ja_zipperer004.pdf. [Accessed: 10 Mai 2023].
29. ARMSON, D., STRINGER, P., ENNOS, A.R. The effect of street trees and amenity grass on urban surface water runoff in Manchester, UK. In: *Urban Forestry & Urban Greening*. 2013. 12, p. 282-286.
30. NOWAK, D.J., HIRABAYASHI, S., BODINE, A., HOEHN, R. Modeled PM2.5 removal by trees in ten U.S. cities and associated health effects. In: *Environmental Pollution*. 2013. 178, p. 395–402.
31. ESCOBEDO, F.J. et al. Analyzing the cost effectiveness of Santiago, Chile's policy of using urban forests to improve air quality. In: *Journal of Environmental Management*. 2008. (86)1, p. 148–157.
32. NOWAK, D.J. , CRANE, D.E. Carbon storage and sequestration by urban trees in the USA. In: *Environmental Pollution*. 2002. (116)3, p. 381–389.

33. ARMSON, D., STRINGER, P., ENNOS, A.R. The effect of tree shade and grass on surface and globe temperatures in an urban area. In: *Urban Forestry & Urban Greening*. 2012. 11, p. 245–255.

Notă: *Cercetările au fost efectuate în cadrul proiectelor: 20.80009.7007.11 – „Evaluarea stabilităţii ecosistemelor urbane şi rurale în scopul asigurării dezvoltării durabile” și 20.80009.7007.08 – „Modelarea spaţio-temporală a factorilor abiotici de mediu pentru estimarea stabilităţii ecologice a peisajelor”.*

FORTIFICAREA PROTECȚIEI FITOSANITARE PENTRU REDUCEREA IMPACTULUI SCHIMBĂRILOR CLIMATICE

STRENGTHENING PHYTOSANITARY PROTECTION TO REDUCE THE IMPACT OF CLIMATE CHANGE

Leonid VOLOSCIUC, ORCID: 0000-0002-7475-4310
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor al USM,
Republica Moldova
Veronica JOSU, ORCID: 0009-0000-7706-8087
Ministerul Mediului al Republicii Moldova,
Republica Moldova

CZU: 632.9:551.583

e-maul: l.volosciuc@gmail.com
e-mail: vjosu@yahoo.com

The application of scenarios and models developed by different international scientific centers and experimentally approved (CSIRO Mk2, HadCM2 and ECHAM4) of climate change allows the development of surveys to determine the impact between crop plants and harmful organisms, which during the last two decades, have greatly exceed the initial scenarios, which creates especially gloomy forecasts. It becomes probable the penetration and selection of species and variations of pests and pathogens of diseases with a greater degree of damage, widening the area of spread, increasing the virulence and aggressiveness of the pathogen species, increasing the number of generations, which causes the loss of harvest and reduction of the productive potential of crops. In the strengthening of phytosanitary protection, the paradigm of plant health is promoted and the role of ecological agriculture and means of biological protection of plants determined.

Cuvinte-cheie: *Agricultura ecologică, biopesticide, ecologie, sănătatea plantelor, schimbări climatice.*

INTRODUCERE

Cursa contracronometru, în care se află omenirea datorită caracterului ireversibil al încălzirii globale, determină necesitatea elaborării și aplicării mijloacelor de diminuare a impactului schimbărilor climatice. Ținând cont de caracterul obiectiv al mecanismelor ce stau la baza fenomenului de schimbare a climei exprimat prin sporirea conținutului gazelor de seră și probabilitatea înaltă a responsabilității omului în favorizarea acestei tendințe, se realizează pronosticurile de creștere a temperaturii medii a Terrei și depășirea nivelului termic al planetei până în 2100 cu 0,3 - 4,8^{0}C [1].

Impactul considerabil al schimbărilor climatice asupra omului, componentelor biosferei și a acctivității economice, determină raționalitatea limitării indicilor climatici prin reducerea substanțială şi sustenabilă ale emisiilor de gaze cu efect de seră [2]. Chiar

dacă în unele sfere ale activității umane se presupune ameliorarea unor indicatori la creșterea temperaturii, totuși organismele dăunătoare se caracterizează cu un grad superior de competivitate și demonstrează un potenţial de evoluţie majorat faţă de plantele de cultură [3, 4]. Aceasta se referă atât la agenții patogeni ai bililor și dănători, cât și la buruieni. Întru stăvilirea dezvoltării epifitotive a agenţilor patogeni şi invasive a dăunătorilor au fost elaborate tehnologii de combatere chimică a lor, ceea ce a condiţionat fenomene de criză ecologică în agricultură.

Tendinţele schimbărilor globale ale climei impun efectuarea cercetărilor orientate la determinarea impactului dintre plantele de cultură şi organismele dăunătoare în noile condiţii [5].

MATERIAL ŞI METODĂ

Sporirea, în limitele gradului mare de adaptare a organismelor dăunătoare, a temperaturii şi umidităţii mediului, asigură creşterea nivelului de dezvoltare a organismelor dăunătoare, mărind astfel gradul de utilizare a substratului natural, adică a culturilor agricole. Dezvoltarea lor are loc în cadrul anumitor limite, în funcţie de specie [6]. Deosebit de important este pragul minimal, care este reprezentat de suma temperaturilor efective (>+10^{0}C). În dezvoltarea organismelor dăunătoare în dependenţă de nivelul termic pot fi evidenţiaţi următorii 3 indici principali:

- Pragul de dezvoltare, care se echivalează cu nivelul de acumulare a sumei temperaturilor efective;
- Viteza de dezvoltare exprimată în procente, indică la dependenţa regresională a gradului de dezvoltare a organismelor dăunătoare în funcţie de nivelul temperaturii:
- Perioada de dezvoltare reprezintă o hiperbolă a dependenţei perioadei de incubaţie şi ecloziune la insecte în funcţie de timpul biologic.

Utilizarea acestora şi a altor indici reprezintă o bază importantă, dar nu suficientă, pentru elaborarea modelelor de dezvoltare a organismelor dăunătoare în funcţie de schimbarea factorilor climatici [7].

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Sporirea impactului organismelor dăunătoare la schimbarea climei

Schimbările climatice sunt determinate de mărirea concentraţiei gazelor de seră (CO_2, CH_4, oxizi de azot, vapori de apă), dintre care rolul principal revine bioxidului de carbon. Sporirea conţinutului de CO_2 cu 3,57% (Modelul CSIRO Mk2), 3,33% (HadCM2) şi 4,61% (ECHAM4) şi majorarea corespunzătoare a temperaturii vor prelungi considerabil durata perioadei de vegetaţie şi timpul biologic pe parcursul căruia ere loc dezvoltarea tuturor organismelor, inclusiv şi a celor dăunătoare. Deşi s-ar părea că prelungirea perioadei de vegetaţie va acţiona benefic asupra culturilor agricole, totuşi e necesar de accentuat, că această modificare va favoriza mai mult organismele dăunătoare [5].

Cercetarea comparativă a reacţiei plantelor de cultură şi a organismelor dăunătoare la sporirea temperaturii a demonstrate că gradul de utilizare (%) a îngrăşămintelor

minerale de către plantele de porumb (*Zea mais*) şi de către burieni (*Panicum capillare L.*) ne denotă că burienile se caracterizează cu un grad mai înalt de utilizare a îngrăşămintelor de azot decât plantele de cultură. Acest decalaj creşte o dată cu sporirea volumelor de îngrăşăminte utilizate. Prezenta legitate se păstrează şi în cazul aplicării altor îngrăşăminte, inclusiv a celor de fosfor şi caliu. Rezultatele experimentale ne-au permis de a concluziona, că schimbările probabile a climei în viitorii 100 de ani vor favoriza în primul rând buruienile şi vor fi în detrimentul dezvoltării culturilor agricole. Gradul redus de dezvoltare a plantelor de cultură va fi determinat atât de utilizarea mai eficientă a îngrăşămintelor minerale, şi, probabil, organice, cât şi de folosirea mai raţională a concentraţiilor sporite de CO_2 în procesele de fotosinteză şi acumulare a biomasei organice (Fig.1.1).

Deosebit de importante pentru conştientizarea prospecţiunilor probabile a impactului dintre organismele dăunătoare şi plantele de cultură sunt analizele vitezei de dezvoltare a organismelor în funcţie de temperatura medie a aerului. Compararea acestor indici la culturile pomicole (Mărul) şi agentul patogen principal care provoacă boala numită rapănul mărului (*Venturia inequalis*) este reprezentată pe fig.1.2. Este evidentă depăşirea vitezei de dezvoltare a patogenului în comparatie cu cea a plantei gazdă. Se poate aştepta o dezvoltare puternică a acestui patogen anume la fazele iniţiale de dezvoltare a pomilor. Aceasta este confirmat şi de deplasarea perioadei de dezvoltare a culturilor agricole spre primăvara devreme, când condiţiile de dezvoltare a patogenilor sunt mult mai favorabile, decât pentru planta gazdă.

Gradul de atac a organismelor dăunătoare este determinat în mare măsură de numărul de generaţii, care cauzează ravagii culturilor agricole. La multe specii acest indiciu poartă un caracter direct proporţional în funcţie de suma temperaturilor efective. Numărul de generaţii a organismelor dăunătoare (agenţi patogeni ai bolilor şi a dăunătorilor) va spori şi datorită măririi perioadei de vegetaţie cu aproximativ o lună în funcţie de modelul folosit. Analiza regresională dintre numărul de generaţii a Moliei verzei (*Plutella maculipennis* Curt) (Fig.1.3.) ne permite să stabilim cu un grad considerabil de încredere, că, dacă actualmente în condiţiile Republicii Moldova se dezvoltă 4-6 generaţii ale acestui dăunător, apoi spre sfârşitul secolului XXI devine probabilă dezvoltarea a 7-8 generaţii ale acestei insecte. Deosebit de concludentă devine această legitate în cazul dezvoltării insectelor din ordinul *Homoptera* şi *Hemiptera*, dependenţa cărora de nivelul temperaturii este direct proporţională.

În mod analogic a fost pronosticată starea fitosanitară peste anumite perioade de timp în ceea ce priveşte dezvoltarea agenţilor patogeni ai diferitor boli. Dependenţa dezvoltării lor în funcţie de valorile temperaturii şi umidităţii constituie o bază sigură pentru elaborarea concluziei, că organismele patogene vor spori cu mult gradul de parazitare datorită măririi vitezei de dezvoltare, sporirii densităţii populaţiilor, lărgirii arealului de răspândire şi majorării gradului de agresivitate şi virulenţă a lor.

Sporește impactul schimbării climei la succesiunea buruienilor în cadrul agroecosistemelor din Republica Moldovaıo Tendinţa de schimbare a speciilor tradiţionale

de buruieni cu alte specii cu un grad mai înalt de dăunare poate să capete un caracter permanent. E probabilă nu numai pătrunderea dar şi selecţia unor variaţii a speciilor de buruieni cu un grad sporit de dăunare.

Atât tendinţa de schimbare a climei, cât şi aflarea Republicii Moldova într-o zonă cu un fond sporit a radiaţiei radioactive vor condiţiona selectarea formelor şi subspeciilor noi de buruieni şi agenţi patogeni ai bolilor, care, conform observaţiilor multianuale, pot deveni mult mai rezistente la erbicide şi se caracterizează cu un grad sporit de concurenţă.

Aplicarea modelelor elaborate de către specialiştii climatologi, care demonstrează elocvent trecerea de la clima actuală uscată-subumedă la condiţiile climei semiaride, utilizarea rezultatelor analizelor înregistrate şi folosind pronosticarea prin analogie pe baza experienţei internaţionale din alte regiuni ale Terrei ne permit de a elabora prospecţiuni privind impactul dintre organismele dăunătoare şi plantele de cultură [3]. Dacă în anul 2000 organismele dăunătoare provocau pierderi de 1,0-1,3 mlrd lei aual, în anul 2020 acest indiciu a constituit 2,5 mlrd lei, apoi spre sfârşitul sec. XXI această cifră se va mări considerabil.

Avantajele Agriculturii Ecologice

Pe fundalul manifestării impactului ecologic și a schimbărilor climatice se înregistrează agravarea problemelor tehnologice de producere și protecție a plantelor, ceea ce determină necesitatea elaborării și implementării noilor abordări și tipuri de agricultură și demonstrarea efectele benefice ale agriculturii ecologice [8].

1. Agricultura ecologică sporeşte valoarea nutritivă a alimentelor. Studiile comparative ale compoziţiei chimice a produselor tradiţionale şi obţinute în tehnologiile agriculturii ecologice au demonstrat că pe parcursul ultimilor 50 de ani valoarea produselor agricole convenţionale a scăzut considerabil. La principalele specii de legume şi fructe s-a înregistrat reducerea cu 80% a vitaminei A, cu 57 % a vitaminei C, cu 50% a riboflavinei, cu 28 % a calciului. S-a demonstrat reducerea elementelor valoroase la principalele culturi agricole și s-a înregistrat apariţia valorii nutritive suplimentare, care constituie 20-60% în comparaţie cu compoziţia culturilor crescute în agricultura convenţională.

2. Procedeele tehnologice aplicate în agricultura ecologică în zonele cu umiditate insuficientă, sunt mai rentabile. Excluderea amendamentelor minerale şi aplicarea largă a fertilizanților organici contribuie la dezvoltarea mai abundentă a sistemului radicular şi la reducerea gradului de compactizare a solului.

3. Produsele ecologice sunt inofensive pentru om. Utilizarea îngrăşămintelor minerale şi a pesticidelor este legată de pătrunderea şi acumularea lor sau a metaboliţilor în sol, apă şi uneori în plantele agricole, ceea ce cauzează dereglări profunde în procesele fiziologo-biochimice a plantelor, din organismul omului şi a entităților utile. Deosebit de grave sunt urmările cauzate de formele nitrite ale azotului, iar unele pesticide posedă proprietăţi mutagene şi cancerigene.

4. Operațiile tehnologice ale agriculturii ecologice ameliorează mediul ambiant. Practica analizei comparative a tehnologiilor ecologice şi convenţionale demonstrează

că agricultura ecologică, spre deosebire de cea intensivă, nu afectează condiţiile de viaţă ale omului.

5. Agricultura ecologică contribuie la păstrerea biodiversităţii. La aplicarea tehnologiilor intensive s-au produs schimbări grave în diversitatea speciilor ce populau ecosistemele naturale. Mijloacele ecologice nu afectează condiţiile de viaţă a componenţilor biotei. Pe lângă diversificarea gamei de plante cultivate, agricultura ecologică mai contribuie şi la păstrarea speciilor din flora şi fauna spontană. Numărul speciilor de plante din flora spontană a depăşit de 2-3 ori numărul acestora din fermele convenţionale, frecvența speciilor de păsări depăşeşte cu 57 % numărul acestora în tehnologiile clasice şi cu 44 % se întâlnesc mai multe nevertebrate.

6. Agricultura ecologică acţionează benefic asupra solului. Tehnologiile ecologice contribuie în mare măsură la păstrarea structurii şi compoziţiei biologice a solului. Aceasta contribuie la menţinerea mai îndelungată a vegetaţiei, păstrarea umidităţii şi sporirea cu 85 % a numărului de microorganisme utile, inclusiv a azotfixatorilor liberi şi a microorganismelor simbiotice.

7. Produsele ecologice activează procesele de reproducere a animalelor domestice. Produsele ecologice contribuie în mare măsură la sporirea fertilităţii şi capacităţilor de reproducere a animalelor agricole. Productivitatea găinilor sporeşte cu 28-35%, iar iepurii şi animalele cornute mici asigură un număr mai mare de urmaşi.

8. Produsele ecologice soluţionează problemele cardiace şi stopează dezvoltarea tumorilor. S-a demonstrat că în legumele organice se conţine de 3-5 ori mai mult acid salicilic, care e sintetizat de către plante ca remediu la diferiţi factori stresogeni, îndeosebi pentru combaterea organismelor dăunătoare.

9. Agricultura ecologică reduce impactul negativ al schimbărilor climatice. Schimbarea climei, ca reultat a sporirii conţinutului gazelor de seră, îndeosebi a bioxidului de carbon. S-a demonstrat că gospodăriile ecologice fixează cu 20-50 % mai mult bioxid de carbon decât câmpurile obişnuite, reducând astfel cantităţile de acest gaz eliminat în atmosferă [9].

10. Agricultura ecologică poate satisface necesităţile alimentare ale populaţiei Terrei. Deşi mai bine de o treime din populaţia globului suferă de foame sau subnutriţie, totuşi, aceasta e mai mult o problemă socială, iar capacităţile Terrei permit satisfacerea necesităţilor alimentare ale populaţiei pe calea agriculturii ecologice. În multe regiuni ale lumii recoltele de pe sectoarele ecologice depăşesc sau nu sunt mai mici decât cele obţinute pe terenurile cu agricultura convenţională. E de amintit rezultatele experienţelor multianuale (150 de ani) de la Staţiunea de Cercetări din Rotamsted din Marea Britanie unde pe terenurile cu aplicarea fertilizanţilor chimici recolta de cereale constituie 3,4 tone/ha, iar în variantele cu aplicarea îngrăşămintelor organice – 3,45 t/ha.

11. Agricultura ecologică ameliorează calitatea mediului înconjurător ţi nu afectează condiţiile de viaţă ale omului. În agricultura convențională circa jumătate din consumul de energie și emisiile de CO_2 sunt obținute la fabricarea fertilizanților, iar emisiile acestui gaz în agricultura ecologică constituie doar 50 % din cele din agricultura

convențională. Producția biogazului reduce consumul de energie fosilă și a emisiilor de CO_2. Emisiile de N_2O cresc rapid în funcție de nivelul de fertilizare cu azot, fiind cu mult mai redus în agricultura ecologică. Fixarea biologică a azotului are un randament mult mai mare decât fertilizarea minerală sau organică. Emisiile gazelor de seră în agricultura ecologică sunt cu 20-80% mai mici decât în agricultura convențională. Volumul difuzat de CO_2 se deosebesc la fertilizarea cu diferite forme de azot: cu azot mineral – 15 kg CO_2 eq/kg N, cu azot organic - 9 kg CO_2 eq/kg N, cu azot biologic - 1-2 kg CO_2 eq/kg N.

De la combaterea organismelor dăunătoare spre aplicarea mecanismelor naturale și a mijloacelor ecologic inofensive de reglare a densității populațiilor de agenți fitosanitari.

Schimbările climatice şi activităţile omului au afectat ecosistemele, reducând biodiversitatea şi creând nişe noi pentru dezvoltarea necontrolată a organismelor dăunătoare. Extinderea activităților economice, călătoriile și comerțul internațional s-au triplat în ultimele decenii, ceea c a accelerat răspândirea organismelor dăunătoare pe Terra, provocând pagube considerabile pentru plantele native și mediu. Protejarea culturilor agricole este mult mai rentabilă decât intervențiile de urgență, când plantele sunt în starea manifestării simptomelor și pierderilor economice. Dăunătorii și agenții patogeni ai bolilor sunt adesea imposibil de eradicat odată ce s-au instalat, iar gestionarea lor este costisitoare și necesită timp. Activitățile de prevenire sunt inevitabile pentru reducerea impactului devastator al dăunătorilor şi bolilor asupra agriculturii, mijloacelor de subzistenţă și a securităţii alimentare [5].

Drept consecință a poluării masive, ca rezultat al aplicării pesticidelor și agravării pericolului periclitării diversității biologice și problemelor ecologice, Organizația Națiunilor Unite pentru Alimentaţie şi Agricultură (FAO) a declarat anul 2020 “Anul Internaţional al Sănătății Plantelor”, prin care este determinată necesitatea prevenirii și atenuarea impactului schimbărilor climatice asupra sănătății plantelor, iar 12 mai a fost desemnată Ziua Internațională a Sănătății Plantelor [10, 11].

Anume aceasta a determinat necesitatea abordării profunde a problemelor de protecţia plantelor orientate spre elaborarea metodelor alternative, nechimice, de combatere a organismelor dăunătoare şi deschiderea unei instituţii specializate în acest domeniu. E de menționat realizările recunoscute înregistrate pe parcursul cercetărilor în această perioadă: elaborarea procedeelor tehnologice de producere a 15 entomofagi, îndeosebi a celor aplicați în protecţia culturilor de seră; selectarea microorganismelor de perspectivă și elaborarea tehnologiilor de producere și aplicare a agenților microbiologici de combatere a organismelor dăunătoare şi omologarea pe baza lor a 16 preparate biologice; identificarea şi sinteza feromonilor sexuali ai 18 specii de insecte dăunătoare şi elaborarea schemelor de sinteză originală a feromonilor la 72 de specii şi procedeelor tehnologice de producere și utilizare a lor pentru monitorizarea, capturarea în masă, sterilizarea și dezorientarea insectelor dăunătoare [5].

Soluționarea problemelor fitosanitare și de mediu poate deveni realitate doar la abordarea și aplicarea mecanismelor naturale, utilizate în sistemele de agricultura eco-

logică și regenerativă. Drept urmare, devine posibilă elaborarea sistemelor intensive de agricultură, care, grație efectelor managementului asupra protecției solului şi culturilor agricole, stau la baza înțelegerii posibilelor legături dintre sănătatea solului, plantelor și omului și reprezintă cheia îmbunătățirii calității și siguranței alimentelor cultivate în toate sistemele agricole.

Pentru asigurarea eficacității biologice a mijloacelor ecologic inofensive de reducere a impactului organismelor dăunătoare am reușit demonstrarea rolului şi eficienţei metodelor biologice de protecție a plantelor și a fenomenelor sinergice la compararea eficacității biologice a elementelor constituente ale sistemului agricol, precum și a acțiunii concomitente a lor. Rezultate convingătoare au fost înregistrate la utilizarea principiilor şi tehnicilor moderne în investigarea randamentului acțiunii preparatelor biologice propuse pentru elaborarea conceptului de sinergism orientat la sporirea eficacității factorilor propuși pentu sistemele de agricultură convențională și ecologică, stabilind contribuţia fiecărui element în parte [12].

Biotehnologia, ca știință și practică, a realizat și a ajuns în multe domenii practice, cum sunt bunăoară sănătatea umană, agricultură și ameliorarea condițiilor mediului înconjurător. Unele realizări semnificative, cum este agricultura ecologică și regenerativă, editarea genelor, promite să revoluționeze, sănătatea publică, agricultura, controlul organismelor dăunătoare, ameliorarea culturilor, elaborarea tehnologiilor pentru diverse procedee tehnologice de obținere a produselor și materialelor [13, 14].

Tehnologiile de editare a genomului dețin promisiunea de îmbunătățire a culturilor și a animalelor și chiar de vindecare a pacienților de boli care au fost și mai rămân până acum incurabile. Din gama metodelor molecular biologice, metodologia CRISPR-Cas9, ca platformă de editare a genomului, s-a dovedit a fi flexibilă pentru specii, are un potențial mare de aplicare [15]. Deoarece tehnologia nu lasă semne de transgeneză, plantele generate de editarea genomului nu sunt considerate OMG-uri și nu provoacă discuții și provocări politice și sociale care deocamdată mai însoțesc biotehnologiile agricole [16, 17]. Deși editarea genomului este relativ mai ieftină și mai simplă la implementare, totuși această tehnologie mai are unele dezavantaje, înregistrate ca efecte la obiectele nețintă, precum și lipsa informației privind impactul pe termen lung al acestei tehnologii pe parcursul mai multor generații [18, 19].

Astfel, agravarea stării fitosanitare a culturilor agricole și aprofundarea fenomenelor și manifestărilor crizei ecologice legate de aplicarea pesticidelor, precum și inițiativele de reducere a riscurilor iminente pe fundalul înregistrării și aplicării realizărilor biotehnologice moderne, îndeosebi a celor bazate pe metodologiile molecular biologice, reprezintă un masiv enorm de realizări și probleme, care necesită a fi discutate în vederea transferului de la combaterea organismelor dăunătoare spre aplicarea mecanismelor naturale și a mijloacelor ecologic inofensive de reglare a densității populațiilor de agenți fitosanitari.

CONCLUZII

1. Coevoluţia îndelungată a plantelor de cultură şi a organismelor dăunătoare a favorizat sporirea competivităţii organismelor dăunătoare, care se manifestă prin prezenţa indicilor superiori ai acestora atât în condiţiile optimizării, cât şi înrăutăţirii factorilor, ce determină funcţonarea normală a lor. Aceasta a determinat necesitatea schimbării paradigmei protecșiei plantelor în "Sănătatea Plantelor" orientate la prevenirea și atenuarea impactului schimbărilor climatice asupra culturilor agricole.

2. Scenariile schimbării climei în viitorii 90-100 de ani şi aplicarea modelelor și pronosticurilor privind dezvoltarea organismelor dăunătoare şi a plantelor de cultură ne demonstrează, că agenţii patogeni ai bolilor, dăunătorii şi buruienile, posedând un potenţial superior de adaptabilitate, vor domina dezvoltarea culturilor agricole şi vor cauza pierderi crescânde ale recoltelor.

3. Schimbarea climei de la starea actuală uscată-subumedă la clima semiaridă va condiţiona sporirea vitezei de dezvoltare, a numărul de generații şi a gradului de utilizare a factorilor mediului înconjurător, precum şi a gradului de dăunare a organismelor dăunătoare.

4. Au fost evidenţiate 7 direcţii probabile în pronosticarea impactului dintre plantele de cultură şi organismele dăunătoare, ceea ce demonstreaza diminuarea considerabila a potenţialului culturilor agricole.

5. Reducerea vulnerabilităţii ecosistemelor naturale şi a celor antropizate şi sporirea adaptabilităţii ecestora necesită elaborarea sistemelor ecologic inofensive de protecţie a plantelor.

6. Realizările semnificative înregistrate în agricultura ecologică și regenerativă, biotehnologiile agricole, editarea genelor, promit să revoluționeze, sănătatea publică, agricultura, controlul organismelor dăunătoare, ameliorarea culturilor, elaborarea tehnologiilor pentru diverse procedee tehnologice de obținere a produselor și materialelor.

Referințe:

1. Shaping the agriculture of the future. FIBL Activity report 2019-2020. 2021. 39 p.
2. Hoffman W. Ecosystems, Food Crops, and Bioscience: A Symbiosis for the Anthropocene. Asian Biotechnology and Development Review Vol. 18 No. 1, 2016. p. 39-68.
3. Singh B. K., Delgado-Baquerizo M., Egidi E., Guirado E., Leach J. E., Liu H., Trivedi P. Climate change impacts on plant pathogens, food security and paths forward. Nature Reviews Microbiology. 2013. https://doi.org/10.1038/s41579-023-00900-7.
4. IPPC Secretariat. 2021. Scientific review of the impact of climate change on plant pests – A global challenge to prevent and mitigate plant pest risks in agriculture, forestry and ecosystems. Rome. FAO on behalf of the IPPC Secretariat. https://doi.org/10.4060/cb4769en.

5. Voloşciuc L. Organic Farming: theoretical aspects and practical valences. Chisinau. Central Printing House (in Romanian). 2021. 288 p.
6. Popescu Lavinia, Safta Adela Soprinela. Reorientation of Methods Applied to Plant Protection as an Effect of Climate Change. Biol. Life Sci. Forum 2021, 4(1), 48; https://doi.org/10.3390/IECPS2020-08650.
7. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта // М., Агропромиздат, 1989, 313 с.
8. Willer Helga. The adventure of collecting data on organic agriculture worldwide. The World of Organic Agriculture. BIOFACH Congress. Nuremberg, 2019. 32 p.
9. EPRS. The future of crop Protection in Europe. Bruxeles. 2021. p.1-91. ISBN 978-92-846-7686-6. doi:10.2861/42461. QA-02-21-006-EN-N.
10. Protecting plants, protecting life. International Year of Plant Health. Final report. Rome. 2021. 64 p.
11. Plant Health Working Group Healthy plants for sustainable production. European Plant Science Organization. Brussels, 2023. p. 1-9.
12. Frische T., Egerer S., Matezki S., Pickl Ch. and Wogram Jö. 5-Point programme for sustainable plant protection. Environ Sci Eur (2018) 30:8. https://doi.org/10.1186/s12302-018-0136-2
13. Collinge, D.B., Jensen, D.F., Rabiey, M., Sarrocco, S., Shaw, M.W. and Shaw, R.H. Biological control of plant diseases – What has been achieved and what is the direction? Plant Pathology, 2022. 71. p. 1024-1047.
14. Regenerative Agriculture: What's Missing? What Do We Still Need to Know? edit. by Dent, D., Boincean B. Springer. 2021. 355 p.
15. Doudna J.A., Charpentier E. Genome editing. The new frontier of genome engineering with CRISPR-Cas9. Science, 2014. 346: 1258096.
16. Voloşciuc L. The role and place of GMOs in solving phytosanitary problems. Academos. 1/2020. p.33-38.
17. Megha K., Kaur G. S. Ecological impact of genetically modified crops. Res. J. of Recent Sci., 2013, 2, pp. 1-4.
18. Rizzo D. M., Lichtveld M., Mazet J. A. K., Togami E. and Miller S. A. Plant health and its effects on food safety and security in a One Health framework: four case studies. Rizzo et al. One Health Outlook (2021) 3:6. p.1 1-9. https://doi.org/10.1186/s42522-021-00038-7.
19. Trivedi, P., Leach, J.E., Tringe, S.G., Sa, T., and Singh, B.K. Plant–microbiome interactions: from community assembly to plant health. Nat. Rev. Microbiol. 2020. 18. p. 607–621.

Mulțumiri: *Cercetările au fost efectuate cu susținerea financiară a Proiectului PS 20.80009.7007.16 „Sinergismul dintre factorii naturali şi mijloacele microbiologice, ecologic inofensive, de reglare a densității populațiilor de organisme dăunătoare pentru protecţia culturilor agricole în agricultura convențională şi ecologică", finanțat de ANCD.*

CERCETĂRI ALE SOLULUI LA „VALUL LUI TRAIAN DE JOS (DE SUD)” PE SEGMENTUL IUJNOE, RAIONUL VULCĂNEŞTI

SOIL RESEARCHES AT ” VALUL LUI TRAIAN DE JOS” (THE LOWER OR SOUTHERN TRAJAN’S WALL) ON THE IUJNOE, VULCANESTI DISTRICT SEGMENT

Vitalie SOCHIRCĂ, ORCID: 0000-0003-3924-2253
Tatiana NAGACEVSCHI, ORCID: 0000-0002-2897-4785
Universitatea de Stat din Moldova

CZU 631.4:902.2(478-22)

e-mail: vitalie.sochirca@usm.md
e-mail: tatiana.nagacevschi@usm.md

The pedological researches was carried out at ”Valul lui Traian de Jos” (The Lower or Southern Trajan’s Wall) on the Iujnoe, Vulcanesti district segment. The samples being analyzed in the laboratories of the Faculty of Biology and Geosciences of MSU. The soil collected from 3 locations of the wall and its proximity is of the same type (carbonate chernozem), and the soil profiles following the analysis of physical and chemical parameters according to classical methods. Anthropic involvement is reflected in a distant period of time, through the presence of three layers in the ditch profile, which we can argue by comparing them with the natural profile and we can also say that the initial depth of the ditch was about 400 cm.

Cuvinte-cheie: *monument arheologic, fortificație, șanț, val, profil de sol, parametri ai solului.*

INTRODUCERE

„Valul lui Traian de Jos” (numit și „Valul lui Traian de Sud”) este o ramificație principală, de rând cu „Valul lui Traian de Sus”, a sistemului defensiv „Valurile lui Traian” [1]. „Valul lui Traian de Jos” are statut de monument arheologic de categorie națională, fiind inclus în Registrul monumentelor Republicii Moldova ocrotite de stat [2]. Valul are o lungime de 126 km şi se întinde de râul Prut la sud de satul Vadul lui Isac (raionul Cahul, Republica Moldova) până la litoralul de vest al Lacului Sasâc (Kunduk), lângă orașul Tatarbunar (regiunea Odesa, Ucraina). „Valurile lui Traian” au fost atestate documentar pentru prima dată la 13 martie 1489, unii specialişti în domeniu considerând că sunt rămășițele construcțiilor defensive din epoca romană a împăratului Traian, sau linia de demarcare dintre romani şi aşa-numita „Barbaricum” (lumea „barbară”, neromană) [3].

MATERIALE ŞI METODE

Un scurt istoric al cercetării „Valurilor lui Traian" din spațiul pruto-nistrean, prin prisma surselor istorice, cercetărilor arheologice și interdisciplinare, a fost publicat recent [3]. Solurile „Valului lui Traian de Jos" au fost cercetate de I. Krupenikov, care datează construcția fortificației în prima jumătate a sec. I p. Chr. [4]. Studii paleopedologice la aceeași fortificație liniară au fost realizate de A. Dzigovskiy și F. Lisetskiy, care datează valul în prima jumătate a secolului II p. Chr. [5]. În luna iunie a anului 2022, în contextul demarării lucrărilor de construcție a liniei electrice aeriene Vulcănești-Chișinău, au fost realizate cercetări arheologice preventive la „Valul lui Traian de Jos" în proximitatea satului Iujnoe (*fig. 1*). Secțiunea trasată a avut dimensiunile de 2×20 m, în limitele ei fiind cuprins șanțul fortificației și o parte a valului. Șanțul are în secțiune o formă aproximativ trapezoidală, cu lățimea la nivelul surprinderii de 4 m, iar la fund de 4 m (*fig. 2*). Probele de sol au fost colectate din 3 locații: șanțul valului (profilul 1), digul valului (profilul 2) și, pentru comparație, un profil natural integru (profilul 3) din proximitatea valului (*fig. 3*). Probele de sol au fost analizate în laboratoarele facultății de Biologie și Geoștiințe a USM pentru determinarea parametrilor chimici şi fizici ai solului prin următoarele metode: humusul şi carbonul organic – prin metoda I.V. Tiurin, cu modificarea de V.N. Simakov; carbonații – prin metoda gazovolumetrică, pH apos – cu pH-metru [6]; componenţa granulometrică – prin metoda pipetei după N.A. Kacinskii; densitatea fazei solide – prin metoda Petinov [7].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Solul fiind un produs al biogeocenozei este, în același timp, un fel de oglindă care reflectă istoria şi proprietățile lui, rezervele de energie și elementele biologice acumulate de-a lungul a mii de ani în procesul de pedogeneză. Investigațiile au demonstrat că tipul de sol din cele 3 locații este același – cernoziom carbonatic luto-argilos. După parametrii componenței granulometrice, densității fazei solide, conţinutului de carbonaţi ($CaCO_3$), humus, carbon organic şi pH solul din șanțul valului se remarcă prin prezența a trei segmente: 0-100 cm, 190-300 cm şi 300-400 cm (*tabelul 1*). După parametrii solului din şanţ, presupunem că limita de jos inițială a șanțului a fost la adâncimea de 400 cm.

Tabelul 1

Parametrii fizici şi chimici ai solului din şanțul „Valului lui Traian de Jos" (r-nul Vulcăneşti), profilul 1 (probele din 09 iunie 2022)

Adâncimea, cm	Densitatea fazei solide, gr./cm³	Componența granulometrică, %					Humus, %	$C_{org.}$, %	$CaCO_3$ %	pH
		< 0,01 mm (argilă fizică)	> 0,01 mm (nisip fizic)	< 0,001 mm (argilă)	0,05-0,001 mm (praf)	1-0,05 mm (nisip)				
0-20	2,58	52,63	47,37	28,98	62,57	8,45	4,26	2,47	9,98	8,15

40-60	2,66	50,43	49,57	28,55	64,12	7,33	1,86	1,08	19,10	8,30
80-100	2,69	51,65	48,35	29,12	64,54	6,34	1,60	0,93	15,63	8,25
190-200	2,63	50,00	50,00	28,01	66,14	5,95	3,21	1,86	14,76	8,15
220-240	2,59	48,55	51,45	27,81	65,79	6,39	4,26	2,47	15,63	8,25
240-260	2,60	47,51	52,49	27,36	64,54	8,10	3,74	2,17	8,68	8,34
260-280	2,59	47,24	52,76	26,79	65,61	7,70	3,74	2,17	8,68	8,27
280-300	2,61	48,29	51,71	28,36	65,70	5,94	3,21	1,86	8,68	8,19
300-220	2,65	45,70	54,30	27,75	67,43	4,82	2,64	1,55	8,68	8,17
320-340	2,65	46,22	53,78	28,57	67,25	4,18	1,60	0,93	10,42	8,40
360-380	2,67	45,77	54,23	25,78	69,76	4,46	0,53	0,31	7,81	8,00
380-400	2,60	46,71	53,29	27,31	66,43	6,26	2,14	1,24	7,81	8.00
400-420	2,64	48,31	51,69	28,60	66,73	4,67	2,14	1,24	7,81	8,00
420-440	2,68	45,48	54,52	25,90	69,23	4,87	-	-	18,23	8,40

Configurația şi natura profilului de sol, împreună cu orizonturile lui, constituie morfologia „standard” a solului pentru fiecare tip de sol în parte. De exemplu, în cazul solului din şanţ (profilul 1), lipseşte morfologia „standard” a unui profil integru natural ce ar corespunde pedogenezei cernoziomului carbonatic. Profilul 2 din digul valului corespunzător are stratul 0-100 cm „ne-standard” atât morfologic, cât şi după parametrii fizici şi chimici care reflectă această corelație (*tabelul 2*).

Tabelul 2

Parametrii fizici şi chimici ai solului din digul „Valului lui Traian de Jos” (r-nul Vulcăneşti), profilul 2 (probele din 09 iunie 2022)

Adâncimea, cm	**Densitatea fazei solide, gr./cm³**	**Componența granulometrică, %**					**Humus, %**	**$C_{org.}$, %**	**$CaCO_3$ %**	**pH**
		< 0,01 mm (argilă fizică)	**> 0,01 mm (nisip fizic)**	**< 0,001 mm (argilă)**	**0,05-0,001 mm (praf)**	**1-0,05 mm (nisip)**				
0-20	2,60	48,43	51,57	24,44	73,27	2,29	4,30	2,50	9,68	8,20
20-40	2,62	47,68	43,72	25,64	65,76	8,60	2,68	1,56	7,92	8,55
40-60	2,55	48,30	51,70	27,44	66,26	6,30	2,68	1,56	7,50	8,50
60-80	2,62	52,94	47,06	28,80	63,41	7,79	2,68	1,56	8,80	8,40
80-100	2,64	51,54	48,46	29,50	54,36	16,14	2,15	1,25	15,84	8,40
100-120	2,70	39,41	60,59	29,86	72,89	6,81	1,86	1,08	14,96	8,40
120-140	2,67	51,55	48,45	26,92	69,94	3,14	1,00	0.93	9,86	8,50
140-160	2,70	50,34	49,66	26,47	69,06	4,47	1,00	0,93	11,88	8,50

Pentru a demonstra antropizarea stratului superior al solului din digul valului şi a celui din şanţ, au fost comparaţi parametrii chimici şi cei chimici ai solului corespunzător cu cei ai profilului integru din proximitatea valului – profilul 3 (*tabelul 3*).

Tabelul 3

Parametrii fizici şi chimici ai solului profilului natural din proximitatea „Valului lui Traian de Jos" (r-nul Vulcăneşti), profilul 3 (probele din 09 iunie 2022)

Adâncimea, cm	Densitatea fazei solide, gr./cm^3	Componența granulometrică, %					Humus, %	$C_{org.}$, %	$CaCO_3$ %	pH
		< 0,01 mm (argilă fizică)	> 0,01 mm (nisip fizic)	< 0,001 mm (argilă)	0,05-0,001 mm (praf)	1-0,05 mm (nisip)				
0-20	2,60	47,61	52,39	26,38	65,20	8,42	3,50	2,03	9,00	8,40
20-40	2,60	49,11	50,89	25,80	59,91	14,29	3,22	1,87	11,88	8,30
40-60	2,64	51,53	48,47	24,99	58,70	16,31	1,88	1,09	18.48	8,40
60-80	2,69	52,96	47,04	26,56	70,18	3,26	1,34	0,78	25,27	8,45
80-100	2,68	48,39	51,61	24,79	70,77	4,44	1,07	0,78	18,48	8,45
100-120	2,68	47,11	52,89	24,84	68,38	7,75	1,07	0,62	9,00	8,45

Densitatea fazei solide a solului se defineşte ca raportul dintre greutatea sa şi volumul particulelor solide luate în aşezare compactă fără pori. Densitatea fazei solide a solului variază puţin de la un sol la altul, încât cu excepţia solurilor bogate în humus se admite că limitele de variaţie să aibă valorile cuprinse între 2,60 – 2,70 g/cm^3, adică apropiate de cele ale cuarţului, feldspaţilor şi caolinitului. Creşterea conţinutului în humus determină scăderea densităţii fazei solide a solului, în timp ce oxizii şi hidroxizii ferici determină creşterea acesteia. De aceea, în orizontul A, la solurile bogate în humus, densitatea fazei solide are valori mai mici, şi anume, între 2,50 – 2,60 g/cm^3, în timp ce în orizonturile bogate în compuşi ai fierului sau minerale grele, aceşti parametri au valori de peste 2,72 g/cm^3. Parametrii densităţii fazei solide corelează cu cei ai humusului. Humusul se formează printr-un complex de procese biologice, biochimice, chimice şi fizice, suferite de materia organică moartă, în special din sol, iar microorganismele constituie factorul principal în desfăşurarea acestor procese. Materia organică din sol este alcătuită din substanţe humice specifice, care au o pondere ridicată, de circa 85-90%, şi substanţe organice nespecifice, cu o participare mai redusă, de circa 10-15% (resturi vegetale, animale şi produse ale acestora, răşini, lignine, proteine etc.). Substanţele humice specifice sunt reprezentate de acizii humici. Din punct de vedere al pedogenezei cernoziomului carbonatic profilul de sol se caracterizează în orizonturile superioare cu 4-2% de humus şi corespunzător 2,60-2,65 g/cm^3 densitatea fazei solide. Comparând stratul 0-60 cm din cele 3 locaţii constatăm, că la profilurile 1 şi 2 se observă inversarea straturilor.

Fig. 1. Vedere generală a „Valului lui Traian de Jos” pe segmentul satului Iujnoe, raionul Vulcănești (iunie 2022)

Fig. 2. Secțiune a „Valului lui Traian de Jos” pe segmentul satului Iujnoe, raionul Vulcănești (iunie 2022)

Fig. 3. Profilul natural al solului (nr. 3) din secțiunea „Valului lui Traian de Jos” pe segmentul satului Iujnoe, raionul Vulcăneşti (iunie 2022)

Partea solidă minerală este formată din particule de diferite dimensiuni (diametru), rezultate prin dezagregare şi alterare. Textura solului se reflectă la mărimea şi la proprietatea particulelor ce intră în alcătuirea solului. Criteriul folosit în acest scop se bazează pe includerea în aceeaşi grupă a particulelor ce au practic aceleaşi proprietăţi. Textura solului este rezultatul pedogenezei, dar depinde de componenţa mineralogică a rocii parentale şi este o constantă pe durata solului. Profilul 3 integru dispune de o continuitate a componenței texturale a tuturor fracțiunilor corespunzător pedogenezei, cu prezenţa la adâncimea de 120 cm a rocii parentale. Profilul 2 din digul valului are stratul superior antropizat, pe când de la adâncimea de 100-120 cm componenţa texturală coincide cu cea a profilului integru. O prezenţă neclară, fără nici o succesiune a texturii se observă în cazul șanțului – profilul 1. Acele trei substrate care se evidențiază şi din punct de vedere al parametrilor fizici şi chimici, se poate de lămurit prin faptul, că în stratul superior de până la 100 cm procesele pedogenetice revin la normal, chiar în pofida amestecului antropic al inversării lor. În adâncime originea solului este locală, adică din preajma șanțului, astfel solul din preajmă scos din șanț inversat l-a împlut, prin acțiunea în timp a factorilor climatici, hidrici şi eolieni, dar şi a activității antropice. Baza şanţului probabil a fost inițial la aproximativ 400 cm, fapt demonstrat şi de lipsa $C_{org.}$ și a humusului şi de prezenţa conţinutului ridicat de $CaCO_3$.

CONCLUZII

1. Monumentul arheologic de categorie națională „Valul lui Traian de Jos” reprezintă o fortificație din perioada antică târzie, ce din punct de vedere pedologic este demonstrat prin amestecul de sol din șanț.

2. Solul din șanțul valului se remarcă prin prezența a trei segmente: 0-100 cm, 190-300 cm şi 300-400 cm, originea solului fiind locală din preajma șanțului, care în timp prin acțiunea factorilor climatici, hidrici şi eolieni, dar şi a celui antropic solul din preajmă scos din şanţ inversat l-a împlut. După parametrii solului se poate de presupus că baza șanțului probabil a fost inițial undeva la 400 cm.

Referințe:

1. NAGACEVSCHI, Tatiana, SOCHIRCĂ, Vitalie, MATVEEV, Sergiu, VORNIC, Vlad. Cercetări geopedologice la Valul lui Traian de Sus pe segmentul satelor Ecaterinovca și Valea Perjei, raionul Cimişlia. In: Conferința ştiinţifică naţională consacrată jubileului de 95 ani din ziua naşterii academicianului Boris Melnic, 13 februarie 2023. Articole științifice. Chişinău: CEP USM, 2023, p. 189-193 (0,22 c.a.). https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/189-193_27.pdf ISBN: 978-9975-62-496-1.
2. REGISTRUL monumentelor Republicii Moldova ocrotite de stat. Aprobat prin Hotărîrea Parlamentului nr. 1531-XII din 22 iunie 1993.
3. MATVEEV S., VORNIC V. Valurile lui Traian din Basarabia: surse scrise, cercetări arheologice și interdisciplinare // In: Descoperiri vechi şi abordări noi în arheologia epocii fierului din spaţiul tiso-nistrean (Ed. A. Zanoci, M. Băţ), - Chișinău, 2022, p. 283-305.
4. КРУПЕНИКОВ И.А. Погребенные почвы Нижнего Траянова вала и некоторые вопросы палеопочвоведения // Охрана природы Молдавии. - Кишинев, 1960. - Вып. 1. - с. 55-69.
5. ДЗИГОВСКИЙ А.Н., ЛИСЕЦКИЙ Ф.Н. Педохронологические аспекты датировки Нижнего Траянова вала // Археология и этнология Восточной Европы: Материалы и исследования, - Одесса, 1987, с. 229-238.
6. АРИНУШКИНА Е. В. Руководство по химическому анализу почв, Издательство Московского Университета, 1970, 487 с.
7. JIGĂU Gh., NAGACEVSCHI T. Ghid al disciplinei Fizica Solului. - Chişinău: CEP USM, 2006, 77 p.

Articol elaborat în cadrul proiectului „Patrimoniul arheologic din epoca fierului în regiunea Nistrului Mijlociu şi bazinul râului Cogâlnic: cercetare interdisciplinară şi valorificare ştiinţifică”, cifrul 20.80009.1606.14.

ASPECTE GENERALE ALE REGIMULUI HIDROLOGIC ALE APELOR DE SUPRAFAŢĂ ÎN PARCUL NAŢIONAL ORHEI

GENERAL ASPECTS OF THE HYDROLOGICAL REGIME OF SURFACE WATERS IN THE NATIONAL PARK ORHEI

Viorica ANGHELUŢA[1], ORCID: 0000-0003-3183-3905
Iurie BEJAN[1,2], ORCID: 0000-0001-5141-0315
Tatiana BUNDUC[1,2], ORCID: 0000-0001-7706-2451
Iradion JECHIU [1], ORCID: 0000-0001-9582-0615
Dionisie BOAGHE[2], ORCID:
[1] Institutul de Ecologie şi Geografie al USM, Chişinău, Republica Moldova
[2] Parcul Naţional Orhei, Republica Moldova

CZU: 574.5(478)

e-mail: vioricaangheluta@gmail.com
e-mail: iurie.bejan@gmail.com
e-mail: tatiana.i.popusoi@gmail.com
e-mail: radu_jechiu@yahoo.com
e-mail: dboaghie@yahoo.com

This study is oriented towards the analysis, evaluation and appreciation of the hydrological regime of the surface waters in the Orhei National Park. The hydrographic network of Orhei National Park is well developed, comprising 124 rivers and streams with a total length of 257.5 km. The two main hydrographic basins include the Moţa, right tributary of the Răut and Teleşeuca, left tributary of the Ichel river, along with the upper and middle course of the Vatici river, right tributary of the Răut. Most of the rivers in the area have lengths between 1 and 10 km and only 6 have lengths greater than 10 km. The assessment of water resources is based on the data from the Jeloboc hydrological station, in operation since 1958, part of the monitoring network of the State Hydrometeorological Service. The average annual flow of the Răut River in this sector is 10.44 m³/s in the period 1958-2010, with a slight decrease in the flow. There are 26 water reservoirs in the Orhei National Park, most of which are small, man-made ponds, built for various purposes, such as river flow regulation, flood protection, fish farming and others.

Cuvinte cheie: *debit, regim hidrologic, reţea hidrografică, scurgere anuală, SIG.*

INTRODUCERE

Regimul hidrologic sau regimul de scurgere reprezintă variaţiile pe parcursul unui an ale debitului şi nivelului unui râu [1]. Cunoaşterea regimului hidrologic este necesar pentru fundamentarea parametrilor de gospodărire cantitativă şi calitativă a resurselor de apă şi pentru apărarea împotriva inundaţiilor. În condiţiile în care resursele de apă devin tot mai necesare pentru o valorificare complexă se impune cunoaşterea exactă a acestora. Debitele minime trebuie cunoscute pentru aplicarea unor restricţii la consu-

mul de apă. În cazul debitelor maxime se impun măsuri de siguranță pentru lucrările executate, mai ales pentru cele de apărare împotriva inundațiilor [2].

Parcul Național Orhei (PNO) este amplasat în partea centrală a Republicii Moldova, 90,7% din suprafața acestuia fiind amplasat în Podișul Codrilor, iar 9,3% în Podișul de Silvostepă al Nistrului, fiind extins pe direcția de la vest la est pe o suprafață de 338,4km^2. Teritoriul Parcului Naţional Orhei este situat în bazinul râului Răut, care are o luncă bine formată cu numeroşi afluenţi. Sursele principale de apă a râului Răut şi a afluenţilor lui sunt apele din precipitaţii. Alimentarea din apele freatice este neconsiderabilă.

MATERIAL ȘI METODĂ

Pentru realizarea acestui studiu s-au utilizat datele multianuale (perioada 1958-2010) privind unii parametri hidrologici colectate de la stația Jeloboc, din cadrul rețelei de monitoring hidrologic al apelor de suprafață al Serviciului Hidrometeorologic de Stat înregistrate în Cadastrul de Stat al Apelor [3]. Pentru analiza primară a datelor statistice, au fost utilizate metode tradiționale. Ulterior, au fost puse în acțiune tehnicile și instrumentele SIG, care au devenit indispensabile în multe domenii, iar cercetările hidrologice ce nu fac o excepție în acest sens. Cu ajutorul acestora au fost modelate hărți, atât de necesare în realizarea analizelor spațiale, în interpretarea datelor, dar și comunicarea și vizualizarea grafică a informațiilor.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Rețeaua hidrografică este relativ bine dezvoltată (0,76 km/km^2) și include 124 de râuri și râulețe cu o lungime totală de 257,5 km (fig. 1). Per general, în Parcul Național Orhei se includ integral două bazine hidrografice: Moța, afluent de dreapta al Răutului și Telești, afluent de stânga a râului Ichel și cursul superior și de mijloc al râului Vatici, afluent de dreapta al Răutului. Din toate râurile ce traversează zona de studiu, 60 au o lungime de 1 - 10km, iar 58 de râuri au o lungime mai mică de 1km. Șase râuri au o lungime de peste 10km, inclusiv: Telești - 13,5km, Vatici - 14,1km, Moța - 28,1km și un sector de 19,8km al râului Răut [4].

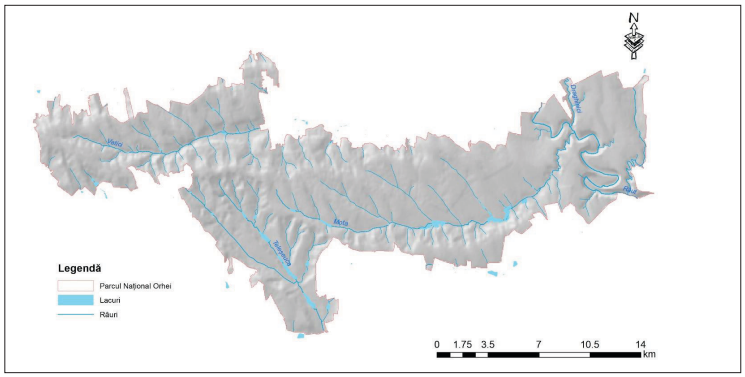


Figura 1. Rețeaua hidrografică și acumulările de apă, Parcul Național Orhei

Aprecierea resurselor de apă a fost efectuată în baza măsurătorilor de la postul hidrologic Jeloboc, care activează începând cu anul 1958 şi care face parte din cadrul reţelei de monitoring a Serviciului Hidrometeorologic de Stat [4, 5]. În baza informaţiilor acumulate a fost estimat că debitul mediu anual a râului Răut pe acest sector este de 10,44 m^3/sec (fig. 2), variind pe parcursul perioadei măsurătorilor între 2,08-25,2 m^3/s.

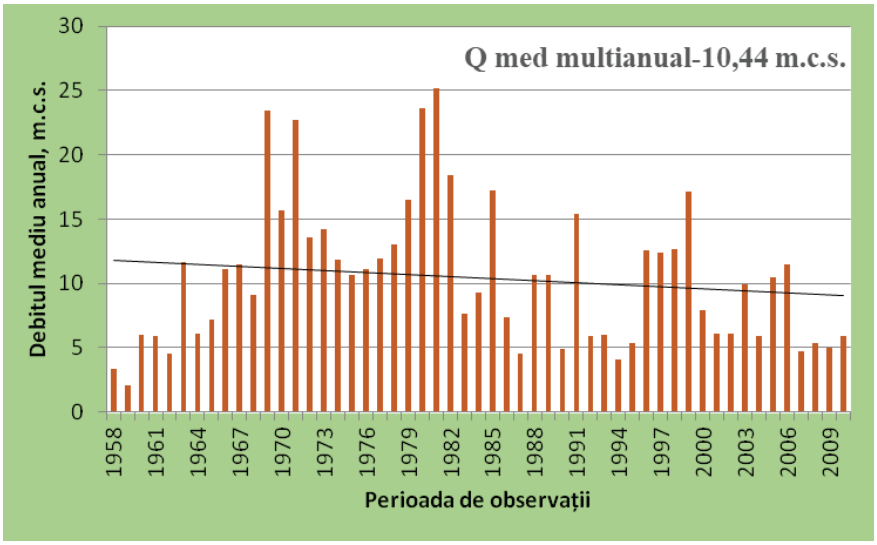


Figura 2. Hidrograful debitului mediu anual al r. Răut (p. Jeloboc) m^3/s (1958 – 2010)

Perioada de observaţii 1958 – 2010 se caracterizează printr-o scădere uşoară a scurgerii r. Răut (fig. 4). Analiza dinamicii temporale a valorilor debitului lichid mediu anual al Răutului (fig. 3), ne permite sa identificăm în perioada respectivă de observaţii câteva perioade cu ape mici (1958 – 1968, 1983 – 1995 şi 2001 - 2010), când valoarea debitului mediu anual este mai mic de valoarea medie multianuală de 10,44 m^3/s şi două perioade cu ape mari (1969 – 1982 şi 1996 - 1999).

Media valorilor şirului de date ale debitului specific mediu anual al râului Răut este de 1,47 l/sec km^2, variind între 0,29 - 3,55 l/sec km^2 (fig. 3). În ceea ce priveşte scurgerea medie anuală a râului Răut, se constată că stratul maxim al scurgerii a fost înregistrat în anul 1981 (112mm), cel minim în 1958 (15,0mm), stratul mediu anual al scurgerii de apă fiind de 46,34 mm (fig. 4). La rândul său, volumul mediu anual al apei este de 329,7 mln m^3, valorile acestui parametru variind între 65,6 - 795 mln m^3 (fig. 5).

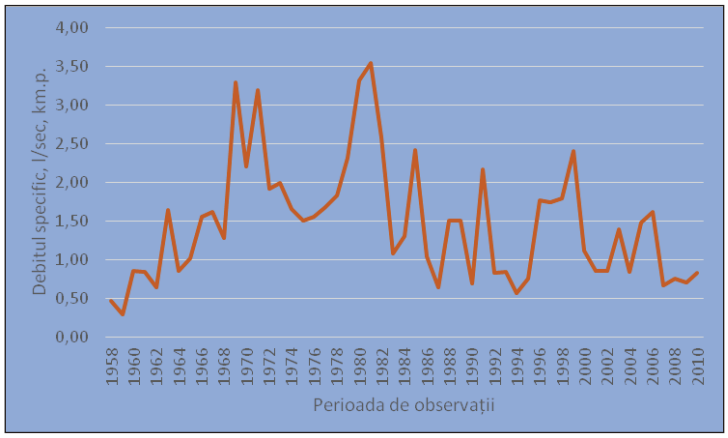


Figura 3. Debitul specific mediu anual al r. Răut, p. Jeloboc

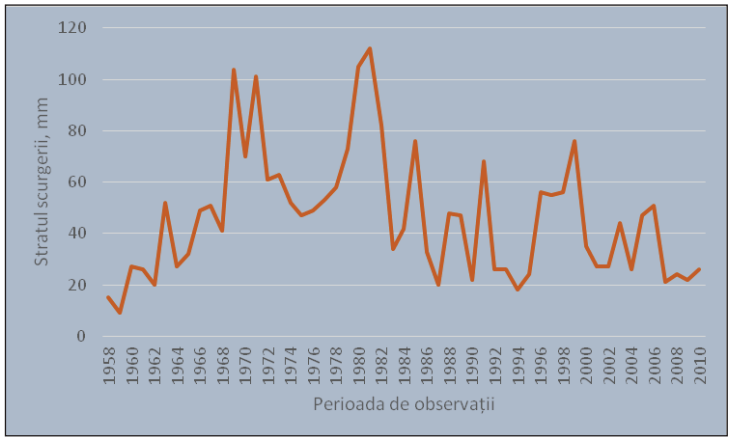


Figura 4. Stratul scurgerii medii anuale a r. Răut, p. Jeloboc

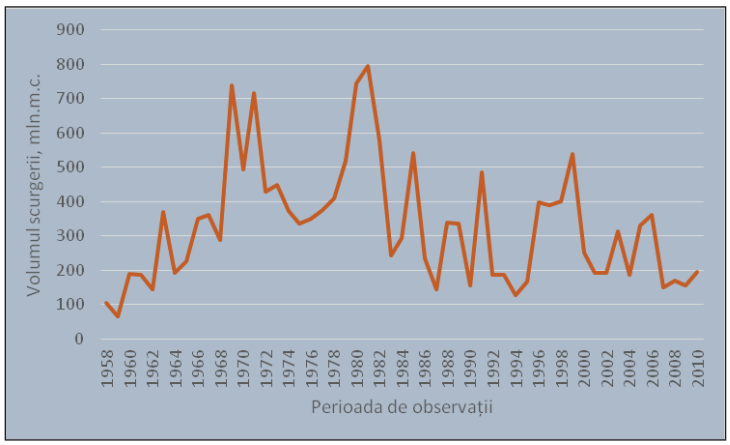


Figura 5. Volumul scurgerii medii anuale a r. Răut, p. Jeloboc

Repartiţia scurgerii de apă (fig. 6) în bazinele hidrografice din Parcul Național Orhei este determinată, în mare parte, de condiţiile oro-aero-dinamice ale precipitaţiilor şi de influenţa unor factori fizico-geografici. Dintre aceştia relieful îşi imprimă cea mai pregnantă influenţă, determinând zonalitatea altitudinală cu gradienţi diferiţi de scurgere [6].

Din analiza hărţii scurgerii de apă rezultă că stratul scurgerii medii se menţine sub 30 mm pe treptele de relief joase din zona de vale a râului Răut și a afluenților acestuia, de unde cresc până la 50-70 mm pe versanți și culmile dealurilor înalte.

Regimul scurgerii anuale a Răutului în sectorului postului Jeloboc este reprezentat în figura 7. Debitele medii maxime lunare se înregistrează în a doua jumătate a luna februarie și în luna martie, valori generate de topirea zăpezii ce poate fi însoțită și de precipitații lichide. În lunile de vară valoarea scurgerii corespunde aproximativ cu scurgerea medie multianuală, în raport cu perioada de toamnă când scurgerea râului alcătuiește aproximativ 50% din scurgerea medie anuală.

Repartizarea intraanuală a scurgerii de apă se caracterizează prin oscilații semnificative, formarea resurselor de apă fiind profund influențată de condițiile climatice (fig. 7). Se observă că în luna martie se înregistrează cel mai mare debit - 21,7 m^3/s, fiind urmat de aprilie - 15,9 m^3/s. O pondere semnificativă a scurgerii apei se înregistrează și în perioada de vară, luna iulie evidențiindu-se cu un debit mediu lunar de 11,6 m^3/sec, fiind valoarea cea mai mare dintre debitele medii lunare din această perioadă. Pe parcursul anotimpurilor de toamnă și iarnă se formează cele mai mici cantități de apă, debitul mediu pentru perioada de toamnă este aproximativ egal pentru lunile acestui anotimp, media fiind de 7,6 m^3/s. Pentru perioada de iarna debitul mediu este de aproximativ 10,6 m^3/s

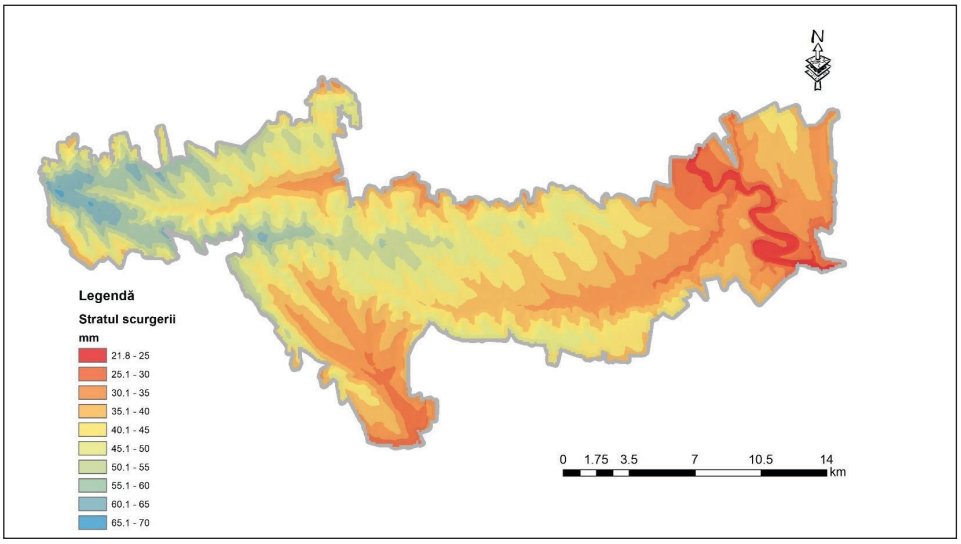


Figura 6. Scurgerea de apă în bazinele hidrografice ale Parcului Național Orhei

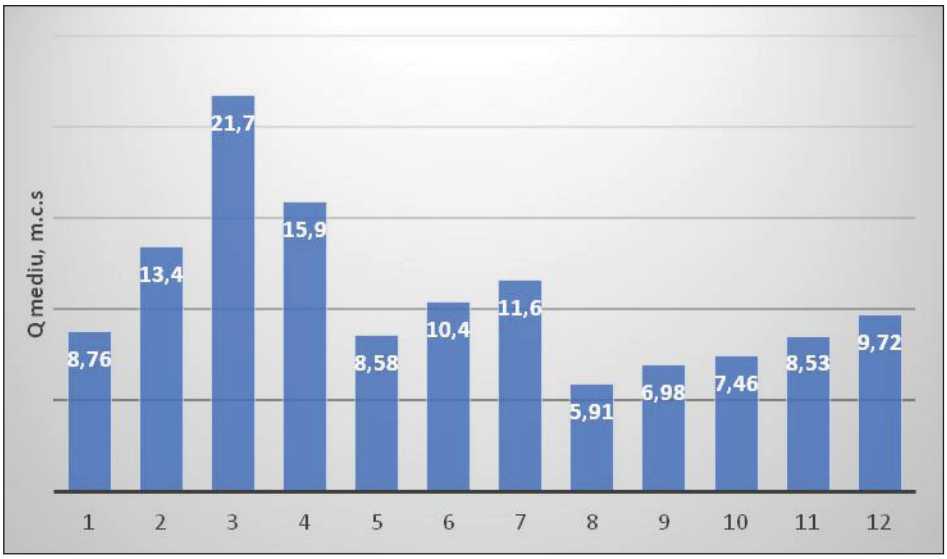


Figura 7. Debitul mediu lunar al r. Răut, p. Jeloboc, (1958-2010)

Acumulările de apă

Conform datelor Fondului Național de date geospațiale al Republicii Moldova [4], numărul acumulărilor de apă din cadrul Parcului Național Orhei, este estimat la 26, cu o suprafață totală de 178,0 ha, ceea ce reprezintă aproximativ 0,52% din suprafața zonei de studiu. După originea lor, toate în exclusivitate sunt antropice, menirea principală a acestora fiind reglarea scurgerii râului și protecția contra inundațiilor, piscicultură, irigare, industrie, recreație. Majoritatea acumulărilor de apă din arealul de studiu au fost construite prin bararea nemijlocit a albiilor râurilor Teleșeuca și Moța și a afluenților acestora.

În cadrul zonei de studiu, toate acumulările de apă s-au constat a fi iazuri, deoarece sunt foarte mici ca dimensiune, au o adâncime mică, și de cele mai multe ori, suprafața acestora este acoperită cu vegetație de mlaștină sau hidrofită. Așadar, din cele 26 de acumulări de apă din zona de studiu, 23,07% sau 6 din numărul total de iazuri au o suprafață de până la 1 ha, 11 dintre ele au o suprafață de la 1-5 ha și 9 iazuri au o suprafață mai mare de 5 ha. Iazul cu cea mai mare suprafață (28,9ha) se află în albia râului Teleșeuca, iar cel cu suprafața cea mai mică, de doar 0,46 ha, îl depistăm în albia afluentului de dreapta a râului Teleșeuca, în apropiere de localitatea Lupa-Recea, r. Strășeni.

CONCLUZII

În concluzie, analiza detaliată a rețelei hidrografice din Parcul Național Orhei relevă un complex hidrologic bine dezvoltat, cu caracteristici variate și semnificative, cu 124 de râuri și râulețe ce acoperă o lungime totală de 257,5 km, zona prezentând o diversitate geografică impresionantă și cuprinde atât cursuri de apă mici cât și râuri mai extinse.

Debitul mediu anual al râului Răut, înregistrat pe sectorul de analiză, cu o valoare medie de aproximativ 10,44 m^3/sec, este supus unor fluctuații semnificative pe parcursul anilor. Aceste variații pot fi atribuite influenței factorilor climatici și geografici, precum și interacțiunii cu activitățile umane. Regimul de scurgere anuală arată variații pronunțate în funcție de sezon, cu cele mai mari debite în primăvară, ca urmare a topirii zăpezii și precipitațiilor, în contrast cu perioadele de iarnă și toamnă, caracterizate prin cantități mai reduse de apă.

Zona include, de asemenea, 26 de acumulări de apă, în principal iazuri, construite cu diverse scopuri, cum ar fi reglarea debitului râurilor, prevenirea inundațiilor, dezvoltarea pisciculturii, irigarea terenurilor agricole. Aceste acumulări de apă variază în dimensiune, de la mici suprafețe acoperite cu vegetație specifică zonelor mlăștinoase până la iazuri extinse.

În ansamblu, rețeaua hidrografică și resursele de apă din Parcul Național Orhei reprezintă elemente esențiale ale ecosistemului, contribuind semnificativ la diversitatea biodiversității și la caracterul distinct al peisajului din această regiune. O administrare corespunzătoare a acestor resurse este de o importanță crucială pentru păstrarea echilibrului ecologic și pentru protejarea valorilor naturale și culturale prețioase ale parcului.

Referințe:

1. ARNAUT N.A., *Regimul hidrologic şi de albie al râurilor mici din republica Moldova*, Buletinul Institutului de Geologie şi Seismologie al AŞM, N 1, 2011, pp 85-93.
2. https://www.researchgate.net/profile/Gianina Cojoc/publication/311415088_ANALIZA_REGIMULUI_HIDROLOGIC_AL_RAULUI_BISTRITA_IN_CONTEXTUL_AMENAJARILOR_HIDROTEHNICE/links/5845088508ae2d217566d76f/ANALIZA-REGIMULUI-HIDROLOGIC-AL-RAULUI-BISTRITA-IN-CONTEXTUL-AMENAJARILOR-HIDROTEHNICE.pdf
3. Cadastru de Stat al Apelor. Date multianuale despre resursele şi regimul apelor de suprafaţă. Chişinău, 2006. 550 p.
4. Fondul naţional de date geospaţiale, http://geoportal.md/ .
5. Гидрологический ежегодник 1946-1977 гг., Том 2. Вып. 0,1. Ленинград: Гидрометеоиздат., 1949-1980, 140-535 с.
6. BOBOC N., CASTRAVEŢ T., MELNICIUC O., *Evaluarea modului de influenţă a activităţilor antropice asupra scurgerii anuale*. Buletinul Academiei de Ştiinţe a Moldovei. Ştiinţele vieţii 313 (1), 160-166 p.

RISCUL VALURILOR DE CĂLDURĂ DIN ULTIMELE DOUĂ DECENII PENTRU MOLDOVA ÎN CONTEXTUL SCHIMBĂRILOR CLIMATICE REGIONALE

THE RISC OF HEAT WAVES FROM THE LAST TWO DECADES FOR MOLDOVA IN THE CONTEXT OF REGIONAL CLIMATE CHANGES

Ilie BOIAN, ORCID: 0000-0002-7632-2562
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 551.583(478)

e-mail: ilie.boian@usm.md

In the Republic of Moldova, practically as in all of Europe, climate changes are visibly manifested in recent decades by increasing the frequency, intensity and duration of heat waves (for example, the episodes of 2007, 2012, 2015, 2020, 2022, 2023), being accompanied by an increase in the intensity of short-term precipitations. For the realization of the present study, the factual data collected from the archives of the state institutions of the Republic of Moldova were used: the State Hydrometeorological Service (SHS); National Bureau of Statistics (NBS). The mentioned data were systematized, processed, interpreted graphically and cartographically, with the use of statistical programs - Statgraphics, Instat Plus and QGis, in accordance with the proposed objectives. In the Republic of Moldova, during the last 23 years, the number of cases with absolute maximum temperatures was very high. In all these years, temperatures ≥ 33.0°C were recorded, including values ≥ 40.0°C. Heat waves influence all sectors of the economy, but agriculture remains the most vulnerable, and the impact on it is more significant today, because climate changes and variability are becoming more and more pronounced.

***Keywords*:** *heat waves, hot weather, po*sitive thermal singularities, heat islands, frequency of heat waves, risk of heat waves.

INTRODUCERE

Valurile de căldură reprezintă riscuri meteo-climatice care afectează sănătatea populației, economia și mediul natural. Un exemplu relevant este cazul valului de căldură care a afectat cea mai mare parte a Europei în anul 2003 și care s-a datorat unui sistem de presiune ridicată, care a blocat circulația deasupra continentului european.

În Republica Moldova, practic ca și în toată Europa, schimbările climatice se manifestă vizibil în ultimele decenii prin creșterea frecvenței, intensității și duratei valurilor de căldură (de exemplu, episoadele din anii 2007, 2012, 2015, 2020, 2022, 2023), fiind însoțite și de creșterea intensității precipitațiilor de scurtă durată.

Schimbările climatice sunt exprimate cel mai bine în mediul urban, unde solul este în mare parte izolat de atmosferă prin asfalt și clădiri, iar precipitațiile foarte intensive declanșează inundații catastrofale. Efectul valurilor de căldură din zonele urbane este amplificat de insula de căldură urbană. În acest caz, chiar dacă întreg orașul va fi expus

la valuri de căldură, intensitatea stresului termic va fi mai mare acolo unde valorile temperaturii maxime sunt mai mari.

Perioadele de timp în care temperaturile sunt ridicate atât noaptea, cât și ziua, iar amplitudinea termică noapte-zi este redusă, sunt numite intervale de timp cu vreme caniculară. În Republica Moldova această vreme se instaurează atunci, când temperaturile maxime ziua ating sau depăşesc 33°C, iar cele minime în timpul nopții sunt în jurul valorii de 20°C sau pot întrece semnificativ acest prag [3]. În România, valul de căldură este definit în reglementări care impun măsuri de combatere a efectelor lor asupra populației, ca un interval de minim 2 zile cu temperaturi maxime cel puțin egale sau mai mari decât 37°C [5].

Valul de căldură este concretizat printr-o perioadă cu vreme excesiv de caldă, raportată la climatul local. Astfel, temperaturile normale în unele regiuni pot fi extreme pentru altele, depăşind cu mult mediile climatice şi pot genera valuri de căldură. Totodată, în ultimul timp, canicula şi valul de căldură sunt definite tot mai frecvent prin asociere cu parametri care caracterizează disconfortul termic sau temperatura resimţită, cuprinzând în formulele de calcul și valoarea umidităţii relative a aerului. Deci, valurile de căldură sunt perioade scurte de timp cu temperaturi anormal de ridicate care persistă câteva zile sau săptămâni și care afectează o parte semnificativă a teritoriului unei țări.

MATERIALE ȘI METODE

Pentru realizarea studiului de față au fost utilizate datele primare privind evoluția regimului termic pe teritoriul republicii pentru perioada măsurătorilor instrumentale, colectate din arhivele instituțiilor de stat din Republica Moldova: Serviciul Hidrometeorologic de Stat (SHS); Biroul Naţional de Statistică (BNS). Datele menţionate au fost sistematizate, prelucrate, interpretate grafic şi cartografic, cu utilizarea programelor statistice ▪ Statgraphics, Instat Plus şi QGis, în conformitate cu obiectivele propuse.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

1. Condițiile de formare ale valurilor de cădură în Republica Moldova

Ca fenomene de risc de scurtă durată, valurile de căldură sunt specifice îndeosebi regiunilor situate la latitudini temperate. Valurile de căldură pe teritoriul Republicii Moldfova se formează în rezultatul advecţiei maselor de aer cald tropical continental, generate de anticicloanele continentale care se dezvoltă în nord-vestul Africii, în Peninsula Balcanică, în sud-estul Europei, în bazinul Mării Negre, pe teritoriul Asiei de Sud-Vest, etc. În cadrul observaţiilor meteo-climatice din Republica Moldova, valurile de căldură sunt evidenţiate prin *zile tropicale* (temperatura maximă diurnă ≥ 30°C), *zile caniculare* (temperatura maximă diurnă ≥ 33°C), respectiv *nopţile tropicale* (temperatura minimă diurnă ≥ 20°C) [1].

2. Manifestarea încălzirilor masive din perioada anilor 2000-2022

În Republica Moldova, pe parcursul ultimilor 23 de ani, temperaturile maxime absolute au înregistrat valori ridicate: între +30,0 și +32,9°C – 684 cazuri; între +33°C

și +34,9°C – 270 de cazuri; între +35°C și +39,9°C – 185 de cazuri; temperaturi ≥ +40,0°C – 8 cazuri. În toți acești ani anii s-au înregistrat temperaturi ≥ +33,0°C (fig. 1, 2, 3, 4). Dar, aceste încălziri pot avea efect diferit. De exemplu, nu orice zi tropicală poate fi expresia unor încălziri accentuate. Aceasta depinde de persistenţa masei de aer anticiclonal care determină frecvenţa zilelor tropicale şi intensitatea proceselor de încălzire.

De exemplu, **vara anului 2012** în Republica Moldova a fost anomal de caldă și uscată. Temperatura medie a aerului pentru perioada iunie-august a fost mai ridicată față de valorile normei cu 3,0-4,5°C și a constituit 21,7-24,8°C. Pe 70% din teritoriul țării aceste temperaturi au fost semnalate pentru prima dată din toată perioada de observaţii instrumentale, depășind recordul precedent cu 0,1-0,8°C (anul 2007) [1]. În 7 august 2012 pe 50% din teritoriul țării s-au semnalat și cele mai înalte valori ale temperaturii maxime a aerului pentru anotimpul de vară: 37,2°C (Briceni) și 40,6°C (Cornești), fiind cu 0,2-0,7ºC mai ridicate faţă de maximele absolute. Tot pe 7 august la SM Fălești s-a înregistrat cea mai înaltă temperatură a aerului în Republica Moldova pentru întreaga perioadă de observaţii instrumentale – ***42,4°C,*** fiind cu 0,9ºC mai ridicată faţă de valoarea maximă absolută înregistrată anterior (anul 2007).

În vara anului 2012 temperatura maximă la suprafața solului a atins valori de 71ºC (Cornești, iulie), ceea ce se semnalează în medie o dată în 30 de ani [3]. Numărul de zile cu temperatura maximă a aerului ≥ 30ºC pentru sezonul de vară a constituit 39-74 zile (norma fiind de 8-27 zile), fenomen semnalat pentru prima dată din toată perioada de observaţii instrumentale [1]. Numărul de zile cu temperatura de ≥ 35ºC a constituit în general 16-26 zile (norma - 1-2 zile), fapt care se semnalează pentru prima dată. Valori ale temperaturii aerului de ≥40ºC s-au înregistrat pentru prima dată pe 40% din teritoriul țării, numărul de zile cu așa valori fiind de 1-3 [1].

Vara anului 2020 în Republica Moldova a fost, de asemenea deosebit de caldă şi în fond cu deficit mare de precipitaţii. Temperatura medie a aerului pentru acest sezon a constituit în teritoriul republicii 20,7-23,7ºC, fiind în general cu 1,9-2,9ºC mai ridicată faţă de normă. Temperatura maximă a aerului pe parcursul verii a urcat izolat până la 38ºC (august, SM Tiraspol, Ștefan-Vodă). Vremea cea mai caldă s-a semnalat în luna august. Temperatura medie lunară a aerului a depășit norma cu 2,5-4,0ºC și a constituit 21,5-24,5ºC. Pe parcursul verii numărul de zile cu temperatura maximă a aerului ≥ 30ºC a constituit în teritoriu 11-23 zile (norma fiind de 3-10 zile), iar numărul de zile cu temperatura aerului ≥ +35ºC – 1-4 zile (norma fiind de o zi) [1]. Valurile de căldură influenţează toate sectoarele economiei, dar cea mai vulnerabilă rămâne agricultura, iar impactul asupra acesteia este mai pregnant în prezent, deoarece schimbările şi variabilitatea climatică se manifestă din ce în ce mai accentuat [2].

Valori ale temperaturii aerului de ≥ 40ºC s-au înregistrat pentru prima dată pe 40% din teritoriul țării, numărul de zile cu așa valori fiind de 1-3 [1].

Vara anului 2020 în Republica Moldova a fost, de asemenea deosebit de caldă şi în fond cu deficit mare de precipitaţii. Temperatura medie a aerului pentru acest

sezon a constituit în teritoriul republicii 20,7-23,7ºC, fiind în general cu 1,9-2,9ºC mai ridicată faţă de normă. Temperatura maximă a aerului pe parcursul verii a urcat izolat până la 38ºC (august, SM Tiraspol, Ştefan-Vodă).

Vremea cea mai caldă s-a semnalat în luna august. Temperatura medie lunară a aerului a depăşit norma cu 2,5-4,0ºC şi a constituit 21,5-24,5ºC. Pe parcursul verii numărul de zile cu temperatura maximă a aerului ≥ 30ºC a constituit în teritoriu 11-23 zile (norma fiind de 3-10 zile), iar numărul de zile cu temperatura aerului ≥ +35ºC – 1-4 zile (norma fiind de o zi) [1].

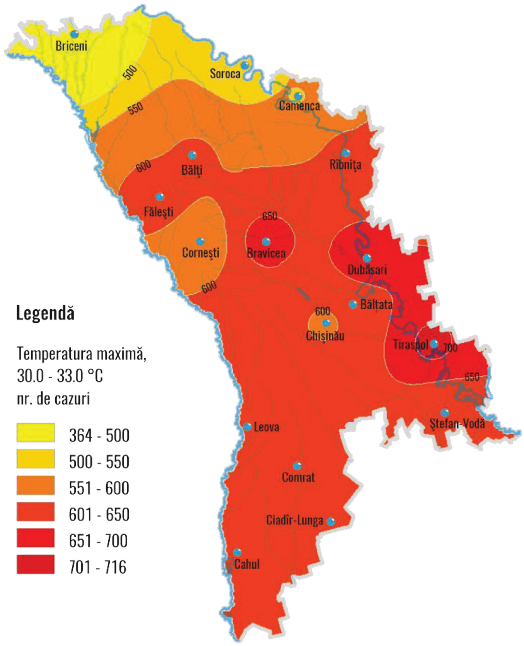


Fig. 1. Variaţia spaţială a numărului de cazuri cu valori termice maxime absolute ale aerului cuprinse între 30,0 şi 32,9°C (în perioada anilor 2000-2022)

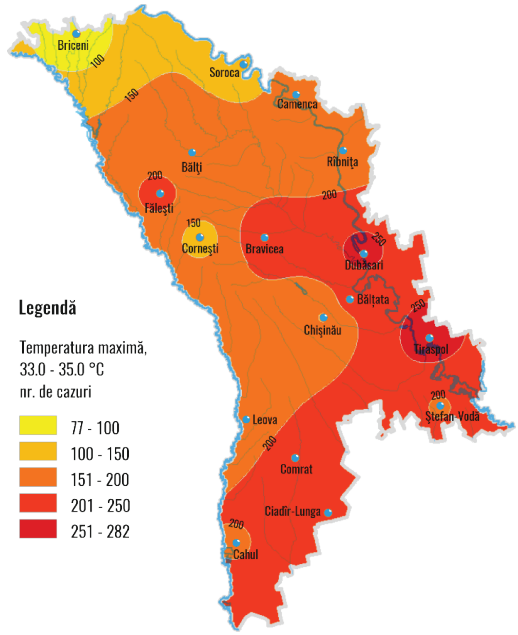


Fig. 2. Variaţia spaţială a numărului de cazuri cu valori termice maxime absolute ale aerului cuprinse între 33,0 şi 34,9°C (în perioada anilor 2000-2022)

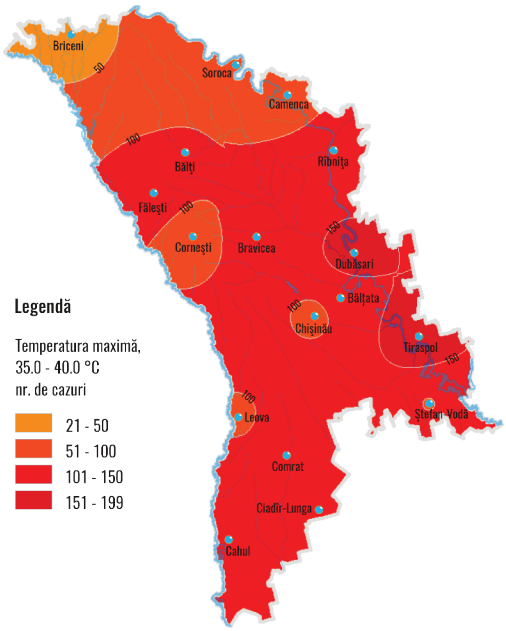


Fig. 3. Variația spațială a numărului de cazuri cu valori termice maxime absolute ale aerului cuprinse între 35,0 și 39,9°C (în perioada anilor 2000 -2022)

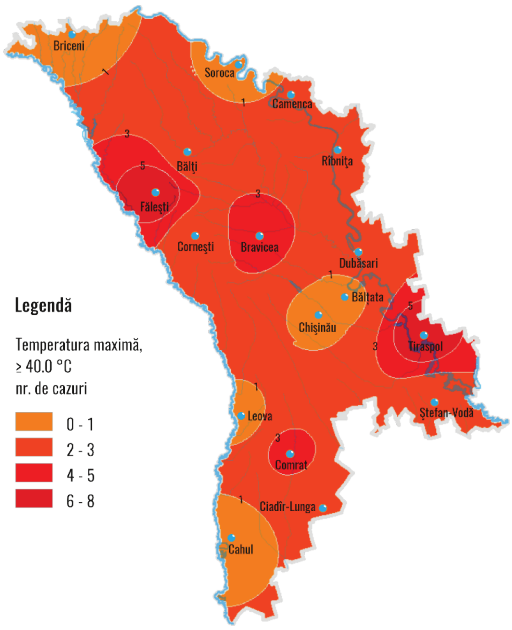


Fig. 4. Variația spațială a numărului de cazuri cu valori termice maxime absolute ale aerului ≥ 40,0°C (în perioada anilor 2000 -2022)

Valurile de căldură influenţează toate sectoarele economiei, dar cea mai vulnerabilă rămâne agricultura, iar impactul asupra acesteia este mai pregnant în prezent, deoarece schimbările şi variabilitatea climatică se manifestă din ce în ce mai accentuat [2].

Din cauza valurilor de căldură și a aridității severe din perioada de vegetație a anului 2020, pe o mare parte a teritoriului țării cu excepția unor raioane din nordul extrem, s-au creat condiții extrem de nefavorabile pentru formarea roadei la floarea-soarelui, precum și la majoritatea absolută a culturilor agricole.

Conform datelor Biroului Naţional de Statistică al Republicii Moldova în anul 2020 recolta medie de semințe la 1 ha de floarea-soarelui în republică a constituit circa 11 q/ha, fiind de peste două ori mai mică față de roada medie din 2019, când a fost de 23 q/ha. Totodată, recolta medie pe țară la 1 ha de floarea-soarelui în anul 2020 a fost cu 6,7 q/ha mai mica față de roada medie din premărgătorii 10 ani (2010-2019), care a fost de 17,7 q/ha. Mai mică a fost doar roada medie la 1 ha de floarea-soarelui în anul 2012, fiind de 10 q/ha.

Valurile de căldură de durată pot înrăutăţi sau chiar distruge terasamentul de asfalt al drumurilor naționale. Acest fenomen deja a avut loc în anii 2007, 2012, 2020, când au fost înregistrate perioade mai îndelungate cu temperaturi înalte. Cele mai serioase prejudicii au fost cauzate magistralei Chişinău-Bălţi [4].

CONCLUZII

1. Pe teritoriul Republicii Moldova valurile de căldură se formează cel mai frecvent în rezultatul advecţiei maselor de aer cald tropical continental (sau a aerului cald tropical maritim ajuns în Moldova deja uscat şi lipsit de precipitaţii), generate de anticicloanele continentale care staționează în Africa de Nord-Vest, în Peninsula Balcanică, în Europa de Sud-Est, în bazinul Mării Negre, pe teritoriul Asiei de Sud-Vest, etc.
2. În Republica Moldova, pe parcursul ultimilor 23 de ani, numărul de cazuri cu temperaturi maxime absolute a fost foarte mare: 684 cazuri cu valori termice de 30,0-32,9°C; 270 de cazuri cu valori de 33,0-34,9°C; 185 de cazuri cu valori de 35-39,9°C; 8 cazuri cu valori ≥ 40,0°C. În toți acești ani anii s-au înregistrat temperaturi ≥ 33,0°C. Acestea caracterizează încălzirile masive care au cuprins cea mai mare suprafață din teritoriul țării.
3. Valurile de căldură se încadrează în categoria riscurilor meteo-climatice, care afectează tot mai frecvent activitatea socio-economică, având adesea consecințe grave asupra sănătății omului și a stării mediului înconjurător. Valurile de căldură influenţează toate sectoarele economiei, dar cea mai vulnerabilă rămâne agricultura, iar impactul asupra acesteia este mai pregnant în prezent, deoarece schimbările şi variabilitatea climatică se manifestă din ce în ce mai accentuat.

Bibliografie selectivă:

1. BOIAN, I. Climatologia Republicii Moldova: Suport de curs./ Univ. Acad. de Științe a Moldovei. Chișinău: UnAȘM, 2015 (Tipogr. “Biotehdesign”). - 381 p.
2. BOGDAN, O., NICULESCU, E., Riscurile climatice din România, Institutul de Geografie, Bucureşti, 1999, 280p.
3. Arhiva de date meteo-climatice și agrometeorologice a Serviciului Hidrometeorologic de Stat. Chișinău. Database. [on-line] Disponibil: https://meteo.md/
4. Biroul Național de Statistică. Database. [on-line] Disponibil: https://statistica.gov.md/
5. BOIAN, I. Riscuri naturale: Suport de curs./ Univ. de Stat “Dimitrie Cantemir”. – Chișinău: S. n., 2018 (Tipogr. “Biotehdesign”) - 250 p.

Notă: *Lucrarea dată a fost efectuată în cadrul proiectului Studii genetico-moleculare și biotehnologice ale florii-soarelui în contextul asigurării managementului durabil al ecosistemelor agricole, 20.80009.5107.01.*

ESTIMAREA CANTITATIVĂ A PIERDERILOR MEDII ANUALE DE SOL PE DIFERITE CATEGORII DE UTILIZARE A TERENURILOR. STUDIU DE CAZ: BAZINUL HIDROGRAFIC TIGHECI

QUANTITATIVE ESTIMATION OF AVERAGE ANNUAL SOIL LOSSES ON DIFERENT CATEGORIES OF LAND USE CASE STUDY: TIGHECI CATCHMENT

Tatiana BUNDUC[1,2], ORCID: 0000-0001-7706-2451)
Iurii BEJAN [1,2], ORCID: 0000-0001-5141-0315)
Vitalii SOCHIRCĂ[2], ORCID:
Petru BUNDUC [1], ORCID: 0000-0003-1776-988X
[1]Institutul de Ecologie și Geografie al USM, Chișinău, Republica Moldova
[2] Facultatea de Biologie și Geoștiințe, USM, Chișinău, Republica Moldova

CZU: 631.459(478)

e-mail: tatiana.i.popusoi@gmail.com
e-mail: iurie.bejan@gmail.com
e-mail: sochirca1970@gmail.com
e-mail: patryk_85@yahoo.com

The scientific results obtained from the research in the Tigheci hydrographic basin (located in the northwest of the Tigheci Hills) argue the immense agricultural potential of the region, but the erosion processes lead to a reduction in the amount of humus and nutrients in the soil, thus limiting the ability to productivity. Erosion is the most widespread geomorphological process, has an appreciable intensity especially on the agriculture lands, where the average rate of soil loss, estimated according to the ROMSEM model, is 2.16 t/ha/ year. Although erosion is seen as a bio-physical process, the way of land use contributes significantly to the appearance of this form of degradation, having numerous economic consequences. Thus, it was found that the soil loss values are higher on arable land (about 11 thousand ha affected), followed by pastures (over 2 thousand ha) and perennial plantations (about 1000 ha). The need for such a study in order to estimate soil losses is of great importance, because only by quantifying the risk can differently measures, ways to prevent and combat erosion processes be developed.

***Keywords**: erosion, land use, ROMSEM model, Tigheci.*

INTRODUCERE

Solul reprezintă cea mai importantă resursă naturală a Republicii Moldova. Comparativ cu alte țări ale lumii, Moldova prezintă un potențial agricol foarte ridicat, dar din păcate nevalorificat la capacitate maximă. Deși, reprezintă resursa pe care se bazează securitatea alimentară și potențialul economic al țării, continuă să fie supusă solicitărilor continue ale societății. Teoretic se cunosc măsurile de valorificare rațională a învelișului

de sol, rareori când sunt aplicate în practic agricolă, însă procesele de eroziune se extind într-un ritm accelerat, cu precădere în partea centrală și sudică a Moldovei [1].

Bazinul hidrografic Tigheci este situat în partea de sud-vest a Republicii Moldova și constituie limita de nord-vest a Colinelor Tigheciului. Râul Tigheci este unul dintre cei mai importanți afluenți de stânga ai Prutului, având izvoarele la nord de localitatea Băiuș (alt. 195 m), în timp ce confluența se situează la sud de orașul Cantemir (alt. 10 m). Râul se desfășoară pe o distanță de 44 km, pe direcția NE-SV și 8 km pe direcția E-V, iar suprafața totală a bazinului constituie 202,5 km^2, circa 2, 53% din totalul bazinului hidrografic Prut (in limitele R. Moldovei). Suprafețele afectate de eroziune sunt diferite în funcție de factorii, condițiile regionale și locale care concură la producerea ei.

Activitatea antropică exercită o influență deosebit de puternică asupra proceselor de eroziune, în cele mai dese cazuri o influență negativă. Eroziunea solului, deseori se desfășoară prin încălcarea regulilor ecologice în lucrarea solului, practicarea intensivă a păşunatului, construirea drumurilor și a lutăriilor etc. Suprafața terenurilor agricole depășește 75% din total, însă lucrările de desțelenire și cele realizate pe direcția dealvale constituie cauzele principale ale accelerării degradărilor de teren.

MATERIAL ŞI METODĂ

Pentru îndeplinirea obiectivelor cercetării acestui studiu au fost utilizate două metodologii distincte. Prima metodologie a reprezentat elaborarea hărții utilizării terenurilor pentru anul 2021. Prin urmare, harta acoperirii terenului, cu o rezoluție de 10 m, a fost descărcată de pe site-ul Agenției Spațială Europeană pentru întreg teritoriul Republicii Moldova [2], ulterior fiind decupată pentru bazinul hidrografic Tigheci. Pentru crearea hărții categoriilor de utilizare a terenurilor s-a recurs la interpretarea vizuală și la vectorizarea manuală în programul *ArcGIS (ArMap 10.8)*. În același timp s-au validat categoriile de utilizare a terenurilor (7 clase: arabil, vii, livezi, păşuni, suprafețe forestiere, ape și terenuri construite) de pe ortofotoplanurile din 2021 cu rezoluția la 25 cm, deținute de către Agenția Relații Funciare și Cadastru [3].

A doua metodologie a reprezentat analiza multi-factorială în estimarea cantitativă a pierderilor de sol. Bazinul hidrografic Tigheci generează similitudini cu afluenții de dreapta ai râului Prut, ceea ce confirmă caracterul de unitate la nivel regional al întregului Podiș al Moldovei. Astfel, valoarea pierderilor de sol erodat s-a estimat pornind de la prelucrarea și sintetizarea informațiilor extrase din studiile pedologice efectuate de I.P.A.P.S. [4] și relația de calcul a modelului *USLE/RUSLE* [5], elaborată și adaptată la condițiile din regiune de [6], denumit și *modelul ROMSEM (Romania Soil Erosion Model)*. În acest studiu, pentru a putea estima cantitativ pierderile de sol a fost necesară o definire a tuturor factorilor declanșatori, precum și modului de cuantificare a acestora, ce contribuie la apariția eroziunii în suprafață (fig. 1).

Relația de calcul utilizată pentru determinarea pierderilor de sol erodat în regiunea de studiu a fost:

$$E\ (t/ha/an) = K*L^{0,3}*I^{1.5}*S*C$$

unde:

E – media multianuală a pierderilor de sol (t/ha/an);

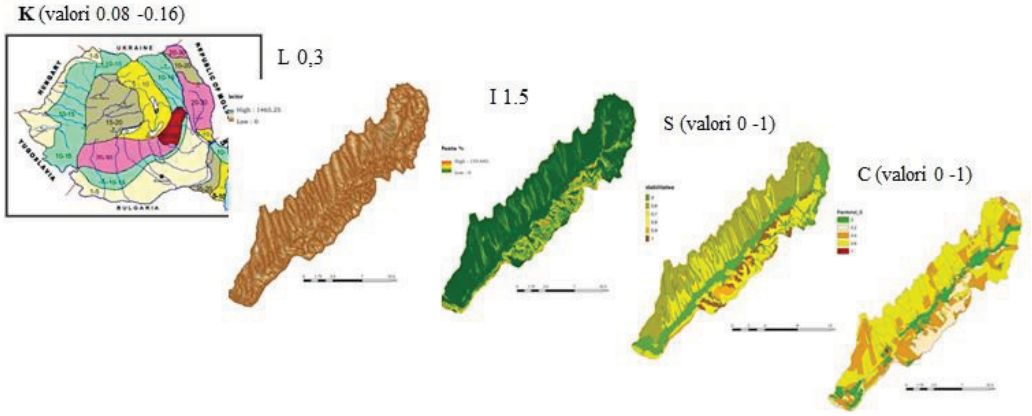


Fig. 1. Principalii factori declanșatori ai eroziunii, după modelul ROMSEM

Factorul K - agresivitatea pluvială. A fost preluată din harta zonării erozivității pluviale pentru România și adaptată pentru bazinul hidrografic Tigheci. S-a optat pentru valoarea constantă de 0.13 [7], caracteristică pentru întreg Podișul Bârladului la vest de Prut și sudul Podișului Moldovei [8].

Factorul L – a fost determinat pe baza modelului numeric al terenurilor (MNT), utilizând Indicele Topografic în SAGAGis. Acest factor reprezintă lungimea segmentului de versant, ridicată la un exponent subunitar cu valoarea de 0,3.

Factorul I – reprezintă panta terenurilor derivată din MNT fiind exprimată în procente și ridicată la exponentul cu valoarea 1.5.

Factorul S – este considerat erodabilitatea solului, definită ca fiind vulnerabilitatea solului la eroziune. Valorile standart au fost preluate după ROMSEM, ținând cont de tipul de sol, textura și gradul de eroziune a acestora, informații obținute de pe hărțile de soluri în scara 1:50.000 [4].

Factorul C - este probabil cel mai important din ecuație, datorită condițiilor ce pot fi modificate în vederea reducerii eroziunii solului. Acest factor s-a determinat în urma utilizării hărții acoperirii terenurilor, din 2020, prin reclasificarea tipurilor de vegetație, în conformitate cu sistemul de clasificare a utilizării terenurilor FAO [9].

Cu ajutorul *funcțiilor Zonal Histogram si Zonal Statistics din ArcToolbox (ArcMap 10.8)* a fost creat un tabel cu ratele de eroziune și categoriile de utilizare a terenului. Pentru a obține rezultate valide, pădurile, suprafețele acvatice și terenurile construite au fost omise, analiza realizându-se doar pentru categoriile: arabil, pășuni, vii și livezi. În urma analizei efectuate s-a stabilit pentru fiecare categorie de folosință, valoarea medie estimată a eroziunii solului.

DISCUŢII ŞI REZULTATE

Utilizarea terenurilor. Terenurile arabile reprezintă cea mai importantă categorie de utilizare cu o suprafaţă de 11243,2 ha (55,7 %). Analiza hărţii utilizării terenurilor din figura 2 evidenţiază predominarea acestora în bazinul superior, dar şi pe versantul principal cu expoziţie sud-estică.

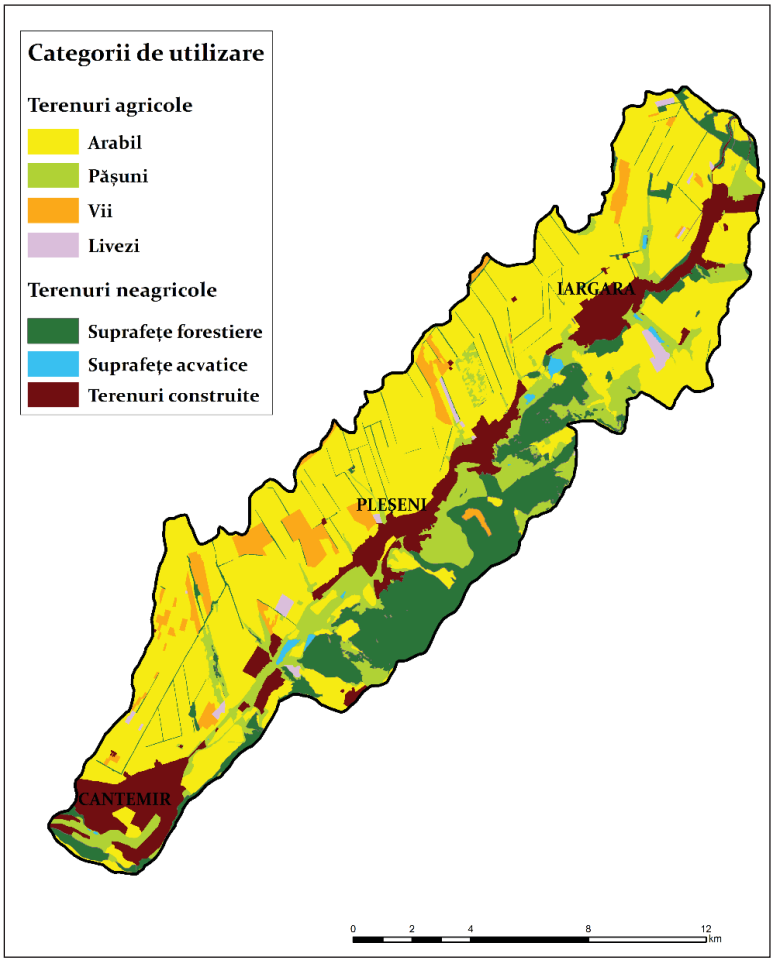


Fig. 2. Harta utilizării terenurilor, 2021 prelucrată după ortofoplanuri

Păşunile acoperă peste (2404 ha) din suprafaţa agricolă totală, ocupând culmile neîmpădurite ale dealurilor, versanţii afectaţi de procese de degradare şi luncile.

Suprafaţa totală a livezile reprezintă doar 176,5 ha (fig. 3), reducându-se considerabil prin defrişarea acestora după anii 1990.

Fig. 3. Livadă amenajată la est de localitatea Pleșeni

Terenurile viticole dețin peste 843,2 ha și au o repartiție dispersată în toată regiunea. În anii ‘70 au fost realizate plantații pe terenurile degradate, iar cele mai ample lucrări au fost efectuate pe versanții ce depășesc 15°. După anii 2000, multe plantații au fost lăsate în paragină sau chiar defrișate, înlocuite cu terenurile arabile, ca și în cazul livezilor. Însă, la momentul actual, se observă o creștere ușoară a suprafețelor ocupate de viță de vie tânără, datorită sprijinului și subvențiilor acordate producătorilor.

Eroziunea în suprafață. Evaluarea cantitativă a eroziunii necesită o descriere cât mai corectă a procesului, bazată pe rezultatele acumulate în cercetare [10]. Prin urmare, derivată direct din ecuația universală a eroziunii [6], rata evaluată a fost grupată în cinci clase: 0-2 t/ha/an (scăzut); 2-5 t/ha/an (moderat); 5-7 t/ha/an (ridicat); 7-10 t/ha/an (foarte ridicat) și peste 10 t/ha/an (extrem de ridicat).

Procesul de eroziune are o eficiență ridicată în special în treimea superioară și mijlocie a versanților (fig. 4), iar materialele dislocate sunt redistribuite în treimea inferioară a acestora. Acest lucru se poate observa și morfologic prin crearea, uneori, a unei ușoare convexități, lucru datorat aportului suplimentar de humus translocat de pe versanți.

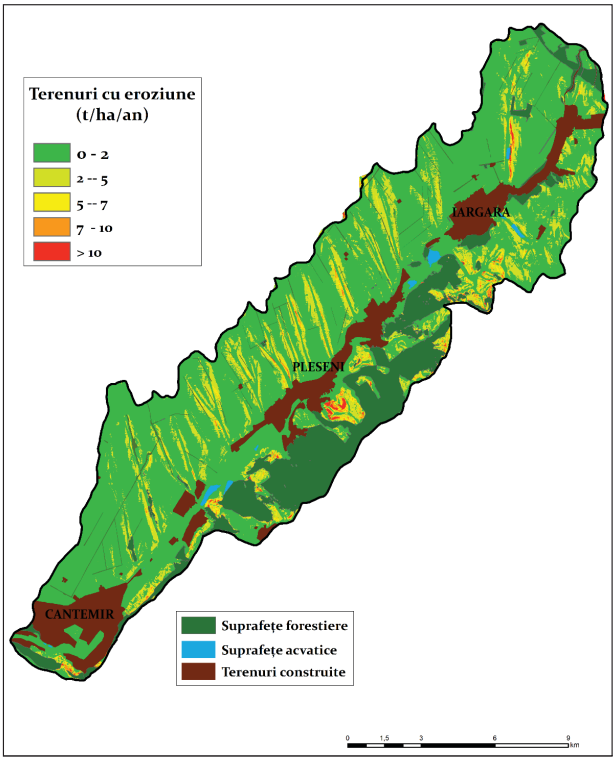


Fig. 4. Harta pierderilor de sol pe terenurile agricole din bazinul hidrografic Tigheci

Pe versanţii utilizaţi pentru păşunat, acoperiţi cu vegetaţie ierboasă, procesul este mai redus ca intensitate în detrimentul frunţilor de cuestă unde se practică supra păşunatul (fig. 5), iar lipsa covorului vegetal poate determina o eroziune puternică spre excesivă [11].

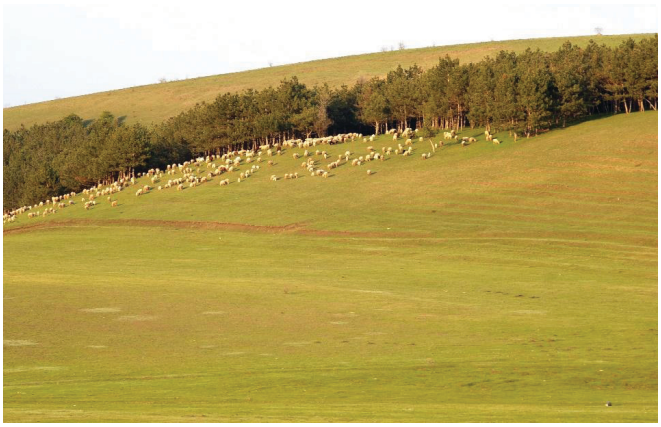


Fig. 5, Păşunatul permanent pe versantul stâng, cu expoziţie vestică

Eroziunea se clasifică în diferite categorii, în funcție de factorul care o declanșează. Printre cei mai importanți factori care determină desprinderea particulelor de sol se numără apa, vântul, gravitația și, nu în ultimul rând utilizarea terenurilor [12].

Pentru bazinul hidrografic Tigheci, valoarea medie estimată a eroziunii solului este de 2,16 t/ha/an, o rată relativ scăzută datorită versantului drept, domol și prelung, în care s-au mai păstrat practicile agricole raționale și fâșiile forestiere plantate în anii ‘70-’80. Totuși, suprafețele arabile rămân a fi cele mai susceptibile la eroziune, datorită lipsei învelișului vegetal (tabel 1).

Tabel.1

Valorile estimării pierderilor de sol pentru terenurile agricole din bazinul hidrografic Tigheci

Categorii	<2 t/ha/an (ha)	% din categ.	2-5 t/ha	% din categ.	5-7 t/ha	% din categ	7-10 t/ha	% din categ.	>10 t/ha	% din categ.	Media t/ha/an
Arabil	9479,7	84,3	1551,5	13,9	159,3	1,4	47,9	0,4	4,8	0,04	3,4
Vii	687,6	81,5	130,3	15,5	19,7	2,3	4,8	0,6	0,8	0,09	1,79
Livezi	94,5	53,6	61,7	35	15,7	8,9	4,2	2,4	0,4	0,2	1,20
Pășune	1642	68,3	464,9	19,3	153,7	6,4	101,4	4,2	42	1,8	2,27
Total	**11913,8**		**2208,4**		**348,4**		**158,3**		**48**		**2,16**

Estimarea pierderilor de sol de până la 2 t/ha/an afectează 9479,7 ha (circa 84 din toată suprafața arabilă), urmate de clasa 2-5 t/ha/an cu o pondere 13,9 % (1551,5 ha). Valori mai mari de 5 t/ha/an afectează peste 200 ha, reprezentând circa 2% din arabil. Pierderile medii de sol prin eroziune reprezintă 3,4 t/ha/an.

În cazul pășunilor, circa 68% din suprafață (1642 ha), rata eroziune a solului este de până la 2 t/ha/an, iar peste 19% (465 ha) se estimează a fi de 5 t/ha/an. Mai mult de 10% din pășuni au pierderi de peste 5 t/ha/an. Cele mai afectate sunt pășunile de pe versantul drept al bazinului, care reprezintă, de fapt, o frunte de cuestă.

Dintre plantațiile multianuale, suprafețele viticole sunt cele mai predispuse la eroziunea solului cu o medie de 1,79 t/ha/an. Circa 687 ha au pierderi de sol de până la 2 t/ha/an, 150 ha, pierderi cu valori cuprinse între 2 și 5 t/ha/an, iar în jur de 20 ha rata eroziunii este de peste 5 t/ha/an. Livezile, cu o suprafață de doar 176 ha, au pierderi de sol mai reduse, în care peste 50% din total se estimează valori de până la 2 t/ha/an, media fiind de 1,2 t/ha/an.

CONCLUZII

Bazinul hidrografic Tigheci, situat în nord-vestul Colinelor Tigheci, reprezintă o regiune cu potențial agricol foarte ridicat, terenurile arabile ocupând 11243,2 ha (peste 55 % din suprafața totală a bazinului). Cele mai mari pierderi de sol datorate eroziunii sunt atribuite suprafețelor arabile cu 3,4 t/ha/an, urmate de pășuni cu 2,27 t/ha/an, plantații viticole – 1,79 t/ha/an și livezi - 1, 20 t/ha/an.

În concluzie, pentru regiunea studiată, eroziunea în suprafață rămâne a fi cea mai periculoasă formă ce afectează terenurile agricole, mai ales suprafețele arabile, iar pentru a preveni și combate acest proces este necesar să se impună măsuri de protecție care se pot realiza prin diverse culturi agricole și prin tehnologii specifice.

Referințe:

1. BUNDUC, T.; JECHIU, I.; BEJAN, Iu.; ANGHELUȚĂ, V. *Assessment of degraded land in Republic of Moldova: a case study on Tigheci catchment*. In: *Academic Journal Present Environment and Sustainable Development.* No. 1, Vol. 16, Iași, 2022, pp. 155-169. ISSN 1843-5971 (indexed Web Of Science Clarivate - Emerging Sources Citation Index) https://doi.org/10.47743/pesd2022161012
2. WORLD COVER2021 MAP (https://viewer.esaworldcover.org/worldcover/?language=en&bbox=19.949195818205745,44.80604327489473,34.776029492761204,49.42012154508109&overlay=false&bgLayer=MapBox_Satellite&date=2023-04 07&layer=WORLDCOVER_2021_MAP).
3. Ortofotoplanurile (2021), rezoluția 25 cm, achiziționate de la Agenția Relații Funciare și Cadastru (https://geoportal.md/)
4. Institutul de Pedologie, Agrochimie și Protecția Solului (IPAPS) „N.Dimo”, Chișinău *Hărți pedologice cu scara 1:50000*, 1970
5. Wischmeier W.H., Smith D.D. *A Universal Soil-Loss Equation to guide conservation farm planning*. Trans. Int. Congr. Soil Sci., 7th, 1960, pp.418-425
6. Motoc M. *Combaterea eroziunii solului.* Reeditare curs. Fac. Îmbunătățiri Funciare, Institutul Agronomic „N. Bălcescu”, 1975, București
7. Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Pedologie, Agrochimie și Protecția Mediului ICPA, *Sistemul Român de Clasificare a Solurilor*, 1980, Bucuresti;
8. Mureșan D., Pleșa I., *Irigații, desecări și combaterea eroziunii solului*, Ed. Didactica și Pedagogică, 1992, Bucurști
9. IMAGINI SATELITARE LANDSAT, FAO, *Harta acoperirii/utilizării terenurilor a Republicii Moldova*, 2004
10. Fedotov V., S. *Issledovanie livnevoi erozii pochv i lesomeliorativnîx mer boribî s nei v Moldavii*. Autoreferat, Voronezh Agricultural Institute, 1976, Voronezh.

11. Bunduc T. *Relații pedo-geomorfologice în bazinul hidrografic Larga (Colinele Tigheciului*), Ed. Impressum SRL, 2021, Chișinău
12. TODOSI C. *Evaluarea producției de sedimente și contribuția eroziunii solului în bazinul hidrografic Bahlui*/ Teză de doctorat, Iași, 2021

Mulțumiri: *Prezentul articol a fost elaborat în cadrul Programului Național de Burse acordate de Federația Mondială a Savanților din Republica Moldova pentru anul 2023-2024. În același timp, câteva materiale cartografice au fost realizate în cadrul proiectului 20.80009.7007.08 „Modelarea spațio-temporală a factorilor abiotici de mediu pentru estimarea stabilității ecologice a peisajelor”.*

ANALIZA DINAMICII UTILIZARII TERENURILOR IN RAIONUL ANENII NOI CU AJUTORUL APLICATIILOR SIG

ANALYSIS OF LAND USE DYNAMICS IN ANENII NOI DISTRICT WITH THE HELP OF GIS APPLICATIONS

Angela CANȚÎR[1], ORCID: 0000-0001-7014-3486
[1]Universitatea de Stat din Moldova Institutul de Ecologie și Geografie

CZU: 631.47(478)

e-mail: angelamadan87@gmail.com

Land use has undergone some changes over the last 20-30 years. By these changes, we mean that the surfaces with different categories of use are reduced or expanded. The purpose of this article is to present the dynamics of land use on the territory of Ialoveni district (Republic of Moldova), in the period 2004 – 2020 (according to Corine Landcover, 2004 and orthophoto plans 2007, 2020). Thanks to the data obtained, the categories of use in different years are displayed cartographically and graphically. Is highlighted the difference between them. Thus it is possible to quantify by numbers what was and is the situation in this field and also these data are presented cartographically to create a visual image for us. Thanks to the territories with highlighted dynamics and the data with reference to the geomorphological processes, we can also highlight their influence on the change of use categories in the researched territory.

***Cuvinte-cheie:**, ortofoto, SIG, utilizarea terenurilor.*

INTRODUCERE

Raionul Anenii Noi este amplasat în partea sud-estică a republicii. Pe un teritoriu cu o suprafață de 887 km^2 cu un relief de cîmpie deluroasă. Estul raionului este amplasat în lunca râului Nistru şi are relieful de câmpie mai puţin fragmentat. În partea de nord raionul se mărgineşte cu teritoriul raionului Criuleni, rîul Nistru ne desparte la est de Unitatea Administrativ-Teritorială din stînga Nistrului, la sud – cu oraşul Bender şi raionul Căuşeni şi la vest – cu localităţile din componenţa mun. Chişinău. Din suprafaţa totală a raionului terenurile arabile ocupă circa 54%, suprafețele construite aproximativ 11% din teritoriu, plantațiile multianuale, pădurile și pășunile și fînețele ocupă 9,1%, 12,55% și respectiv 12,08% [1].

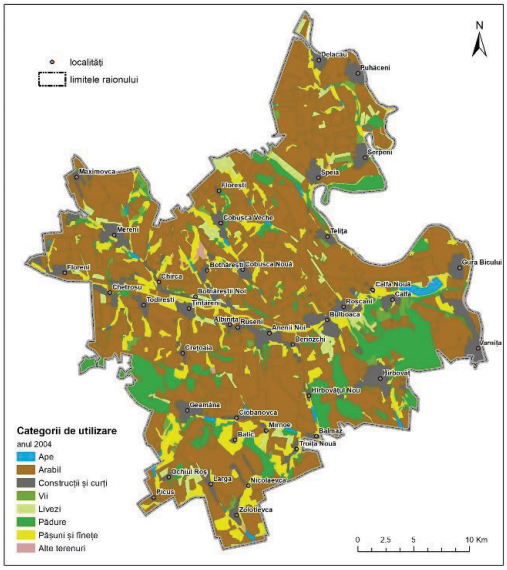
Modul de utilizare a terenurilor permanent este supus unor modificări prin diferite activități precum diminuarea suprafețelor cu teren arabil și convertirea acestor suprafețe în terenuri cu altă destinație de utilizare. Aceste schimbări survin în urma unor necesități economice, geografice și de mediu și sunt motivate sau de tendința economică a deținătorului acestui teren sau de aspecte de a proteja sau a ameliora aceste terenuri. În acest context, scopul acestui studiu este de a aprecia dinamica modului de utilizare a terenurilor din cadrul raionului administrativ Anenii noi, în baza analizei ortofotoplanurilor și a imaginilor satelitare.

MATERIALE ȘI METODE

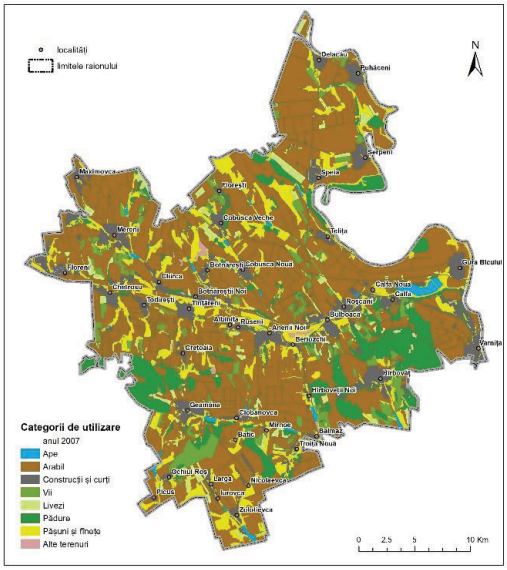
Hărțile modului de utilizare a terenurilor au fost create în baza interpretării imaginilor satelitare Landsat, achiziționate în 2004 [2] și a ortofotoplanurilor din 2007 și 2020 [1] . Clasificarea hărții a fost realizată în conformitate cu Cadastrul Funciar al Republicii Moldoca [3]. Ținând cont de nevoile și scopurile cercetării pentru raion, categoriile de utilizare au fost adaptate în funcție de importanța și relevanța anumitor criterii. Pentru anii 2007 și 2020 s-a menținut aceiași clasificare, care cuprinde Arabil, pășuni și fînețe, vii, livezi, pădure, ape și construcții și curți și atle terenuri [4]. Nu în ultimul rînd au fost efectuate o serie de ieşiri în teren pentru a avea o imagine cît mai clară despre răspîndirea categoriilor şi subcategoriilor de teren şi validarea datelor obţinute din descifrarea ortofotoplanurilor. Cu ajutorul tehnologiilor GIS, am avut posibilitatea de a reprezenta hărţile tematice ce ţin de utilizarea terenurilor din cadrul raionului Anenii Noi şi efectuarea analizei statistice cu reprezentarea grafică a datelor cu ajutorul datelor din tabelul de atribute al stratului vectorial realizat.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Îm urma aplicării Sistemelor Informaționale Geografice, a fost posibilă realizarea hărților cu utilizarea terenurilor pentru anii 2004 (Figura 2), 2007 (Figura 3) și 2020 (Figura4). De pe imaginile satelitare și ortofotoplanuri s-au delimitat suprafețele cu modul de utilizare corespunzător conform clasificării utilizate.



2. Structura modului de utilizare a terenurilor în raionul Anenii Noi în anul 2004



3. Structura modului de utilizare a terenurilor în raionul Anenii Noi în anul 2007

Conform imaginilor satelitare din 2004 și ortofotoplanuri se observă modificări. (Tabelul 1). Observăm că unele categorii de utilizare sunt în scădere, iar altele se extind.

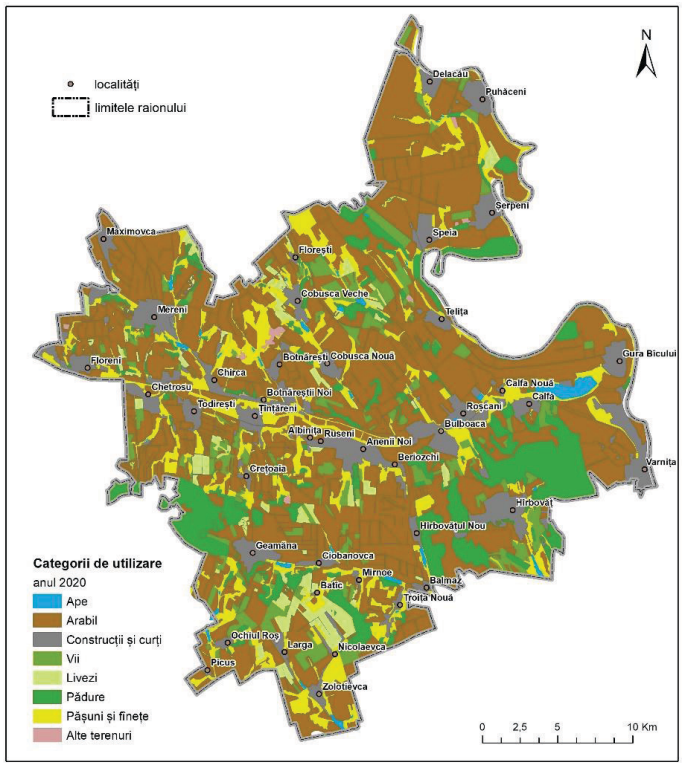


Figura 4. Structura modului de utilizare a terenurilor în raionul Anenii Noi în anul 2020

De exemplu arabilul din 2004 pînă în 2020 (Figurile 5-8) a scăzut cu circa 8%, iar viile de la nici 2 % s-a extins pînă la circa 6%.

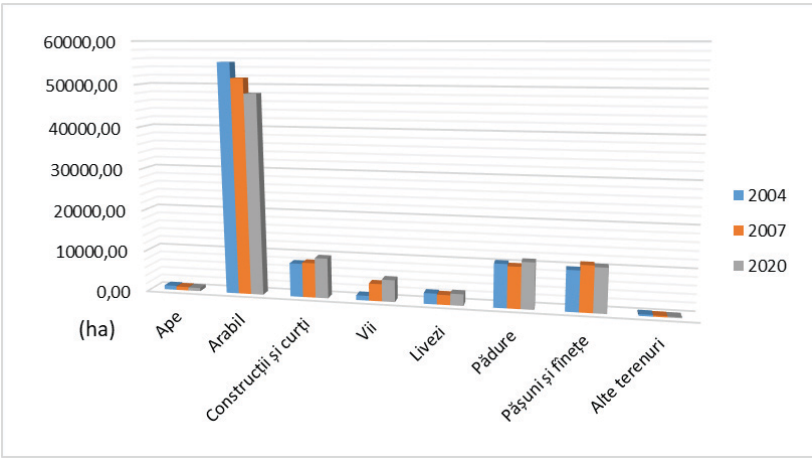


Figura 5. Dinamica categoriile de utilizare în raionul Anenii Noi, anii 2004, 2007, 2020

Construcția complexelor locative și a altor edificii industriale, a drumurilor auto, implică sustragerea terenurilor agricole din circuitul agricol [5].

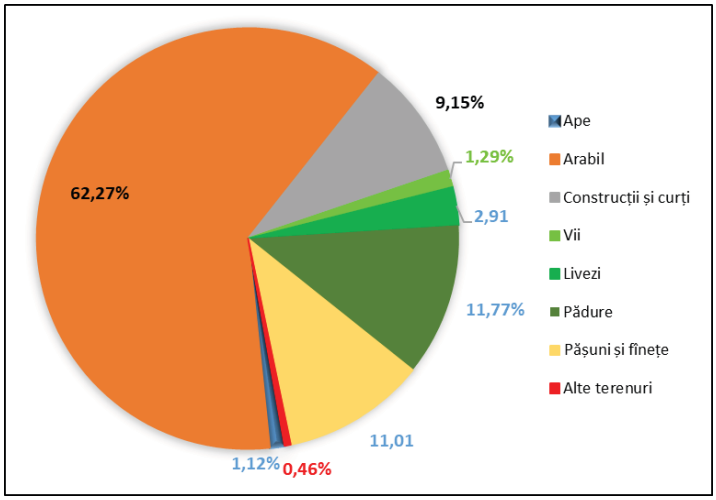


Figura.5. Ponderea categoriilor de utilizare în raionul Anenii Noi, anul 2004

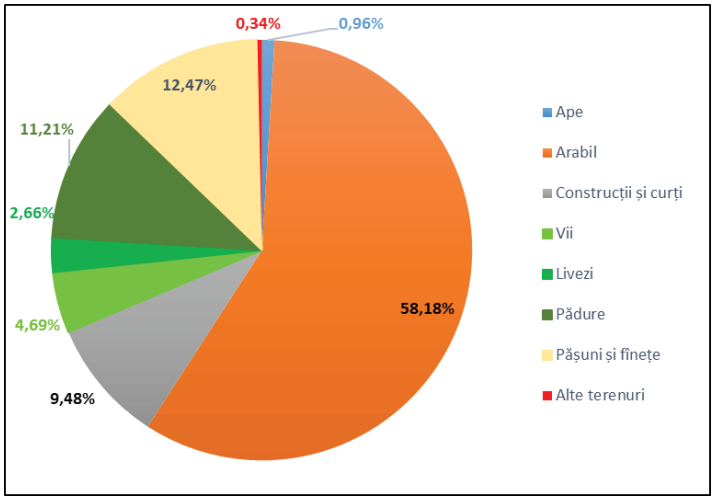


Figura.6. Ponderea categoriilor de utilizare în raionul Anenii Noi, anul 2007

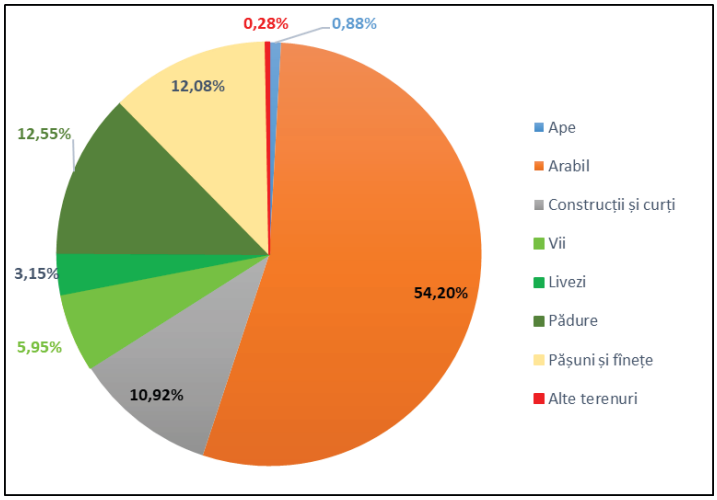


Figura.7. Ponderea categoriilor de utilizare în raionul Anenii Noi, anul 2020

Reducerea terenurilor agricole, de asemenea se datorează și extinderii suprafețelor împădurite, care se face cu scopul restabilirii echilibrului ecologic și de a ameliora unele terenuri degradate prin procesele geomorfologice.

Tabelul 1

Categorii de utilizare a terenurilor în raionul Anenii Noi, pentru anii 2004, 2007, 2020.

Categoria de terenuri	2004		2007		2016-2020	
	ha	%	ha	%	ha	%
Ape	997,16	1,12	847,65	0,96	781,04	0,88
Arabil	55237,73	62,27	51607,70	58,18	48074,98	54,20
Construcții și curți	8118,30	9,15	8411,03	9,48	9686,47	10,92
Vii	1140,46	1,29	4161,31	4,69	5277,53	5,95
Livezi	2584,69	2,91	2362,12	2,66	2793,37	3,15
Pădure	10444,01	11,77	9945,06	11,21	11131,12	12,55
Pășune și fînețe	9768,74	11,01	11062,35	12,47	10710,73	12,08
Alte terenuri	409,07	0,46	302,30	0,34	244,64	0,28
Total	88700,00	100,00	88700,00	100,00	88700,00	100,00

Astfel, conform ortofoplanurilor din 2020 (Figura 4, 7), din suprafaţa totală a raionului terenurile arabile ocupă circa 54,2%, suprafețele construite aproximativ 10,92% din teritoriu, viile 5,95%, livezile se extind pe 3,15%, pădurile și pășunile și fînețele ocupă 12,55% și respectiv 12,08% [6].

CONCLUZII

Analiza spațială a utilizării terenurilor ne permite să ducem cont de modificările de teritorii și domeniul de utilizare. Astfel, putem scoate în evidență perioadele cu cel mai înalt și cel mai jos grad de utilizare a anumitor categorii de terenuri. În ce domenii și în care teritoriu se menține constant utilizarea. Cu ajutorul acestor date, completînd cu alte date de specialitate, se poate duce o evidență cu referire de toate parcelele ce sunt scoase din circuitul agricol, sau sunt reîntoarse. Despre extinderea sau restrîngerea acestora din diferite motive, cum ar fi degradarea terenurilor prin procese, sau din cauza pretabilității economice joase.

Referințe:

1. https://geoportal.md/en/default/map#lat=204865.500000&lon=201581.000000&zoom=0&layers=_base1
2. *Landsat 7 ETM+ pentru anul 2004*. descărcate de pe site-ul USGS (Science for a changing world) - https://earthexplorer.usgs.gov/
3. https://gov.md/sites/default/files/document/attachments/subiect-09-nu-203-ar-fc-2022.pdf
4. BUNDUC T., CANȚÎR A., *Current landuse in the Larga catchment of Tigheci hills, Republic of Moldova,* X Mejdunarodnaia naucino-practicescaia conferența “Sovremennîe conțepții naucinîh isledovanii”, vol 4. Ed. Moscova (Lujnețcaia naberejnaia), 2015. pag. 151-154;
5. BEJAN IU., *Dinamica structurii fondului funciar pe teritoriul Republicii Moldova*, Revista ECONOMICA, № 4, ASEM, Chişinău, 2006. pag. 44-49;
6. CANȚÎR A. *Current land use in the Lower Bic Plane, Republic of Moldova.* Present Environment and Sustainable Development, vol.12, No.2. Ed. Univ. “Al.I.Cuza”, Iaşi, 2018. p.5-12. https://doi.org/10.2478/pesd-2018-0026

Prezentul articol a fost elaborat în cadrul proiectului 20.80009.7007.08 „Modelarea spațio-temporală a factorilor abiotici de mediu pentru estimarea stabilității ecologice a peisajelor”

CONDIŢIILE PEDOLOGICE ÎN REZERVAŢIA NATURALĂ PLAIUL FAGULUI ŞI USCĂRILE DE ARBORETE

PEDOLOGY CONDITIONS IN THE PLAIUL FAGULUI NATURE RESERVE AND DRYING TREES

Vladislav GRATI[1], ORCID: 0000-0001-7543-8240
Tatiana NAGACEVSCHI[1], ORCID: 0000-0002-2897-4785
Departamentul Geoştiinţe şi Silvicultură[1]

CZU: [631.4 + 630*16](478)

e-mail: grativlad@yahoo.com

The object of this study is the «Plaiul Fagului» Natural Reserve, which is located in the northwestern part of the Central Plateau of Codrilor. In order to plan silvotechnical works, a pedological mapping of the areas with degraded, poorly productive trees and with inappropriate compositions was necessary. Thus, the decision was made to place soil profiles in several landscaping units to determine the type and subtype of soil and, depending on this, to plan the necessary works for the success of forestry crops. The impact of climate change on the development of the forest fund is also clarified by the changes in the parameters and state of the edaphic factor (soil), which following the drought including pedological in the absence of rains in the summer of 2022 and in recent years have favored the appearance of carbonates in the upper horizons even in the soils ashes, as a result the forest vegetation dries

***Cuvinte-cheie**: Carbonaţi Rezervaţia naturală, sol,vegetaţie forestieră, unitatea amenajistică*

INTRODUCERE

Rezervaţia Naturală „Plaiul Fagului a fost constituită la 12 martie 1992 în baza Hotărârii Guvernului Republicii Moldova nr. 167 a fost organizată Rezervaţia Naturală (Rezervaţia Ştiinţifică) de Stat „Plaiul Fagului" cu o suprafaţă de 5642,0 ha, delimitând circa 800,0 ha cu regim absolut. Rezervaţia Naturală (Rezervaţia Ştiinţifică) „Plaiul Fagului" a fost înfiinţată cu statutul de instituţie de protecţie a mediului şi de cercetări ştiinţifice.

Obiectul prezentului studiu îl constituie Rezervaţia Naturală „Plaiul Fagului" (în continuare R. N. "Plaiul Fagului"), care este situată în partea de nord-vest a Podişului Central al Codrilor. Este amplasată la circa 70 km nord-vest de municipiul Chişinău şi la 1 km sud-vest de comuna Bahmut, raionul Ungheni.

Administrativ, fondul forestier al R.N. „Plaiul Fagului" se află în raza teritorială a 3 raioane:

Ungheni-5179,5 ha;
Nisporeni-344,5 ha;
Călăraşi-28,0 ha;

R. N. „Plaiul Fagului” este situată în raza localităţilor: Rădenii Vechi, Bumbăta, Bahmut, Temeleuţi şi Mileşti.

Fondul forestier al R. N. „Plaiul Fagului” este constituit dintr-un singur trup de pădure, răspândit în raza localităţilor amintite mai sus şi se numeşte Rădeni cu o suprafaţă de 5552,0 ha.

MATERIALE ȘI METODE

Pădurile din rezervaţie ocupă o suprafaţă de 5375,5 ha. Cele mai mari suprafeţe sunt ocupate de gorunete şi arborete derivate, cum sunt frăsinetele şi cărpinişurile.

Plantaţiile ocupă o suprafaţă neînsemnată de 645 ha. Prin evoluţia vegetaţiei forestiere şi în condiţiile de viaţă specifice teritoriului rezervaţiei s-au format comunităţi forestiere zonale şi azonale care deosebesc atât prin Acondiţiile staţionale unde s-au format, cât şi prin compoziţie, structură, funcţii şi productivitate. (Foto 1.)

Foto 1.

După T. Gheideman ş.a. în lucrarea „Tipâ lesa i lesnâe assoţiaţii Moldavscoi SSR” (1964) în zona Codrilor la altitudini în jur de 300 m trece hotarul dintre climatul temperat (suma temperaturilor medii lunare pozitive (T) mai mic de 104^g) şi climatul temperat cald (T) intre 104-124^g), aproape de această zonă altitudinală (în jur de 270 m) trece şi limita naturală inferioară a fagului, de aceea şi întâlnim în Codrii făgete de limită inferioară. În dependenţă de condiţiile staţionale (climă, sol, relief, substrat litologic, rocă) şi conexiunile interne dintre componentele staţionale în Rezervaţia „Plaiul Fagului” s-a format anumite comunităţi vegetale care aparţin la 5 tipuri de vegetaţie: forestieră, ierboasă, acvatică, palustră şi antropogenă [1].

Pădurea, ca fenomen geografic, imprimă prin forța lucrărilor și silviculturii același caracter geografic. De aceea, cunoașterea componentelor fizico-geografice și ecologi-

ce ale staţiunilor forestiere din spaţiul geografic al rezervaţiei este foarte importantă pentru înţelegerea alcătuirii, structurii şi funcţionării pădurilor, în vederea armonizării exigenţelor ecologice ale speciilor lemnoase edificatoare de ecosisteme forestiere potenţialul productiv al solurilor şi al staţiunilor forestiere, determinării căilor de intervenţie în mediul de viaţă al staţiunii pentru a dirija sporirea fluxului sumar de energie, care trece prin ecosistemul forestier şi producerea de substanţă organică.

Solurile forestiere sânt în general soluri slab acide sau acide, speciile lemnoase având o mare intoleranţă faţă de reacţiile puternic alcaline. Optimul de vegetaţie pentru cele mai multe specii forestiere se realizează după Wilde citat de C.D Chiriţa, într-un interval de pH mai restrâns şi anume: molidul-4,5-6,5; pinul-4,7-6,0; mesteacănul-4,7-6,5, stejarul-5,0-7,0,; ulmul-5,0-6,5; plopii-5,5-7,0. Gorunetele realizează productivităţi pe zona forestieră de dealuri pe luvisoluri albice, la pH destul de acide. Influenţe destul de nefavorabile, mai ales pentru speciile forestiere exercită şi reacţia puternic alcalină. Solurile care conţin carbonaţi, carbonaţi de sodiu au în mare parte complexul adsorbtiv saturat cu ioni de sodiu, sânt inapte pentru pădure întrucât soluţia solului capătă capătă o presiune osmotică mult mai mare decât putere de absorbţie a rădăcinilor, apărând fenomenul de secetă fiziologică. Reacţia puternic alcalină, determină blocarea unor microelemente (Cu, Zn, Mn etc) şi deci carenţe în aprovizionare a plantelor. Solurile cu o mare cantitate de Na în complexul adsorbtiv au şi proprietăţi fizice nefavorabile, sunt lipsite de structură, au o porozitate mică şi sânt practic impermiabile (soloneţurile şi soloncecurile) [2].

Pentru a planifica lucrări silvotehnice a fost necesară o cartare pedologică a suprafeţelor cu arborete degradate, slab productive şi cu compoziţii necorespunzătoare. Astfel s-a luat decizia amplasării profilelor de sol în mai multe unităţi amenajistice ca să se determine tipul şi subtipul de sol iar în funcţie de aceasta să fie planificate lucrările necesare pentru reuşita culturilor silvice.

Amplasarea profilelor de sol s-a efectuat pe diferite adâncimi, astfel încât colectarea probelor de sol s-a efectuat pe fiecare orizont pe profil în vara lui 2022. Probele de sol recoltate au fost supuse analizelor de laborator în cadrul laboratoarelor facultăţii de Biologie şi Geoştiinţe a USM. Astfel s-au determinat parametrii chimici şi fizici ai solului prin următoarele metode: humusul şi carbonul organic – prin metoda I.V. Tiurin, cu modificarea de V.N. Simakov; carbonaţii - metoda gazovolumetrică, pH apos – pH-metru; [3]. componenţa granulometrică – metoda pipetei după N.A. Kacinskii; densitatea fazei solide – prin metoda Petinov. [4].

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Rezultatele analizelor de laborator au demonstrat ipoteza prezentată prin descrierea morfologică a orizonturilor pe profil. Amplasarea profilelor s-a realizat în diferite tipuri de arborete în proces de degradare. Tipul de sol identificat este acelaşi în toate trei – cenuşiu tipic cu unele caracteristici specifice ce face posibilă diferenţierea de la caz la caz. Impactul schimbărilor climatice asupra dezvoltării fondului forestier se lămureşte şi prin modificările parametrilor şi stării factorului edafic (solul), care în urma secetei

inclusiv pedologice în lipsa ploilor din vara anului 2022 cât şi din ultimii ani au favorizat apariţia carbonaţilor în orizonturile superioare chiar şi la solurile cenuşii. Terenul studiat urmează să fie parcurs cu lucrări de reconstrucție ecologică.

În rezultatul cercetărilor am constatat că este un sol cenușiu tipic luto-argilos, în orizonturile superioare sunt prezenți carbonații deşi într-o cantitate mică, dar necaracteristic pentru geneza solurilor cenuşii. Cantitatea mică de umiditate 10-15% din sol corespunde anului secetos. (Foto 2.)

Foto 2.

Unitatea amenajistică – 35 C face parte din categoria de teren de împădurit (RN Plaiul Fagului); Regiunea geografică – Înălțimile Moldovei Centrale (Codrii Centrali); Tipul şi subtipul de sol: Cenușiu tipic efervescența de la 80 cm. (Tab 1.) Prezenţa carbonaţilor 7-8% de lasuprafaţă corelează cu pH soluţiei solului.

Tabelul 1

Parametrii fizico-chimici a profilului de sol din subparcela 35C

Orizont,cm	Adân. cm	Umed.%	$CaCO_3$ %	pH	C org. %	Humus %
Ao 0-5	0-10	15,55	7,92	6,70	5,48	9,45
A_1 5-20	10-20	15,52	7,07	6,70	4,79	8,26
AB 20-45	20-30	14,29	8,09	6,50	2,16	3,73
	30-40	13,10	8,81	6,40	-	-
B 45-90	50-60	13,08	9,79	6,30	1,24	2,13
	80-90	14,91	14,47	6,60	-	-
C	120-130	18,05	22,13	7,10	-	-

Unitatea amenajistică 45B face parte din categoria de terenuri destinate regenerării. În urma cercetărilor de teren și laborator a fost identificat tipul și subtipul de sol – Cenușiu tipic, rezidual carbonatic. Efervescența de la 40 cm. (Tab 2.) Umiditatea solului în prima jumate de metro alcătuește 13-11%,corelează cu cantitatea de carbonaţi, la adâncimea 60-80 cm această corelaţie se evedenţiază accentuat, ce demonstrează un deficit de apă la aceată adâncime.

Tabelul 2

Parametrii fizico-chimici a profilului de sol din subparcela 45B

Orizont,cm	Adân.cm	Umed.%	$CaCO_3$	pH	C org.%	Humus %
Ao 0-3	0-10	13,89	9,36	6,85	4,94	8,52
A_1 3-20	10-20	13,80	10,21	6,83	3,09	5,33
AB 20-60	20-30	12,42	11,06	6,95	1,55	2,66
	30-40	11,51	15,32	7,15	-	-
	50-60	12,31	14,90	7,32	-	-
B 60-100	60-80	8,86	19,15	7,47	0,62	1,07
	90-100	10,60	15,77	7,46	-	-
C 100	120-130	12,69	15,32	7,46	-	-

Unitatea amenajistică 51K face parte din categoria de terenuri destinate regenerării. În urma cercetărilor de teren și laborator a fost identificat tipul și subtipul de sol – Cenușiu tipic spre molic, rezidual carbonatic. Efervescența de la suprafață. (Tab 3.) Similar ca şi la profilile anterioare observăm aceeaş corelaţie dintre umiditate şi conţinutul de carbonaţi.

Tabelul 3

Parametrii fizico-chimici a profilului de sol din subparcela 51K

Orizont,cm	Adân. cm	Umed.%	$CaCO_3$	pH	C org.%	Humus %
Ao 0-3	0-10	15,06	12,26	6,80		
A_1 3-10	10-20	10,76	10,51	6,70	4,02	6,93
A_2 10-24	20-30	10,13	10,64	6,80	2,47	4,26
AB 24-60	30-40	12,64	12,77	6,90	2,01	3,46
	40-50	15,44	9,36	6,90		
B_1 60-100	50-60	12,00	11,92	7,40	0,62	1.07
	70-80	13,20	13,62	7,50		
B_2 100-120	110-120	12,70	17,87	7,50	-	-
C 120	150	13,74	17,87	7,50		

Impactul schimbărilor climatice asupra dezvoltării fondului forestier se lămureşte şi prin modificările parametrilor şi stării factorului edafic (solul), care în urma secetei inclusiv pedologice în lipsa ploilor din vara anului 2022 cât şi din ultimii ani au favori-

zat apariţia carbonaţilor în orizonturile superioare chiar şi la solurile cenuşii, ca rezultat vegetaţia forestieră se usucă.(Foto 3.)

CONCLUZII

1. Solurile cenușii tipice sunt reprezentative pentru toate cele trei arborete din cadrul RN Plaiul Fagului în care s-au amplasat și cercetat profile de sol.
2. Parametrii solurilor par neschimbați cu diferența că apar carbonații în orizonturile superioare și chiar la suprafață;
3. Solul din cadrul profilului amplasat în cadrul unității amenajistice 51K carbonații sunt de la suprafață;
4. În toate cele trei cazuri se resimte lipsa umidității ceea ce se reflectă și asupra vegetației care se usucă;

Referințe:

1. URSU Andrei, Aureliu OVERCENCO et. al. Solurile pădurilor din Republica Moldova, Chișinău 2022, 132 p.
2. URSU, A., Natura Rezervaţiei „Plaiul Fagului”. Chişinău, 2005, 431 p.
3. АРИНУШКИНА Е. В. Руководство по химическому анализу почв, Издательство Московского Университета, 1970, 487 с.
4. JIGĂU Gh., NAGACEVSCHI T. Ghid al disciplinei Fizica Solului, - Chişinău: CEP USM,2006, 77 p.

DINAMICA SCURGERII SOLIDE ALE RÂURILOR DIN LIMITELE REGIUNII DE DEZVOLTARE NORD A REPUBLICII MOLDOVA

DYNAMICS OF SOLID FLOW OF THE RIVERS FROM THE LIMITS OF THE NORTHERN DEVELOPMENT REGION OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

Ana JELEAPOV, ORCID: 0000-0002-2210-7621
Institutul de Ecologie și Geografie, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova

CZU: 556.16(478)

e-mail: anajeleapov@gmail.com

The article represents an assessment of suspended sediments formed in the river of small, medium and large river of Northern Development Region of the Republic of Moldova. Main materials were considered time series of hydrologic monitoring network maintained by State Hydrometeorological Service of the Republic of Moldova. Main results show that suspended sediments of the Dniester river measured at Hrusca station were reduced under the impact of Dniester Hydropower Complex by 16 times, at present their value being in average of 14 kg/s, and turbidity of 51 g/m^3. Suspended sediments of the Prut river are equal to 7,9 kg/s with a decreasing tendency. The same tendency is specific also for the case of small and medium river. Sediments reduction means lower fluvial processes and dynamics of river beds.

Cuvinte-cheie: *debite de aluviuni în suspensie, turbiditate, Republica Moldova.*

INTRODUCERE

Scurgerea solidă sau de aluviuni reprezintă o caracteristică hidrologică importantă în evoluția cursurilor de apă. Aluviunile determină formarea și modificarea formei albiei râului, fiind indispensabile în procesul de migrare a acesteia. Evoluția albiei râului caracterizată prin apariția și dispariția meandrelor, brațelor, bancurilor de nisip, grindurilor și altor elemente se datorează anume mișcării aluviunilor. În mod obișnuit, dinamica elementelor solide din cadrul albiei se caracterizează prin procese de erodare în cursul superior al râului, transport în partea de mijloc și acumularea materialului erodat în partea inferioară. Pe lângă procesele eroziunii longitudinale de albie, la componența materialului solid se adaugă și eroziunea laterală (de pe maluri) precum și cea de pantă. Dinamica elementelor solide în cadrul albiilor cursurilor de apă se efectuează în suspensie, precum și prin târâre sau rostogolire a materialului erodat pe fundul râului.

Prezenta cercetare are drept scop evaluarea scurgerii solide ce se formează în râurile mari, medii și mici ale Regiunii de Dezvoltare Nord (RDN) a Republicii Moldova. Principalele cursuri de apă ale regiunii sunt Nistru, Prut precum și afluenții acestora: Răut, Camenca, Ciuhur, etc. Obiectivele studiului au fost: analiza evoluției temporale

și a tendințelor caracteristicilor scurgerii solide ale râurilor, evaluarea repartiției lunare și dinamicii caracteristicilor menționate, stabilirea corelațiilor între elementele scurgerii solide, lichide și caracteristicile râurilor și bazinelor acestora. Studiul a fost efectuată în cadrul proiectului 20.80009.7007.11 “Evaluarea stabilității ecosistemelor urbane și rurale în scopul asigurării dezvoltării durabile”, Institutul de Ecologie și Geografie.

MATERIAL ȘI METODĂ

În Republica Moldova, monitoringul cu privire la materialul solid din albiile râurilor se efectuează doar asupra aluviunilor în suspensie. Aluviunile târâte, de fund nu se monitorizează. De obicei, observații asupra scurgerii de aluviuni în suspensie se efectuează la posturile hidrologice, însă șirul de date este mai scurt decât cel al scurgerii lichide. În limitele RDN, monitoringul asupra scurgerii solide a râurilor mari se efectuează la Hrușca – râul (r.) Nistru (perioada de studiu (în continuare p.s.) 1986-2019) și Șirăuți - r. Prut (p.s. 1990-2019), iar a celor medii și mici la Bălți - r. Răut (p.s. 1972-2019), Sevirova - r. Cănari (p.s. 1977-2015), Bălăsinești - r. Vilia (p.s. 1976-2019), Trinca - r. Draghișteе (p.s. 1977-2019), Bârlădeni - r. Ciuhur (p.s. 1974-2016), și Cajba - r. Căldărușa (p.s. 1964-2011). Principalele elemente monitorizate sunt debitul de aluviuni în suspensie, turbiditatea apei, perioada zilelor de diferită turbiditate. Serviciul Hidrometeorologic de Stat este responsabil de monitoring și rezultatele lui. Informația hidrologică este încadrată în Cadastru de Stat al Apelor [1] și reprezintă principala sursă de date hidrologice utilizate în studiu.. Metodele principale utilizate în cercetarea actuală sunt caracterizarea, analiza statistică, sinteza informației hidrologice.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Scurgerea solidă a râului Nistru în limitele RDN se monitorizează la postul Hrușca, începând cu 1968. Valoarea medie a debitului de aluviuni în suspensie este de 73,2 kg/s, a scurgerii de aluviuni în suspensie de 229 mii t, a modulului acesteia de 47 t/km^2 și a turbidității de 209 g/m^3. Evoluția temporală a caracteristicilor anuale este prezentată în figurile 1 și 2. După cum se poate observa, perioada de monitoring poate fi împărțită în două, anul limitativ fiind aprox. 1981, determinat de construcția și ulterioara funcționate a Complexului Hidroenergetic Nistrean (CHN). Pe parcursul perioadei regimului hidrologic natural, caracteristicile scurgerii solide se caracterizează prin valori mult mai înalte comparativ cu perioada funcționării CHN. Valoarea medie a debitului de aluviuni în suspensie pentru anii 1968-1981 este de 229 kg/s, a scurgerii de aluviuni în suspensie de 7162 mii t, a modulului acesteia de 147 t/km^2 și a turbidității de 625 g/m^3. Impactul CHN a determinat reducerea semnificativă, de circa 16 ori, a caracteristicilor scurgerii solide, acestea fiind de 14 kg/s, 448 mii t, 9,2 t/km^2 și 51 g/m^3.

În perioada scurgerii naturale, se poate observa o variație mare a caracteristicilor scurgerii solide. De exemplu, în 1969 cunoscut prin apariția unor viituri considerabile pe fluviul Nistru, debitele de aluviuni in suspensie medii anuale sunt și ele mari, fiind egalate cu 675 kg/s, celelalte elemente fiind de 21000 mii t, 430 t/km^2 și 1741 g/m^3. Pentru alt an, 1972, evaluat prin debite mici, caracteristicilor scurgerii solide sunt și ele minime,

fiind de 62 kg/s, 2000 mii t, 41 t/km^2 și 251 g/m^3 sau de 10 ori mai mici decât în 1969. În acest fel, se estimează o anumită legătura între scurgerea lichidă și cea solidă. Corelarea celor două tipuri de debite pentru perioada scurgerii naturale este prezentată în figura 3, ea fiind de 77%. Trebuie menționat că pentru perioada scurgerii regularizate acesta este de 0,02% sau nulă. În general, sub influența CHN debitele medii de aluviuni în suspensie nu se ridică mai mult de 20-30 kg/s, aceste valori fiind determinate, în mare parte de aluviunile formate ca urmare a scurgerii de pantă, pe segmentul CHN și postul Hrușca.

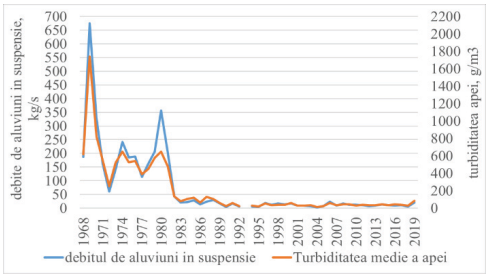


Figura 1. Debitele medii anuale de aluviuni in suspensie si turbiditatea apei, r. Nistru, p. Hrușca

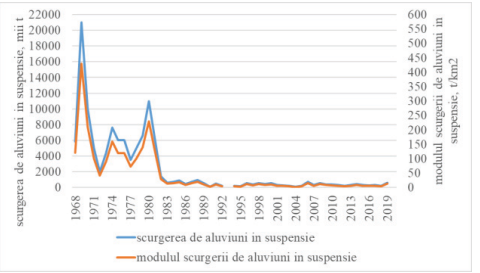


Figura 2. Scurgerea si modulul scurgerii de aluviuni in suspensie si turbiditatea apei, r. Nistru, p. Hrușca

Debitele medii lunare de aluviuni în suspensie ale fluviului Nistru raportate la 2 perioade distincte reprezintă diferențieri semnificative. Acest fapt este specific mai ales pentru lunile din perioada caldă a anului. În perioada scurgerii naturale, debitele de aluviuni în suspensie pentru lunile de primăvară sunt de 260-600 kg/s, pentru cele de vară de circa 188-588 kg/s, in aceleași luni, in perioada funcționării CHN, valorile coboară la 15-26 kg/s și 12-29 kg/s sau de circa 15-25 ori mai puțin. În lunile de toamnă debitele de aluviuni în suspensie pentru prima perioadă sunt de circa 45-129 kg/s, iar pentru a doua acestea sunt de doar 5,3-8,6 kg/s sau de 9-15 ori mai mici. Aceeași caracteristică pe parcursul lunilor de iarnă se egalează cu 24-70 kg/s și, respectiv, 6,7-8,6 kg/s pentru cele 2 perioade de timp, diferența fiind de 3,6-8 ori (fig. 4).

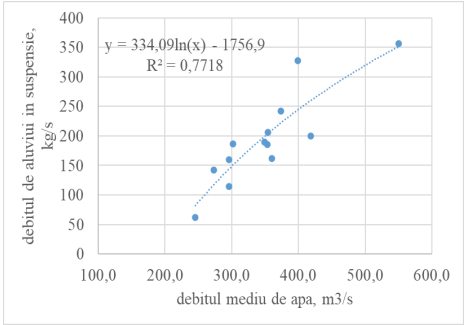


Figura 3. Corelarea intre debitul de aluviuni in suspensie si debitul mediu al apei, r. Nistru, p. Hrușca, 1968-1981

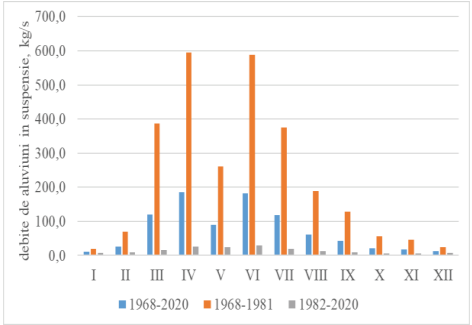


Figura 4. Debitele medii lunare de aluviuni in suspensie pentru diferite perioade, r. Nistru, p. Hrușca

Scurgerea solidă al râului Prut în limitele RDN se monitorizează la postul Șirăuți începând cu anul 1990. Tendința generală a caracteristicilor scurgerii solide este în descreștere (fig. 5, 6). Valoarea medie a debitului de aluviuni în suspensie este de 7,9 kg/s, a scurgerii de aluviuni în suspensie de 249 mii t, a modulului acesteia de 27 t/km^2 și a turbidității de 101 g/m^3. Nu se observă perioade distincte în cadrul șirului de date, însă, ca și în cazul râului Nistru, debite de aluviuni în suspensie se corelează cu cele lichide. Corelarea celor două elemente este de 48% (fig. 7). Cele mai mari valori medii anuale ale caracteristicilor scurgerii solide au fost observate în 1991, 1995 și 2010, debitele de aluviuni în suspensie ridicând-se la 19-35,5 kg/s, scurgerea de aluviuni in suspensie la 586-1120 mii t., modulul scurgerii de aluviuni in suspensie la 64-121 t/km^2, iar turbiditatea la 120-360 g/m^3. În anii cu scurgere minimă, cum sunt 1990 și 2011, caracteristicile scurgerii solide coboară la valori de 1,4 kg/s, 46 mii t., 5 t/km^2 și 30 g/m^3. Diferența între valorile maxime și minime înregistrate fiind de circa 25 ori.

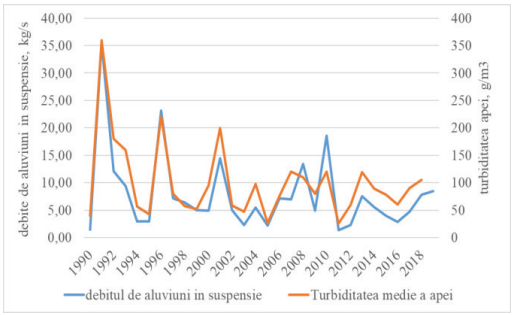


Figura 5. Debitele medii anuale de aluviuni in suspensie si turbiditatea apei, r. Prut, p. Șirăuți

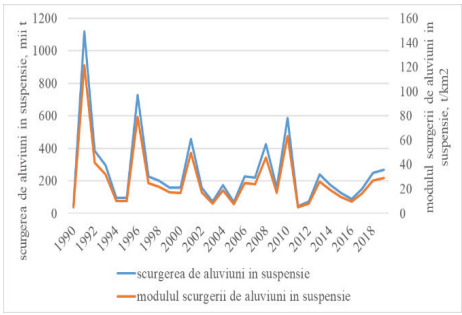


Figura 6. Scurgerea si modulul scurgerii de aluviuni in suspensie si turbiditatea apei, r. Prut, p. Șirăuți

Debitele medii lunare (fig. 8) se încadrează între 0,9 kg/s și 18 kg/s. Cele mai mari valori sunt specifice pentru lunile aprilie – iulie, acestea fiind de 15-18 kg/s. În lunile martie, august și septembrie acestea se micșorează la 5-9 kg/s iar in celelalte luni acestea sunt de circa 0,9-2,3 kg/s.

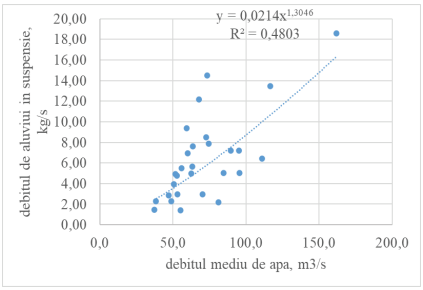


Figura 7. Corelarea intre debitul de aluviuni in suspensie si debitul mediu al apei, r. Prut, p. Șirăuți

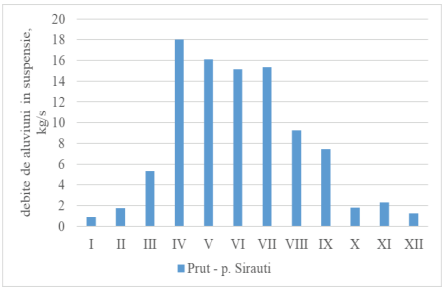


Figura 8. Debitele medii lunare de aluviuni in suspensie pentru diferite perioade, r. Prut, p. Șirăuți

Scurgerea solidă a râurilor medii și mici din cadrul RDN se formează în dependență de condițiile naturale dar și de impactul antropic asupra scurgerii de apă specific fiecărui râu. În cadrul bazinului Nistru, caracteristicile scurgerii solide pentru râurile Răut și Căinari se aseamănă. Monitorizarea scurgerii solide se efectuează din 1972 pentru râul Răut și din 1977 pentru râul Căinari. Pentru cele 2 râuri, valorile medii a debitului de aluviuni în suspensie sunt de 0,3 kg/s și 0,4 kg/s, a scurgerii de aluviuni în suspensie de 8,9 mii t și 13 mii t, a modulului acesteia de 8,3 t/km^2 și 15,6 t/km^2 și a turbidității de 163 g/m^3 și 256 g/m^3. Tendința generală a caracteristicilor scurgerii solide este în descreștere (fig. 9, 10). Dinamica scurgerii solide a celor două râuri se caracterizează prin 2 perioade distincte, anul limită fiind aprox. 1994, valorile medii pentru prima perioadă fiind mult mai mari în comparație cu cea de-a doua. Cauza principală a diminuării se presupune a fi impactul schimbările climatice actuale care au influențat semnificativ și asupra scurgerii lichide în direcția descreșterii acesteia. În cazul râului Răut, pentru cele două perioade, caracteristicile scurgerii solide sunt: 0,523 kg/s și 0,063 kg/s, 16,5 mii t. și 2,0 mii t., 15,3, t/km^2 și 1,9 t/km^2 și 289 g/m^3 și 46,3 g/m^3, descreșterea fiind de 8 ori către perioada actuală. În cazul râului Căinari, diminuarea caracteristicilor este de doar 4,3 ori, valorile fiind: 0,69 kg/s și 0,16 kg/s, 21,7 mii t. și 5,0 mii t., 26,6 t/km^2 și 6,2 t/km^2 și 410 g/m^3 și 125 g/m^3. Corelarea debitului de aluviuni în suspensie pentru cele 2 râuri este prezentată în figura 11. În baza acesteia, se poate înțelege că corelarea șirurilor de date hidrologice a râului Răut este de doar 0,34 sau 34 %, iar a celor ale râului Căinari atinge 0,49 sau 49%. Cu toate acestea, corelarea divizată pe cele 2 perioade arată valori mai mari. În cazul râului Răut, valorile se ridică la 0,66 și 0,73 iar în cazul râului Căinari la 0,62 și 0,55.

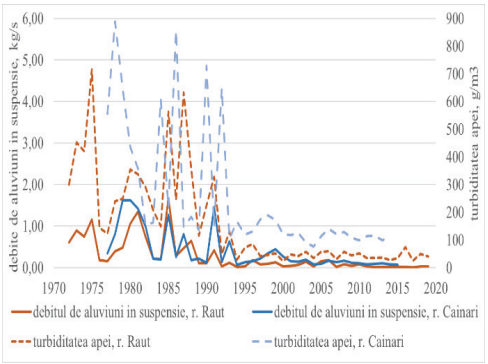


Figura 9. Debitele medii anuale de aluviuni in suspensie și turbiditatea apei, r. Răut și r. Căinari

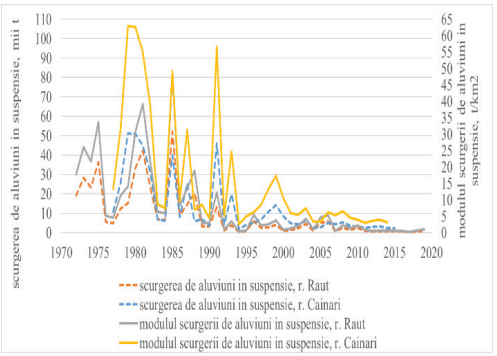


Figura 10. Scurgerea și modulul scurgerii de aluviuni in suspensie, r. Răut și r. Căinari

Debitele medii lunare sunt repartizate neuniform pe parcursul anului. Cele mai mari valori sunt specifice pentru lunile martie – iulie, cele mai mici fiind specifice pentru august – februarie. Impactul schimbărilor climatice actuale a determinat drastica

micșorare a debitelor lunare, evidențiindu-se mai ales debite de aluviuni in suspensie ce se formează în lunile mai, iunie și iulie, valorile actuale fiind, în cazul râului Răut de 17, 32 și 13 ori mai mici comparativ cu cele din perioada anterioară. Debitele de aluviuni în suspensie pentru lunile în cauză se egalează cu 1,01 kg/s, 1,48 kg/s, 0,7 kg/s pentru prim perioadă și cu 0,06 kg/s, 0,045 kg/s și 0,055 kg/s pentru perioada a doua (fig. 12). Debitele de aluviuni în suspensie din lunile martie, aprilie și august se caracterizează prin descreșteri mai mici, de circa 7 ori, iar în celelalte luni diminuările sunt și mai mici de 2-5 ori. Cele mai mici diminuări sunt specifice pentru septembrie și octombrie. În cazul râului Căinari, micșorări semnificative sunt, de asemenea, specifice pentru cele trei luni, mai, iunie și iulie, valorile fiind de 1,1 kg/s, 1,9 kg/s, 1,5 kg/s pentru prima perioadă și 0,12 kg/s, 0,15 kg/s, 0,17 kg/s, descreșterile fiind de 9, 13, 9 ori (fig. 13). Ca și în cazul râului Răut, pentru Căinari micșorări mai mici a debitelor de aluviuni în suspensie sunt specifice pentru lunile martie, aprilie și august, fiind de circa 2,31-4,6 ori, iar in perioada rece se evidențiază luna ianuarie cu reduceri de 5,2 ori. Cele mai mici descreșteri sunt în septembrie, de 1,37 ori, comparativ cu perioada anterioară.

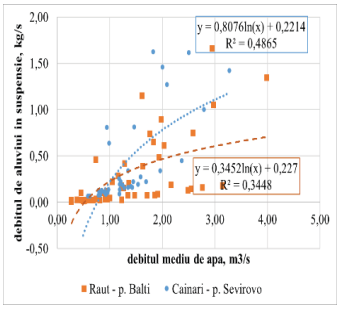


Figura 11. Corelarea intre debitul de aluviuni in suspensie si debitul mediu al apei, r. Răut și r. Căinari

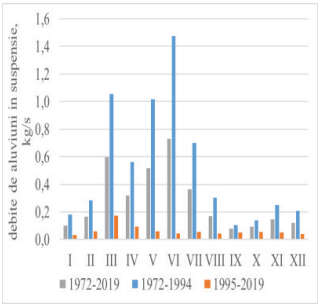


Figura 12. Debitele medii lunare de aluviuni in suspensie pentru diferite perioade, r. Răut, p. Bălți

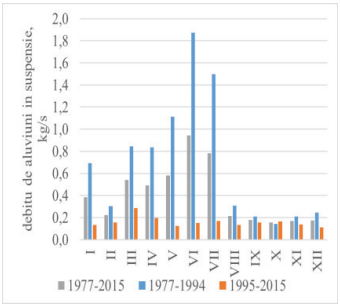


Figura 13. Debitele medii lunare de aluviuni in suspensie pentru diferite perioade, r. Căinari, p. Sevirova

În cadrul bazinului Prut, au fost identificate șirurile de date asupra scurgerii solide a apei a patru râuri Vilia, Draghiște, Ciuhur, Căldărușa. Caracteristicile scurgerii solide a râului Vilia diferă de tendința generală estimată pentru râurile din RDN. Evoluția temporală arată o creștere constantă a valorilor scurgerii solide, evidențiindu-se perioada din 1996 – prezent. Valorile medii a debitului de aluviuni în suspensie sunt de 0,3 kg/s, a scurgerii de aluviuni în suspensie de 9,5 mii t., a modulului acesteia de 36,4 t/km^2 și a turbidității de 440 g/m^3. Cele mai mari caracteristici au fost observate în anul 1988, acestea fiind 2,27 kg/s, 71,7 mii t., 275 t/km^2, 2049 g/m^3. Debitul maxim de aluviuni în suspensie, ce a determinat valorile crescute a celui mediu anual, a fost de 440 kg/s, înregistrat în data de 5 iunie 1988, iar cea a turbidității de 26000 g/m^3, din 27 mai 1988. Cele mai mici caracteristici au fost observate în anul 1983 și 1990, egalându-se cu 0,03 kg/s, 1 mie t., 4 t/km^2, 90 g/m^3, ele fiind de 78 ori mai mici decât cele maxime înregistrate (fig. 14, 15).

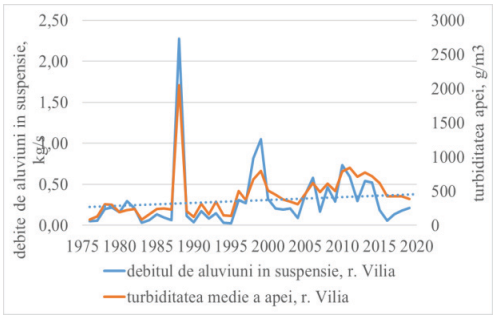


Figura 14. Debitele medii anuale de aluviuni in suspensie și turbiditatea apei, r. Vilia

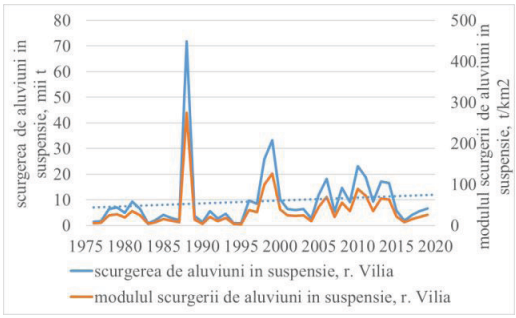


Figura 15. Scurgerea și modulul scurgerii de aluviuni in suspensie, r. Vilia

Asemănătoare sunt caracteristicile scurgerii solide pentru râurile Draghişte și Ciuhur (fig. 16, 17). Pentru aceste 2 râuri, valorile medii a debitului de aluviuni în suspensie sunt de 0,03 kg/s și 0,027 kg/s, a scurgerii de aluviuni în suspensie de 1,02 mii t și 0,85 mii t, a modulului acesteia de 4,54 t/km^2 și 5,9 t/km^2 și a turbidității de 84 g/m^3 și 82 g/m^3. Tendința generală a caracteristicilor scurgerii solide este în descreștere (fig. 16, 17). Cele mai mari valori ale scurgerii solide sunt înregistrate pentru anul 1980 ulterior acestea sunt relativ uniforme pe parcursul perioadei. Corelarea între debitul de aluviuni în suspensie și debitul mediu al apei arată valori de circa 27% în cazul a râului Draghişte și circa 44% în cazul râului Ciuhur (fig. 20).

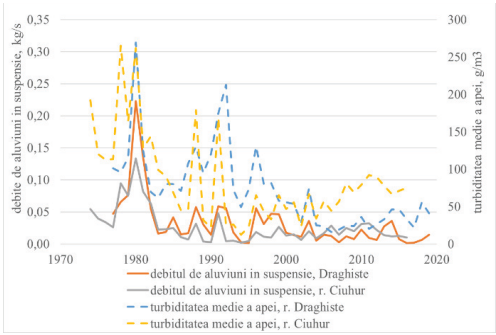


Figura 16. Debitele medii anuale de aluviuni in suspensie și turbiditatea apei, r. Draghişte și r. Ciuhur

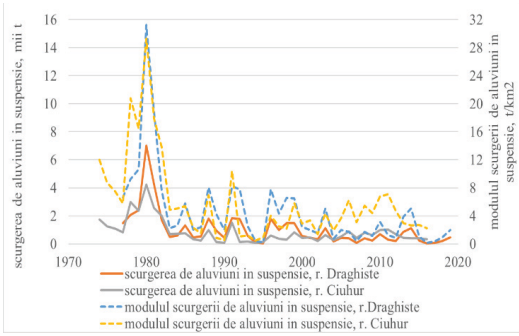


Figura 17. Scurgerea și modulul scurgerii de aluviuni in suspensie, r. Draghişte și r. Ciuhur

Scurgerea solidă a râului Căldărușa se caracterizează prin descreșteri semnificative. Valorile medii multianuale a debitului de aluviuni în suspensie sunt de 20 g/s, a scurgerii de aluviuni în suspensie de 0,64 mii t, a modulului acesteia de 8,07 t/km^2 și a turbidității de 8 g/m^3. Cele mai mari valori sunt înregistrate în primii ani de monitoring, in perioada actuală acestea fiind extrem de mici. Astfel, în 1969 au fost stabilite 343 g/s, 10,8 mii t,

136 t/km^2, 849 g/m^3. Începând cu 1987 valorile debitului de aluviuni în suspensie sunt, în medie de, 2 g/s, rar ridicând-se peste 4 g/s (fig. 18, 19).

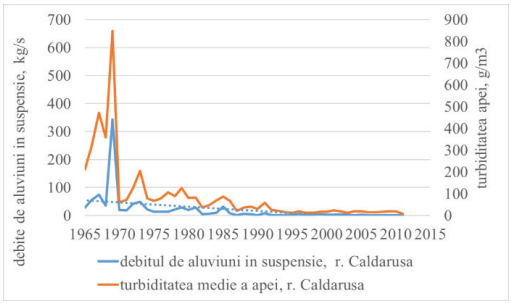


Figura 18. Debitele medii anuale de aluviuni in suspensie și turbiditatea apei, r. Căldărușa

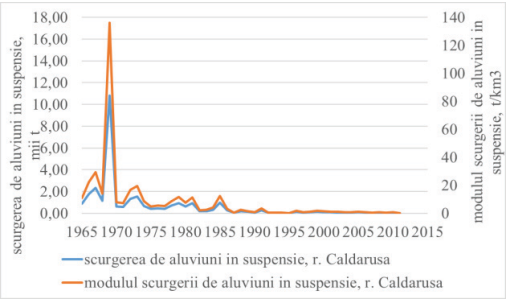


Figura 19. Scurgerea și modulul scurgerii de aluviuni in suspensie, r. Căldărușa

Debitele lunare de aluviuni în suspensie a râului Vilia, ca și în cazul celorlalte râuri, sunt mai mari pentru perioada de primăvară și vară și mai mici pentru toamnă și iarnă. Cele mai mari valori medii lunare sunt specifice pentru martie, circa 0,6 kg/s și iunie, circa 0,8 kg/s (fig. 21). Valori mai mici sunt estimate pentru februarie, aprilie, mai și iulie, aprox.0,25-0,35 kg/s. În celelalte luni valorile sunt de aprox. 0,15-0,18 kg/s. Analizând repartiția lunară a debitelor de apă pentru două perioade, limita fiind anul 1996, se observă anumite diferențieri. Debitele maxime in prima perioada sunt de 1,34 kg/s, specifice lunii iunie, in celelalte luni valorile sunt mult mai mici, fiind de circa 0,2-0,3 pentru lunile martie, aprilie, mai și iulie, și 0,03-0,09 kg/s pentru celelalte luni. În perioada actuală, debitul maxim este de 0,8 kg/s și este deja observat în luna martie, cel din iunie fiind de doar 0,4 kg/s sau de 3 ori mai mic comparativ cu valoarea anterioară. Debitele de aluviuni în suspensie pentru toate lunile, cu excepția lunii iunie, sunt mai mari pentru perioada a doua, cu circa 2-7 ori. Cele mai mari creșteri sunt pentru perioada de toamnă și iarnă.

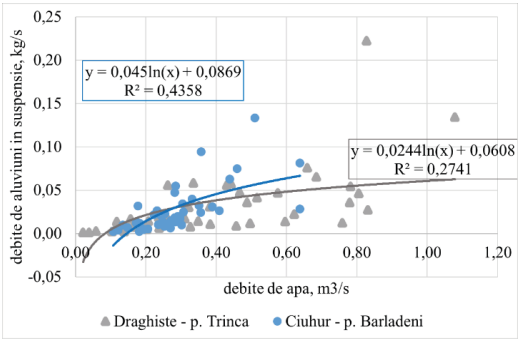


Figura 20. Corelarea intre debitul de aluviuni in suspensie si debitul mediu al apei, r. Draghișteși r. Ciuhur

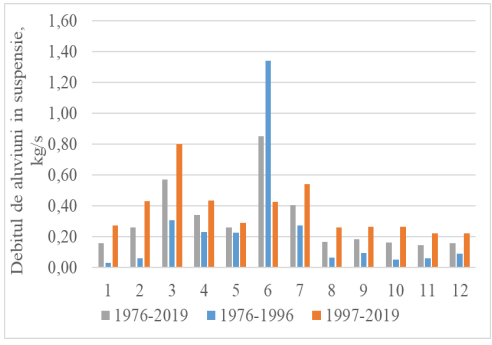


Figura 21. Debitele medii lunare de aluviuni in suspensie, r. Vilia, p. Bălăsinești

Debitele medii lunare de aluviuni în suspensie ale râurilor Draghişte şi Ciuhur sunt repartizate relativ uniform pe parcursul anului. În cazul râului Draghişte, cele mai mici valori sunt specifice pentru lunile ianuarie, februarie şi mai valorile fiind de 0,014-0,02 kg/s., iar valori cuprinse între 0,03 kg/s şi 0,04 kg/s sunt specifice pentru celelalte luni, maxima fiind în luna martie de 0,053 kg/s. Pentru râului Ciuhur debitele relativ egale de 0,017 – 0,02 kg/s se identifică pentru lunile de toamnă şi iarnă, dar şi în mai, pentru lunile de vară acestea cresc la 0,03 kg/s, iar pentru martie şi aprilie la circa 0,044-0,05 kg/s (fig. 22).

Debitele medii lunare de aluviuni in suspensie ale râului Căldăruşa sunt destul de neuniform repartizate pe parcursul anului. Cele mai mari valori, de circa 60 g/s, se înregistrează în martie şi aprilie, cele din februarie şi iulie sunt de 21 g/s şi 33 g/s, în celelalte luni debitele de aluviuni în suspensie sunt uniforme fiind de 7-12 g/s. Valorile caracteristicii hidrologice au fost analizate şi pentru cele două perioade distincte 1964-1985 şi 1986-2011 (in 2011 monitoringul a fost stopat). A fost identificat, că repartiţia lunară nu diferă mult de situaţia mediile multianuale, însă valorile din perioada actuală sunt în descreştere semnificativă. În acest fel, pentru lunile martie şi aprilie debitele de aluviuni în suspensie din prima perioadă sunt de 113 g/s şi 133 g/s iar din cea de-a doua de doar 6,5 şi 4,3 g/s sau de 17 şi 31 ori mai mici. In lunile februarie şi iulie descreşterile sunt de circa 13 şi 11 ori, valorile fiind de 42 g/s şi 68 g/s pentru prima perioadă şi 3,1 g/s şi 5,8 g/s pentru cea de-a doua. Pentru celelalte luni diferenţierile sunt de la 2 la 10 ori (fig. 23). Descreşterile semnificative din perioada de primăvară se consideră a fi cauzate de dispariţia fazei apelor mari de primăvară din cadrul bazinului, cauzată de impactul schimbărilor climatice.

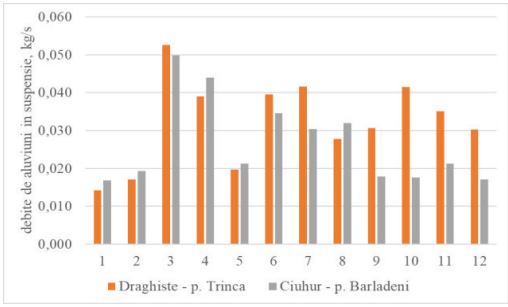


Figura 22. Debitele medii lunare de aluviuni in suspensie, r. Draghişte şi r. Ciuhur

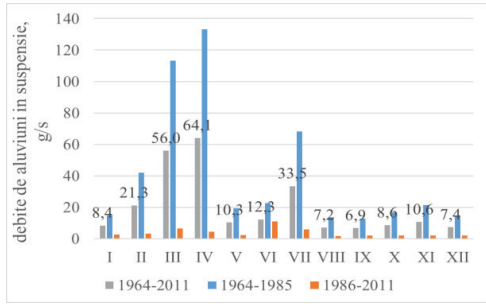


Figura 23. Debitele medii lunare de aluviuni in suspensie, r. Căldăruşa, p. Cajba

Regimul de aluviuni în suspensie se aseamănă cu regimul scurgerii lichide, fiind minim în perioada etiajului şi maxim în perioada apelor mari de primăvară şi viiturilor pluviale. Astfel, caracteristicile hidrologice se caracterizează prin legături specifice intre ele. Ca urmare, au fost identificate corelări între debitele de aluviuni în suspensie şi debitele lichide (fig. 3, 7, 11, 20).

La nivelul întregii RDN, de asemenea, au fost definite legături între diferite caracteristici hidrologice dar și între cele ale bazinelor și râurilor. Pentru acest scop, au fost utilizate datele râurilor mici și medii ale căror scurgere se formează în limitele RDN. Debitul de aluviuni în suspensie, precum și scurgerea de aluviuni în suspensie corelează relativ bine cu debitul lichid de apă, coeficientul de determinare fiind de 0,62 în primul caz și 0,7 în cel de-al doilea. Ecuațiile de corelare a elementelor scurgerii solide și lichide se regăsește în figurile 24 și 25. Legături între caracteristicile scurgerii solide, de asemenea, au fost identificate. Scurgerea de aluviuni în suspensie corelează cu modulul scurgerii de aluviuni în suspensie cu o pondere relativ mică, de circa 35%, însă cu turbiditatea apei aceasta corelează relativ bine, de 56%, (fig. 26).

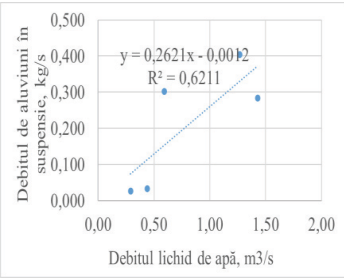


Figura 24. Corelarea intre debitul de aluviuni in suspensie si debitul lichid

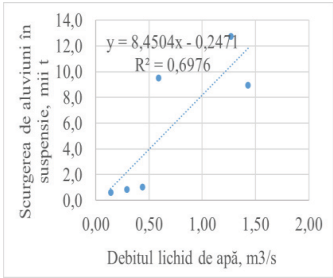


Figura 25. Corelarea intre scurgerea de aluviuni in suspensie si debitul lichid

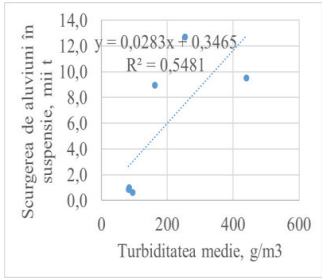


Figura 26. Corelarea intre scurgerea de aluviuni in suspensie si turbiditatea medie

Pentru a identifica elementele ce influențează asupra valorilor scurgerii solide, au fost supuse corelării caracteristicile râurilor și bazinelor hidrografice. În rezultat, a fost identificat că, lungimea râului corelează cu scurgerea de aluviuni in suspensie cu o pondere de circa 64% (fig. 27). Mult mai mare s-a adeverit a fi legătura cu căderea râului, coeficientul de determinare ridicându-se la 0,95 (fig. 28). Trebuie menționat că nu a fost definită legătura între debitele solide și panta râului, fiind necesare șiruri mai lungi de date. Pe de altă parte, valorile scurgerii de aluviuni în suspensie corelează relativ bine cu suprafața bazinului hidrografic, ponderea fiind de 56% (fig. 29). Ca și în cazul pantei râului, nu a fost stabilită legătura între debitele solide și panta bazinului hidrografic. Însă, a fost identificată o legătură inversă relativ slabă între debitul de aluviuni în suspensie și altitudinea bazinului, de circa 40%. Pentru a stabili legături mai bune între elementele scurgerii și caracteristicile râurilor și bazinelor hidrografice sunt necesare șiruri de date mai lungi.

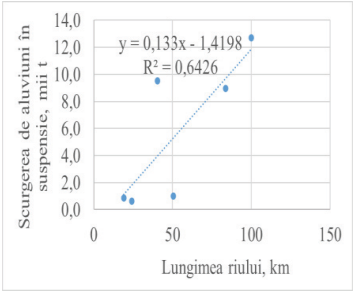


Figura 27. Corelarea intre scurgerea de aluviuni in suspensie si lungimea râului

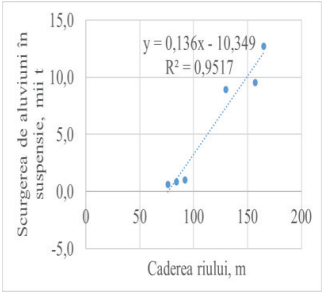


Figura 28. Corelarea intre scurgerea de aluviuni in suspensie si căderea râului

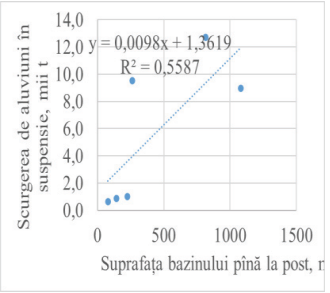


Figura 29. Corelarea intre scurgerea de aluviuni in suspensie si suprafaţa bazinului

CONCLUZII

Scurgerea solidă reprezintă o caracteristică importantă a cursurilor de apă. Aceasta influenţează asupra formei albiei râurilor şi dinamicii acesteia. Scurgerea solidă a râurilor din limitele RDN are o tendinţă generală de descreştere, cu excepţia râului Vilia, situat în partea de nord a regiunii. Astfel, se identifică 2 perioade pentru care scurgerea de aluviuni în suspensie este mai mare şi, respectiv, mai mică. Principala cauză se consideră a fi impactul schimbărilor climatice actuale. Anii limită ce determină diferenţierea celor două perioade sunt 1994-1996. Diferenţieri intre debitele medii pentru cele două perioade sunt destul de mari, fiind de 2 – 11 ori mai mici în perioada actuală comparativ cu cea precedentă. La nivel lunar, de asemenea se identifică modificări, cele mai substanţiale fiind specifice pentru perioada de primăvară şi vară. Acest fapt se explică, în mare parte, prin diminuarea sau chiar dispariţia fazei apelor mari de primăvară, care a fost determinantul principal al transportului materialului solid în albie. De asemenea, se estimează şi o reducere a viiturilor de vară în perioada actuală, care, de asemenea, cauzează diminuări ale scurgerii solide.

Pe parcursul cercetării, au fost stabilite şi anumite legături între caracteristicile scurgerii solide, a celei lichide dar şi a caracteristicilor râurilor şi a bazinelor hidrografice. Cele mai puternice legături au fost identificate pentru scurgerea şi debitul de aluviuni in suspensie si debitul lichid, scurgerea de aluviuni in suspensie si lungimea râului precum şi căderea râului.

În Republica Moldova, studierii scurgerii solide se acordă a atenţie destul de slabă, cunoaşterea acesteia fiind foarte importantă pentru aprecierea proceselor de albie şi a evoluţiei cursurilor de apă pe viitor. Cercetări ample sunt necesare în aceste domeniu pe viitor.

Referinţe:

1. Cadastru de Stat al Apelor. Date multianuale despre resursele şi regimul apelor de suprafaţă. Chişinău, 2015. Partea 1. Râuri şi canale. Partea 2. Lacuri d acumulare, Serviciul Hidrometeorologic de Stat. Chişinău, 2018, 478 p.

POTENŢIALUL CLIMATO-ADAPTIV AL CERNOZIOMURILOR ARABILE: CONCEPT, PROCESE, TREND, ABORDARI TEHNOLOGICE

Gheorghe JIGĂU, ORCHID: 0000-0002-4778-2105
Sergiu DOBROJAN, ORCID: 0000-0003-0040-5836
Galina DOBROJAN, ORCHID:
Boris TURCHIN, ORCHID:
Iurie MOŞOI, ORCHID:
Angela STADNIC, ORCID: 0000-0003-3784-121X
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 631.44:631.8

e-mail: gheorghe.jigau@gmail.com
e-mail: sergiudobrojan84@yahoo.com
e-mail: galinadobrojan87@gmail.com
e-mail: siropcik@mail.ru
e-mail: mosiur@mail.ru
e-mail:angala.stadnic@mail.ru

The chernozioms, due to their genetic peculiarities, are characterized by an increased degree of adaptation to drought and severe climate phenomena related to them. Their long-term use in conditions of cumulative deficit of bioenergetic resources and increasing technoanthropic pressures led to the disruption of the pedofunctional system [bioenergetic system] ↔ [aggregate system] responsible for reproducing the climate-adaptive potential of chernozioms and increasing the degree of vulnerability of chernozioms to changes climatic. To restore the climate-adaptive potential of arable chernozems, pedogenerative technologies based on the management of carbon, nitrogen and other biophilic elements by optimizing and adapting agroecosystems to concrete landscape conditions are recommended.

Cuvinte-cheie: *sol, potenţial adaptiv, sistem bioenergentic, sistem agregatic, tehnologii pedoregenerative.*

INTRODUCERE

Agricultura contemporană se confruntă cu trei provocări interdependente şi interdeterminate: a) sporirea durabilă a productivităţii agricole pentru a satisface cererea globală în permanentă sporire; b) adaptarea la impactului schimbărilor, climatice; c) reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră în atmosferă. Pentru a face faţă acestor provocări FAO a dezvoltat conceptul agriculturii climato-inteligente (climato-optimizată) materializată în tehnologiile agricole pedogenerative bazate pe managementul circuitului carbonului organic în agrosferă capabile să asigure realizarea a trei obiective de bază: a) creşterea durabilă a productivităţii agroecosistemelor în cadrul unui management sustenabil al circuitului carbonului, azotului şi altor elemente biofile în sistemul ecologic „sol-plantă”;

b) asigurarea suportului pedo-funcţional de adaptare a tehnologiilor agricole practicate, şi consolidarea acestuia; c) practicarea de biotehnologii agricole orientate pe intensificarea funcţiilor de autoreglare, lărgită a ecosistemului solurilor şi agrolandşaftelor.

MATERIAL ŞI METODĂ

Cadrul conceptul-metodologic al prezentelor cercetări este asigurat de Legea rolului prioritar al procesului de formare-acumulare-stabilizare a humusului şi celui de agregare-structurare în dezvoltarea şi evoluţia procesului cernoziomic de solificare manifestat în sechestrarea carbonului organic în sol, depozitarea şi stabilizarea acestui în componenţa agregatelor structurale (fig. 1).

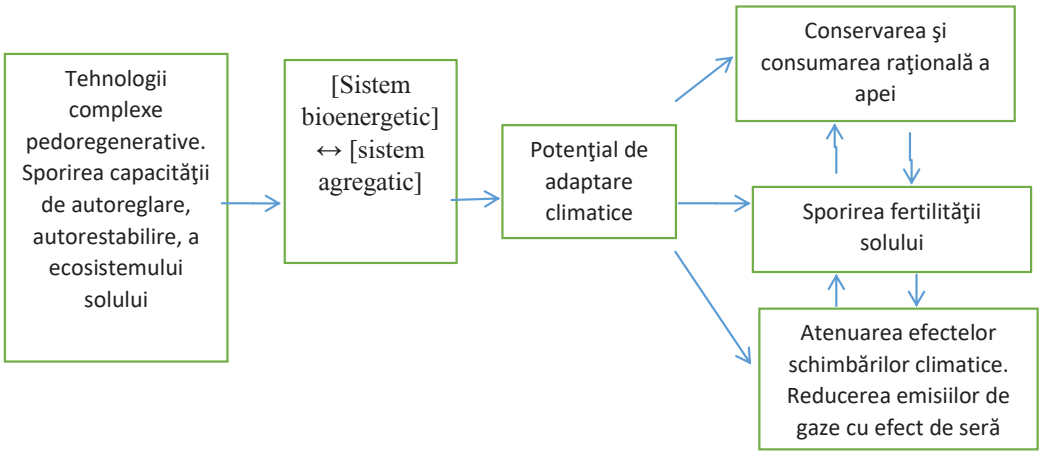


Fig. 1. Potențialul climato-adaptiv al cernoziomurilor: procese şi mecanisme

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În cadrul actualului trend al condiţiilor climatice sporeşte semnificativ rolul potenţialului de adaptare a solurilor la condiţiile climaterice nou formate.

În linii generale potenţialul de adaptare a cernoziomurilor la condiţiile climatice include de 4 componente de bază: climaterică, biologică, tehnoantropogenă şi landşaftică.

Prin prisma conceptului ierarhiei proceselor pedogenetice şi însuşirilor solurilor rolul decisiv în constituirea potenţialul adaptiv al cernoziomurilor revine alcătuirii granulometrice şi materiei organice (inclusiv celei vii). În acest context, alcătuirea granulometrică caracterizează substratul mineral abiotic cu potenţial de modelare iar materia organică reprezintă factorul biotic care modelează substratul. Interacţiunea interdeterminată şi interdependentă unidirecţionată a acestora, la scara pedologică a timpului sa materializat în constituirea şi funcţionarea sistemului pedofuncţional [sistem bioenergetic] ↔ [sistem agregatic] care este forţă motrică a procesului de reproducere lărgită a po-

tenţialului de adaptare a cernoziomurilor la condiţiile climatice nou-formate şi funcţiilor bioproductivă şi ambiental-modelatoare a acestora.

Actuala etapă de evoluție antropo-naturală a cernoziomurilor arabile se distinge prin perturbarea funcţionalităţii sistemului pedofuncţional [sistem bioenergetic] ↔ [sistem agregatic]. Cauză nemijlocită a degradării funcționalității acestui sistem este degradarea cernoziomurilor arabile manifestate în transformarea negativă a structurii agregatică a solurilor cauzată de agrogeneză însoţită de reducerea cantităţilor nouproduse de humus şi reducerea cantităţii de materie organică acumulată şi stabilizată în formaţiunile agregatice ca urmare a „reagregării” masei solului în condiţii ambianţei pedogenetice, nou-create. Degradarea structurii agregatice a solului se manifestă în reducerea totală a stabilităţii agregatelor mai mari de 3 mm, însoţită de reducerea semnificativă a mecanismului de stabilizare a substanţei organice în sol, lucru care conduce la intensificarea proceselor negative de transformare a stării fizice a cernoziomurilor arabile.

În contextul celor expuse, considerăm că reducerea potenţialului adaptiv al cernoziomurilor arabile este determinată de acţiunea intercalată interdeterminată şi interdependentă a factorilor induși de schimbările climatice şi de agrogeneză și conduce la perturbarea funcţionalităţii şi stabilităţii agrolandşaftului. Ca urmare cernoziomurile arabile nu mai corespund condiţiilort climatice şi sporeşte gradul de vulnerabilitate la procesele degradative.

Aceasta implică concluzia că tehnologiile agricole practicate nu asigură potenţialul bioenergetic necesar şi ambianţa fizică-funcţională necesară pentru restabilirea echilibrului interdependent şi interdeterminat cantitativ echilibrat pentru reproducerea lărgită a proceselor tipogenetice cernoziomice şi a potenţialului adaptiv al cernoziomurilor arabile.

Restabilirea sistemului bioenergetic presupune câteva componente importante: a) sporirea sistematică a rezervelor de materie organică proaspătă în sol: b) asigurarea unei ambianţe pedofuncţionale optimală pentru favorizarea, preponderentă a procesului de formare şi de acumulare a humusului în cadrul procesului integrat de descompunere-transformare a materiei organice, prin optimizarea eşalonată a însuşirilor fizice responsabile de regimurile hidrotermic şi aerohidric al solurilor.

În acest context evaluarea procesului cernoziomic antropo-natural prin prisma triadei neodocuceaeviste (factor→procese→sol) [1] şi relaţiei factori → regimuri → procese elementare → sol [2] au implicat concluzia despre imposibilitatea reproducerii procesului cernoziomic în cadrul tehnologiilor tradiţionale. În același timp, sistemele tehnologice conservative asigură doar parţial cadrul pedofuncţional necesar pentru regenerarea lărgită a procesului pedogenetic în cadrul pedogenezei cernoziomice antroponaturală. Aceasta implică concluzia promovării unei noi paradigme a sistemelor agricole prin plasarea accentelor pe tehnologiile pedoregenerative.

Spre deosebire de tehnologiile practicate în prezent conceptul tehnologiilor pedoregenerative presupune două etape succesive:

a) pedoameliorativă de tranziţie (cu durata de 5-7) ani care presupune măsuri complexe agro-fito-bioremediative de optimizare a însuşirilor şi regimurilor fizice ale stratului agrogen;

b) pedoregenerativă-regenerarea proceselor tipogenetice prin sustenabilizarea structurii agrofitocenozelor, respectarea asolamentelor, cultivarea culturilor succesive, practicarea ogorului sideral şi celui „verde" fertilizarea bioorganominerală [3].

CONCLUZII

Utilizarea intensivă a cernoziomurilor în condiţii de deficit cumulativ al resurselor bioenergetice şi de presiuni tehnoantropice în sporire a condus la perturbarea sistemului pedofuncţional [sistem bioenergetic] ↔ [sistem agregatic] responsabil de reproducerea lărgită a proceselor tipogenetice cernoziomice şi a potenţialului climato-adaptiv al cernoziomurilor.

Pentru restabilirea funcţionalităţii acestui şi reproducerea lărgită a potenţialului climato-adaptiv se recomandă practicarea tehnologiilor pedoregerative bazate pe managementul sustenabil a circuitului carbonului, azotului şi altor elemente biofile.

Referinţe:

1. JIGĂU Gh., STADNIC A., CIOLACU T., TURCHIN B. Tehnologiile agricole pedoconservative: abordare pedofuncţională. // *Geneza, evoluţia şi în încadrarea taxonomică a solurilor din depresiunile intramontane din România*, Iaşi, 2022, p. 74-87.
2. ГЕРАСИМОВ И.П. Понятия - «почва-природное тело» и его производные («почва-режим», «почва-воспроизводство», «почва-память») // *Почвоваде́ние. 1983*. Nr. 4. c.5-12.
3. ЖИГЭУ Г.В. Теоретические предпосылки факторно–процессного анализа почвообразовательного процесса Карпато-Понт-Дунайского региона. В: *Генеза, географія та екологія ґрунтів*. - Львів: 2003, с. 140- 148.

ESTIMAREA PREJUDICIILOR CAUZATE DE VÂNTURI CU CONSECINȚE SEMNIFICATIVE PE TERITORIUL REPUBLICII MOLDOVA

ESTIMATION OF DAMAGE CAUSED BY WINDS WITH SIGNIFICANT CONSEQUENCES IN THE TERRITORY OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

Galina MÎNDRU, ORCID: 0009-0009-6679-6113
Institutul de Ecologie și Geografie,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 551.556(478)

e-mail: mindru.galina@mail.ru

On average, 10-20 districts are affected annually by winds with significant consequences on the territory of the republic. The number of districts affected on the territory of the republic varies from 5 to 28. The most administrative-territorial districts were affected in the years: 2019 – 28 districts, in 2017 – 25 districts and 1998 – 21 districts. In 1999 and 2011, respectively, 5 districts were affected. The greatest damages caused by winds with significant consequences in terms of spatio-temporal profile during the study period were recorded: in 2019 with the total value of damages of 517.0 million lei, followed by the years - 2007 with 142.0 million lei; 2016 with 117.0 million lei, 2021 with 107.0 million lei and 1998 with 104.0 million lei. In the administrative-territorial profile, the biggest damages were recorded in the districts: Ocnita, Căușeni, Fălești, Drochia and Rezina, where these damages exceeded 100 million lei. In the other districts, the damages recorded during the study period constituted values below 60.0 million lei or they were insignificant

***Keywords*:** winds with significant consequences, damage, extratropical storms, wind regime.

INTRODUCERE

Vânturile puternice din zona temperată se mai numesc furtuni extratropicale. Ele sunt hazarduri majore și produc pagube materiale considerabile, deoarece afectează arealele cu mari densități de populație şi numeroase obiective economice.

Studiul regimului vânturilor puternice prezintă un interes deosibit pentru evidențierea legităților spațio-temporale a acestor fenomene nefavorabile de pe teritoriul Republicii Moldova, deoarece circa 25% din decese și pierderi materiale sunt condiționate anume de manifestarea acestora.

Ca fenomen meteorologic periculos se consideră vântul cu viteza ≥ 15 m/sec, inclusiv și cu rafale de până la 20 m/sec. Vânturile puternice devin fenomene hidrometeorologice stihinice atunci când includ în sine: vânt puternic şi vijelie în rafale ≥ 25 m/s [1].

MATERIALE ŞI METODE UTILIZATE

Drept material inițial de cercetare au servit seriile de timp ce caracterizează viteza vântului ≥ 15, 25 și 30 m/sec colectate de la stațiile meteorologice ale Serviciului Hidrometeorologic de Stat (SHS) pentru perioada anilor 1991 – 2021.

De asemenea, în calitate de materiale primare informative și statistice pentru elaborarea studiului privind riscul vânturilor cu consecinţe semnificative pe teritoriul Republicii Moldova au fost utilizate datele colectate din arhiva Inspectoratului General pentru Situații de Urgență (IGSU) din perioada 1997-2021 privind valoarea calculată a prejudiciilor materiale, în profil administrativ-teritorial.

Baza informaţională de date a fost creată iniţial în cadrul programului Microsoft Excel, parte componentă a Microsoft Office. În lucrarea dată au fost utilizate atât metodele tradiționale cât și cele contemporane de estimare spațio-temporală a parametrului supus studiului.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Pentru evidențierea particularităților specifice regionale a vânturilor puternice, au fost elaborate modelele cartografice a numărului de zile și a frecvenței vânturilor cu viteza ≥15 m/sec. În baza acestora a fost efectuată regionarea teritoriului Republicii Moldova după gradul de expunere a acestuia către manifestarea vânturilor cu viteza ≥ 15 m/sec.

Astfel, conform rezultatelor obținute, numărul zilelor cu vânt puternic (≥ 15 m/s) alcătuieşte în medie de la 5 până la 50 zile pe an, fiind determinat de fragmentarea reliefului. Numărul mediu de zile anual variază între 10 și 20 în partea de nord și centrală a republicii, iar în partea de sud a țării - până la 29-31 zile. Însă, numărul zilelor cu vânt puternic poate varia semnificativ de la an la an. Cel mai mare număr de zile cu vânt puternic ≥15 m/sec, se observă predominant în sezonul de primăvară sau iarna și constituie de la 6 până la 18 zile pe lună. În unii ani numărul zilelor cu vânt puternic poate atinge în unele puncte de pe teritoriul țării până la 80-100 de zile [1,4].

Categoriei vânturilor foarte puternice se atribuie vântul cu viteza ≥ 25 m/sec. S-a constatat, că numărul de zile în care viteza vântului ≥ 25 m/sec în aspect multianual variază pe teritoriul țării între 2,4 și 10,2 zile. Cele mai multe zile cu viteza vântului ≥ 25 m/sec se observă în partea de sud a țării și în zona Codrilor, determimată în mare măsură atât de particularițățile orografice cât și de cele sinoptice.

Numărul maxim de zile se înregistrează în lunile ianuarie, februarie și aprilie (0,5-1,1 zile), iar numărul minim de zile este observat vara (0,1 - 0,8 zile). Cel mai frecvent vânturile puternice se observă pe direcţia vântului din nord - vest şi nord, care în sezonul de iarnă, foarte des, sunt însoţite de viscol [2,3].

Conform datelor înregistrate de IGSU, suma totală a prejudiciilor cauzate de vânturile cu prejudicii semnificative pe teritoriul Republicii Moldova în perioada 1997-2021 a constituit 1,85 miliarde lei.

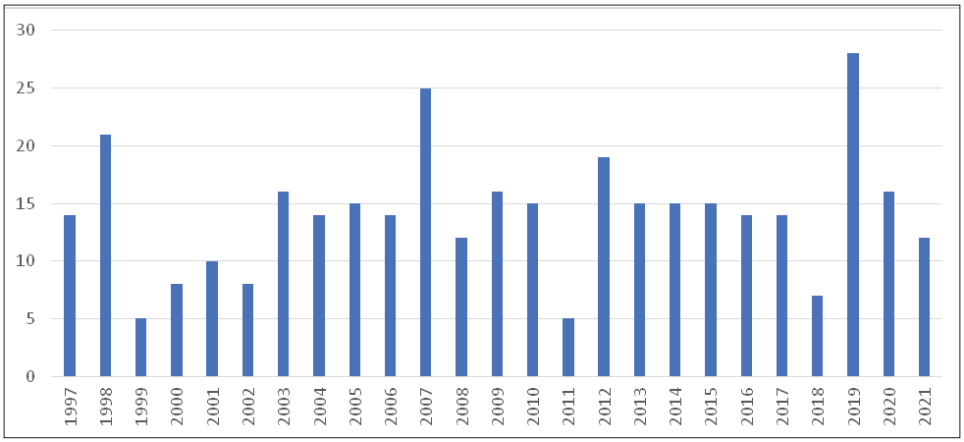


Fig. 1. Dinamica frecvenței anuale a vânturilor cu prejudicii semnificative (1997-2021) (număr de raioane)

Conform datelor analizate din fig. 1 privind dinamica frecvenței vânturilor cu prejudicii semnificative înregistrate de către IGSU pentru perioada 1997-2021, putem constata următoarele: în această perioadă de timp pe teritoriul republicii vânturile menționate au afectat de la 5 până la 28 raioane. Astfel, numărul maxim de raioane afectate s-a înregistrat în anul 2019 constituind 28 raioane, după care urmează anul 1998 cu 21 raioane. În ceilalți ani numărul raioanelor afectate a variat de la 5 până la 15 raioane.

De asemenea, de rând cu stabilirea frecvenței vânturilor cu prejudicii semnificative, au fost înregistrate în profil administrativ-teritorial şi valorile prejudiciilor.

Conform datelor înregistrate de IGSU, în perioada 1997-2021, a fost analizată valoarea prejudiciilor cauzate de vânturile cu prejudicii semnificative în teritoriul Republicii Moldova pe ani aparte (fig. 2).

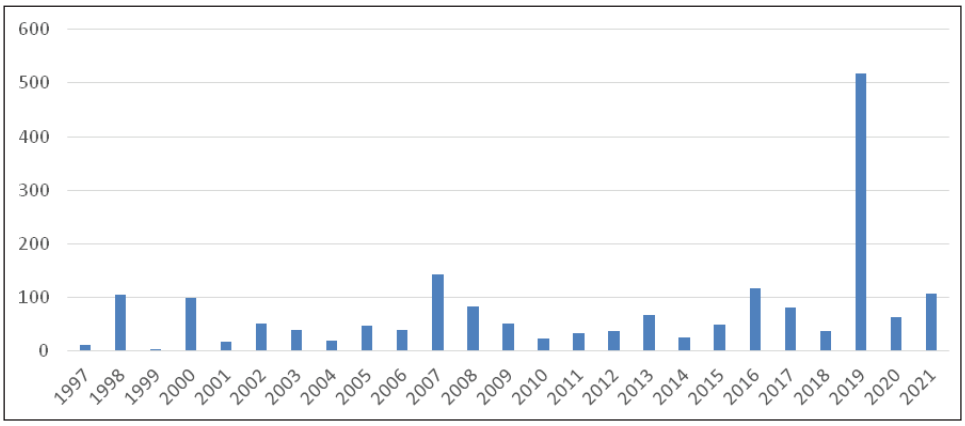


Fig. 2. Variația anuală a prejudiciilor cauzate de vânturile cu risc semnificativ, mil. lei

Analizând datele din fig. 2 privind prejudiciul înregistrat în profil administrativ-teritorial, cauzat de vânturile cu risc semnificativ (1997-2021), putem constata următoarele: în această perioadă prejudiciul cauzat de vânturile cu risc semnificativ a variat semnificativ de la an la an. Prejudicii maxime s-au înregistrat în anul 2019 și au constituit 517,1 mil. lei, urmat de anul 2007 (142,3 mil. lei) și anul 2016 (117,2 mil. lei). În anii 1998, 2000, 2021 – valoarea prejudiciilor a constituit 100 mil. lei. În ceilalți ani, valoarea prejudiciilor a variat de la 2 mil. lei în anul 1999 până la 80 mil. lei în anii 2008 și 2017.

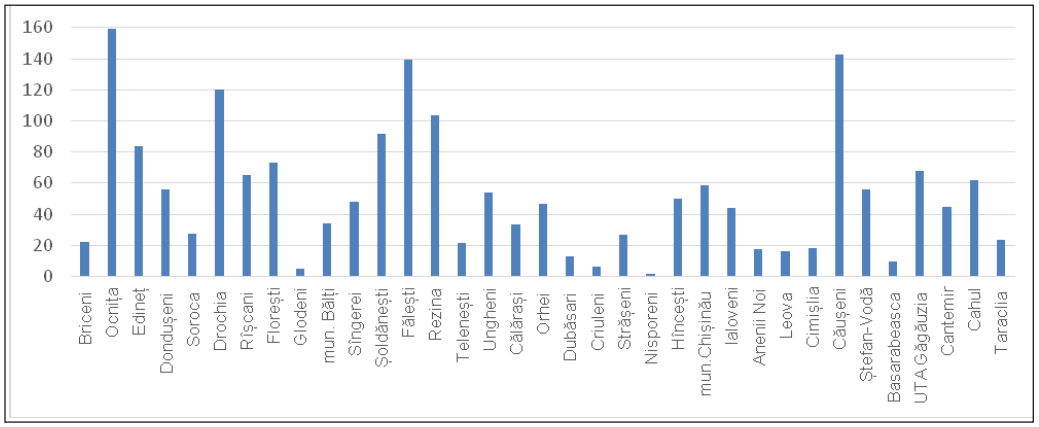


Fig. 3. Variația prejudiciilor cauzate de vânturile cu risc semnificativ în profil administrativ-teritorial, (mil. lei)

Conform datelor statistice analizate (fig. 3) privind prejudiciile cauzate de vânturile cu risc semnificativ în profil administrativ-teritorial (1997-2021), s-a constatat că cele mai mari valori au fost înregistrate în raioanele Ocnița (160 mil. lei), Căușeni (143 mil. lei), Fălești (140 mil. lei), Drochia (120 mil. lei), Rezina (104 mil. lei). Prejudicii semnificative au fost înregistrate, de asemenea și în raioanele: Șoldănești (92 mil. lei); Edineț (84 mil. lei); Florești (73 mil. lei); Ungheni (54 mil. lei); Ștefan Vodă (56 mil. lei); Cahul (62 mil. lei); UTA Găgăuzia (68 mil. lei) și mun. Chișinău (58 mil. lei). În celelalte raioane valoarea prejudiilor a fost mai mica și a variat de la 2 mil. lei în raionul Nisporeni, până la 48 mil. lei în raionul Sîngerei

Prejudiciile materiale cauzate de vânturile cu risc semnificativ pe teritoriul republicii sunt strâns legate cu intensitatea lor, cât și cu alte fenomene asociate.

CONCLUZII

1. Conform datelor analizate, vânturile cu consecințe semnificative pe teritoriul republicii afectează anual în medie 10 – 20 raioane. În perioada de studiu numărul de raioane afectate a variat de la 5 până la 28. Cele mai multe raioane administrativ-teritoriale au fost afectate în anii: 2019 – 28 raioane; 2017 – 25 raioane; 1998 – 21 raioane. În anii 1999 și 2011 au fost afectate respectiv câte 5 raioane.

2. Cele mai mari prejudicii cauzate de vânturile cu consecințe semnificative în profil spațio-temporal din perioada de studiu au fost înregistrate în anii: 2019 cu valoarea totală a prejudiciului de 514,0 mil. lei; 2007 cu 142,0 mil. lei; 2016 cu 117,0 mil. lei; 2021 cu 107,0 mil. lei și anul 1998 cu 104,0 mil. lei. Prejudicii semnificative în valoare de 80-100 mil. lei au fost înregistrate în anii - 2000 (98,0 mil. lei), 2008 (82,0 mil. lei) și 2017 (81,0 mil.lei).

3. În profil administrativ-teritorial cele mai mari prejudicii au fost înregistrate în raioanele: Ocnița, Căușeni, Fălești, Drochia și Rezina, unde aceste prejudicii au depăşit 100 mil. lei. În celelalte raioane prejudiciile înregistrate în perioada de studiu au constituit valori sub 60,0 mil. lei sau ele au fost nesemnificative.

Referinţe;

1. BOIAN I. Riscuri naturale: Suport de curs./ Univ. de Stat “Dim. Cantemir”. – Chişinău: S. n., 2018 (Tipogr. “Biotehdesign”) 250 p. ISBN 978-9975-108-62-1.
2. Mleavaia Galina. Caracteristica spațio-temporală a regimului eolian pe teritoriul Republicii Moldova. Teză de doctor în științe geonomice, Chișinău, 2016, 143 p.
3. Лассе Г.Ф., Климат Молдавской ССР. Л., Гидрометеоиздат, 1978, 374 с.
4. http://www.meteo.md/index.php/ro/description_codes/hazards/11.

Notă: *Lucrarea dată a fost efectuată în cadrul proiectului 20.80009.7007.08, Modelarea spaţio-temporală a factorilor abiotici de mediu pentru estimarea stabilităţii ecologice a peisajelor.*

PTELEA TRIFOLIATA L. – SPECIE NETRADIȚIONALĂ PENTRU REPUBLICA MOLDOVA

PTELEA TRIFOLIATA L. - NON TRADITIONAL SPECIES FOR THE REPUBLIC OF MOLDOVA

Gheorghe NOVAC, ORCID: 0000-0003-3114-0447
Unitatea Consolidată pentru Implementarea Proiectelor IFAD,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 630*27(478)

e-mail: novacgheorghetudor@gmail.com

The purpose of the work stems from the need to enrich the knowledge on the cultivation of woody species less common in the usual assortment of plants, in order to maintain the landscape in a changing climate and growth at anthropic stress. Appropriate culture technologies and effective ways of valorization will contribute to the promotion of the species presented for the protection of forest plantations. The main objectives of the research are: the study of the species Ptelea trifoliata L.*; the analysis of the natural conditions in which the planting of the species took place; the diversification of the native flora by introducing species from other areas and the study of the possibility of capitalization of the presented species. It is found during the analysis that there is still not enough interest in the given species. This species has the potential to add diversity to horticultural landscapes as a cold-resistant tree or shrub with attractive and fragrant flowers that draw attention to a diverse community of insects. It has some value for wildlife, landscape, and forest protection.*

Cuvinte-cheie: arbori, floră, exotic ,introducere, plante, specie.

INTRODUCERE

În ultimele decenii, pe planeta Pământ a avut loc un proces activ de urbanizare și, ca urmare, deteriorarea stării ecologice a mediu înconjurător. Problema îmbunătățirii sau refacerea mediului devine deosebit de relevantă, iar plantele lemnoase sunt ca principalul mijloc de îmbunătățire a microclimatului, condițiilor sanitare și igienice a populației. Pentru a îndeplini aceste funcții, sortimentul plantele lemnoase ar trebui să fie suficient de divers și, majoritatea cel mai important, să fie rezistente la influențele negative ale mediului.

Plantele lemnoase servesc nu numai ca sursă de materii prime și materiale, dar, mai presus de toate, au funcția de protecție a mediului. În acest sens, extinderea gamei de plante lemnoase cultivate și utilizarea de noi specii rezistente la factorii biotici și abiotici, este în mod deosebit important și necesar. De asemenea s-a observat o creștere extraordinară a interesului față de plantele ornamentale și popularitatea față de plantele exotice.

Introducerea de plante este una dintre principalele metode de îmbogățire a arealului. Potrivit experienței Republicii Moldova și a condițiilor de mediu, bogăția dendro-

florei din America de Nord este una dintre cele mai promițătoare din punct de vedere al introducerii. Cu toate acestea, sunt încă multe specii de plante care ar putea deveni o podoabă a localităților noastre, precum și material de pornire pentru selecție. Trebuie remarcat faptul că cercetările privind căutarea introducerii plantelor lemnoase pentru a extinde aria de răspândire este încă în curs de desfășurare, deoarece această problemă rămâne de actualitate, în special în condițiile de schimbare a climei.

Cultura speciilor exotice a constituit o preocupare deosebită a ramurii silvice începând cu decenii în urmă, după cum arată culturile existente în diverse locuri din țară. La utilizarea unor specii noi de arbori și arbuști în plantațiile silvice din Republica Moldova un rol important l-a avut întreprinderile silvice experimentale și grădina botanică. Pe lângă conservarea fondului genetic, aceste instituții mai au funcția de studiere a plantelor introduse, pentru creșterea biodiversității speciilor și utilizarea lor în diverse sectoare. În majoritatea cazurilor plantarea acestor specii s-a limitat la suprafețe relativ mici și fără o cercetare în timp.

Distribuția speciilor este rezultatul interacțiunii factorilor biotici, abiotici și antropici. Zona de stepă a Republicii Moldova a fost cel mai intensiv transformată de activitățile antropice, iar vegetația nativă a fost una din principalii beneficiarii ai aceste îndelungate perturbări. În prezent multe dintre aceste comunități sunt prezente în mod sporadic sau marginal.

Din regiunea floristică Atlantică-Nord-Americană au fost introduse pe teritoriul Republicii Moldova 134 de specii [1].

Din punct de vedere istoric, pe oameni întotdeauna ia atras plantele exotice, care nu sunt reprezentate de flora locală. Datorită cerințele pieței și a condițiilor ecologice din Republica Moldova, pot fi recomandate pentru introducere și unii reprezentanți ai familiei *Rutaceae* Juss precum specia *Ptelea trifoliata* L., care cuprinde arbori, arbuști și unele plante aromatice. Cele mai multe specii din această familie sunt plante subtropicale și tropicale, care cresc rareori în regiunile temperate. Familia *Rutaceae* conține aproximativ 150 de genuri care dețin aproximativ 1800 de specii. În sud-estul Statelor Unite ale Americii, familia este reprezentată de patru specii lemnoase (două *Zanthoxylum*, *Ptelea*, *Poncirus trifoliata*. Genul *Ptelea* conține două specii de arbori indigeni în SUA (*Ptelea trifoliata* și *Ptelea crenulata*) și un arbore nativ în Mexic (*Ptelea aptera*). Genul *Ptelea* are o arie de răspândire uriașă, crescând în multe locuri diferite și cu o diversitate genetică relativ mare. Există multe variații geografice în cadrul acestei specii în întreaga sa arie de răspândire. De exemplu, în funcție de lucrarea științifică consultată, *Ptelea trifoliata* poate fi o singură specie cu multe subspecii și varietăți, fie este compusă din multe specii care nu au fost încă examinate și denumite oficial. Cea mai comună tratare a speciei *Ptelea trifoliata* este împărțirea în patru subspecii și nouă varietăți. Cele patru subspecii de *Ptelea trifoliata* acceptate de obicei în SUA sunt: *Ptelea trifoliata* ssp. *angustifolia*, care se găsește în Arkansas, New Mexico, Oklahoma și Texas; *Ptelea trifoliata* ssp. *Pallida* răspândită în Arizona, Colorado, New Mexico, Texas și Utah; *Ptelea trifoliata* ssp. *polyadenia* care se găsește în dealurile și munții din Arizona, Arkansas,

Colorado, New Mexico, Oklahoma și Texas și *Ptelea trifoliata* ssp. *trifoliata*, care se găsește în aproximativ 37 state și provincii din estul Americii de Nord.

Ptelea trifoliata L. a fost menționată pentru prima dată în 1696 ca fiind o plantă din Virginia cultivată în grădina regelui. Numele științific derivat din limba greacă și latină, care înseamnă ulm cu trei frunze. Inițial, i s-a dat acest nume (1753) pentru că fructele sale semănau cu fructele mari de ulm. Unele denumiri științifice utilizate pentru această specie au fost: *Ptelea trifoliata* (1753); *Ptelea baldwinii* (1838); *Ptelea angustifolia* (1839); *Ptelea trifoliata mollis* (1840); *Ptelea carolina* (1880); *Ptelea serrata* (1893); *Ptelea mesochara* (1897); *Ptelea aquilina* (1906); *Ptelea pallida* (1906); *Ptelea isophylla* (1906); *Ptelea isophylla* (1906); *Ptelea toxicodendron* (1906); *Ptelea mesochara* varietatea *mucronata* (1912); și *Ptelea trifoliata* varietatea *deamiana* (1912). Denumirile variază în funcție de utilizarea istorică și de locație. Unele denumiri populare sunt: arbore de hamei, coaja de agă, copacul de hamei comun, arborele de hamei cu frunze înguste, arborele de anason, arborele de chinină, arborele de cântec, arbustul cu frunze înguste, arborele de pădure, arborele de cânepă de mlaștină, arborele de hamei cu trei frunze, arborele de apă, arborele de hamei vestic, arborele cu aripi și arborele de hamei lânos.

În prezent, aria sa naturală se extinde de la Marele Lacuri și sudul Canadei, unde poate fi găsită la liziera pădurilor umbroase și versanții stâncoși, până în Texas și nordul statului Florida [2].

Autorul [1] menționează că diversitatea taxonomică a genului *Ptelea* L. în Republica Moldova este reprezentat de două specii.

Deși este puțin cunoscută la nivel local, această specie este apreciată pentru frumusețea frunzișului, florile neobișnuite și originalitatea fructelor care rămân pe ramuri ca niște monede pe toată durata iernii, dar și pentru proprietățile sale medicinale.

Cercetătorul [3] menționează că specia *Ptelea trifoliata* L. ar putea adăuga varietatea taxonomică atât de necesară la mediile gestionate, unde diversitatea scăzută poate fi devastatoare atunci când bolile specifice genurilor sau speciilor invadează, cum ar fi boala olandeză a ulmului, care s-a răspândit rapid de-a lungul străzilor sădite doar cu ulmi.

Rădăcinile și frunzele de *Ptelea trifoliata* L. au fost folosite în scop medicinal de nativii americani și de primii coloniști europeni din America de Nord, iar fructele au fost folosite ca înlocuitor pentru hamei în fabricarea berii [4]. Scoarța [5], frunzele [6] conțin uleiuri esențiale. Mirosul acestor uleiuri esențiale care se conțin și în flori, sunt folosite pentru atragerea polenizatorilor sau ca agenți de apărare împotriva microorganismelor patogene [7]. Având flori dioice, fără diferențe semnificative în compoziția uleiurilor esențiale, atrag la fel insectele polenizatoare [8].

Reușind din unele surse literare [9], *Ptelea trifoliata* L. este una din speciile care se găsește adesea în zonele supuse unor perturbări naturale.

Extinderea în cultura forestieră a speciilor exotice, cu calități deosebite, constituie una din căile de ridicare a durabilității pădurilor la schimbările climatice.

Scopul lucrării decurge din necesitatea îmbogățirii cunoștințelor privind cultivarea unor specii lemnoase mai puțin întâlnite în sortimentul obișnuit de plante, pentru

menținerea peisajului într-un climat în schimbare și de creștere la stresul antropic. Tehnologiile de cultură adecvate și modalitățile eficiente de valorificare vor contribui la promovarea speciei prezentate pentru plantațiile forestiere de protecție.

Obiectivele principale ale cercetării sunt: studiul speciei *Ptelea trifoliata* L.; analiza condițiilor de cadru natural în care s-a desfășurat plantarea speciei; diversificarea florei autohtone prin introducerea unor specii provenite din alte areale și studiul posibilității de valorificare a speciei prezentate.

MATERIAL ȘI METODĂ

Materialul de studiu. Obiectul studiului a fost specia exotică *Ptelea trifoliata* L. (Figura 1.).

Figura 1. *Ptelea trifoliata* L.

Cercetătorul [10] oferă următoarea descriere a acestei specii: este un arbust sau arbore ce ajunge la 8 m înălțime. Coronamentul este rar, de formă regulată. Lujerii tineri sunt pubescenți. Mugurii sunt nuzi, păroși și îngropați în cicatrice. Frunzele sunt alterne, cu 3 foliole ovat-eliptice de 6-12 cm lungime, pe față verzi lucioase, pe dos verzi-deschis. Florile sunt verzi și apar în iunie. Fructul este o samară obovata, cu două semințe la mijloc. Este o specie rustică, indicată pentru cultura în plină lumină și pentru spațiile verzi industriale (rezistentă la fum, gaze și praf). Poate fi cultivata cu succes în zona de stepă și silvostepă. Se înmulțește prin semințe, semănate în teren imediat după recoltare.

Autorul [11] menționează că *Ptelea trifoliata* L. este un arbust cu o înălțime cuprinsă între 2 și 2,5 metri. Frunzele sunt trifoliate și marcate cu puncte pelucide. Frunzele sunt sesile, ovale, scurte, acuminate, pufoase pe dedesubt, cele laterale inegale, cele terminale cunate la bază, de la trei până la patru centimetri lungime și lățime între un centimetru și un centimetru și trei sferturi. Florile sunt poligame, cu diametrul de aproape o jumătate de centimetru, cu un diametru de culoare alb-verzuie și au un miros neplăcut. Staminele în mare parte patru, cu stilul scurt; fructul o samara cu două celule, aproape un centimetru în diametru, cu aripi de jur împrejur, orbicular. Înflorește în luna iunie. Crește în locuri umbroase, umede și stâncoase, în general la marginea pădurilor. Rădăcina este de culoare galben-maronie deschisă, se prezintă sub formă de cilindri este neregulat de încrețită la exterior și este acoperit cu o epidermă subțire, în interior este de

culoare gălbuie. Se foloseşte ca tonic în caz de febră sau în cazuri de slăbăciune generală legate de iritaţii gastrice, favorizează digestia.

În altă sursă literară [12] *Ptelea trifoliata* L. este o specie arbustivă ce ajunge la 8 m înălţime. Coronamentul îl are rar, de formă regulată. Lujerii tineri sunt pubescenţi, maro-oliv. Mugurii sunt păroşi şi îngropaţi în cicatrice. Frunzele sunt alterne, cu 3 foliole ovat-eliptice de 6-12 cm lungime, alungit-eliptic-ovate, pe faţă verzi lucioase, pe dos verzi-deschis. Florile sunt galbene-verzi, dispuse în panicule umbeliforme şi apar în iunie. Fructul este o samară obovata, cu două seminţe la mijloc. Este o specie rustică, indicată pentru cultura în plină lumină şi pentru spaţiile verzi industriale (rezistentă la fum, gaze şi praf). Poate fi cultivata cu succes în zona de stepă si silvostepă. Se înmulţeşte prin seminţe, semănate în teren imediat după recoltare şi prin marcotaj. Este folosită în parcuri şi grădini, în grupări sau izolat, mai ales în zonele cu pericol de poluare cu fum, praf şi alte noxe.

Ptelea este un arbust exotic de 7-8 m, cu tulpina ramificată de la bază. Scoarţa este cenuşie, iar ritidomul mărunt crăpat. Lujeri rotunzi, la început pubescenţi apoi glabri, brun-verzui, cu lemn neplăcut mirositor. Muguri alterni, mici, nuzi, păroşi, îngropaţi în cicatrice. Frunze trifoliate, lung peţiolate, cu foliole oblong-ovate, 6-12 cm, întregi, glabre. Flori poligame, galben-verzui, pe tipul 4, grupate în corimbe şi înfloresc prin iunie. Fructele sunt samare rotunde, 2 cm, turtite, emarginate (asemănătoare samarelor de ulm), cu două seminţe, la strivire cu miros de hamei; fructele rămân pe ramuri peste iarnă. Specia este originară din Transcaucazia şi Turkestan, la noi fiind introdusă în scop ornamental. Reclamă staţiuni adăpostite, rezistă la secetă, ger, fum. Poate vegeta pe soluri lutoase şi suportă o uşoară umbrire [13].

Ptelea trifoliata L. (ulm de Samaria)-specie exotică, originară din America de Nord. Rezistă bine la secetă, ger şi fum, preferă soluri nisipo-lutoase şi staţiuni adăpostite, suportă umbrirea uşoară. Este un arbust sau arbore de mărimea a -III-a, realizând uneori până la 7(8) m înălţime. Scoarţa este cenuşie, ritidomul mărunt crăpat. Coroana regulată, destul de rară, lujerii sunt rotunzi, glabri, bruni-verzui; mugurii nuzi, mici, păroşi, îngropaţi în cicatrice. Frunzele sunt alterne, trifoliate, cu peţiol lung; foliole oblong-ovate sau eliptice, de 6-12 cm lungime, cu marginea întreagă, obişnuit glabre, pe faţă verzui-lucitoare. Florile sunt poligame, galbene verzui, pe tip patru, sepale şi stamine 4-5; au simetrie radiară, sunt de cca. 1 cm diametru, dispuse în corimbe terminale. Ele apar prin iunie şi prezintă un disc nectarifer între ovar şi stamine. Fructele samare, rotunde, de cca. 2 cm diametru, sunt asemănătoare cu cele de ulm, dar cu aripioare mai groase şi reticulate, la mijloc cu două seminţe; stau pe pedunculi de cca. 1 cm lungime; strivite lasă un miros de hamei; rămân pendante pe lujeri şi în timpul iernii. Fructificaţie destul de abundentă şi anuală. Înmulţire: prin seminţe, imediat după recoltare, primăvara după stratificare [14].

Arealul de studiu.

În timpul lucrărilor de teren la Întreprinderea Silvică Comrat, referitoare la inventarierea plantaţiilor silvice de protecţie, create pe terenul primăriei Ferapontievca, din

granturi oferite de Unitatea Consolidată pentru Implementarea Programelor IFAD s-a depistat o specie lemnoasă nespecifică pentru Republica Moldova, numită *Ptelea trifoliata* L. (Ptelea). Materialul săditor a fost produs generativ, în pepiniera silvică din întreprinderea dată. Semințele s-au cules de la arborii care se găsesc pe teritoriul pepinierii, cu vârsta de 30-40 ani, proveniți din Ucraina. Astfel, întreprinderea silvică Comrat în primăvara anului 2023 a creat o perdea forestieră de protecție cu o suprafață de 2,1 ha, pe terenul primăriei Ferapontievca.

Relieful este un versant mijlociu, situat la o altitudine de 115 m, configurația terenului este plană, cu o înclinare de 6°, expoziția fiind sud-vest. Pentru versanții cu expoziție însorită, este caracteristic un plus de lumină și căldură, deficit de umezeală și o protecție față de vânturile reci din nord.

Teritoriul primăriei Ferapontievca este situat în Câmpia Colinară Sud-Est-Moldovenească, în special districtul Câmpia Colinară a Ialpugului. Acest district este caracterizat prin faptul că este o continuare spre sud a Podișului Codrilor, trecerea făcându-se treptat, prin coborârea și lărgirea interfluviilor care se transformă în câmpuri largi.

Structura teritoriului este neuniformă și destul de variabilă. Dealurile sunt formate din roci sedimentare, care aparțin depozitelor terțiare (sarmațiene) neogene. Peste depozitelor terțiare se află sedimentele care fac trecerea spre Pliogen și care sunt reprezentate prin argile și nisipuri. Depozitele de suprafață, aluviale-deluviale și eluviale neogene, reprezentate prin loessuri, nisipuri fine și luturi, așezate în straturi de grosimi variabile, au favorizat fragmentarea în continuare a reliefului prin procesele de eroziune. Pe platouri, versanți superiori straturile superficiale, de regulă, sunt prezentate de nisipuri fine la diferite adâncimi suportate de argilă. Cele mai răspândite roci sunt luturile nisipoase. Substraturile din acest teritoriu au favorizat formarea unor soluri profunde și fertile. Aceste substraturi constau numai din roci moi, foarte vulnerabile la influența agenților climatici și antropici externi. Predominarea solurilor cu compoziția mecanică luto-argiloasă duce la un deficit de apă în sol în perioadele secetoase, cu efect negativ asupra productivității plantelor.

Sectoarele studiate sunt situate în bazinul de acumulare a râulețului Lunguța, care este afluent de dreapta a râului Lunga, fiind la rândul său un afluent de stânga a râului Ialpug. La nivel mai mare de zonare hidrografică acestea fac parte din bazinul Dunăre a districtului Prut-Dunăre și Marea Neagră. Aceste râulețe, inclusiv și Ialpug ating nivelul maxim din contul topirii zăpezilor de primăvară și în urmă ploilor torențiale. În restul perioadei anului cursul acestora seacă parțial sau total.

Terenurile primăriei Ferapontievca, sunt amplasate în Stepa Bugeacului. Conform datelor multianuale (stația meteorologică Comrat), cantitatea precipitațiilor atmosferice anuale este de circa 512,2 mm, iar temperatura medie anuală +10,2^{o}C. Valoarea radiației solare în zona de proiectare ajunge la 1400 kwh/m^2. Teritoriul se încadrează zonal, în sectorul cu climă continentală moderată. Iarna durează în mediu 75-80 zile. Umiditatea relativă a aerului variază puțin în timpul anului, dar sunt și perioade în care aceste variații sunt semnificative. Cea mai ridicată umiditate, de 82-88% se înregistrează iarna. În pe-

rioada caldă (aprilie-septembrie) umiditatea relativă constituie 61-66%. Precipitaţiile atmosferice nu sunt constante pe tot parcursul anului. Majoritatea precipitaţiilor (77%) revin perioadei calde a anului. În perioada de vară precipitaţiile poartă un caracter impetuos. În această regiune, predomină vânturile din direcţiile de nord şi nord-vest, iarna sunt posibile vânturi din sud-est. Viteza medie anuală a vânturilor oscilează între 2,5-4,5 m/s. Furtunile pot avea loc în perioada caldă şi adesea sunt însoţite de ploi torenţiale.

Pentru identificarea, caracterizarea şi cartarea tipurilor de sol din sectorul studiat s-au utilizat harta solurilor fostei gospodării agricole, executate în perioada anilor 80-90 ai secolului trecut. Varianta finală a descrierii solurilor pentru sector a fost elaborată după concretizările operate în baza examinărilor din teren. Condiţiile naturale de solificare şi interacţiune cu factorii antropici au condus la formarea, pe sectoarele de teren analizate, a unui înveliş de sol format în mare parte din cernoziomuri carbonatice cu diferit grad de eroziune. Astfel, au fost identificate-cernoziomuri carbonatice, erodate slab, argilo-lutoase.

Metoda de studiu.

Metodologia de lucru a fost corelată şi adoptată cu activităţile de cercetare prevăzute în vederea atingerii obiectivelor stabilite. Pentru asigurarea unei cercetări comprehensive, demersul ştiinţific a început printr-un studiu aprofundat al cercetărilor în domeniu, investigându-se literatura de specialitate din ţară şi din străinătate. Studiul documentar include sinteza întregului material bibliografic care a stat la baza documentării ştiinţifice necesară însuşirii informaţiilor privitoare la stadiul actual al cunoaşterii în domeniul tematicii abordate în articol.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Plantele în general reprezintă însemnate izvoare vii de resurse şi servicii utile, unele ştiute altele care aşteaptă să fie descoperite şi valorificate.

Datorită suprafeţei slab împădurite a stepei Bugeacului, regiunea este în atenţia permanentă a cercetătorilor şi silvicultorilor. Dorinţa de a schimba peisajul monoton a stepei cu ajutorul plantaţiilor forestiere şi îmbunătăţirea condiţiilor de viaţă ale oamenilor au devenit din ce în ce mai relevante odată cu dezvoltarea economică.

În transformarea naturii stepei un rol important l-au avut plantaţiile forestiere, care au un impact multilateral asupra mediului natural. Aceasta a fost condiţia prealabilă pentru apariţia, formarea şi dezvoltarea împăduririi stepei, selecţia şi utilizarea diferitelor specii de arbori în condiţiile aride ale acestui teritoriu.

Principalele dificultăţi în selectarea sortimentului de plante pentru zona Bugeacului este clima continentală, cu ierni relativ fără zăpadă, iar vara este cald şi uscat. Caracteristicele ecologice a plantelor potrivite pentru a creşte în condiţiile din această zonă sunt de a rezista la îngheţ, lipsa de umiditate şi toleranţa la sărurile din sol. În prezent gama de plante lemnoase adecvate condiţiilor ecologice ale zonei respective şi utilizate activ este limitată, ceea ce afectează negativ rezistenţa la schimbările climatice. De aici rezultă că,

atunci când se încearcă extinderea asortimentului de specii, ar trebui de luat în considerare un număr mai mare de factori.

P. trifoliata este o specie ornamentală frecvent plantată în parcuri și grădini în țările cu climat temperat. A fost folosit ca arbust ornamental din secolul XVII-lea a căpătat popularitate internațională în Anglia, Scoția, Țările Baltice, Bielorusia, Federația Rusă, Polonia, Ucraina, cu toate acestea rămâne o specie mai puțin cunoscută printre specialiști.

Ptelea trifoliata L. a fost introdusă în Polonia la începutul secolului al XIX-lea, fiind naturalizată și răspândită în comunități vegetale naturale, seminaturale sau antropizate [15], în păduri cu stejar (*Quercus robur* L.), carpen (*Carpinus betulus* L.), pin silvestru (*Pinus sylvestris* L.) [16]. Se disemineză ușor la liziera pădurii, unde solul este cu puțină vegetație și cu lumină, având o dispersie anemocoră [17]. *Ptelea trifoliata* L. este o plantă rezistentă la îngheț. Rezistența maximă la frig a fost de -42˚C [18]. În ciuda toleranței ridicate la habitat, aceasta preferă solurile fertile, umede și permeabile. De asemenea creșterea puieților este stimulată de temperatura și umiditatea ridicată pe parcursul primăverii devreme [19]. Cu cât umbrirea este mai puternică, cu atât crește probabilitatea ca *Ptelea trifoliata* L. să nu înflorească și să fructifice [20]. Crește singuratic prin tufișuri, poiene, liziera pădurilor, nu abundă. În unele zone din SUA (New Jersey și New York) specia este considerată pe cale de dispariție, iar în Pennsylvania este considerată amenințată. Această specie poate fi găsită crescând de la nivelul mării în sud-estul SUA până la 8500 de metri altitudine în munții din sud-vest. Cele mai multe referințe bibliografice consideră o specie montană, dar se găsește în zonele bine drenate adiacente cursurilor de apă, în păduri deschise de-a lungul ravenelor, pe terenuri pietroase și în zone cu sol grosier. Are o creștere lentă și o durată de viață scurtă.

Ptelea trifoliata L. crește pe soluri nisipoase de-a lungul țărmurilor sau pe soluri mai argiloase și mai bogate în argilă [17]. Este o sursă de hrană pentru larva moliei *Papilio cresphontes* care se hrănește cu frunze. Cicadele de lemn din genul *Enchenopa* infestează ramurile prin depunerea unor mase albe și spumoase de ouă pe partea inferioară a ramurilor. Mai multe specii de furnici sunt predispuse la cicadele de lemn, printre care *Camponotus pennsylvanicus*, *Formica montana* și *Formica subsericea*. Au fost înregistrate mai multe specii de albine care vizitează florile acestei plante, inclusiv *Agapostemon virescens*, *Andrena commoda*, *A. hawthorn*, *A. cressonii*, *Apis mellifera*, *Bombus auricomus*, *B. bimaculatus*, *B. impatiens*, *Ceratina calcarata*, *C. duplo*, *C. mikmaqi* și *Lasioglossum imitatum* [21]. Specia *Ptelea trifoliata* L. se găsește și în scuarul „Franz de Wollant” din Tiraspol [22]. Această specie este cunoscută în comerțul ornamental de prin anii 1724.

CONCLUZII

Făcând o totalizare a literaturii studiate, există un număr relativ restrâns de studii, care să realizeze analize asupra speciei *Ptelea trifoliata* L. Se constată pe parcursul analizei că încă nu se manifestă destul interes pentru specia dată. Această specie are potențial de a adăuga diversitate la peisajele horticole ca arbore sau arbust rezistent la frig, cu

flori atractive și parfumate care atrag atenția asupra o comunitate diversă de insecte. Are o anumită valoare pentru fauna sălbatică, landșaft, perdelele și plantațiile forestiere de protecție. Deși nu este valoroasă din punct de vedere economic, este importantă din punct de vedere ecologic. La stadiu actual de cercetare a speciei *Ptelea trifoliata* L. este dificil de presupus rezultatele introducerii în cultură și acțiunea asupra diversității biologice a plantelor locale. Se folosește izolat sau în grupuri, în regiunile calde. Considerăm că materialul prezentat în această lucrare vor motiva atât silvicultorii și pasionații de plante, cât și cercetătorii din domeniu, să acorde importanța cuvenită unor specii aparent mai modeste și mai puțin cunoscute, dar care pot fi utile. Considerăm necesară o mai mare implicare a autorităților, a agențiilor de protecția mediului, a comunităților locale, a administrațiilor parcurilor și grădinilor naționale, a agenților economici interesați în punerea în valoare a plantelor exotice din flora Republicii Moldova.

Referinţe:

1. PALANCEAN A. *Dendroflora cultivată a Republicii Moldova*. Teză de doctor habilitat în științe biologice. Chișinău, 2015. 274 p.
2. AMBROSE J. *Update COSEWIC Status Report on the Common Hoptree Ptelea trifoliata in Canada*. Ottawa: Committee on the Status of Endangered Wildlife in Canada, 2002. 14 p. ISBN 0-662-34314-X
3. KARNOSKY D. Dutch elm disease: A review of the history, environmental implications, control, and research needs. In: *Environmental Conservation*, vol. 6, 1979. P. 311-322.
4. BAILEY V. Historical review of *Ptelea trifoliata* in botanical and medical literature. In: *Economic Botany*, vol. 14(3), 1960. P. 180-188.
5. STEINBERG K., SATYAL P., SETZER W. Bark essential oils of *Zanthoxylum clava-herculis* and *Ptelea trifoliata*: enantiomeric distribution of monoterpenoids. In: *Natural Product Communications*, vol. 12(6), 2017. P. 961-963.
6. TAKAKU S., SETZER W. Chemical composition of the leaf essential oil of *Ptelea trifoliata*. In: *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, vol. 10(2), 2007. P. 104-108.
7. KNUDSEN J. et al. Diversity and distribution of floral scent. In: *Botanical Review*, vol. 72(1), 2006. P. 1-120.
8. SETZER W., SATYAL P. Essential oil compositions of male and female flowers of *Ptelea trifoliata*. In: *American Journal of Essential Oils and Natural Products,* vol. 7(4), 2019. P. 18-22.
9. Ontario Species at Risk Evaluation Report For Hoptree Borer (*Prays atomocella*), 2016. 12 p.
10. BERNARDIS R. *Arboricultură ornamentală.* Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară „Ion Ionescu de la Brad" Iaşi, 2009. 126 p.

11. POTTER O. Medicinal uses of *Ptelea trifoliata*. In: *Chicago medical examiner*, vol. (7)5, 1866. P. 298-299.
12. SANDU T. *Arboricultura ornamentală*. Iași: Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară „Ion Ionescu de la Brad”, 2009. 379 p. ISBN 978-973-147-031-3
13. CLINOVSCHI F. *Dendrologie*. Suceava: Editura Universităţii, 2005. 299 p. ISBN 973-666-157-1
14. VISOIU D. *Speciile lemnoase ornamentale din România*. Curs dendrologie. Timișoara: USAMVB, 2004. 301 p.
15. TOKARSKA-GUZIK B. et al. *Rosliny obcego pochodzenia w Polsce ze szczegolnym uwzględnieniem gatunkow inwazyjnych*. Warszawa: Generalna Dyrekcja Ochrony Srodowiska, 2012. 107 p. ISBN 978-83-62940-34-9
16. CIOSEK M. et al. The station of the hoptree (*Ptelea trifoliata* L. ssp. *trifoliata*) in the forests of the Wyszkow Forest District. In: *Lesne Prace Badawcze/Forest Research Papers*, vol. 76 (1), 2015. P. 37-41. DOI: 10.1515/frp-2015-0003
17. AMBROSE J., KEVAN P., GADAWSKI R. Hop tree (*Ptelea trifoliata*) in Canada: population and reproductive biology of a rare species. In: *Canadian Journal of Botany*, nr. 63, 1985. P. 1928-1935. https://doi.org/10.1139/b85-272
18. STEWART A. Horticultural and ecophysiological studies of *Ptelea trifoliata* and *Ptelea crenulata.* Iowa State University, 2021. 127 p.
19. MCLEOD K., MURPHY P. Factors affecting growth of *Ptelea trifoliata* seedlings. In: *Canadian Journal of Botany*, vol. 61(9), 1983. P. 2410-2415.
20. CODER K. Hoptree/Wafer-Ash (*Ptelea trifoliata*). In: *Varnell outreach, University of Georgia Warnell School*, no. 12, 2016. P. 1-15.
21. GEROULD W., ROERICH L. *The flora of the Chicago region: a floristic and ecological synthesis*. Indianapolis: Indiana Academy of Sciences, 2017. 1371 p. ISBN 9781883362157
22. ИОНОВА Л., ТИЩЕНКОВ А., КУЛАЧЕК А. Древесно-кустарниковая флора и гнездовая орнитофауна сквера „Имени Франца де Воллана” города Тирасполя. В: *Конференция памяти кандидата биологических наук, доцента Л. Попа*, 2020. С. 57-64.

POTENȚIALUL ECOTURISTIC AL REGIUNII DE DEZVOLTARE CENTRU A REPUBLICII MOLDOVA

THE ECOTOURISM POTENTIAL OF CENTER DEVELOPMENT REGION OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

Vitalie SOCHIRCĂ, ORCID: 0000-0003-3924-2253
Tatiana DUDNICENCO, ORCID: 0000-0003-0484-6372
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 502.1:338.48(478)

e-mail: vitalie.sochirca@usm.md
e-mail: tatiana.dudnicenco@usm.m

The paper aimed the ecotourism potential evaluation of the Center Development Region of the Republic of Moldova. As a result of the investigations carried out, the protected areas of this region were briefly described, which represent true pearls for the practice of ecotourism both at the national and international level. Thus, the territory of the Center Development Region of the Republic of Moldova possesses 401 natural state protected areas (1 national park – Orhei), 3 scientific reserves, 28 geological and paleontological monuments, 14 hydrological monuments, 4 botanical monuments represented by sectors representative with forest vegetation, 276 centuries-old trees, 26 natural forest reserves, 3 natural reserves of medicinal plants, 20 landscape reserves, 1 resource reserve, 14 areas with multifunctional management, 8 monuments of landscape architecture, 1 dendrological garden, 1 botanical garden and 1 zoo, which facilitates the practice of ecotourism in this region.

Cuvinte-cheie: ecoturism, arie protejată, rezervaţie peisajeră, monument al naturii.

INTRODUCERE

Turismul ecologic (ecoturismul) a devenit în perioada actuală o componentă de bază a vieţii social-economice. Ecoturismul este o formă de turism ce are ca scop principal practicarea turismului prietenos mediului şi pune accent pe educarea turiştilor în ceea ce priveşte protecţia şi conservarea mediului natural, iar drept „materie primă" sau destinaţie a turiştilor sunt ariile naturale protejate. Este cunoscut faptul că turiştii dau preferinţă vizitării rezervaţiilor peisajere şi monumentelor naturii, care deseori nu corespund criteriilor Uniunii Internaţionale de Conservare a Naturii înaintate faţă de aceste categorii de arii protejate. În aceste arii, conform Legii privind fondul de arii naturale protejate de stat din 1998, se permite practicarea turismului în mod organizat şi controlat [1]. În studiul de faţă ne-am propus să prezentăm potenţialul ecoturistic ale Regiunii de Dezvoltare Centru (RDC) a Republicii Moldova pentru o valorificare ulterioară a acestuia în vederea sporirii nivelului economic și a conservării biodiversității acestui areal.

MATERIAL ȘI METODE

În calitate de obiect de studiu au servit ariile naturale protejate de stat din RDC a Republicii Moldova. În cadrul realizării cercetărilor au fost utilizate următoarele metode: descriptivă; aprecierea indicatorilor de determinare a resurselor turistice; cartografică; comparativă; anchetarea; analize diagnostice şi de prognozare, analiza bibliografiei; cercetări pe teren. În scopul punerii în valoare a ariilor naturale protejate cu valenţe turistice au fost utilizaţi următorii indicatori de determinare a potenţialului turistic: al reliefului, hidrografiei, florei şi faunei, a favorabilităţii climatice pentru turism-al ariilor naturale protejate [2; 3].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

RDC a Republicii Moldova include 13 raioane: Anenii Noi, Călăraşi, Criuleni, Dubăsari, Hâncești, Ialoveni, Nisporeni, Orhei, Rezina, Strășeni, Şoldăneşti, Teleneşti, Ungheni şi municipiul Chişinău. RDC este destul de bogată în monumente ale naturii, istorice şi culturale. Pe teritoriul regiunii s-au păstrat urmele aşezărilor din trecut: horodişti, cetăţi, mănăstiri, floră și faună fosilă etc. Un interes deosebit pentru turiştii care practică turismul ecologic, prezintă ariile naturale protejate din regiune. Astfel, conform anexelor la Legea privind fondul ariilor naturale protejate de stat nr. 1538-XIII din 25.02.1998, cu modificările ulterioare [1], pe baza datelor din literatura de specialitate [4-9], precum și a deplasărilor în teren, ariile naturale protejate din RDC care prezintă interes pentru practicarea turismului ecologic sunt prezentate în continuare.

I. Parcul național „Orhei”, cu suprafața de 33792,09 ha, amplasamentul – Întreprinderea pentru Silvicultură Orhei: ocoalele silvice Ivancea, Selişte, Vatici, Teleşeu; Întreprinderea pentru Silvicultură Călăraşi: ocolul silvic Bravicea; comunele (satele) Morozeni, Ghetlova, Puţintei, Neculăieuca, Vatici, Donici, Teleşeu, Selişte, Peresecina, Ivancea, Pohorniceni, Trebujeni din raionul Orhei; comuna Codreanca și satele Ţigăneşti, Românești din raionul Strășeni; comuna Săseni şi satul Bravicea din raionul Călăraşi; comuna Maşcăuţi din raionul Criuleni.

II. Rezervații științifice în număr de trei: ***Codru/Codrii*** (în unele acte are statut de Rezervație naturală), cu suprafaţa de 5177 ha, amplasamentul – raionul Strășeni, satul Lozova, deţinătorii de terenuri – autoritatea centrală de mediu; ***Iagorlâc***, cu suprafaţa de 836 ha, amplasamentul – raionul Dubăsari, satul Goian, deţinătorii de terenuri – autoritatea centrală de mediu; ***Plaiul Fagului***, cu suprafaţa de 5642 ha, amplasamentul – raionul Ungheni, satul Rădenii Vechi, deţinătorii de terenuri – autoritatea centrală de mediu.

III. Monumente ale naturii (prezentate pe raioane)

A. Geologice şi paleontologice

– **Raionul Anenii Noi:** ***Amplasamentul de faună de lângă satul Calfa***, cu suprafaţa de 35 ha, amplasamentul – satul Calfa, la est de podul peste calea ferată, pe malul drept al râului Bâc, deţinătorii de terenuri – Cooperativa Agricolă de Producţie „Vierul”.

– Raionul Călăraşi: ***Cariera „Cimitirul Cailor”***, cu suprafaţa de 2 ha, amplasamentul – la nord de satul Păuleşti, deţinătorii de terenuri – Societatea pe Acţiuni “Pă-

uleşti"; ***Râpa lui Tofan***, cu suprafaţa de 5 ha, amplasamentul – la marginea vestică a satului Vălcineţ, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Vălcineţ"; ***Râpa „În Dos"***, cu suprafaţa de 2 ha, amplasamentul – la 1 km sud de satul Sipoteni, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Sipoteni".

– **Raionul Criuleni:** ***Soluri fosile pe terasele nistrene***, cu suprafaţa de 44 ha, amplasamentul – la nord-vest de satul Mălăieşti, ocolul silvic Vadul lui Vodă, Mălăieşti, parcela 13, subparcela 6, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Chişinău; ***Aflorimentul Goian***, cu suprafaţa de 2 ha, amplasamentul – la 0,5 km de intersecţia autostrăzilor Leuşeni şi Chişinău-Criuleni, ocolul silvic Vadul lui Vodă, Leuşeni-IV, parcela 32, subparcela 1, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Chişinău; ***Peştera surprizelor***, cu suprafaţa de 0,4147 ha, amplasamentul – la 2 km nord-est de oraşul Criuleni, trupul de pădure Zolonceni, parcela 27, subparcela D, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Chişinău.

– Raionul Dubăsari: ***Vâlceaua „La Humărie"***, cu suprafaţa de 64 ha, amplasamentul – la vest de satul Ustia, pe versantul stâng al râului Răut, ocolul silvic Criuleni, Răculeşti, parcela 10, subparcelele 8-18, deţinător de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Chişinău.

– Raionul Ialoveni: ***Râpele de la Văsieni***, cu suprafaţa de 3 ha, amplasamentul – pe versantul drept al văii râului Botna, la vest de spital, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricoă „Văsieni"; ***Aflorimentul Costeşti***, cu suprafaţa – 1 ha, amplasamentul – la nord de satul Costeşti, pe coasta stângă a văii râului Botna, lângă drumul spre Mileştii Mici, deţinătorii de terenuri – Primăria satului Costeşti, Societatea pe Acţiuni „Ialoveni"; ***Reciful Ialoveni***, cu suprafaţa de 3 ha, amplasamentul – lângă oraşul Ialoveni, pe drum spre satul Costeşti, pe malul stâng al râului Işnovăţ, deţinătorii de terenuri – Asociaţia Ştiinţifică de Producţie „Codru".

– **Raionul Nisporeni:** ***Hârtopul de lângă oraşul Nisporeni***, cu suprafaţa de 200 ha, amplasamentul – la 6 km sud de oraşul Nisporeni, pe malul stâng al râului Nârnova, deţinătorii de terenuri – Firma Agricolă „Nisporeni"; ***Fractura tectonică Selişte***, cu suprafaţa de 240 ha, amplasamentul – la 1 km sud de satul Selişte, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Moldova".

– Raionul Orhei: ***Amplasament de vertebrate fosile***, cu suprafaţa de 2 ha, amplasamentul – la marginea de vest a satului Pocşeşti, deţinătorii de terenuri – Primăria satului Donici; ***Defileul Orhei***, cu suprafaţa de 100 ha, amplasamentul – oraşul Orhei, deţinătorii de terenuri – Primăria oraşului Orhei; ***Recif pe malul râului Răut***, cu suprafaţa de 3 ha, amplasamentul – satul Piatra, malul drept al râului Răut, deţinătorii de terenuri – Primăria satului Pohorniceni; ***Stânca Mâgla***, cu suprafaţa de 3 ha, amplasamentul – la 0,5 km nord-vest de satul Piatra, deţinătorii de terenuri – Primăria satului Piatra.

– **Raionul Rezina:** ***Amplasamentul de floră fosilă de lângă satul Ignăţei***, cu suprafaţa de 1 ha, amplasamentul – la sud de satul Ignăţei lângă punctul trigonometric 225,5 m, deţinătorii de terenuri – Primăria satului Ignăţei; ***Amplasament fosil de dinoteriu***, cu suprafaţa de 1 ha, amplasamentul – la sud de satul Pripiceni-Răzeşi, coasta dreaptă

a văii râului Cogâlnic, deținătorii de terenuri – Primăria satului Pripiceni-Răzeşti; ***Cariera din Boşerniţa (părăsită)***, cu suprafaţa de 5 ha, amplasamentul – la vest de satul Boşerniţa, deţinătorii de terenuri – Primăria oraşului Rezina; ***Argile etuliene pe malul Nistrului***, cu suprafaţa de 3 ha, amplasamentul – la vest de satul Ciorna, deţinătorii de terenuri – Primăria oraşului Rezina.

– **Raionul Străşeni:** ***Cariera „Cazacu”***, cu suprafaţa de 3 ha, amplasamentul – la nord de staţia de cale ferată Vatra, deţinătorii de terenuri – Primăria municipiului Chişinău; ***Râpa “La Chetrărie”***, cu suprafaţa de 3 ha, amplasamentul – la est de satul Vorniceni, deţinătorii de terenuri – Primăria satului Vorniceni.

– **Raionul Şoldăneşti:** ***Profilul geologic de lângă satul Socola***, cu suprafaţa de 10 ha, amplasamentul – la sud-vest de satul Socola, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Ştefan Vodă”; ***Aflorimentul Răspopeni***, cu suprafaţa de 15 ha, amplasamentul – la 1 km sud de satul Răspopeni, pe drumul spre satul Ignăţei, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Răspopeni”; ***Cariera părăsită de lângă staţia de cale ferată Şoldăneşti***, cu suprafaţa de 1 ha, amplasamentul – la vest de staţia de calea ferată Şoldăneşti şi la nord de satul Olişcani, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Biruinţa”.

– **Raionul Ungheni:** ***Terasa levantină din zona codrilor***, cu suprafaţa de 5 ha, amplasamentul – la 1,5 km sud-est de satul Buciumeni, pe panta stângă a vâlcelei râului Gârla-Mare, la cumpăna apelor, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Buciumeni”; ***Panta abruptă de lângă satul Sineşti***, cu suprafaţa de 1 ha, amplasamentul – la 2 km sud-vest de satul Sineşti, pe panta stângă a vâlcelei râului Pojarna, Tincău, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Sineşti”.

B. Hidrologice

– Raionul Călăraşi: ***Apele minerale din satul Hârjauca***, cu suprafaţa de 1,5 ha, amplasamentul – satul Hârjauca, în partea de jos a vâlcelei Hârtop, deţinătorii de terenuri – sanatoriul „Codru”; ***Izvoarele nr.1 şi nr.2 din satul Nişcani***, cu suprafaţa de 1 ha, amplasamentul – satul Nişcani, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Nişcani”; ***Izvorul lui Ştefan cel Mare***, cu suprafaţa de 0,5 ha, amplasamentul – la est de satul Vălcineţ, deţinătorii de terenuri – Primăria satului Vălcineţ.

– **Raionul Criuleni:** ***Izvoarele minerale din satul Oniţcani***, cu suprafaţa de 1,5 ha, amplasamentul – câte două izvoare în satul Oniţcani şi în valea râului Rădi, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Oniţcani”.

– **Raionul Dubăsari:** ***Havuzul Mare***, cu suprafaţa de 1 ha, amplasamentul – la sud de oraşul Dubăsari, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Puti Ilicea”.

– **Raionul Hânceşti:** ***Izvorul din satul Nemţeni***, cu suprafaţa de 0,5 ha, amplasamentul – în centrul satului Nemţeni, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Hlopeşti”.

– **Raionul Orhei:** ***Izvorul din satul Cucuruzeni***, cu suprafaţa de 0,5 ha, amplasamentul – pe malul drept al râului Cogâlnic, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Frunze”; ***Izvorul din satul Izvoare***, cu suprafaţa de 0,5 ha, amplasamentul – satul Izvoare, în ograda dlui Caraman V., deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă

„Glia”; ***Izvorul din satul Jeloboc***, cu suprafaţa de 10 ha, amplasamentul – la 1 km sud-est de satul Jeloboc, deţinătorii de terenuri – Primăria satului Piatra.

– **Raionul Rezina:** ***Izvoarele din satul Horodişte***, cu suprafaţa de 1,5 ha, amplasamentul – satul Horodişte, deţinătorii de terenuri – Primăria satului Horodişte.

– **Raionul Şoldăneşti:** ***Izvorul Cărăuşilor***, cu suprafaţa de 0,5 ha, amplasamentul – satul Climăuţii de Jos pe panta dreaptă a râuleţului, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Nistru”; ***Izvoarele din preajma satului Zahorna***, cu suprafaţa de 1 ha, amplasamentul – satul Zahorna, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Moldova”; ***Izvorul din satul Sămăşcani***, cu suprafaţa de 1,5 ha, amplasamentul – satul Sămăşcani, în vale, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Şevcenko”.

– **Raionul Teleneşti:** ***Izvoarele din satul Ordăşei***, cu suprafaţa de 1,2 ha, amplasamentul – coasta stângă a râului Răut, satul Ordăşei, deţinătorii de terenuri – Primăria satului Ordăşei.

C. Botanice

C1. Sectoare reprezentative cu vegetaţie silvică:

– Raionul Anenii Noi: ***Schinoasa Mare***, cu suprafaţa de 15 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Anenii Noi, Schinoasa Mare, parcela 5, subparcela 3, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Chişinău.

– **Raionul Călăraşi:** ***Hârjauca-Sipoteni***, cu suprafaţa de 5,4 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Hârjauca, Hârjauca-Sipoteni, parcela 36, subparcelele 8, 10, 31, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Călăraşi.

– **Raionul Criuleni:** ***Pădure de plop***, cu suprafaţa de 0,3 ha, amplasamentul – satul Dubăsarii Vechi, deţinătorii de terenuri – Societatea pe Acţiuni „Dubăsarii Vechi”; ***Pogoreloe***, cu suprafaţa de 5,6 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Grigoriopol, Pogoreloe, parcela 27, subparcela 6 , deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Bender.

C2. Arbori seculari – în număr de 276.

IV. Rezervaţiile naturale (prezentate pe raioane)

A) Silvice

– Raionul Anenii Noi: ***Voinova***, cu suprafaţa de 27 ha, amplasamentul – la nord de satul Şerpeni, ocolul silvic Anenii Noi, Voinova, parcela 41, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Chişinău.

– **Raionul Călăraşi:** ***Sadova***, cu suprafaţa de 229 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Călăraşi, Sadova, parcelele 33, 34, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Călăraşi; ***Boguş***, cu suprafaţa de 89 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Hârjauca, Vila Hârjauca, parcela 26, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Călăraşi; ***Leordoaia***, cu suprafaţa de 158 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Hârjauca, Hârjauca-Sipoteni, parcela 31, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Călăraşi; ***Scăfăreni***, cu suprafaţa de 97 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Hârjauca, Scăfăreni, parcela 49, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Călăraşi; ***Voinova***, cu suprafaţa de 192 ha, amplasamentul – la vest de satul Oneşti, ocolul silvic Pituşca, Voinova, parcela 11, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Călăraşi.

– **Raionul Criuleni:** ***Dubăsari***, cu suprafaţa de 93 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Grigoriopol, Dubăsari, parcela 38, subparcelele 14, 20-22, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Bender; ***Zoloceni***, cu suprafaţa de 69 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Criuleni, Zoloceni, parcela 24, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Chişinău;

– **Raionul Hâncești:** ***Dancu***, cu suprafaţa de 131 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Cărpineni, Dancu, parcelele 2, 3, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Hâncești; ***Nemţeni***, cu suprafaţa de 20,9 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Oneşti, Nemţeni, parcela 2 subparcelele 2, 3, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Hâncești; ***Sărata Galbenă***, cu suprafaţa de 220 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Cărpineni, Sărata Galbenă, parcelele 28, 32, 33, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Hâncești; ***Vila Caracui***, cu suprafaţa de 84 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Bozieni, Vila Caracui, parcela 37, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Hâncești; ***Sărata-Răzeşi***, cu suprafaţa de 27 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Cărpineni, Sărata-Răzeşi, parcela 15, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Hâncești; ***Pogăneşti***, cu suprafaţa de 203 ha, amplasamentul – la vest de satul Sărata-Răzeşi (raionul Leova), ocolul silvic Cărpineni, Pogăneşti-II, parcela 14, subparcelele 1, 4-7, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Hâncești.

– **Raionul Ialoveni:** ***Moleşti***, cu suprafaţa de 5 ha, amplasamentul – la 2 km sud de satul Moleşti, ocolul silvic Răzeni, Vila Moleşti – Răzeni, parcela 11, subparcela 1; parcela 12, subparcela 3, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Cimişlia; ***Sector-etalon de pădure***, cu suprafaţa de 110,2 ha, amplasamentul – între satele Malcoci şi Condriţa, ocolul silvic de scumpie Scoreni, Scoreni, parcela 22, subparcelele 1, 2, 4, 7; parcela 23, subparcela 3, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Străşeni.

– **Raionul Nisporeni:** ***Selişte-Leu***, cu suprafaţa de 315 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Păruceni, Selişte-Leu, parcela 27-30, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Nisporeni; ***Cabac***, cu suprafaţa de 24,7 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Iurceni, Cabac, parcela 7, subparcela 17; parcela 8, subparcela 20; parcela 11, subparcela 6, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Nisporeni; ***Zberoaia – Lunca***, cu suprafaţa de 147,9 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Grozeşti, Zberoaia-Lunca parcela 8, subparcelele 1-41, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Nisporeni.

– **Raionul Orhei:** ***Cobâleni***, cu suprafaţa de 33,5 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Susleni, Cobâleni, parcela 1, subparcela 2; parcela 2, subparcelele 1, 3, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Orhei; ***Vâşcăuţi***, cu suprafaţa de 24 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Susleni, Cobâleni, parcela 1, subparcela 2; parcela 2, subparcelele 1, 3, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Orhei.

– **Raionul Străşeni:** ***Condriţa***, cu suprafaţa de 61 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Condriţa, Condriţa, parcela 17, subparcela 1, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Străşeni; ***Roşcani***, cu suprafaţa de 134 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Ghidighici, Rădeni, parcelele 10, 11, subparcelele 6, 7, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Chişinău.

– **Raionul Şoldăneşti:** ***Hligeni***, cu suprafaţa de 70 ha, amplasamentul – la nord-vest de satul Mateuţi, ocolul silvic Şoldăneşti, Hligeni, parcela 31, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Soroca.

– **Raionul Teleneşti:** ***Ghiliceni***, cu suprafaţa de 38 ha, amplasamentul – la sud-vest de satul Ghiliceni, ocolul silvic Mândreşti, Ghiliceni, parcela 24, subparcelele 1, 9, 11, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Teleneşti; ***Teleneşti***, cu suprafaţa de 111 ha, amplasamentul – la nord de satul Crăsnăşeni, ocolul silvic Teleneşti, Vila Teleneşti, parcela 50, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Teleneşti.

B) De plante medicinale

– Raionul Hâncești: ***Logăneşti***, cu suprafaţa de 710 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Logăneşti, Vila Logăneşti, parcelele 13-15, 18-20, 23, 24, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Hâncești; ***Sărata Galbenă***, cu suprafaţa de 424 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Cărpineni, Sărata Galbenă parcelele 24, 30, 31, 35, 36, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Hâncești.

– **Raionul Nisporeni:** ***Seliște***, cu suprafaţa – 315 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Păruceni, Seliște- Leu, parcelele 27-30, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Nisporeni.

V. Rezervaţii peisajere (de peisaje geografice) – prezentate pe raioane

– Raionul Anenii Noi: ***Pădurea Hârbovăţ***, cu suprafaţa de 2218 ha, amplasamentul – între satele Hârbovăţ şi Bulboaca, ocolul silvic Hârbovăţ, Vila Hârbovăţ, parcelele 8-36, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Bender; ***Teliţa***, cu suprafaţa de 124 ha, amplasamentul – la est de satul Teliţa, ocolul silvic Anenii Noi, Hârtop, parcelele 50-51, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Chişinău.

– **Raionul Călăraşi:** ***Ţigăneşti***, cu suprafaţa de 680 ha, amplasamentul – între satele Săseni, Tabăra, Ţigăneşti, Bravicea, ocolul silvic Bravicea, Bravicea, parcelele 50, 51, 58, 61, 62, 64, 65, 67, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Călăraşi (580 ha), Întreprinderea Agricolă „Codreanca” (100 ha); ***Voloca Verbca***, cu suprafaţa de 407 ha, amplasamentul – între satele Sadova şi Rassvet, ocolul silvic Pituşca, Voloca Verbca, parcelele 45-48, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Călăraşi; ***Căbăieşti–Pârjolteni***, cu suprafaţa de 1213 ha, amplasamentul – între satele Căbăieşti, Pârjolteni, Seliştea Nouă, ocolul silvic Călăraşi, Căbăieşti – Pârjolteni, parcelele 47-56, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Călăraşi; ***Temeleuţi***, cu suprafaţa de 209 ha, amplasamentul – între satele Temeleuţi şi Vălcineţ, ocolul silvic Călăraşi, Temeleuţi, parcelele 12, 13, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Călăraşi.

– **Raionul Dubăsari:** ***Valea Seacă „Tamaşlâc”***, cu suprafaţa de 394 ha, amplasamentul – la nord-est de oraşul Grigoriopol, ocolul silvic Grigoriopol, Geamanat, parcelele 18, 19; Popeasca, parcelele 14-17, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Bender.

– **Raionul Hâncești:** ***Pădurea din Hâncești***, cu suprafaţa de 4499 ha, amplasamentul – între satele Lăpuşna şi Mereşeni, ocolul silvic Logăneşti, Vila Logăneşti, parcelele

35-37, 42-44; ocolul silvic Mereşeni, Vila Hâncești, parcelele 1-5, 8-13, 16-23, 26-31, 33-39, 41-45, deținătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Hâncești.

– **Raionul Nisporeni:** ***Cazimir – Mileşti***, cu suprafaţa de 500 ha, amplasamentul – între satele Mileşti, Bălăneşti, Găureni ocolul silvic Păruceni, Cazimir – Mileşti, parcelele 3-7, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Nisporeni; ***Vila Nisporeni***, cu suprafaţa de 3499 ha, amplasamentul – la sud-est de oraşul Nisporeni, ocolul silvic Nisporeni, Nisporeni, parcelele 7-38, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Nisporeni; ***Dolna***, cu suprafaţa de 389 ha, amplasamentul – la sud de satul Dolna, ocolul silvic Iurceni, Dolna, parcelele 4-6, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Nisporeni.

– **Raionul Orhei:** ***Pohrebeni***, cu suprafaţa de 1049 ha, amplasamentul – între satele Pohrebeni şi Voroneţ, ocolul silvic Pohrebeni, Pohrebeni, parcelele 14-35, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Orhei; ***Trebujeni***, cu suprafaţa de 500 ha, amplasamentul – între satele Furceni şi Trebujeni, ocolul silvic Susleni, Jeloboc-Furceni, parcelele 51, 52; ocolul silvic Ivancea, Trebujeni, parcelele 31, 32, 34, 35, 37, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Orhei (436 ha), Primăria satului Trebujeni (64 ha).

– **Raionul Rezina:** ***Saharna***, cu suprafaţa de 674 ha, amplasamentul – la vest de satul Saharna, ocolul silvic Rezina, Saharna, parcelele 17-23, 25-28; Saharna – Zemstvo, parcela 29, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Orhei; ***Ţipova***, cu suprafaţa de 306 ha, amplasamentul – împrejurimile satului Ţipova, ocolul silvic Pohrebeni, Stânca-Horodişte, parcela 42; Horodiște-Funduc, parcelele 43, 44; Scala-Stânca, parcela 45, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Orhei (204 ha), Întreprinderea Agricolă „Lalova” (102 ha).

– **Raionul Străşeni:** ***Căpriana – Scoreni***, cu suprafaţa de 1762,4 ha, amplasamentul – între satele Lozova, Vorniceni, Pănăşeşti, Truşeni, Cojuşna, ocolul silvic Căpriana, Căpriana, parcela 21, subparcelele 7-14; parcela 27, subparcelele 4-13; parcela 33, subparcelele 2, 3, 5; parcelele 28-30, 34-36; ocolul silvic Scoreni, Scoreni, parcelele 1-8, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Străşeni.

– **Raionul Şoldăneşti:** ***Climăuţii de Jos***, cu suprafaţa de 668 ha, amplasamentul – la sud de satul Climăuţii de Jos, ocolul silvic Şoldăneşti, Climăuţi, parcelele 5-9; Socola, parcelele 10, 11; Pridnestrovscoe, parcela 1, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Soroca; ***Dobruşa***, cu suprafaţa de 2364 ha, amplasamentul – între satul Olişcani şi râul Ciorna, ocolul silvic Olişcani, Olişcani-Prisaca, parcelele 22, 23; Dobruşa, parcelele 14-17, subparcelele 1-11, 13-26; parcelele 18-21, 24-37, 40- 44, subparcelele 1-16; parcela 45, subparcelele 1-6; parcelele 46-57, subparcelele 1-11; parcela 58, subparcelele 1-20; parcelele 59-68, 70, 71, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Soroca; ***Poiana Curătura***, cu suprafaţa de 692 ha, amplasamentul – între satele Poiana şi Tarasova (raionul Rezina), ocolul silvic Şoldăneşti, Poiana, parcelele 12, 13; Curătura-Tabora, parcelele 14-17; Curătura-Corn, parcela 18, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Soroca.

– **Raionul Ungheni:** ***Valea Mare***, cu suprafaţa de 373 ha, amplasamentul – la sud de oraşul Ungheni, ocolul silvic Ungheni, Valea Mare, parcela 25; Moreni-Balta, parcelele 26, 27, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Ungheni.

VI. Rezervaţiile de resurse: ***Cernoziom levigat gras al zonei silvice centrale a Moldovei***, cu suprafaţa de 4 ha, amplasamentul – satul Ivancea, sectorul 1 al asolamentului de câmp, câmpul nr.8 , deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Ivancea", raionul Orhei.

VII. Arii cu management multifunctional (prezentate pe raioane)

A) Sectoare reprezentative cu vegetaţie de luncă:

– **Raionul Orhei:** ***Luncă cu dumbravnic***, cu suprafaţa de 10 ha, amplasamentul – lunca inundabilă a râului Răut, satul Isacova, deţinătorii de terenuri – Primăria satului Isacova.

– **Raionul Străşeni:** ***Luncă cu bumbăcariţă***, cu suprafaţa de 20 ha, amplasamentul – valea râului Buda, Căpriana, parcelele 19-21, deţinătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Străşeni; ***Luncă cu bumbăcariţă***, cu suprafaţa de 15 ha, amplasamentul – zona de protecţie a rezervaţiei ştiinţifice „Codru", între parcelele 5, 9, 10 , deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Lozova".

– **Raionul Teleneşti:** ***Luncă cu firuţă***, cu suprafaţa de 20 ha, amplasamentul – afluentul râului Răut, satul Chiţcanii Vechi, deţinătorii de terenuri – Primăria satului Chiţcanii Vechi; ***Luncă cu puccinelie gigantic***, cu suprafaţa de 30 ha, amplasamentul – lunca inundabilă a râului Ciulucul Mare, satul Verejeni, deţinătorii de terenuri – Primăria satului Verejeni; ***Luncă cu puccinelie distanţată***, cu suprafaţa de 10 ha, amplasamentul – lunca inundabilă a râului Ciulucul Mijlociu, satul Verejeni, deţinătorii de terenuri – Primăria satului Verejeni; ***Luncă cu vegetaţie halofită***, cu suprafaţa de 20 ha, amplasamentul – lunca inundabilă a râului Ciulucul Mare, satul Băneşti, deţinătorii de terenuri – Primăria satului Băneşti; ***Luncă cu predominarea golomăţului***, cu suprafaţa de 20 ha, amplasamentul – lunca inundabilă a râului Ciulucul Mijlociu, satul Zgărdeşti, deţinătorii de terenuri – Primăria satului Zgărdeşti; ***Luncă cu iarba-cîmpului gigantică***, cu suprafaţa de 8 ha, amplasamentul – afluentul râului Ciulucul Mijlociu, satul Mândreşti, deţinătorii de terenuri – Primăria satului Mândreşti.

– **Raionul Ungheni:** ***Luncă cu ovăzcior***, cu suprafaţa de 4 ha, amplasamentul – afluentul râului Cula, satul Cornova, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Năpădeni"; ***Luncă cu păiuş***, cu suprafaţa de 57 ha, amplasamentul – lunca inundabilă a râului Cula, satul Condrăteşti, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Condrăteşti"; ***Luncă cu coada-vulpii***, cu suprafaţa de 59,5 ha, amplasamentul – lunca inundabilă a râului Cula, satul Hârceşti, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Luceafărul"; ***Luncă cu păiuş***, cu suprafaţa de 21,4 ha, amplasamentul – lunca inundabilă a râului Cula, satul Hârceşti, deţinătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Luceafărul"; ***Luncă cu firuţă***, cu suprafaţa de 12,8 ha, amplasamentul – lunca inundabilă a râului Cula, satul Hârceşti, deţinătorii de terenuri – întreprinderea Agricolă „Luceafărul".

VIII. Grădinile dendrologice: ***Grădina Dendrologică din Chișinău***, cu suprafața de 83 ha, amplasamentul – municipiul Chișinău, str. George Enescu nr.5, deținătorii de terenuri – Primăria municipiului Chișinău.

IX. Monumentele de arhitectură peisajeră (prezentate pe raioane)

– Raionul Anenii Noi: ***Parcul Hârbovăț***, cu suprafața de 2,2 ha, amplasamentul – Ocolul silvic Hârbovăț, Vila Hârbovăț, parcela 33, subparcela 29, deținătorii de terenuri – Gospodăria Silvică de Stat Bender.

– **Raionul Călărași:** ***Alei de larice și tei, grupuri de conifere***, cu suprafața de 2 ha, amplasamentul – satul Rassvet, deținătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Codru”.

– **Raionul Criuleni:** ***Parcul din satul Bălăbănești***, cu suprafața de 5 ha, amplasamentul – satul Bălăbănești, deținătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Moldova”; ***Parcul din satul Micleşti***, cu suprafața – 2 ha, amplasamentul – satul Micleşti, deținătorii de terenuri – Școala Medie din satul Micleşti.

– **Raionul Nisporeni:** ***Parcul din satul Mileşti***, cu suprafața de 3 ha, amplasamentul – satul Mileşti, deținătorii de terenuri – Întreprinderea Agricolă „Mileşti”.

– **Raionul Orhei:** ***Parcul din satul Ivancea***, cu suprafața de 3 ha, amplasamentul – satul Ivancea, deținătorii de terenuri – Primăria satului Ivancea.

– **Municipiul Chișinău:** ***Grădina Muzeului Național de Etnografie și Istorie Naturală***, cu suprafața de 0,075 ha, amplasamentul – str. M. Kogălniceanu nr. 82, deținătorii de terenuri – Ministerul Culturii; ***Parcul de cultură și odihnă „Valea Morilor”***, cu suprafața de 113,9 ha, amplasamentul – orașul Chișinău, deținătorii de terenuri – Primăria municipiului Chișinău.

X. Grădina Zoologică din Chișinău, cu suprafața de 20 ha, amplasamentul – municipiul Chișinău, bd. Dacia nr. 50/7, deținătorii de terenuri – Primăria municipiului Chișinău.

XI. Grădina Botanică din Chișinău, cu suprafața de 105 ha, amplasamentul – municipiul Chișinău, str. Pădurii nr. 18, deținătorii de terenuri – Academia de Științe a Moldovei.

Numărul ariilor naturale protejate pe raioane este prezentat în *tabelul 1*. Constatăm că în RDC a Republicii Moldova cel mai mare număr de arii naturale protejate de stat este în municipiul Chișinău – 92 arii protejate (87 arbori seculari, 1 grădină dendrologică, 1 grădină botanică, 1 grădină zoologică, 2 monumente de arhitectură peisajeră). Pe locul II se află raionul Călărași – 87 arii protejate (3 monumente ale naturii geologice și paleontologice, 3 monumente hidrologice, 1 monument al naturii botanic reprezentat de sector reprezentativ cu vegetație silvică, 70 arbori seculari, 5 rezervații naturale silvice, 4 rezervații peisajere și 2 monumente de arhitectură peisajeră). Pe ultimul loc din regiune se află raionul Ialoveni cu 5 arii protejate (3 monumente ale naturii geologice și paleontologice, 2 rezervații naturale silvice). Astfel, în total pe teritoriul Regiunii de Dezvoltare Centru a Republicii Moldova sunt situate 401 arii naturale protejate de stat (1 parc național, 3 rezervații științifice, 28 monumente ale naturii geologice și paleontologi-

ce, 14 monumente ale naturii hidrologice, 4 monumente al naturii botanice reprezentate de sectoare reprezentative cu vegetaţie silvică, 276 arbori seculari, 26 rezervaţii naturale silvice, 3 rezervaţii naturale de plante medicinale, 20 rezervaţii peisajere, 1 rezervaţie de resurse, 14 arii cu management multifuncţional, 8 monumente de arhitectură peisajeră, 1 gradină dendrologică, 1 grădină botanică şi 1 gradină zoologică), ceea ce facilitează practicarea ecoturismului în această regiune.

Tabelul 1

Efectivul ariilor naturale protejate de stat din Regiunea de Dezvoltare Centru a Republicii Moldova

Raionul	**Parcuri naţionale**	**Rezervaţii ştiinţifice**	**Monumente ale naturii**				**Rezervaţii naturale**		**Rezervaţii peisajere**	**Rezervaţii de resurse**	**Arii cu management multifuncţional**	**Grădini dendrologice / botanice**	**Monumente de arhitectură peisajeră**	**Grădini zoologice**	**Total fără arbori seculari**	**Total (inclusiv arbori seculari)**
					Botanice											
			Geologice şi paleontologice	**Hidrologice**	**Sectoare reprezentative cu vegetaţie silvică**	**Arbori seculari**	**Silvice**	**De plante medicinale**								
Anenii Noi			1		1	48	1		2				1		**6**	**54**
Călărași			3	3	1	70	5		4				1		**17**	**87**
Criuleni			3	1	2		2						2		**10**	**10**
Dubăsari		1	1	1		17			1						**4**	**21**
Hâncești				1		1	6	2	1						**10**	**11**
Ialoveni			3				2								**5**	**5**
Nisporeni			2			4	3	1	3				1		**10**	**14**
Orhei	1		4	3		7	2		2	1	1		1		**14**	**21**
Rezina			4	1		1			2						**7**	**8**
Strășeni		1	2			30	2		1		2				**8**	**38**
Șoldănești			3	3		2	1		3						**10**	**12**
Telenești				1		2	2				6				**9**	**11**
Ungheni		1	2			7			1		5				**9**	**16**
Mun. Chișinău						87						1/1	2	1	**5**	**92**
Total	**1**	**3**	**28**	**14**	**4**	**276**	**26**	**3**	**20**	**1**	**14**	**2**	**8**	**1**	**124**	**401**

CONCLUZII

RDC deţine un patrimoniu ecoturistic valoros, cu potenţial mare de valorificare. În pofida acestui fapt, ecoturismul în această regiune este încă un segment destul de îngust al pieţei turistice, confruntat cu numeroase probleme: promovarea modestă la nivel naţional şi internaţional; existenţa unei oferte limitate, slab diversificate; slaba dezvoltare a infrastructurii specifice ecoturismului la nivelul ariilor protejate; nivelul redus de pregătire a celor angajaţi în domeniu etc. Transformarea arealului RDC în destinații ecoturistice cu notorietate la nivel național și internațional va contribui la prestarea unor servicii turistice de calitate, la protejarea și conservarea resurselor naturale și indirect la creșterea calității vieții comunităților umane locale.

Referințe:

1. *Legea privind fondul ariilor naturale protejate de stat nr. 1538-XIII din 25.02.98.* Disponibil: egis.md/cautare/getResults?doc_id=131979&lang=ro# [Accesat: 02.09.2023].
2. BRAN, F., SIMON, T., NISTOREANU, P. *Ecoturism*. Bucureşti: Ed. Economică, 2000. 175 p. SBN 973-590-302-4
3. GHEORGHILAS, A. *Geografia turismului*. Metode de analiză în turism. București: Ed. Universitară, 2014, 280 p. ISBN: 978-606-28-0065-9
4. COCÎRȚĂ, P. *Ariile naturale protejate în Republica Moldova – statutul de management*: probleme și soluții. Conferinţa Internaţională „Mediul și schimbarea climei: de la viziune la acțiune”. Chișinău, Rep. Moldova, 5-6 iunie 2015, p.120 -123. ISBN 978-9976-9898-7-9
5. DAVID, A. ș.a. *Ariile naturale protejate din Moldova. Vol. 1. Monumente ale naturii: geologice, paleontologice, hidrologice, pedologice*. Chișinău: Știința, 2016. 176 p. ISBN 978-9975-85-058-2
6. POSTOLACHE, Gh. *Ariile naturale protejate din Moldova. Vol. 2. Arbori seculari*. Chișinău: Știința, 2015. 180 p. ISBN 978-9975-67-967-1
7. POSTOLACHE, Gh., LAZU, Șt. *Ariile naturale protejate din Moldova. Vol. 3. Rezervații silvice.* Moldova. Chișinău: Știința, 2018. 212 p. ISBN 978-9975-85-151-0
8. POSTOLACHE, Gh. ș.a. *Ariile naturale protejate din Moldova. Vol. 4. Pajiști și monumente de arhitectură peisajeră*. Chișinău: Știința, 2017. 180 p. ISBN 978-9975-85-100-8
9. SOCHIRCĂ, V., BEJAN, I. *Resurse turistice* (suport de curs). Chişinău: CEP USM, 2011. 140 p. ISBN 978-9975-71-083-1.

Lucrare realizată în cadrul Proiectului Federal 23-IC-11132762-107 Moldova Eco-Tourism Blended Learning Training Program, finanțat de Serviciul American pentru Păduri (USFS din SUA)

ESTIMAREA DEFICITULUI DE SATURAŢIE ŞI A PREJUDICIILOR MATERIALE CAUZATE DE PLOILE TORENŢIALE ÎN EXCES

ESTIMATION OF SATURATION DEFICIT AND THE MATERIAL DAMAGE CAUSED BY EXCESS TORRENTIAL RAINS

Viorica ŢURCANU, ORCID: 0009-0008-0161-0819
Galina MÎNDRU, ORCID: 0009-0009-6679-6113
Institutul de Ecologie şi Geografie,
Chişinău, Republica Moldova

CZU: 551.583.1(478)

e-mail: tviorelia@gmail.com
e-mail: mindru.galina@mail.ru

Warm season's hydrothermal regime's knowledge is extremely important from the point of view of applied decision-making in the areas of agriculture's sustainable development. Climatic variability of the past few decades determines a continuous estimation of warm season's hydrothermal regime, aiming to ensure the optimal supply of heat and humidity resources for the agricultural plants. The present article analyzes the thermal and humidity regimes during the summer months, the period during which the major growth and intensive development of the agricultural plants is taking place, allowing us to identify the particularities of the said regimes spatio-temporal distribution The estimation of the concomitant evolution of the saturation deficit (mb) with the number of the dry days demonstrate a rising trend for the both of these climatic components, starting with the 80s of the XXth century; the most essential values are observed on almost entire territory of the republic in the end of the first decade of the XXIst century. Also in this period we observe the highest material losses caused by the excesses of atmospheric precipitations. The value of the losses caused by the torrential rains during the warmest semester of the year varies significantly by the month, both at the republic's level and at the level of the separate region, being determined by the variation of the main parameters of these rains. Thus, humidity deficit and pluviometric excess had occurred regularly in the regional climatic system and are caused by the changes in the actual global climate.

Cuvinte cheie: analiza spaţio-temporală, perioada caldă a anului, precipitaţii atmosferice.

INTRODUCERE

Variabilitatea climatică din ultimele decenii determină estimarea continuă a regimului hidrotermic din perioada caldă a anului, cu scopul asigurării optime a culturilor agricole cu resurse de căldură şi umezeală [1]. În limitele Republicii Moldova se consideră după datele multianuale că, vara începe cu trecerea temperaturii medii diurne peste +l5ºC, care are loc la 8–10 mai, în partea de sud, şi la 19–21 mai, în partea de nord, şi continuă de obicei 115–135 zile. Media lunară a temperaturii aerului în perioada de vară nu depăşeşte +22ºC. Vara scade umiditatea relativă, creşte numărul zilelor senine până la 16–20 zile. Suma

totală de precipitații din timpul verii oscilează în medie de la 150 mm la sud până la 210 mm la nord. O cantitate mai mare de precipitații se înregistrează în regiunea Codrilor (222 mm). Maximele mediilor lunare de precipitații revin lunii iunie (60–80 mm). Precipitațiile cad mai mult sub formă de ploi torențiale (averse). Averse deosebit de intense au fost înregistrate în iunie 1948, august 1994, iulie 2008. Spre sfârșitul verii cantitatea de precipitații scade pe tot teritoriul țării. În august ele constituie în medie 40–60 mm de precipitații.

În același timp, în cadrul acestui anotimp, mai ales în iulie, evaporarea totală crește până la 80–90 mm, de aceea la începutul lunii iulie începe perioada secetoasă, care durează aproximativ 70–100 zile. Secete mari au fost înregistrate în 1946, 1994, 2000, 2007, 2012, 2015, 2016, 2017,2018. Un fenomen meteorologic nefavorabil pentru agricultură în perioada de vară este suhoveiul, care provoacă evaporarea intensă a umezelii din sol, vătămarea masei vegetative, pălirea cerealelor etc. În iunie înfloresc vița-de-vie, grâul de toamnă, cartoful. La mijlocul lui iulie înflorește floarea-soarelui, începe recoltarea orzului de primăvară, a grâului de toamnă, a caiselor. În august și la începutul lui septembrie se coc soiurile timpurii de struguri, prunele, perele, coarnele etc. Cu toate acestea, variațiunile climatice din ultima perioadă de timp, demonstrează că atât deficitul cât și surplusul regimului de umiditate aduc mari prejudicii ramurii Agricole, ceea ce condiționează faptul, că este necesară o investigație actualizată a regimului hidrotermic în limitele țării.

MATERIALE ȘI METODE

Drept material inițial de cercetare au servit datele Serviciului Hidrometeorologic de Stat pentru perioada contemporană de cercetare cu includerea ultimelor decenii- perioadă de timp care înregistrează și cele mai mari pagube materiale, cauzate fie de deficitul sau excesul termic sau pluviometric.

Analiza temporală și caracteristica statistică a parametrilor climatici supuși studiului (media multianuală, deviația standard, coeficientul de variație) și regresională a fost realizată în cadrul Programului Statgraphics Centurion XVI (fig. 1).

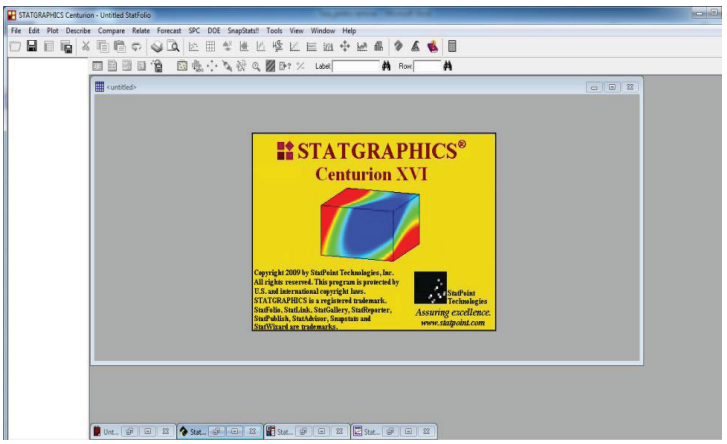


Fig. 1. Interfața programului de analiză statistică Statgraphics

Paralel s-a utilizat şi *Instat Plus 3.36* (fig. 2) care reprezintă un pachet statistic complex, simplu în utilizare, dar care poate sprijini orice cercetare care presupune o analiză a datelor. Finanţat de oficiul meteorologic britanic MetOffice, Instat Plus a fost dezvoltat în special pentru analize statistice de natură climatică. Acest program de analiză statistică include mai multe facilităţi pentru prelucrarea datelor climatice. De rând cu calcularea indicilor statistici centrali, Instat Plus ne oferă posibilitatea să stabilim numărul de cazuri în care anumite praguri ale elementului analizat au fost depăşite.

Studierea ploilor torenţiale din semestrul cald al anului pe teritoriul Republicii Moldova a fost realizată prin mijloace moderne de lucru, utilizând metode şi teste statistice, precum şi tehnici SIG (fig.2). Un program de analiză spaţială a seriilor de date ce caracterizează parametrii principali al ploilor torenţiale este programul ArcGis 10.2.2.

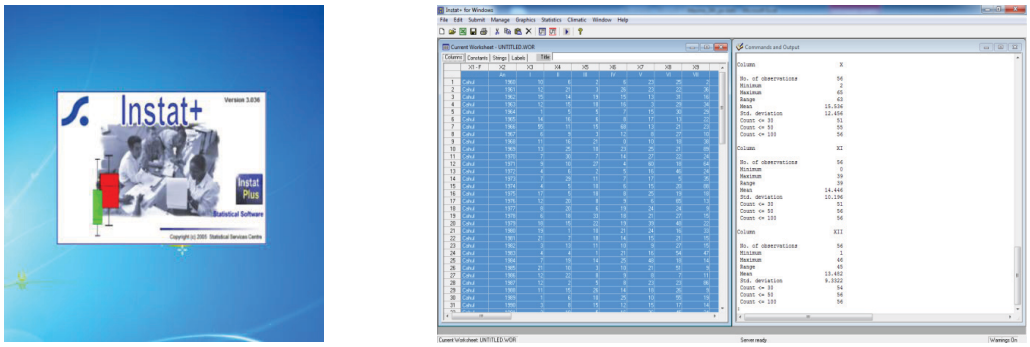


Fig. 2. Interfaţa programului de analiză statistică Instat Plus

Drept metodă deterministă de interpolare, a fost utilizată metoda – IDW (distanţa inversă ponderată) cu elaborarea unui set de hărţi.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Temperatura medie lunară, din cea mai caldă lună a anului (iulie), în perioada contemporană (1961-2022) constituie 19,7^{0}C la nord şi 21,7^{0}C la sud (fig.3). Începând cu această lună, practic anual agricultura Republicii Moldova este afectată de condiţiile meteorologice nefavorabile caracteristice acestui anotimp.

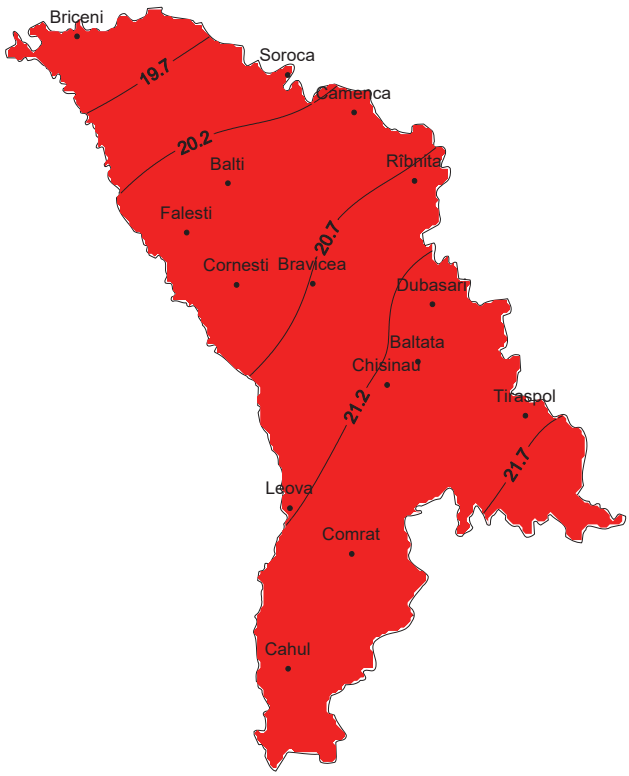


Fig. 3. Temperatura medie lunară (iulie) din perioada contemporană (1961-2022)

De aceea este extrem de important de a evidenția gradul de ariditate pentru o anumită regiune concretă, care se determină prin raportul dintre caracteristicile umidității și a celora de căldură. Teritoriul Republicii Moldova este asigurat pe deplin cu resurse de căldură, și insuficient cu cele de umiditate. Investigațiile efectuate la acest compartiment ne demonstrează, că în aspect regional predomină bilanțul negativ al umezelii – adică cantitatea de precipitații căzute nu poate asigura potențialul de căldură și energetic al teritoriului, care poate să evaporare cantități mult mai mari de apă decât primește sub formă de precipitații. Cercetările anterioare efectuate în acest domeniu denotă, că [2] deficitul în precipitații din perioada caldă a anului (aprilie-octombrie) conform datelor multianuale constituie 163 mm la nordul republicii și 457 mm la sud, ceea ce propriu zis reflectă normele climatice necesare pentru a iriga aceste regiuni.

Un alt parametru al umidității aerului, de mare importanță practică, îl reprezintă deficitul de saturație, astfel încât cunoașterea regimului acestuia prezintă un interes deosebit, ținând cont de aspectul precarității precipitațiilor și temperaturile ridicate din sezonul cald. Slaba amenajare a infrastructurii de irigații, condiționează studiul deficitului de saturație care ne oferă o viziune pragmatică asupra raporturilor dintre tensiunea maximă și tensiunea reală a vaporilor de apă. Și în cazul când între acestea două există diferențe

mari şi procesele de evaporaţie – evapotranspiraţie se intensifică, şi în cazul când diferenţele sunt mici şi aceste procese se diminuează - creşterea şi dezvoltarea culturilor sunt influenţate semnificativ.

Valorile deficitului de saturaţie (fig.4) fiind în continuă creştere, mai ales începând cu anii 80 ai secolului XX şi creşterea acesteia mai pronunţată în primul deceniu a secolului XXI (în partea centrală şi de sud) denotă la intensificarea procesului de aridizare pe teritoriul Republicii Moldova.

În paralel cu evaluarea spaţio-temporală a deficitului de saturaţie în studiu au fost precăutate şi numărul zilelor uscate pentru perioada de vegetaţie activă şi pentru perioada lunilor mai-august - perioada critică din punct de vedere a aridităţii şi uscăciunii pentru creşterea şi dezvoltarea multor grupuri de culturi agricole. Menţionăm, că „zilele uscate" sunt considerate acele zile care au fondul termic ridicat (T aerului $>25^0$C) şi umiditatea relativă a aerului scăzută (Ur<30%), fiind considerate drept zile cu impact negativ asupra parcurgerii fazelor de ontogeneză.

Aşadar, valorile anuale ale deficitului de saturaţie pentru partea de nord a republicii (Briceni) este de 4mb cu variaţii nesemnificative de la această valoare, până în ultimul deceniu, cînd acestea constituie peste 5mb. Pentru partea centrală şi de sud valorile anuale ale deficitului de saturaţie constituie mai mult de 5 mb, iar în ultimul deceniu deficitul întrece cu mult valoarea de 7mb. Deci, rezultatele obţinute ne permite să concluzionăm, că procesul de aridizare se intensifică pronunţat, începînd cu primul deceniu al XXI, ceea ce la părerea noastră se confirmă şi cu alţi indici complexi utilizaţi în cercetările efectuate.

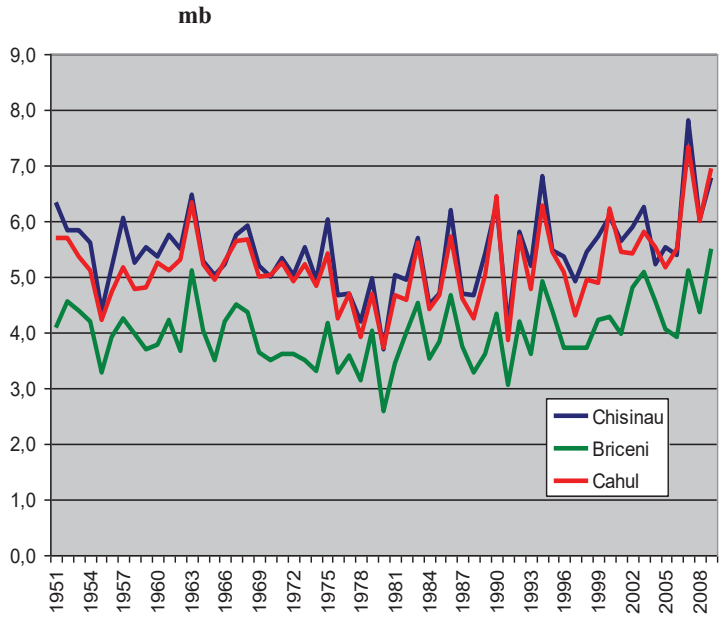


Fig. 4. Evoluţia deficitului de saturaţie (mb) pe teritoriul Republicii Moldova

Corelarea valorilor anuale ale deficitului de saturaţie cu a numărului zilelor uscate indică la strânsa legătură corelativă dintre aceşti doi parametri (0.8) pe întreg teritoriul republicii.

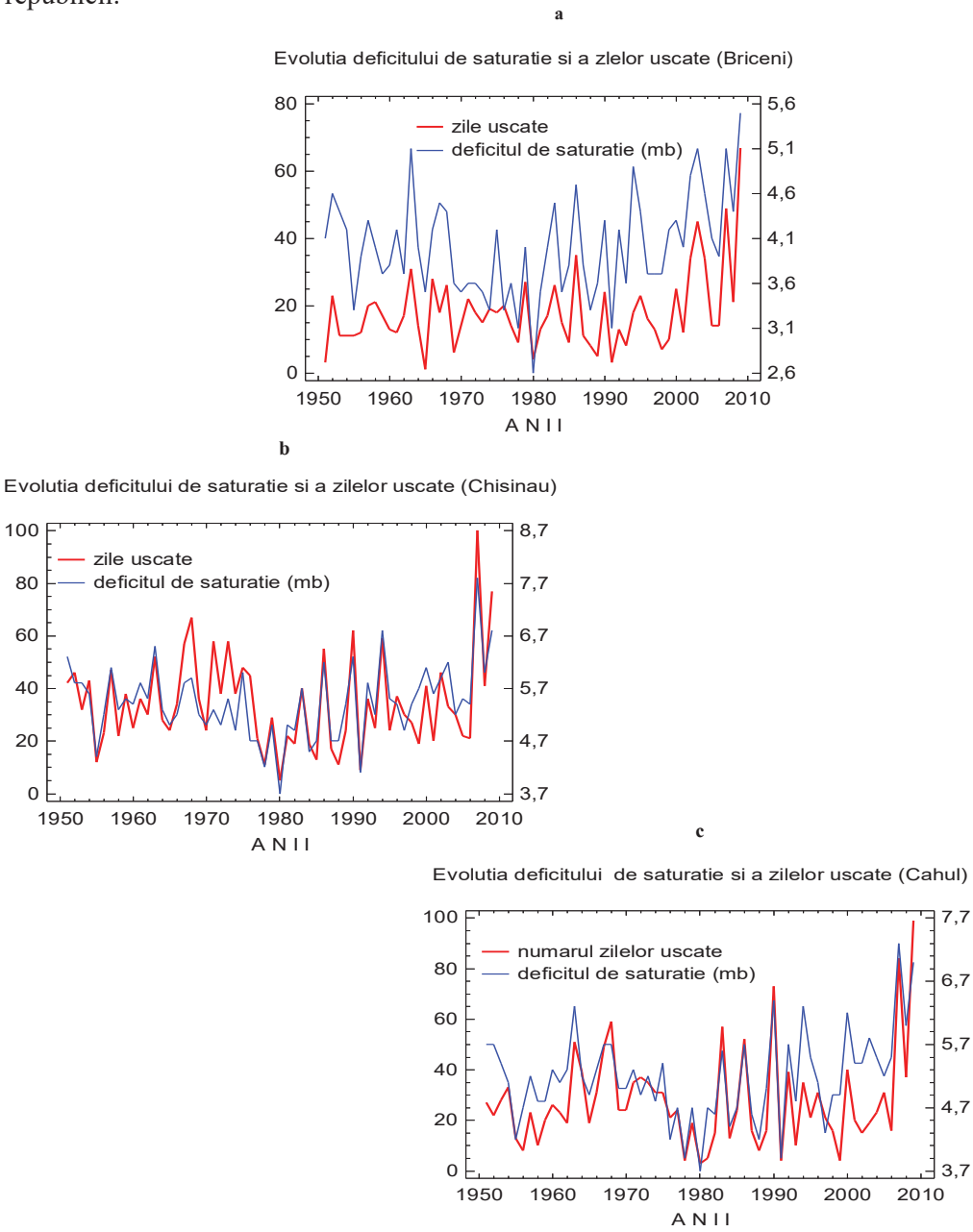


Fig. 5. Evoluţia deficitului de saturaţie (mb) şi a zilelor uscate pe teritoriul Republicii Moldova (a-Briceni, b-Chişinău, c-Cahul)

Estimarea evoluţiei concomitente a duratei deficitului de saturaţie (mb) cu a numărului zilelor uscate indică la majorarea valorilor a acestor două componente climatice, începând cu anii 80 ai secolului XX, iar către sfârşitul primului deceniu al secolului XXI se înregistrează cele mai esenţiale valori practic pe tot teritoriul republicii (fig. 5). Tot în această perioadă se atestă mari prejudicii materiale provocate de surplusul precipitaţiilor atmosferice [3]. Aşadar, atât deficitul de umiditate cât şi excesul pluviometric sunt caracteristici principale intervenite în cadrul sistemului climatic regional cauzat de schimbările climei actuale.

Analizând datele din arhiva IGSU privind variaţia spaţio-temporală a valorilor prejudiciilor materiale cauzate de ploile torenţiale în semestrul cald al anului pentru perioada 1997-2022 putem constata că aceste prejudicii sunt repartizate foarte neuniform pe teritoriul republicii şi constituie în total 5,3 miliarde lei.

Harta expusă reflectă gradul de expunere spaţială a valorilor prejudiciilor materiale cauzate de ploile torenţiale din semestrul cald al anului în profil administrativ-teritorial după cum urmează:

- cu grad sporit de expunere (cu prejudicii de peste 500 mil. lei);
- cu grad mediu de expunere (cu prejudicii între 100 și 500 mil. lei);
- cu grad redus de expunere (cu prejudicii între 50 și 100 mil. lei);
- cu grad foarte redus de expunere (cu prejudicii mai mici de 50 mil. lei).

Astfel, teritoriile cu grad sporit de expunere la risc includ UTA Găgăuzia (1043,2 mil. lei) şi raionul Taraclia (994,8 mil. lei). Aceste prejudicii sunt condiționate de intensitatea medie a ploilor torenţiale cu valori de 0,20 - 0,24 mm/min și valori mari ale intensităţii maxime (>0,88 mm/min) a acestor ploi, care sunt determinate de ciclonii mediteranieni cu caracter retrograd, intensificaţi de influenţa Mării Negre și convecţia termică foarte înaltă.

Teritoriile cu grad mediu de expunere la risc (cu prejudicii între 100 și 500 mil. lei) includ raioanele de vest ale republicii – Edineț, Rîșcani, Fălești, Ungheni, Nisporeni, Hîncești, Cantemir și Cahul, precum şi în raioanele centrale şi de sud-est - Călărași, Orhei, Căuşeni, Ştefan-Vodă, fiind sunt cauzate de ploile torenţiale cu intensitatea medie de 0,20 - 0,28 mm/min, iar intensitatea maximă de 0,83-0,88 mm/min. În aceste raioane ploile torenţiale din semestrul cald al anului însumează cantităţi excepţionale de precipitaţii, fiind generate de ciclonii mediteranieni cu caracter retrograd.

Teritoriile cu grad redus de expunere la risc (cu prejudicii între 50 și 100 mil. lei) au fost înregistrate în raioanele Donduşeni, Soroca, Drochia, Floreşti, Teleneşti şi mun. Chişinău unde intensitatea medie a ploilor torenţiale este de 0,20-0,24 mm/min, iar cea maximă are valori sub 0,84 mm/min.

Teritoriile cu grad foarte redus de expunere la risc (cu prejudicii mai mici de 50 mil. lei) au fost înregistrate în raioanele Briceni, Ocnița, Glodeni, Sîngerei, Șoldănești, Rezina, Strășeni, Criuleni, Dubăsari, Anenii Noi, Ialoveni, Leova și Cimișlia unde intensitatea medie a ploilor torenţiale este mai mică de 0.20 mm/min, iar cea maximă sub 0,84 mm/min.

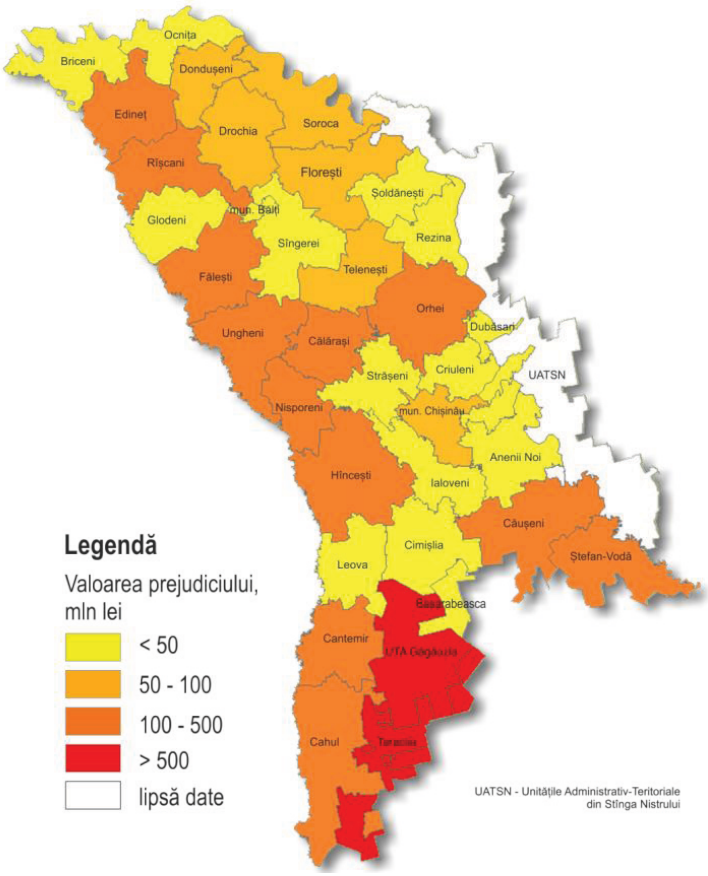


Fig. 6. Expunere a teritoriului RM față de riscul ploilor torențiale din semestrul cald al anului (1997-2022)

CONCLUZII

În baza datelor analizate privind prejudiciile cauzate de ploile torențiale în profil administrativ-teritorial, putem constata următoarele: numărul mare de ploi torențiale nu întotdeauna determină și prejudicii maximale și invers, prejudicii excepționale pot fi cauzate de un număr redus de ploi torențiale. Astfel, valoarea prejudiciilor cauzate de ploile torențiale depinde nu numai de parametrii principali a acestor ploi, dar și de influența altor factori – gradul de umezire al solului până la ploaie, înclinația pantei, structura și textura solului, prezența sau lipsa covorului vegetal. De asemenea, aceste prejudicii mai depind de momentul din an și faza de dezvoltare a culturilor de câmp.

În concluzie constatăm, că cunoașterea arealelor predispuse către manifestarea fenomenelor nefavorabile ar putea să contribuie la minimizarea impactului regimului hidrotermic nefavorabil și astfel la luarea măsurilor adecvate de adaptare către noile condiții climatice.

Referinţe:

1. NEDEALCOV, M. Resursele agroclimatice în contextul schimbărilor de climă. Tipografia ”Alina Scorohodova” 2012, Chișinău, 306 p. ISBN 978-9975-4284-8-4.
2. NEDEALCOV, M.; ȚURCANU, V. Caracteristica climatică a anotimpului de vară pe teritoriul Republicii Moldova. Tipografia ”Impressum” 2020, Chișinău, 155 p. ISBN 978-9975-3482-1-8.
3. MÎNDRU, G.; NEDEALCOV, M.; BOIAN, I. Estimarea expunerii Republicii Moldova către anumite riscuri naturale în contextul dezvoltării durabile. Tipografia ”Biotehdesign” 2019, Chișinău , 299 p. ISBN 978-9975-108-76-8

EVOLUȚIA ȘI VARIABILITATEA SPAȚIALĂ A UMEDITĂȚII RELATIVE A AERULUI VARA PE TERITORIUL REPUBLICII MOLDOVA

THE EVOLUTION AND SPATIAL VARIABILITY OF THE SUMMER RELATIVE HUMIDITY IN THE TERRITORY OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

Viorica ȚURCANU, ORCID: 0009-0008-0161-0819
IEG,USM, Chișinău, Republica Moldova

CZU: 551.583.1(478)

e-mail: tviorelia@gmail.com

Climate change directly influences the humidity regime, including the relative humidity of the air. That is way during the summer months, the main trends for changing the relative humidity regime were highlighted. Knowing the spatial variability of the relative humidity of the air during the summer months is extremally important especially in the context of an accelerated rate of climate change that is witnessed in the territory of our country. The spatial variability expressed on the digital maps obtained would be of intereste not only with reference to the agricultural sector, but it is extremely important to take into account also the measures to mitigate the impact of climate change on the forestry sector.

Cuvinte-cheie: analiză temporală, factori geografici, modelare spațială, perioadă caldă, umiditate relativă.

INTRODUCERE

Schimbările climatice influențează în mod direct regimul de umiditate, inclusiv și umiditatea relativă a aerului. Deoarece se cunosc unele particularități locale de manifestare a climei regionale inclusiv și procesul de aridizare. Este extrem de necesară stabilirea tendințelor de schimbare a regimului umidității relative în lunile de vară. În acest context este important să se evidențieze anii cu cele mai scăzute valori ale acestui parametru și să se efectueze analiza temporală pe ultimele decenii [1,2].

Gradul de ariditate pentru o anumită regiune concretă se determină prin raportul dintre caracteristicile umidității și a celora de căldură. Teritoriul Republicii Moldova este asigurat pe deplin cu resurse de căldură și insuficient cu cele de umiditate. Rezultatele cercetărilor anterioare [3] demonstrează că în aspect regional predomină bilanțul negativ al umezelii – adică cantitatea de precipitații căzute nu poate asigura potențialul de căldură și energetic al teritoriului, care este ”disponibil” să evapore cantități mult mai mari de apă, decât primește sub formă de precipitații. Orientarea agrară a țării, slaba amenajare a infrastructurii de irigații, condiționează studiul umidității relative a aerului în aspect spațial, cu scopul evidențierii arealelor vulnerabile în perioada caldă a anului – perioadă de timp în care are lor creșterea și dezvoltarea intensivă a culturilor agricole.

MATERIAL ŞI METODĂ

Drept material iniţial de studiu au servit datele iniţiale privind umiditatea relativă din cadrul lunilor de vară: iunie, iulie, august pentru 3 staţiuni meteorologice din Republica Moldova (Briceni, Chişinău, Cahul).

Perioada de cercetare au fost ultimele decenii cu perioadă 1961-2019. Baza informaţională de date şi elaborarea graficelor au fost obţinute utilizând programul statistic Centurion XVI.II (fig.1).

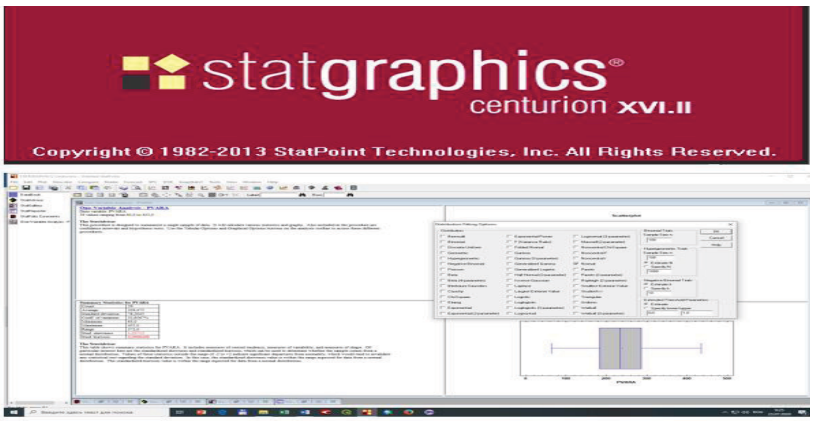


Fig. 1. Aproximarea valorilor empirice cu 45 de distribuţii teoretice (Programul Statgraphics Centurion XVI)

Reieşind din numărul limitat de staţiuni meteorologice (17) din cadrul reţelei Serviciului Hidrometeorologic de Stat din Republica Moldova, ca şi în cazul altor parametri, s-a recurs la statistica matematică pentru a evidenţia ponderea sau gradul de legătură dintre factorii geografici şi schimbarea valorilor metrologice ce caracterizează umiditatea relativă a aerului. Selectarea optimă a predictorilor semnificativi în formarea câmpurilor meteorologice a fost efectuată utilizând analiza regresiei multiple cu câteva proceduri alternative:

- procedura de pas cu includerea treptată a variabilelor
- procedura de pas cu excluderea treptată a variabilelor
- selecţia conform criteriului Melous, ce are următoarea expresie:

$$C= (SSEp-S^2)-(N-2p) \quad (1)$$

unde s^2 – eroarea medie pătratică a variabilelor, SSEp – suma erorilor la pătrat ale modelului cu parametrii p, iar N este volumul selecţiei.

- Selecţia după versiunea coeficientului de determinare R^2, corectat la nivelul mulţimii parametrilor în model ce se determină după formula:

$$R^2 = 1-[(n-1)x(1-R^2)]/(N-P) \quad (2)$$

Deoarece influența diferitor factori fizico-geografici, în distribuirea câmpurilor climatice, nu este echivalentă. De aceea, s-a selectat setul de factori „responsabili” pentru „predicţia” umidității relative a aerului în spațiu. Pe măsura selectării factorilor fizico-geografici, s-a urmărit valoarea R2 (coeficientului de determinare) şi a nivelului semnificaţiei fiecărui factor în parte, ce se introducea în model. Astfel, au fost obţinute ecuaţiile de regresie, ca și în cazul cercetărilor anterioare [4] au stat la baza modelării și interpretării spațiale a umidității relative a aerului. Modelele digitale ce caracterizează acest parametru climatic pot fi suprapuse în continuare cu regionarea fizico-geografică sau harta regiunilor administrative în regim automatizat, utilizând Sistemele Informaționale Geografice [3,4].

Perioada supusă studiului este 1960-2019 – perioadă contemporană, în care se atestă un ritm accelerat al schimbărilor climatice. Interpretarea spațială a datelor s-a efectuat în cadrul programului ArcGIS cu extensiunea Spatial Analyst.

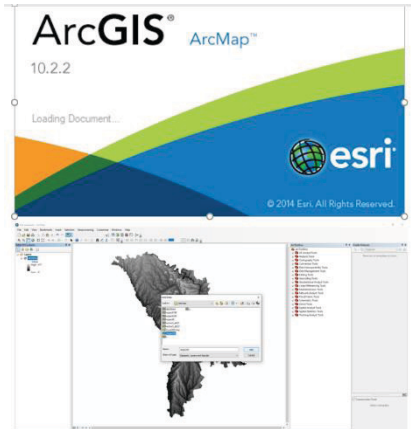


Fig. 2. Elaborarea hărților digitale (Programul ArcGIS 10.2)

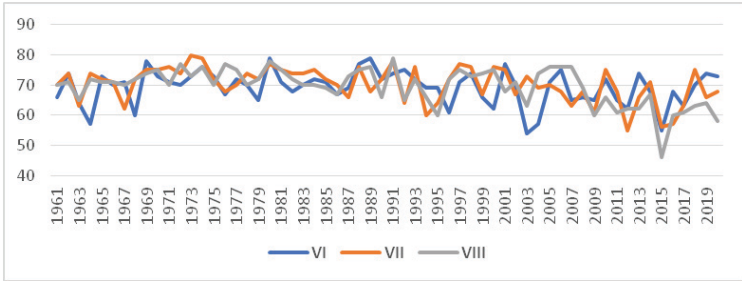
REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru teritoriul Republicii Moldova anii cu cele mai scăzute valori ale umidității relative în lunile de vară aparțin cu precădere în ultimilor ani, perioadă de timp în care se atestă și un ritm mai accelerat al schimbărilor climatice.

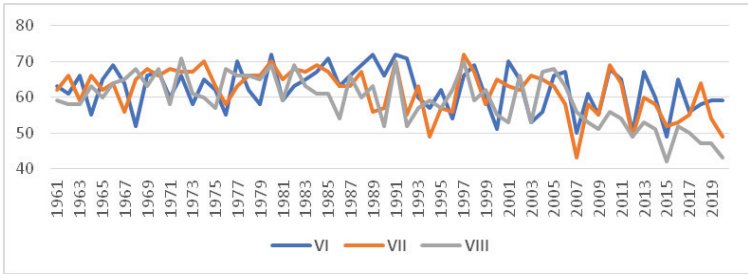
Astfel în nordul țării sub norma climatică 68,8% pentru perioada supusă studiului 1961-2019 în iunie s-au remarcat anii 2003,2015, 2004, 2000, 2012, 2017. În luna iulie când norma climatică a constituit 69,9% anii cu cele mai scăzute valori au fost 2012, 2015, 2016, 2009, 2007, 2017. În luna august ai anilor 2015, 2009, 2016, 2011, 2017, 2012, 2013, 2018 s-au atestat cele mai scăzute valori înregistrate în ultimele decenii, ceea ce constituie circa 80% din topul lunilor cu cea mai deficitară umiditate relativă a aerului.

În partea centrală a țării, unde valorile medii multianuale sunt 62,3% lunile cu deficit esențial în valorile umidității relative s-au înregistrat în anii 2015, 2007, 2012, 2000, 2003. Pentru luna iulie s-au remarcat anii 2007, 2012, 2015, 2016 , iar pentru luna august anii 2015, 2018, 2012, 2017, 2009,2014, 2016.

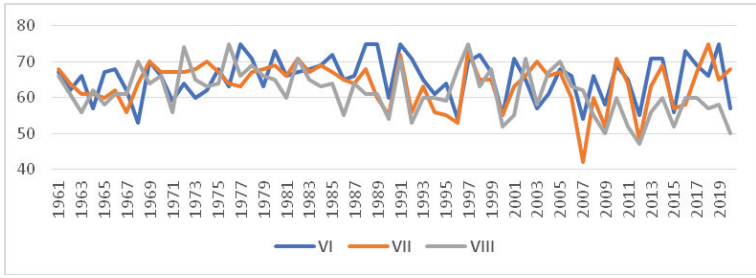
În sudul țării lunile cu deficit esențial în valorile umidității relative pentru luna iunie s-au înregistrat în anii 2007, 2000, 20012, 2015, 2003, 2009. Pentru luna iulie s-au remarcat anii 2007, 2012, 2009, 2000, iar pentru luna august anii 2012, 2009, 2000, 2011, 2015, 2001, 2008 au intrat în topul anilor cu cele mai scăzute valori numerice. Cele relatate indică la înregistrarea diferită în timp a lunilor deficitare privind umiditatea relativă a aerului.



a)



b)



c)

Fig. 3. Evoluția umidității relative a aerului în lunile de vară
(a) - Briceni, b) - Chișinău, c) - Cahul) (original)

Analiza tendințelor umidității relative confirmă faptul că în partea de nord a țării ultimii ani devin cei mai deficitari în vederea umidității relative, deși aceștia au cea mai mare pondere în topul anilor uscați, pentru lunile iulie și august încă se păstrează trendul cu semnul pozitiv. În rest pretutindeni pe teritoriul republicii, pentru toate lunile de vară, se păstrează o tendință de scădere a valorilor umidității relative a aerului.

Evoluția umidității relative a aerului, % (a: Briceni, b: Chișinău, c: Cahul 1961-2019), indică că cea mai mare variabilitate a valorilor se atestă în partea centrală a țării, în toate lunile de vară, unde începând cu ultimii 18 ani se observă o tendință stabilă de descreștere a valorilor.

Valorile umidității relative a aerului fiind în continuă descreștere, în special începând cu primul deceniu al secolului XXI şi micșorarea mai pronunțată a acesteia în ultimii ani (în partea centrală şi de sud), denotă o intensificare a procesului de aridizare pe teritoriul Republicii Moldova.

Considerăm că pentru teritoriul Republicii Moldova, situat în zona cu umiditate insuficientă, cunoaşterea legităţilor de repartiţie spaţio-temporală a umidității relative a aerului va permite explicarea multor consecințe pe care le are clima asupra diverselor ramuri ale economiei naționale, în special asupra sectorului agricol și forestier.

În repartiția spațială a valorilor ce caracterizează umiditatea relativă a aerului în cadrul anotimpului de vară cu un înalt grad de influență dintre toți factorii fizico-geografici o are latitudinea geografică, altitudinea absolută a teritoriului și gradul de înclinație a versantului. S-a constat că și rolul proceselor sinoptice în redistribuirea acestui parametru este semnificativ.

O importanţă practică semnificativă pentru sectorul agricol o are și umiditatea relativă a aerului, datorită faptului că verile în Republica Moldova se caracterizează, în cele mai dese cazuri, prin temperaturi ridicate și deficit mare pluviometric (figura 4 a, b, c).

În lipsa unui sistem modern de irigație, estimarea gradului de aridizare necesită cunoaşterea deficitului de saturaţie, atât în timp, cât și în spațiu. De asemenea, este important de a cunoaște și valorile evapotranspirației. Hărțile digitale privind repartiția spațială a umidității relative a aerului, elaborate de noi, indică că, în toate lunile de vară arealele vulnerabile sunt amplasate în sudul și sud-estul țării, unde se cere o atenție deosebită în vederea asigurării echilibrului hidric în regiune.

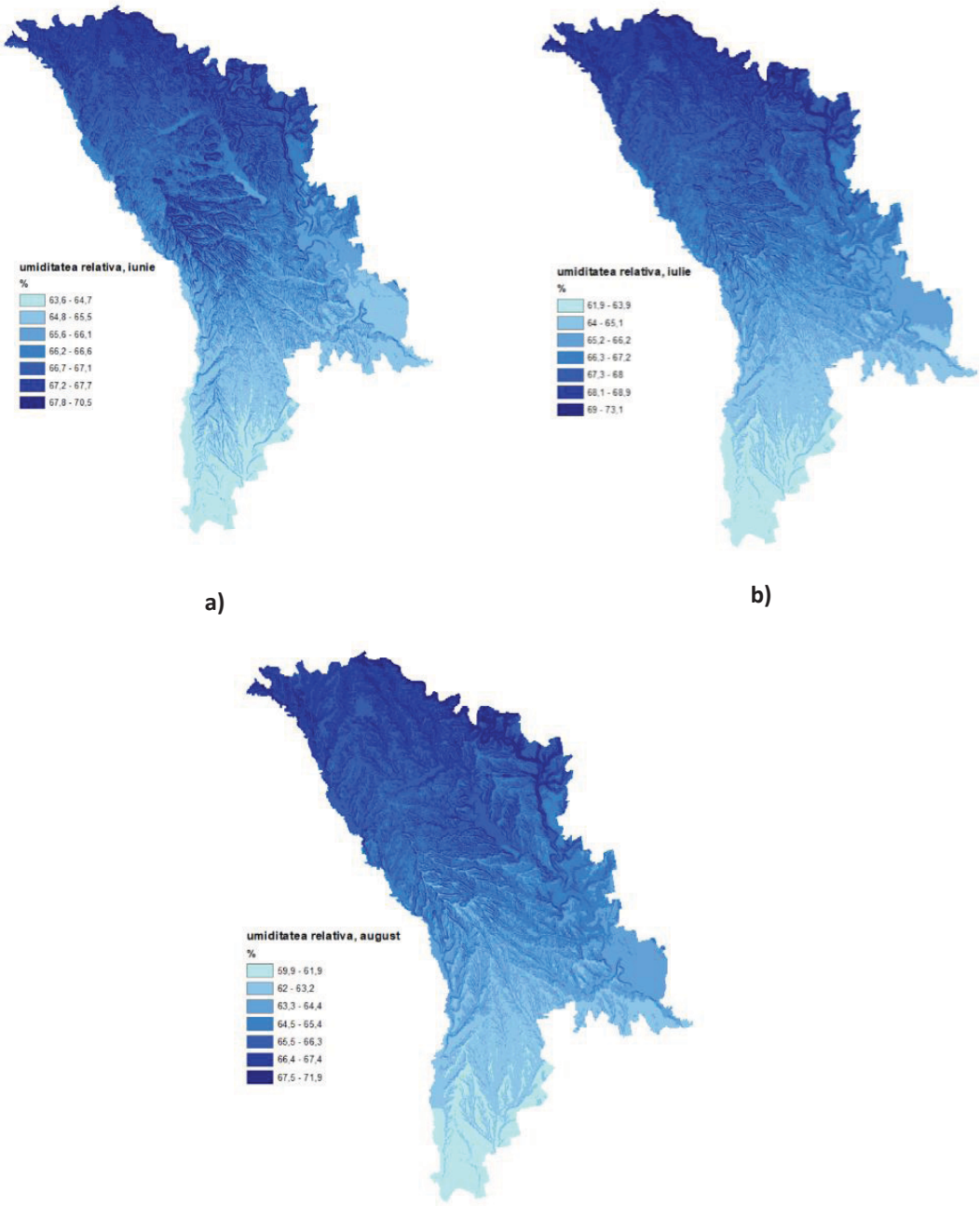


Fig. 4. Repartiția spațială a umidității relative a aerului (%) în lunile de vară (a) - iunie, b) - iulie, c) - august) (original)

CONCLUZII

În concluzie constatăm că cunoașterea evoluției și variabilității spațiale a umidității relative a aerului din lunile de vară este extrem de importantă, mai ales în contextul unui ritm accelerat al schimbărilor climatice, care se atestă pe teritoriul țării noastre. Hărțile digitale obținute ar prezenta interes nu numai cu referire la sectorul agricol, dar este extrem de important să se ia în considerație și la efectuarea măsurilor de atenuare a impactului schimbărilor climatice asupra sectorului forestier dar și la dezvoltarea turismului balneoclimateric.

Pe teritoriul Republicii Moldova se atestă o scădere a valorilor ce caracterizează umiditatea relativă a aerului, valorile minime absolute înregistrate diferă de la an la an în cadrul lunilor de vară în profil teritorial. Astfel partea de nord și centru în ultimii ani se remarcă tot mai des în topul anilor cu valori deficitare, comparativ cu partea sudică, ceea ce demonstrează că aridizarea climei pentru partea de sud pare a fi un fenomen obișnuit deja, iar pentru partea de nord și centru acest fenomen ia amploare în ultimii ani.

Studiul efectuat a permis evidențierea particularităților spațio-temporale de manifestare a umidității relative a aerului, care argumentează intensificarea uscăciunii în partea centrală și de sud a țării, cu precădere în ultimii ani (2000-2019). Cele mai vulnerabile teritorii sunt amplasate în partea de sud și sud-est, indiferent de formele de relief.

Referinţe:

1. ȚURCANU, V. Clasificarea verilor în partea de nord A Republicii Moldova, Biodiversitatea în contextul schimbărilor climatice. Materialele conferinței științifice cu participare internațională 25 noiembrie 2016, Chișinău. p. 249-255. ISBN 978-9975-108-02-7.
2. NEDEALCOV, M.; ȚURCANU, V.; NISTERIUC, A.; RUSU, V.; *Structura temporală a verilor pe teritoriul Republicii Moldova*, Biodiversitatea în contextul schimbărilor climatice. Materialele conferinței științifice cu participare internațională 25 noiembrie 2016, Chișinău. p. 225-229. ISBN 978-9975-108-02-7.
3. NEDEALCOV, M. Resursele agroclimatice în contextul schimbărilor de climă. Tipografia ”Alina Scorohodova” 2012, Chișinău, 306 p. ISBN 978-9975-4284-8-4.
4. NEDEALCOV, M.; RĂILEAN, V.; CHIRIRCĂ, L.; COJOCARI, R.; SÎRBU, R.; COINCEANU, A.; RUSU, V. *Atlasul ”RESURSELE CLIMATICE ALE REPUBLICII MOLDOVA”*, Editura ”Știința ”, Chișinău, 2013, 76 p. ISBN 978-9975-67-894-0.

COMBINAȚII COORDINATIVE ALE CUPRULUI(II) CU ({(2 [(PIRIDIN-2-IL)METILIDEN]HIDRAZINCARBOTIOIL} AMINO) ACETAT DE ETIL CU PROPRIETĂȚI ANTIOXIDATIVE

COORDINATION COMPOUNDS OF COPPER(II) WITH ({(2-[(PYRIDIN-2-YL) METHYLIDENE]HYDRAZINECARBOTHIOYL} AMINO)ETHYL ACETATE WITH ANTIOXIDANT PROPERTIES

Maria BÎRCĂ, ORCID: 0000-0001-5041-6520
Anna RUSNAC, ORCID: 0000-0002-2517-8927
Olga GARBUZ, ORCID: 0000-0001-8783-892X
Carolina EVTODIENCO, ORCID: 0009-0009-5798-2213
Aurelian GULEA, ORCID: 0000-0003-2010-7959
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 544.142.3:546.56:615.28

e-mail: maria.birca@usm.com
e-mail: ana.rusnac@usm.md
e-mail: olga.garbuz@usm.md
e-mail: evtodienco2000@mail.ru
e-mail: aurelian.gulea@usm.md

In this work, ethyl 2-isothiocyanatoacetate and [(hydrazinecarbotyoyl)amino]ethyl acetate, which are precursors of thiosemicarbazones, were synthesized.Based on these compounds, the synthesis of two new thiosemicarbazones ethyl 2-(2-(pyridin-2-ylmethylene)hydrazinecarbothioamido)acetate (HL^1) and ethyl 2-(2-(1-(pyridin-2-yl)-ethylidene)hydrazinecarbothioamide)acetate (HL^2) with yields between 85-88%. The thiosemicarbazones obtained were confirmed using ^1H and ^{13}C-NMR and FTIR spectroscopy. For the first time, 8 coordination compounds were obtained based on thiosemicarbazone (HL^1 - HL^2) and Cu(II) salts: $[Cu(L^1)Br]$, $[Cu(L^1)(H_2O)Cl]$, $[Cu(L^1)NO_3]$, $[Cu(L^1)(H_2O)ClO_4]$, $[Cu(L^2)Br]$, $[Cu(L^2)(H_2O)Cl]$, $[Cu(L^2)NO_3]$, $[Cu(L^2)(H_2O)ClO_4]$. The composition of the synthesized coordination compounds was determined by elemental metal analysis and IR spectroscopy.For the synthesized compounds, the antioxidant capacity was evaluated by means of the ABTS method. In which ethyl 2-(2-(pyridin-2-ylmethylene)hydrazinecarbothioamido)acetate (HL^1) and ethyl 2-(2-(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)hydrazinecarbothioamido)acetate (HL^2) were shown to exhibit the best results compared to the reference substance Trolox.

***Cuvinte-cheie*:** activitate antioxidativă, tiosemicarbazone, cupru(II), complecși, activitate antioxidativă.

INDRODUCERE

Tiosemicarbazidele 1,4-substituite prezintă un larg interes datorită activității lor biologice [1]. Este cunoscut faptul că tiosemicarbazonele dețin o gamă largă de proprietăți farmaceutice, precum activitatea antitumorală, antivirală, antifungică, antibacteriană și antimalarică [2]. În mai multe lucrări [3,4] a fost dovedită capacitatea inhibitorie *in vitro* pentru anumiți compuși coordinativi tiosemicarbazonici de origine 2-benzoilpiridinică contra unui număr mare de culturi bacteriene, inclusiv contra speciilor care rezistă la antibiotice. S-a afirmat faptul, că prezența în poziția 4 a unor substituenți voluminoși îmbunătățește în mod semnificativ capacitatea antimicrobiană a tiosemicarbazonelor datorită lipofilicității crescute. Se remarcă activitatea antitumorală a combinațiilor de coordonare a cuprului(II) împreună cu tiosemicarbazona 2-benzoilpiridină și derivații ei [5,6].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Metode de sinteză ale tiosemicarbazonelor și precursorilor

Sinteza tiosemicarbazonelor și precursorilor săi a avut loc, conform schemelor din figuri:

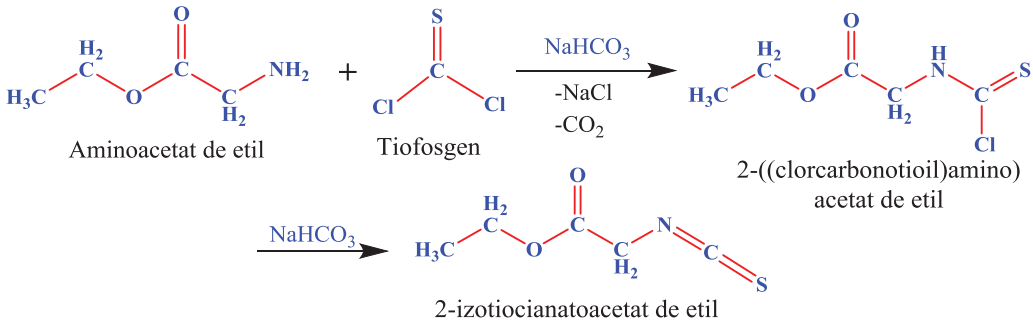


Figura 1. Sinteza 2-izotiocianatoacetatului de etil

Sinteza [(hidrazincarbotioil)amino]acetatului de etil și a liganzii HL^1 și HL^2 s-a efectuat confor schemelor

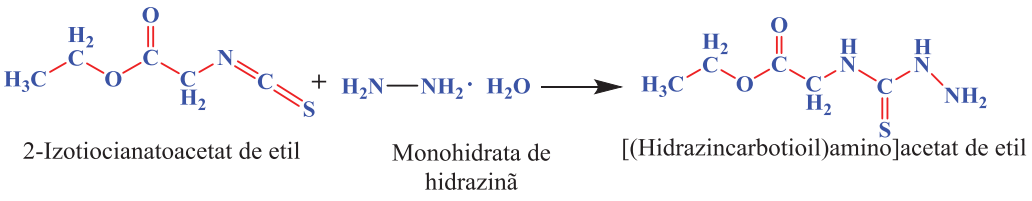


Figura 2. Schema sintezei [(hidrazincarbotioil)amino]acetatului de etil

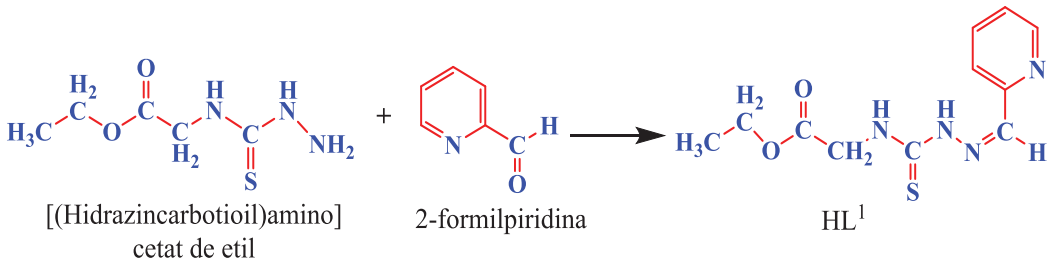


Figura 3. Sinteza 2-(2-(piridin-2-ilmetilen)hidrazincarbotioamido)acetatului de etil

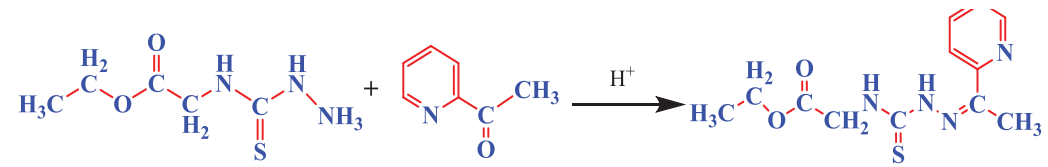


Figura 4. Sinteza 2-(2-(1-(piridin-2-il)-etiliden) hidrazincarbotioamida) acetatului de etil.

În urma sintezei dintre aminoacetat de etil și tiofosgen, în prezență de $NaHCO_3$ s-a obținut 2-izotiocianatoacetat de etil. Cu ajutorul cromatografiei în strat subţire s-a confirmat puritatea izotiocianatului. Prin intermediul spectroscopiei IR au fost determinate benzile de absorbție din grupările funcționale caracteristice pentru 2-izotiocianatoacetatului de etil. La nteracțiunea izotiacianatului de etil și hidraziana, s-a obținut [(hidrazincarbotioil)amino]acetatului de etil. Pentru confirmarea purității a fost efectuată cromatografia în strat subţire.

Ulterior s-a obținut doi liganzi 2-(2-(piridin-2-ilmetilen)hidrazincarbotioamido) acetat de etil (HL^1) şi 2-(2-(1-(piridin-2-il)etiliden)hidrazincarbotioamida) acetat de etil (HL_2), prin reacția dintre [(hidrazincarbotioil)amino]acetatului de etil cu 2-formilpiridina și 2-acetilpiridina.

Pentru confirmarea structurii tiosmicarbazonelor (HL^1-HL^2) sintetizate a fost efectuată spectrscopia de Rezonanţa Magnetică Nucleară ^1H și ^{13}C-RMN.

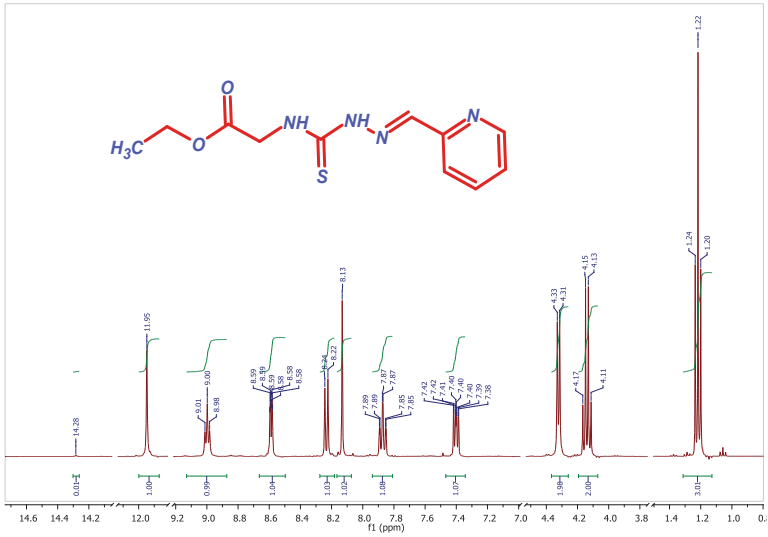


Figura 5. Spectrul de Rezonanța Magnetică Nucleară ^{1}H-RMN a 2-(2-(piridin-2-ilmetilen) hidrazincarbotioamido) acetat de etil (HL^{1})

În soluția de dimetilsulfoxid deuterat (DMSO-d$_6$) în spectrele ^{1}H RMN a ligandului HL^{1} regăsim două picuri caracteristice pentru tautomeria tiosemicarbazonelor. În spectrul RMN ^{1}H (Figura 3.2) regăsim două semnale caracteristice pentru două forme tautomere a tiosemicarbazonelor (Figura 3.3). Precum și la 14,28 ppm se regăsește protonul din gruparea tionică S-H, ceea ce constituie după integrale în jur de un %. Astfel rezultă că 99 % este forma tautomeră tionă, față de cealaltă tiolă, ce constituie un %.

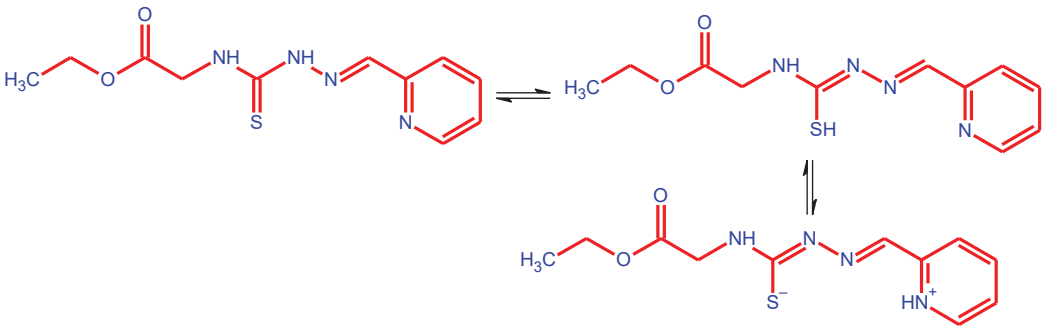


Figura 6. Forme tautomere a tiosemicarbazonei (HL^{1})

În spectru ^{13}C RMN pentru ligandul HL^{1} (Figura 3.4) se regăsesc picuri caracteristice structurii tiosemicarbazonei. La deplasarea chimică 178,96 ppm este caracteristic grupării C=S.

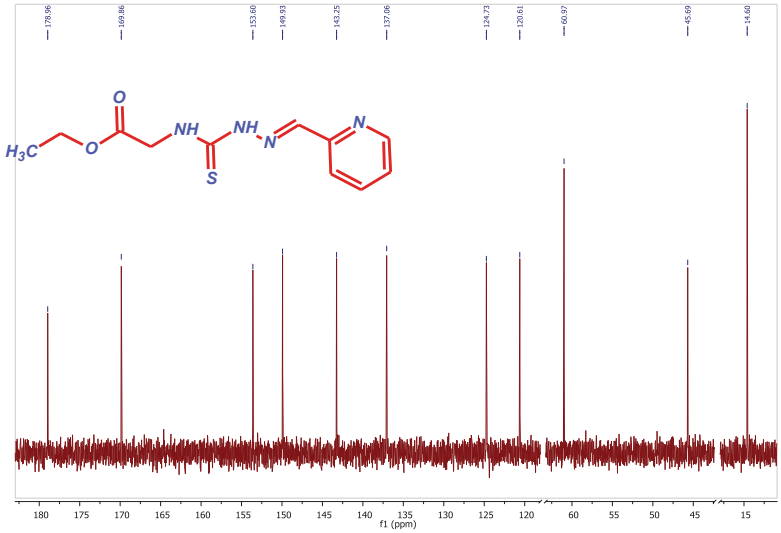


Figura 7. Spectrul ^{13}C-RMN a 2-(2-(piridin-2-ilmetilen)hidrazincarbotioamido)acetat de etil (**HL^1**)

La deplasarea chimică 169,86 ppm este caracteristic grupării C=O și consecutive de la 153-120 ppm vom regăsi picuri caracteristice domeniului aromatic. La 60 ppm vom regăsi picuri caracteristice grupării alifatice. La deplasarea chimică 45-14 ppm este caracteristic grupările CH_3 și CH_2 din inelul tiosemicarbazonic.

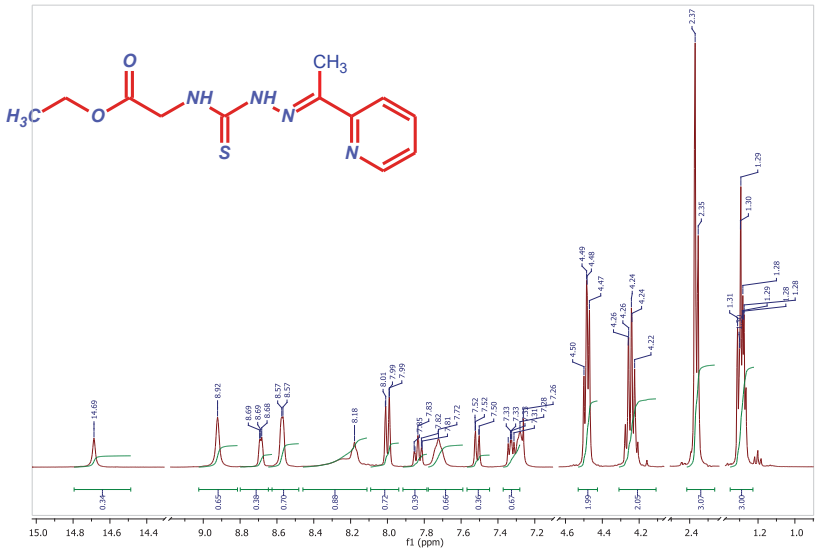


Figura 8. Spectrul ^{1}H-RMN a 2-(2-(1-(piridin-2-il)etiliden)hidrazincarbotioamida)acetat de etil (**HL^2**)

În spectrul ^{1}H RMN a ligandului HL^{2} (Figura 3.5) regăsim benzi caracteristice pentru formula de structură a compusului dat.

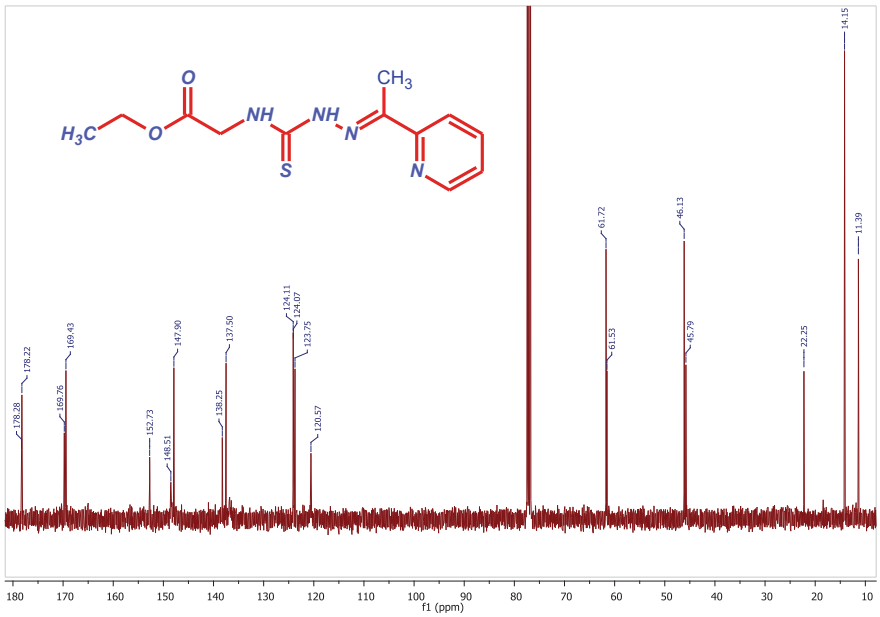


Figura 9. Spectrul ^{13}C-RMN a 2-(2-(1-(piridin-2-il)etiliden)hidrazincarbotioamida)acetat de etil (**HL^{2}**)

În spectrul ^{13}C RMN a ligandului HL^{2} (Figura 3.6) regăsim două forme tautomere, precum și cea posibilă. Prima formă estea cea tionică majoritară de 99 % (structura 2) și forma tiolică minoritară de 1 % .

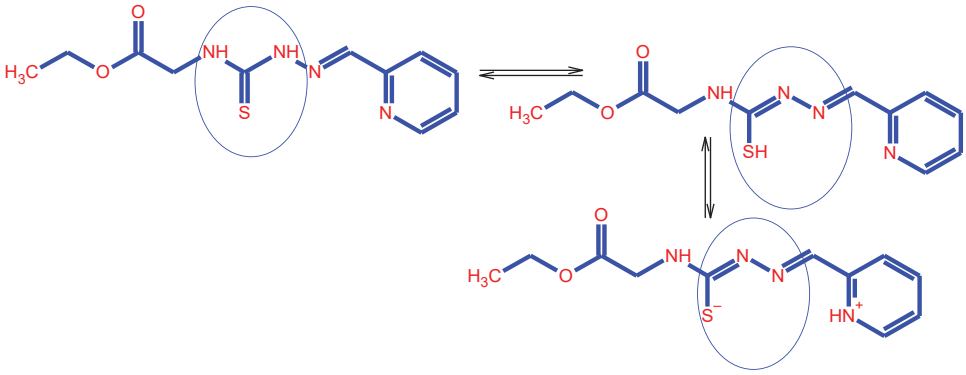


Figura 10. Forme tautomere a tiosemicarbazonei (HL^{2})

Metode de sinteză ai compușilor coordinativi

Pe baza tiosemicarbazonelor (HL^1 - HL^2) și sărurilor de Cu(II) au fost obținuți 8 compuși coordinativi: $[Cu(L^1)Br]$, $[Cu(L^1)(H_2O)Cl]$, $[Cu(L^1)NO_3]$, $[Cu(L^1)(H_2O)ClO_4]$, $[Cu(L^2)Br]$, $[Cu(L^2)(H_2O)Cl]$, $[Cu(L^2)NO_3]$, $[Cu(L^2)(H_2O)ClO_4]$. Compoziția lor și schema prorabilă de repartizare a legaturilor chimice a acestor 8 compuși coordinativi a fost stabilită prin rezultatele analizei elementală la metal, spectroscopiei IR și a conductivitatății electrice.

Sinteza compuşilor coordinativi cu liganzii HL^1 și HL^2 s-a efectuat conform schemelor:

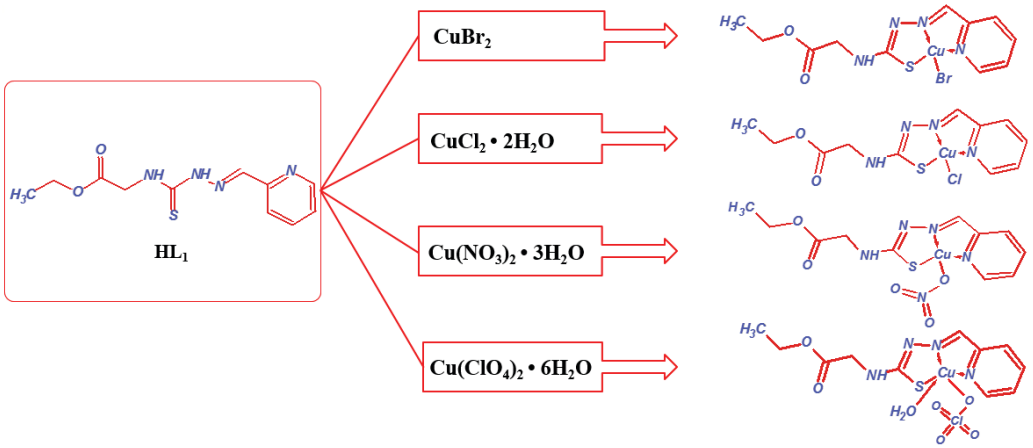


Figura 11. Sinteza combinaţiilor coordinative în baza 2-(2-(piridin-2-il)metilen)hidrazincarbotioamido)acetatului de etil

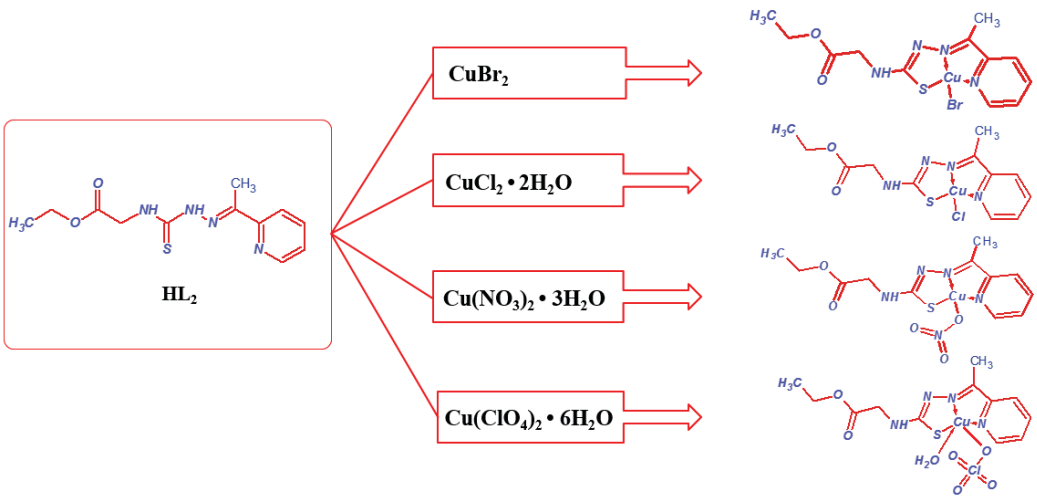


Figura 12. Sinteza compuşilor coordinativi în baza 2-(2-(1-(piridin-2-il)etiliden)hidrazincarbotioamida)acetat de etil

Pentru a cerceta posibila aplicare practică a compuşilor coordinativi a fost studiată capacitatea antioxidativă a produşilor sintetizaţi. În calitate de substanţă de referinţă a fost utilizat Troloxul.

Putem remarca faptul că compuşii organici obţinuţi, manifestă un potenţial antioxidant pronunţat cu IC_{50} de 1,63 şi 3,48 corespunzător, ceea ce este de 20 de ori şi 10 ori mai activ decât Troloxul. Din datele corespunzătoare pentru compușii coordinativi se observă, că odată ce tiosemicarbazonele coordinează la ionul central, apare o micșorare ușoară a capaţităţilor antioxidative. Pentru compusul 4, vom observa, că activitatea antioxidativă este la nivelul martorului), puţin mai activ. Iar ceilalţi compuşi coordinativi sunt mai moderat activi. În seria combinaţiilor coordinative putem evedenţia influenţa anionilor asupra capacităţilor antioxidante. Cei mai pronunțați antioxidanți sunt complecșii ce conțin anionii acetat, nitrat, perclorat. Mai puţin activi sunt compusii cu bromuri şi cloruri.

CONCLUZII

1. Au fost sintetizați doi precursori ai tiosemicarbazonelor și anume izotiocianatoacetat de etil și [(hidrazincarbotioil)amino]acetat de etil;
2. S-au obținut două tiosemicarbazone noi (**HL^1**) și (**HL^2**) cu randamente între 85-88% și confirmate cu ajutorul spectroscopii ^1H și ^{13}C-RMN și FTIR;
3. Pe baza tiosemicarbazonelor (HL^1 - HL^2) și sărurilor de Cu(II) au fost obținuți 8 compuși coordinativi: **[$Cu(L^1)Br$], [$Cu(L^1)(H_2O)Cl$], [$Cu(L^1)NO_3$], [$Cu(L^1)(H_2O)ClO_4$], [$Cu(L^2)Br$], [$Cu(L^2)(H_2O)Cl$], [$Cu(L^2)NO_3$], [$Cu(L^2)(H_2O)ClO_4$].**
4. Pentru compuși sintetizați a fost evaluată capacitatea antioxidativă prin intermediul metodei $ABTS^{\cdot+}$, care a demonstrat, că HL^1 și HL^2 manifestă cele mai bune rezultate de inhibiție a cation-radicalilor de $ABTS^{\cdot+}$.

Referinţe:

1. ANGELUSIU, M., NEGOIU, M., BARBUCEANU, S.F., ROSU, T. Coordination Compounds of Some 3d-Transition Metal Ions with N1-<4-(4-bromo-phenylsulfonyl)-benzoyl>-N4-(4-methoxyphenyl)- thiosemicarbazide. In: *Revista de Chimie*, nr. 7 (59), 2008, p. 726. https://doi.org/10.37358/RC.08.7.1882
2. WEST, DOUGLAS, X., PADHYE, SUBHASH, B., SONAWANE, PRAMILA, B. Structural and physical correlations in the biological properties of transition metal heterocyclic thiosemicarbazone and S-alkyldithiocarbazate complexes. In: *Complex Chemistry*, (76), 1991, p.
3. GUPTA, M., VAIDYA, D. To Study the Synthesis and Biological Activity of Thiosemicarbazone2-Benzoylpyridine Schiff's Base ligand and Its Cu (II) Transition Metal Complexes. In*: International Research Journal of Pharmacy and Medical Sciences*, nr. *2* (2), 2019, ISSN: 2581-3277, pp. 39-41.

4. JOSEPH, M., SUNI, V., KURUP, M. R. P., NETHAJI, M., KISHORE, A., BHAT, S. G. Structural, spectral and antimicrobial studies of copper (II) complexes of 2-benzoylpyridine N (4)-cyclohexyl thiosemicarbazone. In: *Polyhedron*, nr. 23 (18), 2004, pp. 3069-3080. https://doi.org/10.1016/j.poly.2004.09.026
5. CONNER, J. D., MEDAWALA, W., STEPHENS, M. T., MORRIS, W. H., DEWEESE, J. E., KENT, P. L., LISIC, E. C. Cu(II) benzoylpyridine thiosemicarbazone complexes: Inhibition of human topoisomerase IIα and activity against breast cancer cells. In: *Open Journal of Inorganic Chemistry*, nr. 2 (6), 2016, pp. 146-154. https://doi.org/10.4236/ojic.2016.62010.
6. YANG, M., LU, Y. L., LI, M. X., XU, X. W., CHEN, L. Synthesis, crystal structures and biological evaluation of 2-benzoylpyridine N(4)-cyclohexyl-thiosemicarbazone and its binuclear copper (II) complex. In: *Inorganic Chemistry Communications*, (*35)*, 2013, pp. 117-121. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.06.011

Articol elaborat în cadrul proiectului ,,Produse noi, inovative cu performanţe remarcabile în medicină (biofarmaceutică). Elucidarea mecanismelor moleculare şi celulare ale acţiunii acestor produse noi şi argumentarea folosirii lor la eficientizarea tratamentului unor patologii", Cifrul 20.80009.5007.10.

STUDIUL PROCESELOR DE AUTOPURIFICARE PE SISTEME DE TIP MICROCOSM PENTRU VITAMINE DIN COMPLEXUL B

STUDY OF SELF-PURIFICATION PROCESSES ON MICROCOSM TYPE SYSTEMS FOR B COMPLEX VITAMINS

Elena BUNDUCHI, ORCID: 0000-0003-2275-9918
Angela LIS, ORCID: 0000-0003-1111-7485
Viorica GLADCHI, ORCID: 0000-0002-5847-4466
Universitatea de Stat din Moldova, or. Chișinău, Republica Moldova
Gheorghe DUCA, ORCID: 0000-0001-7265-6293
Institutul de Chimie al Universității de Stat din Moldova,
or. Chișinău, Republica Moldova

CZU: 577.164.1:577.34:574.5

e-mail: elena.bunduchi@usm.md
e-mail: angela.lis@usm.md
e-mail: viorica.gladchi@usm.md
e-mail: ggduca@gmail.com

On the example of vitamins of the B complex (B6 and B9), in concentrations that model the pollution situation in natural waters, research was carried out to establish the load of pollutant (vitamin) that can be accepted by natural waters, so that they maintain the self-purification capacity.

The researches were carried out on microcosm type systems that contained waters of Lake Dănceni. The self-purification processes were monitored according to the following parameters: pH, degree of oxygen saturation, permanganateometric oxidizability, inhibition capacity.

The results of the modeling of the self-purification processes of the natural aquatic systems demonstrated that when the waters of the Dănceni lake are polluted with vitamins of the B complex, in concentrations above 0.8·10-4 M, the self-purification capacity of the natural aquatic system, through chemical oxidation processes, is exceeded.

Cuvinte-cheie: *autopuritifcare, microcosm, poluare, vitamina B_6, vitamina B_9.*

INTRODUCERE

Există un interes continuu pentru înţelegerea şi explicarea capacităţii de autopurificare a sistemelor acvatice naturale. Se realizează studii sistematice și multilaterale în vederea stabilirii modului de interacţiune a factorilor abiotici şi biotici în rezultatul căruia se realizează procesele de autopurificare a apelor naturale și se formează calitatea acestora. Extinderea cunoştinţelor ce ţin de desfăşurarea proceselor de autopurificare, în special a celor chimice, oferă instrumente pentru prognozarea comportamentului substanţelor diferite sub aspect calitativ și cantitativ, care pătrund în apele naturale și

a preveni degradarea calității acestora, respectiv, a preveni scăderea valorii biologice de habitare [1, 2].

Grupul de vitamine B este esențial pentru funcționarea corectă a celulelor umane. Una dintre cele opt vitamine din complexul B este vitamina B_6 și aceasta nu poate fi produsă în mod natural de organism. De aceea, ea este obținută din alimente sau suplimente. Acidul folic, cunoscut ca o formă a vitaminei B_9, este o versiune sintetică a unui acid folic (folatul) care vine din alimentele de proveniență naturală. Pornind de la importanța pentru organismul uman, acidul folic la fel este adăugat în alimente sau este comercializat în compozitia diverselor suplimente alimentare, cum ar fi multivitaminele. Ca urmare a producerii și utilizării largi, vitaminele, inevitabil, ajung cu apele reziduale și menajere în apele naurale, unde sunt antrenate în diversitatea de procese biologice, fizice și chimice din interiorul bazinului acvatic.

Prezenta lucrare este consacrată evaluării impactului unor vitamine ale complexului B asupra proceselor de autopurificare a apelor naturale.

MATERIAL ȘI METODĂ

Cercetările au fost realizate pe sisteme de tip microcosm (acvarii cu apă naturală), care reprezintă modele simplificate ale ecosistemelor menţinute în ambianţă de laborator. Volumul fiecărui sistem de apă naturală de lac (lacul Dănceni) a fost de 5 L. Concentraţiile vitaminelor B_6 şi B_9 au fost selectate în aşa fel ca să modeleze situaţia de poluare în apele naturale şi au fost de ordinul $0{,}8\cdot10^{-4}$M; $1{,}0\cdot10^{-4}$M; $1{,}5\cdot10^{-4}$M; $2{,}0\cdot10^{-4}$M. Acvariile au fost puse lângă geam, iradiere suplimentară nu a fost aplicată. Pe o durată de 6 zile, au fost prelevate probe de apă, aproximativ la aceeași oră (ora 13^{00}-14^{00}), și măsurați indicatorii de calitate pentru apele naturale: pH-ul, oxidabilitatea permanganatometrică (CCO_{Mn}), gradul de saturație cu oxigen dizolvat (OD, mgO_2/L) și capacitatea de inhibiţie ($\Sigma k_i[S_i]$, s^{-1}). Valorile obținute au fost comparate cu cele ale referinței – apă de lac fără poluare indusă.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Valoarea pH-lui influenţează intensitatea proceselor chimice şi biologice care se desfăşoară în ecosistemele acvatice, stabilitatea şi capacitatea de migraţie a elementelor în apă, acumularea formelor patogene etc. Pentru apele de suprafață, care, de regulă, conțin cantități neînsemnate de CO_2, sunt caracteristice valori bazice ale pH-lui. Aşa cum au arătat măsurările preliminare adăugării substraturilor poluante, apele sistemului acvatic natural aveau valorile pH-lui de circa 9 unităţi. Urmărirea dinamicii pH-lui a relevat că accederea vitaminelor în sistemul de apă naturală nu au condus la modificarea valorii de pH caracteristice acestor ape (Fig. 1).

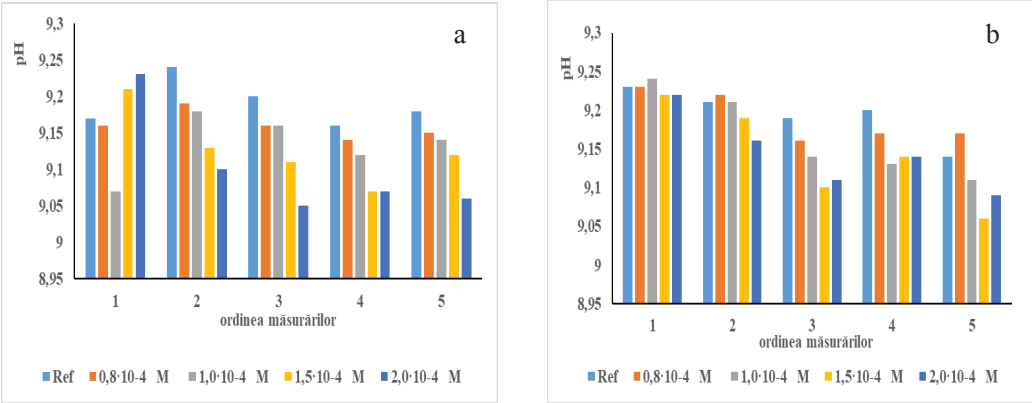


Fig. 1. Dinamica valorilor pH-lui în microscome: **a** – cu vitamina B_6; **b** – cu vitamina B_9. **1** – 0 h; **2** – 2 h; **3** – 24 h; **4** – 48 h; **5** – 96 h.

Determinarea oxigenului dizolvat în apă este inclusă în programele de supraveghere a calității apelor în scopul aprecierii condițiilor vitale ale hidrobionților și evalurii proceselor de autopurificare care contribuie direct la asigurarea acestor condiții. Datele obținute pe sisteme model cu privire la procesele de autopurifcare chimice au scos în evidență faptul că vitamina B_6 se oxidează de către oxigenul dizolvat, iar vitamina B_9 este stabilă la valorile tipice ale pH-ului apelor naturale [3]. Evoluția datelor prezentate în Fig. 2 demonstrează că doar la pătrunderea vitaminei B_6 în apele de lac, sistemul de autopurificare a acestuia a reacționat prin punerea în funcțiune a procesului biochimic și chimic de autopurificare.

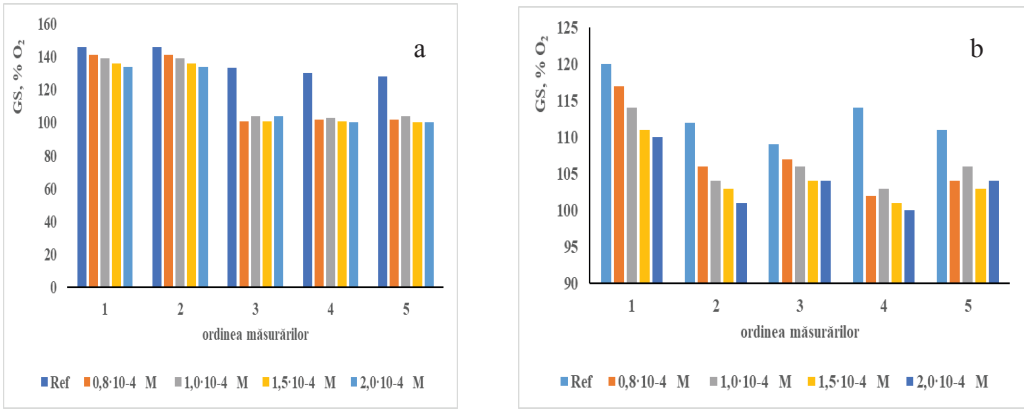


Fig. 2. Dinamica gradului de saturaţie cu oxigen în microscome: **a** – cu vitamina B_6; **b** – cu vitamina B_9. **1** – 0 h; **2** – 2 h; **3** – 24 h; **4** – 48 h; **5** – 96 h.

Oxidarea cu implicarea oxigenului dizolvat decurge intens în primele 24 de ore,

înregistrându-se o diminuare de cca 25% în raport cu sistemul de referință, indiferent de concentrația poluantului. În perioada ulterioară de monitorizare conţinutul oxigenului s-a menţinut la acelaşi nivel de saturaţie în toate sistemele. În sistemele cu vitamina B_9 nu au fost atestate modificări importante ale gradului de saturaţie cu oxigenul dizolvat nici imediat după adăugarea acesteia, nici ulterior pe durata supravegherii. Evaluarea poluării și autopurificării cu parametrul oxidabilitatea permanganatometrică demonstrează despre producerea poluării înalte, în cazul ambelor vitamine (Fig.3). Poluarea cu vitamina B_6 a condus la o creștere de 2-3 ori a parametrului, iar vitamina B_9 a amplificat poluarea de 5-6 ori mai mult decât valoarea referinţei. Pe durata monitorizării valorile indicatorului CCO_{Mn} nu suferă schimbări importante, rămânând practic la același nivelul al poluării produs odată cu pătrunderea vitaminelor în apa naturală.

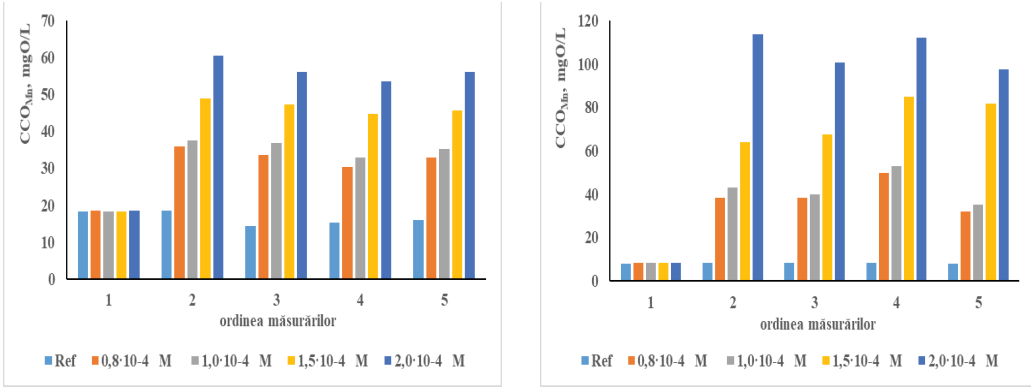


Fig. 3. Dinamica oxidabilităţii permanganatometrice în microscome: **a** – cu vitamina B_6; **b** – cu vitamina B_9. **1** – 0 h; **2** – 2 h; **3** – 24 h; **4** – 48 h; **5** – 96 h.

Este cunoscut că reactivitatea oxigenului, în apele naturale, este de fapt determinată nu atât de forma lui moleculară, cât de produsele intermediare ale ciclului său biogeochimic, care contribuie la formarea stării biologic valoroase a ecosistemului acvatic [1, 2]. Dintre aceste produse fac parte și se evidențiază prin impact radicalii hidroxil. Aportul acestor particule în procesele de autopurificare este evaluat cu parametrul capacitatea de inhibiție, respectiv au fost realizate asemenea măsurări și pentru sistemele poluate intenționat cu vitamine (Fig. 4).

Măsurările preliminare (până la adăugarea vitaminelor) au indicat la o capacitate de autopurificare scăzută susţinută de radicalii OH, deoarece valorile înregistrate le depășeau pe cele caracteristice acestui indicator pentru apele naturale ($<3\cdot10^5$ s^{-1}). După accederea în apa naturală a vitaminelor, valorile capacităţii de inhibiţie au semnalat despre realizarea unei poluări mai mari față de referință pentru vitamina B_6 și despre producerea unei poluări extrem de înalte de către vitamina B_9. Chiar dacă în sistemele cu vitamina B_9, peste 24 ore de la pătrunderea substanţei, se atestă o descreştere semnificativă

a parametrului monitorizat, totuşi, cum arată valorile indicatorului în dinamică, procesul de autopurificare cu participarea radicalilor OH este aproape inhibat. Probabil că aceștia au fost consumați fără a exista posibilități de regenerare, astfel că lanțul de autopurificare radicalică practic s-a întrerupt.

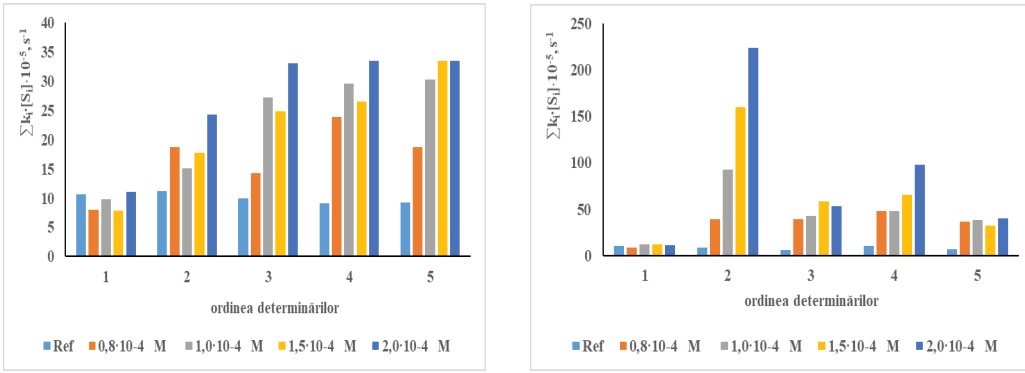


Fig. 3. Dinamica capacității de inhibiție în microscome: **a** – cu vitamina B_6; **b** – cu vitamina B_9. **1** – 0 h; **2** – 2 h; **3** – 24 h; **4** – 48 h; **5** – 96 h.

CONCLUZII

Cercetările au demonstrat că la poluarea cu vitaminele complexului B, în concentrații de peste $0.8 \cdot 10^{-4}$ M, este depășită capacitatea de autopurificare a apelor naturale. Impactul se datorează consumului, în cantități importante, de echivalenți oxidativi de către vitamine. Ca urmare a masei moleculare mari pe care o deține, vitamina B_9 generează cantități mai înalte de echivalenți reducători susceptibili de a interacționa cu echivalenții oxidanți din sistemul natural, respectiv produce și un impact mai mare.

R eferinţe:

1. GLADCHI, V., BUNDUCHI, E., DUCA, GH., ROMANCIUC, L. Chapter 2. Redox Processes in Natural Waters. *In: "Handbook of Research on Redox Processes Within Environmental and Technological Contexts"*. Red. Duca Gh., Vaseashta A. Ed.: IGI Global, SUA, 2023. DOI: 10.4018/979-8-3693-0512-6, ISBN13: 9798369305126, EISBN13: 9798369305140
2. BUNDUCHI, E., DUCA, GH., GLADCHI, V. New Kinetic Parameters for Natural Water Quality Assessment. În: "*Handbook of Water Sciences and Society"*. Red. Duca Gh., Vaseashta A. Ed.: IGI Global, SUA, 2022, pp. 257-270. DOI: https://doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch011. ISBN13: 9781799873563
3. BLONSCHI, V., GLADCHI, V., LIS, A., BUNDUCHI, E. Impactul unor forme

farmaceutice cu principiul activ vitaminic asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor. În: *Patrimoniul cultural de ieri – implicaţii în dezvoltarea societăţii durabile de mâine:* materialele conf. şt. intern., Ed. 7, 9-10 februarie 2023, pp. 182-183. ISSN 2558-894X.

Articolul a fost elaborat în cadrul proiectului instituţional 20.8009.5007.27 „Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sisteme vitale, tehnologice şi de mediu”

EVALUAREA POTENȚIALULUI ANTIOXIDANT AL UNOR INGREDIENTE COSMETICE CU ACȚIUNE DE HIDRATARE

EVALUATION OF THE ANTIOXIDANT POTENTIAL OF SOME MOISTURIZING COSMETIC INGREDIENTS

Elena BUNDUCHI, ORCID: 0000-0003-2275-9918
Viorica GLADCHI, ORCID: 0000-0002-5847-4466
Universitatea de Stat din Moldova,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 577.112.3:542.943’7:665.5

e-mail: elena.bunduchi@usm.md
e-mail: viorica.gladchi@usm.md

The paper presents the results of the study on the involvement of four amino acids (glycine, leucine, alanine and phenylalanine) in the oxidation processes activated by solar radiation, namely UV radiation. Research was carried out to determine whether these amino acids could perform, in addition to the cosmetic care action, the protection, prevention and combating of oxidation processes activated by solar radiation, namely, those with the participation of OH radicals. The study used the method of competing acceptors and a radiation source that simulates the solar spectrum at the earth's surface. It has been established that amino acids participate in the regeneration processes of the active form of oxygen, OH radicals, so they cannot be recommended as multi-action ingredients in cosmetic formulas.

Cuvinte-cheie: *aminoacizi, antioxidanți, fotoprotecție, radiații UV, radicali OH.*

INTRODUCERE

Este cunoscut că expunerea moderată la soare oferă o serie de efecte benefice, așa ca producția de vitamina D, activitate antimicrobiană, îmbunătățirea sănătății cardiovasculare. Totuși, expunerea neprotejată la razele UV emise de soare poate duce și la efecte adverse: îmbătrânirea prematură a pielii, apariția ridurilor, precum și la unele tipuri de cancer de piele. Aceste procese nedorite sunt susținute de radiațiile solare UV, atât direct, cât și indirect, prin generarea radicalilor liberi și a particulelor active ale oxigenului. Organismul uman, inclusiv și pielea, se opun acțiunii razelor UV și formelor active ale oxigenului prin antrenarea unor componente (melanocite) și sisteme de protecție (catalaza, superoxidismutaza, glutationperoxidaza) proprii [1]. Iar industria cosmetică contribuie cu articolele de protecție solară, care conțin în calitate de ingrediente fotoprotectoare substanțe cu proprietăți de filtre UV (fizice și chimice) și antioxidanți [2, 3].

Dintre componentele de protecție native face parte și stratul cornos, stratul exterior al pielii, care împiedică accesul substanțelor străine și previne deshidratarea acesteia. Stratul cornos are în compoziția sa un complex de substanțe higroscopice, care leagă și reține apa, numit factorul natural de hidratare (*NMF – natural moisturizing factor*). Circa 40% din conținutul acestui complex le revin diferiților aminoacizi.

Cunoscând acest fapt, industria cosmetică folosește această proprietate a aminoacizilor şi a derivaţilor acestora oferind articole de îngrijire cu efect de hidratare, lifting și condiţionare a pielii [4].

Având în vedere că cercetările din domeniul cosmetic urmăresc ca țină identificarea unor ingrediente cu un spectru larg de acţiune și inofensive, pentru a face formulele cosmetice mai uşoare din punct de vedere a componenţei, dar, totodată, nu mai puțin eficiente din punct de vedere cosmetic, prezintă interes de a evalua comportamentul aminoacizilor în raport cu procesele de oxidare susținute de radicalii OH generați de razele UV pentru a stabili dacă aceștia pot fi recomandați ca ingrediente cu acțiune multiplă în formulele de produse cosmetice.

MATERIAL ȘI METODĂ

Comportamentul aminoacizilor în procesele de oxidare cu participarea radicalilor OH a fost studiat utilizând metoda acceptorilor concurenţi [5]. Au fost modelate sisteme de tipul ***Am-H_2O_2-PNDMA-hv***, unde: ***Am*** – aminoacid; ***H_2O_2*** – sursa de radicali OH; ***PNDMA*** (p-nitrozodimetilanilina) – substrat concurent pentru radicalii OH; ***hv*** – radiații UV.

Sursele de radiații UV antrenate în studiu au fost: lampa DPT-400 (modelarea spectrului de raze UV extins) și simulatorul de Soare, model Oriel 9119X cu filtrul AM 1.5 (modelarea intensității solare la suprafaţa solului). Ambele surse au modelat radiațiile solare din domeniul UV-A (λ=320-400 nm), iar lampa DPT-400 și radiațiile din domeniile UV-B și UV-C. Pasul de iradiere cu lampa ДРТ-400 a fost de 5 min, iar cu Simulatorul de Soare – 30 min.

Procesele de oxidare au fost urmărite spectrofotometric, după consumul de PNDMA, la lungimea de undă λ=440 nm. Procesele de oxidare au fost evaluate prin calcularea parametrului capacitatea de inhibiţie [4].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Dintre cele trei forme de raze UV (UVA, UVB și UVC), datorită ozonului atmosferic care absoarbe UVC (280-100 nm), lumina ambientală conține doar radiațiile UVA (90%-95%) și UVB (5%-10%). Pornind de la acest fapt, procesele de oxidare activizate de radiaţiile UV au fost modelate folosind surse policromatice de radiaţii UV, una pentru domeniile UVA şi UVB (lampa DRT-400) şi alta pentru domeniul UVA (Simulatorul de Soare). Utilizarea simulatorului a avut ca scop de a evalua procesele de oxidare în condiţii de iradiere cât mai apropiate de cele ale mediului ambiant și a pune în evidență impactul razelor UVA despre care se cunoaște că pătrund mai profund în piele și produc fotoîmbătrânirea.

În debutul cercetărilor a fost măsurat spectrul de absorbție al aminoacizilor (Fig. 1). Măsurările au arătat că maximele de absorbție ale substanțelor sunt amplasate în regiunea radiațiilor UV-C (λ < 200 nm), emisii care, datorită prezenței stratului de ozon în atmosferă, nu ajung la suprafața Terrei. Deci, în condițiile mediului ambiant, aceste

substanțe nu vor fi afectate direct de radiațiile solare din domeniile UV-A și UV-B ale spectrului solar terestru.

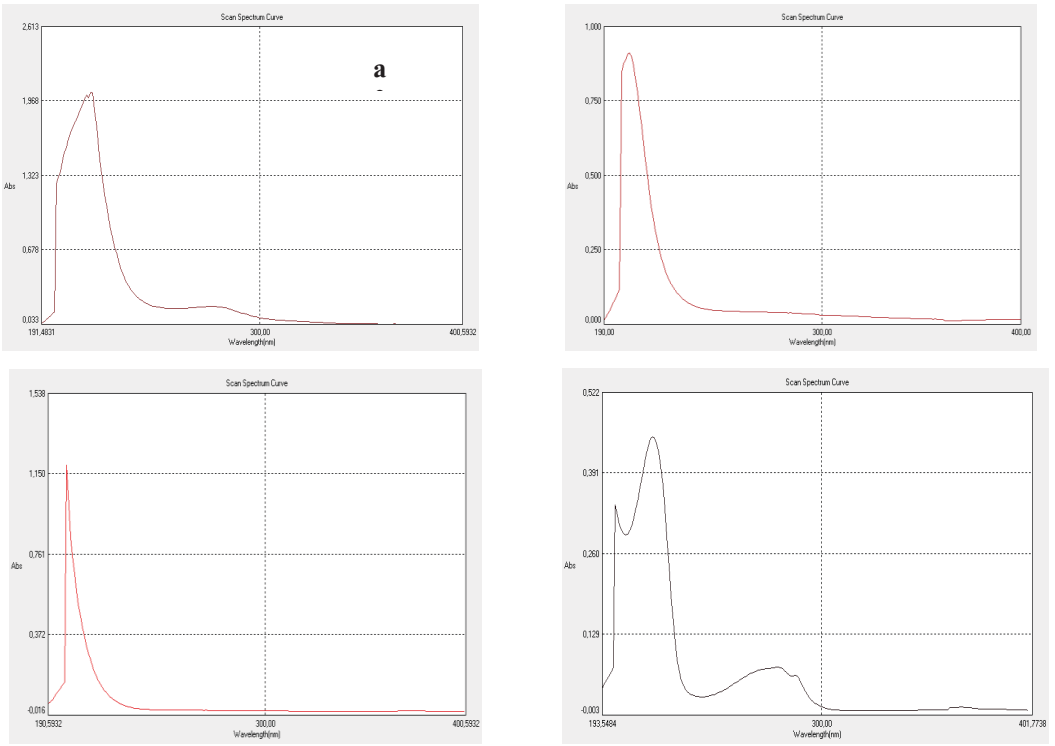


Fig. 1. Spectrele de absorbție ale aminoacizilor: **a)** Alanina (Ala); **b)** Leucina (Leu); **c)** Glicina (Gly); **d)** Fenilalanina (Phe). [Am]=$1 \cdot 10^{-3}$ M, l=1 cm, Spectrofotometru UV/VIS T80 [date proprii]

Cercetările privind comportamentul unor aminoacizi în procesele de oxidare activizate de radiațiile UV au continuat cu evaluarea comportamentului substanțelor, atunci când în sistem sunt prezente particulele active, radicalii OH, generate la acțiunea radiațiilor UV.

Datele experimentale obținute la iradiarea sistemelor cu radiații UV de la ambele surse, denotă că odată cu majorarea concentrației aminoacizilor gradul de decolorare a colorantului PNDMA, substratul concurent al aminoacizilor pentru radicalii OH, crește. Acest fapt se poate produce doar atunci când în sistem au loc procese de regenerare a radicalilor OH. Situația constatată este dovedită și de valorile parametrului capacității de inhibiție ($\Sigma k_i[S_i]$), care au tendința de micșorare odată cu majorarea concentrației aminoacizilor (Fig. 2). Procesul de regenerare a particulelor active hidroxil poate fi prezentat prin următoarea schemă descrisă în literatura de specialitate [4].

La iradierea cu raze UV, ca urmare a fotolizei directe a H_2O_2, sunt generaţi radicalii $\dot{O}H$:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,\dot{O}H \qquad (1)$$

Ulterior, aceşti radicali interacţionează cu componenţii concurenți din sistem, colorantul PNDMA și aminoacidul:

$$\dot{O}H + \text{R–NO (PNDMA)} \xrightarrow{1{,}25\bullet10^{10}\,M^{-1}\cdot s^{-1}} \text{R} - \text{NO}^{+} \longrightarrow \text{P}_1 \qquad (2)$$

$$\text{Am–H} + \dot{O}H \xrightarrow{(10^{8}-10^{10})\,M^{-1}\cdot s^{-1}} \dot{A}m + H_2O \qquad (3)$$

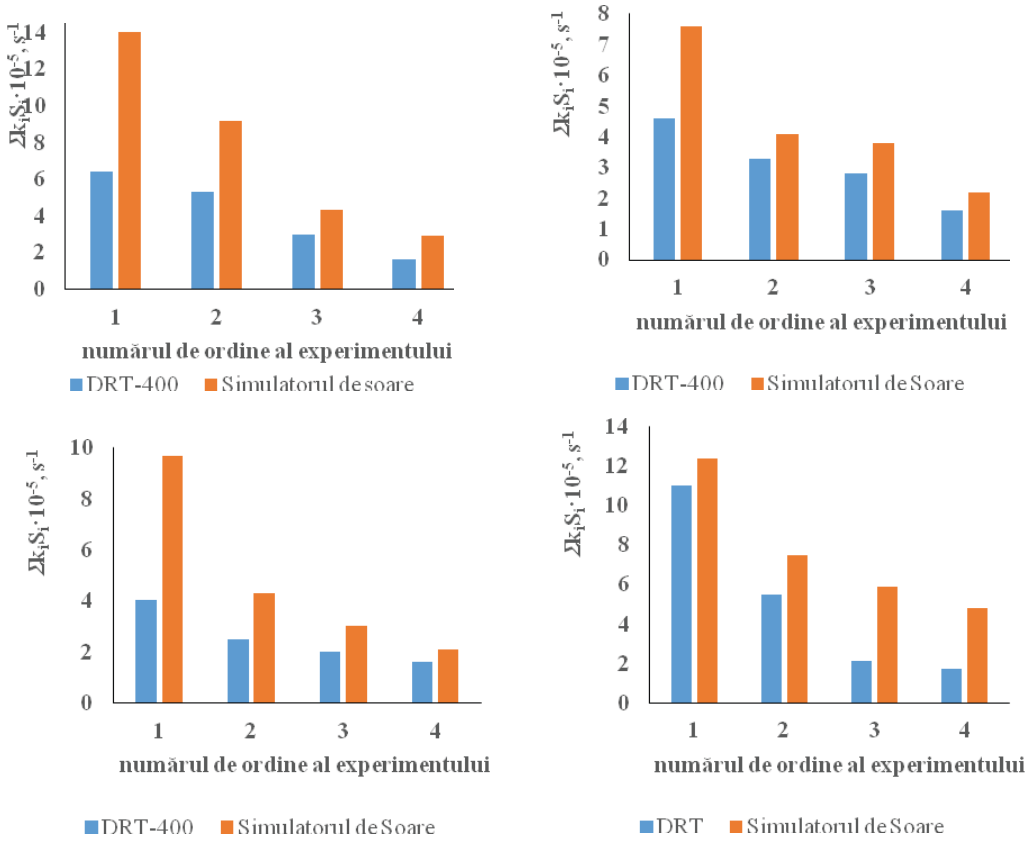


Fig. 2. Valorile capacității de inhibiție, $\Sigma k_i S_i\,(s^{-1})$, ale sistemelor ce conţin aminoacizi investigați la iradierea cu radiaţii UV. [Am] = (1, 3, 5, 7)·10^{-4} M, [PNDMA] = 1·10^{-4} M, [H_2O_2] = 1·10^{-3} M. [date proprii]

Dat fiind faptul că radicalii de aminoacizi rezultați sunt activi, aceștia nu se dezactivează prin reacție de combinare, dar se antrenează în procese de propagare a lanțului de oxidare radicalică, contribuind astfel la regenerarea radicalilor $\dot{O}H$:

$$\dot{Am} + O_2 \rightarrow AmO2^{\bullet} \quad (4)$$

$$AmO2^{\bullet} + Am–H \rightarrow Am–OOH + \dot{Am} \quad (5)$$

$$Am–OOH \xrightarrow{h\nu} Am\dot{O} + \dot{O}H \quad (6)$$

Rezultatele experimentale obținute ne sugerează că aminoacizii investigați (alanina, leucina, glicina, fenilalanina) participă în procese de regenerare a radicalilor hidroxil. Deci, substanțele date nu pot fi recomandate în calitate de ingrediente în formule cosmetice cu acțiune de protecție, deoarece nu se exclude participarea lor în procesele de oxidare susținute de radicalii OH, procese care conduc la îmbătrânirea pielii.

CONCLUZII

Rezultatele obţinute susţin că substanţele investigate nu sunt susceptibile la acțiunea directă a radiațiilor solare din spectrele UV-A și UV-B, dar participă în procesele activizate de aceste radiații, și anume, cele de oxidare cu participarea radicalilor OH.

Cercetările au relevat că aminoacizii studiați contribuie la realizarea proceselor de oxidare radicalică, deoarece participă în procesele de regenerare a radicalilor hidroxil. Acest comportament al aminoacizilor poate fi atribuit faptului că produsul rezultat de la interacțiunea particulelor OH cu aminoacizii este un radical activ care se antrenează în procese de dezvoltare a lanțului de oxidare radicalică.

Datele experimentale indică la imposibilitatea utilizării aminoaciziilor studiați în calitate de ingrediente cu acțiune antioxidantă, pentru prevenirea și combaterea proceselor de oxidare activizate de radiațiile solare.

Referințe:

1. D’ORAZIO, J. et al. UV Radiation and the Skin. În: *International Journal of Molecular Sciences*. 2013; 14(6): 12222-12248 doi: 10.3390/ijms140612222
2. HERRLING, T. et al. The role of melanin as protector against free radicals in skin and its role as free radical indicator in hair. În: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2008; 69:1429-1435 doi: 10.1016/j.saa.2007.09.030
3. NGOC, T. et al. Recent Trends of Sunscreen Cosmetic: An Update Review. În: *Cosmetics*. 2019, 6, 64; doi:10.3390/cosmetics6040064
4. SECCHI, G. F. Role of protein in cosmetics. În: *Clinics in Dermatology*. 2009; 26(4): 321-5, doi:10.1016/j.clindermatol.2008.04.004
5. СЫЧЁВ, А.Я., ДУКА, Дука Г.Г. *Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомлексами.* Кишинёв: Изд. Центр Молд. Госунивер., 2002, Ч. II (с. 332). ISBN 9975-70-168-x

COMPLEXAREA TIOSEMICARBAZONEI 2-METIL-1H-IMIDAZOL-4-CARBALDEHIDĂ CU IONII DE CUPRU(II) ÎN SOLUŢII APOASE

COORDINATION OF COPPER (II) IONS WITH THIOSEMICARBAZONE 2-METHYL-1H-IMIDAZOLE-4-CARBALDEHYDE IN AQUEOUS SOLUTIONS

Elena SRATULAT, ORCID: 0000-0002-8828-3644
Angela SÎRBU, ORCID: 0000-0003-3173-5176,
Oleg PALAMARCIUC, ORCID: 0000-0002-8820-6411
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 544.142.3:546.56:547-304.6

e-mail: elena.stratulat@usm.md
e-mail: angela.sirbu@usm.md
e-mail: oleg.palamarciuc@usm.md

The interactions of Cu(II) ions with thiosemicarbazone 2-methyl-1H-imidazole-4-carbaldehyde (HL) have been studied by UV-Vis method. The metal to ligand ratio in the complexes was determined using two methods, mole ratio and continuous variation. HL forms yellow coloured 1:1 complex with copper(II) ions with λ_{max} *= 375 nm, which remains stable at the pH range 3,34-4,15. The logarithm of the complex formation constant was found to be 8,6.*

Cuvinte-cheie: *compus coordinativ, cupru, tiosemicarbazona 2-metil-1H-imidazol-4-carbaldehidă.*

INTRODUCERE

Derivații tiosemicarbazidei sunt o clasă importantă de compuși organici. Datorită prezenței mai multor centre reactive, sunt utilizați pe scară largă în calitate de reactivi multifuncţionali în sinteza organică. În ceea ce privește activitatea biologică, derivații tiosemicarbazidei se utilizează pentru proiectarea moleculelor de interes farmaceutic sau biologic. Posibilitatea de a condensa fragmentul tiosemicarbazidic cu un şir de derivaţi carbonilici, precum şi disponibilitatea metodelor de funcţionalizare a lor în diferite poziţii, diversifică mult numărul de reactivi din această grupă şi crează condiţii favorabile pentru a studia influenţa substituenţilor asupra proprietăţilor utile [1-3]. Studii recente privind derivații tiosemicarbazonelor imidazolului au arătat un efect antiproliferativ asupra bacteriilor, care sporește în urma coordinării la atomul de cuprul(II). Efectele polifarmacologice, de exemplu, activitatea citotoxică și antimicrobiană au fost înregistrate pentru o serie de compuși [4]. În lucrarea [5] a fost descrisă sinteriza unei serii din șase derivați ai tiosemicarbazonei imidazolului și compușii cordinativi ai cupru(II) cu acești liganzi și au fost caracterizați utilizând metode electrochimice și difracție pe monocristal cu raze X. În acest studiu sunt prezentate și discutate rezultatele studiului

spectrofotometric al procesului de complexare al tiosemicarbazonei 2-metil-1H-imidazol-4-carbaldehidei ((*E/Z*)-2-((2-metil-1H-imidazol-4-il)metilen)hidrazin-1-carbotioamidă) cu ionii de cupru(II) în soluții apoase.

MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

Reactivii organici și anorganici de calitate superioară (97-99,99%) au fost procurați de la companiile: „Sigma-Aldrich”, „Acros Organics” și „Alfa Aesar”, fiind folosiți în sinteză fără o purificare prealabilă.

Spectrele electronice de absorbţie au fost înregistrate la spectrofotometru Agilent CARY 300 UV-VIS, în domeniul 200 - 500 nm, folosind cuve de cuarţ cu l = 1 cm.

Soluţia iniţială de ligand, cu concentraţia $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L, a fost preparată din probe cântărite prin dizolvarea reactivului în alcool etilic (96 %). Soluţia sării de cupru(II) a fost preparată prin dizolvarea probei cântărite de clorură de cupru(II) în apă și, ulterior, a fost standardizată utilizând metoda iodometrică de analiză [6]. Concentraţia constantă a ionilor de hidrogen a fost asigurată prin adăugarea unei soluții tampon CH_3COOH + CH_3COONa cu pH-ul respectiv, preparată conform ghidului [7] cu ajutorul pH-metrului I–160.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Spectrul electronic al HL înregistrat la pH = 3,75 are un maximum localizat la 303 nm. La adăugarea ionilor de cupru(II) în soluție are loc o modificare a spectrului, cu apariția a 2 benzi late la 280 și 320 nm. Înregistrarea spectrului în varianta diferențială (soluție de comparație – soluție HL de aceeași concentrație) conduce la separarea componentei complexului format, care manifestă o bandă cu maximum la 335 nm, aceasta fiind folosită mai târziu pentru studierea aspectului cantitativ al formării compusului coordinativ în sistemul Cu(II) : HL (Fig.1).

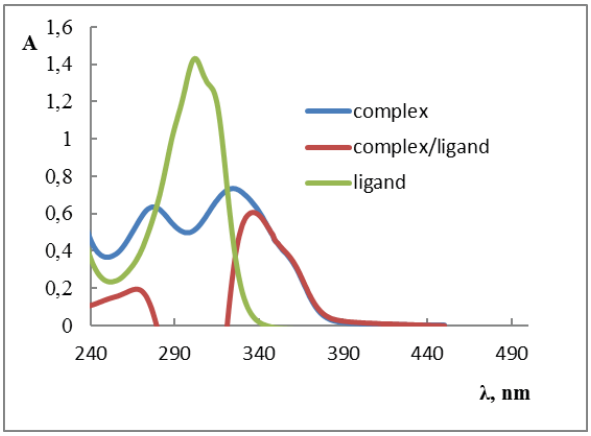


Fig. 1. Modificarea spectrului UV-Vis al HL (linia verde) la adăugarea soluției sării de cupru(II) (linia albastră), la un pH constant și varianta diferențială (linia roșie) , pH = 3,75, $C(Cu^{2+})$ = 36,4 μM, C(HL) = 36,4 μM.

Din variaţia absorbanţei sistemului Cu^{2+} + HL în funcţie de pH, reprezentată în figura 2, a fost aleasă valoarea pH-ului egală cu 3,75 pentru studiu. Variaţia pH-ului influenţează solubilitatea ligandului liber şi al complexului. Pentru a asigura omogenitatea soluţiilor studiul a fost efectuat în soluţii mixte de alcool etilic – apă în raport de volume 2:3.

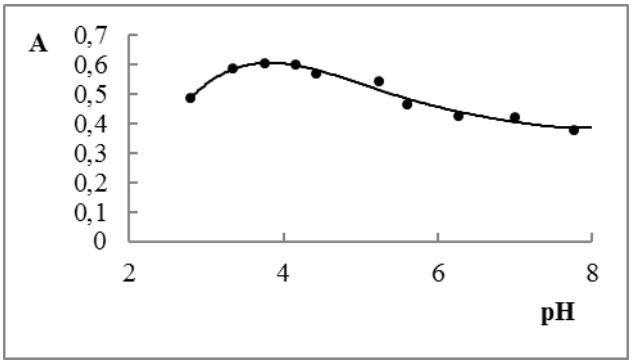


Fig. 2. Dependența absorbanței în sistemul Cu(II) – HL de pH. (C(HL) = 36,4 μM, $C(Cu^{2+)}$ = 36,4 μM, I = 0,10 M KCl, λ = 335 nm).

Raportul de combinare al componentelor a fost studiat prin mai multe metode.

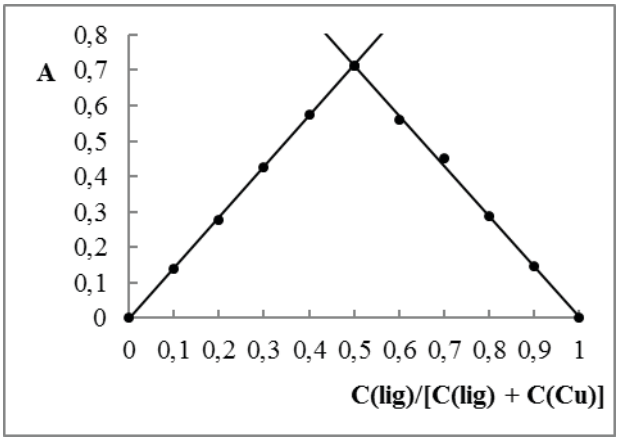


Fig. 3. Valorile absorbantei obtinute prin metoda variatiei continue în sistemul Cu(II) – HL ($C(Cu^{2+})$ + C(L) = 100,0 μM, pH = 4,07, λ = 335 nm).

Forma curbei din figura 3 este caracteristică formării unui compus destul de stabil.

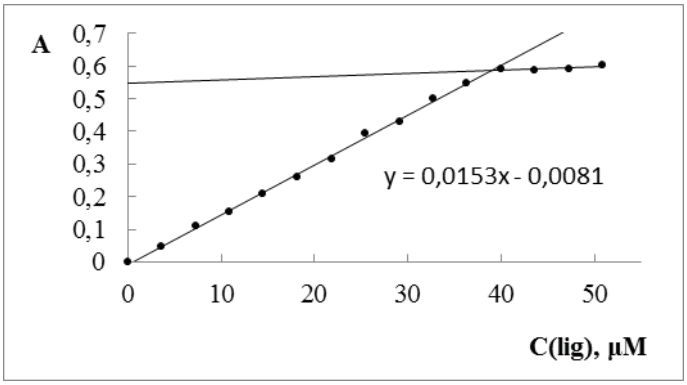


Fig. 4. Dependența absorbanței la λ = 335 nm față de concentrația ligandului înregistrată pentru sistemul Cu(II) – HL la concentrația constantă a Cu^{2+}. (pH = 4,07, C(Cu^{2+}) = 40,0 µM, I = 0,10 M KCl).

Atât metoda variaţiilor continuie (Fig. 3), cât şi cea a raporturilor molare (Fig. 4, 5) demonstrează fără echivoc că în condiţiile folosite pentru studiu se formează un compus cu raportul Cu : HL = 1:1.

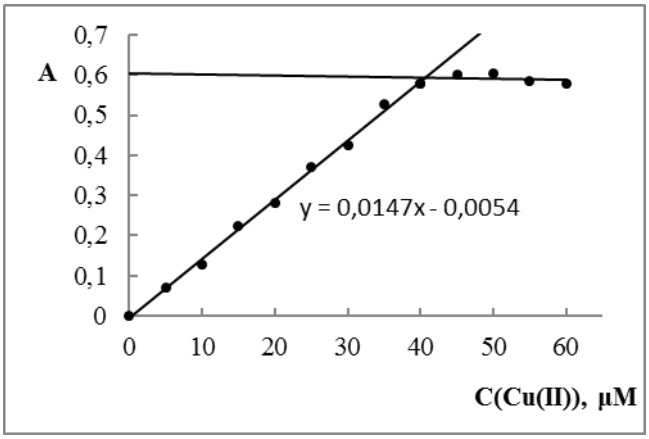


Fig. 5. Dependența absorbanței la λ = 335 nm față de concentrația de Cu(II) înregistrată pentru sistemul Cu(II) – HL la concentrație constantă a ligandului. (pH = 4,07, C(HL) = 40,0 µM, I = 0,10 M KCl).

Stabilitatea compusului complex a fost determinată din curbele raporturilor molare (Fig. 4 şi 5) şi prin metoda Komari [8] la valoarea constantă de pH = 4,07. Constanta de stabilitate a complexului determinată în formă logaritmică corespunde valorii de 8,6.

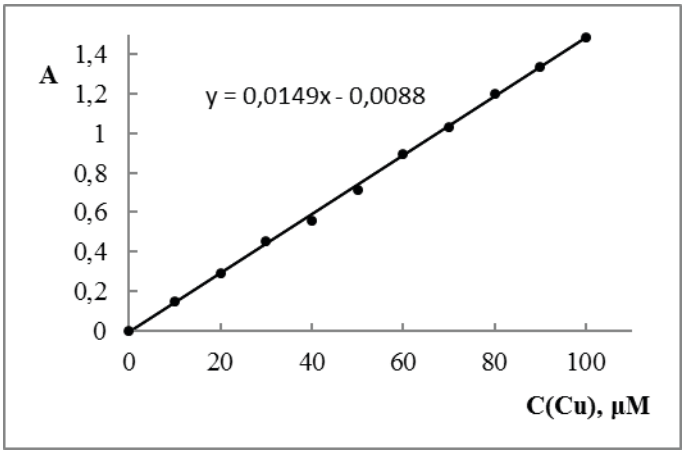


Fig. 6. Curba de calibrare pentru sistemul Cu(II) – HL la λ = 335 nm. (C(HL) = 145 µM, I = 0,10 M KCl, pH = 4,07).

Valoarea medie a absorbtivităţii molare **ε** calculată din mai multe experienţe este de 14900 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Curba de etalonare înregistrată la lungimea de undă λ = 335 nm este lineară în domeniul de concentraţii 10 – 90 µM şi ecuaţia ei confirmă, încă o dată, valoarea absorbtivităţii molare calculată prin alte metode (Fig. 6). Proprietăţile optice ale sistemului Cu(II) - HL nu sunt afectate de prezenţa ionilor Mn(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cr(III). Interferenţe prezintă ionii de Co(II), Ni(II), Fe(II) şi Fe(III) în concentraţii comparabile cu cele ale cuprului.

CONCLUZII

Tiosemicarbazona 2-metil-1H-imidazol-4-carbaldehidei formează cu cupru(II), în soluții mixte apă – alcool etilic, un compus de culoare galbenă stabil în timp, la un pH slab acid. Efectul de coordinare la ionii de cupru(II) modifică proprietățile acido–bazice ale ligandului.

Referințe:

1. METWALLY, M. A. et al. Thiosemicarbazides: synthesis and reactions. In: *Journal of Sulfur Chemistry*. 2011, vol. 32, no. 5. pp. 489–519, doi.org/10.1080/17415993.2011.601869.
2. HUZAIFAY, K. et al. Comprehensive structural {single crystal X-raydiffraction, spectroscopic & DFT computational simulation} and biological {*in vitro* DNA binding & antibacterial} studies of polymeric copper(II)-based imidazole drug entity. In: *Inorganica Chimica Acta.* 2022, 538, doi.org/10.1016/j.ica.2022.120978.

3. NORA, V. M. et al. Binding models of copper(II) thiosemicarbazone complexes with human serum albumin: A speciation study. In: *Molecules*. 2021, 26(9), p. 2711, doi: 10.3390/molecules26092711.
4. RIEDEL, T. et al. Drug repurposing approach identifies a synergistic drug combination of an antifungal agent and an experimental organometallic drug for melanoma treatment. In: *Molecular Pharmaceutics,* 2017, 15(1), pp. 116-126, doi:10.1021/acs.molpharmaceut.7b00764.
5. PALAMARCIUC, O., et al. Investigation of the cytotoxic of methyl imidazole-derived thiosemicarbazones and their coper(II) complexes with dichloroacetate as a co-ligand. In: *New Journal Chemistry.* 2019, 43, pp.1340-1357, doi: 10.1039/C8NJ04041A.
6. REVENCO, M., SÎRGHIE, I., CHETRUȘ, P. Titrimetrie. Chișinău, 1998, 275 p.
7. ЛУРЬЕ, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 5-издание, Москва: Химия, 1988, 448 стр. ISBN: 5-7245-0000-0.
8. БУЛАТОВ, М., КАЛИНКИН, И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. 2-е издание, Ленинград: Химия, 1968, 432 стр.

POLIMER COORDINATIV UNI-DIMENSIONAL DE Cu(II) ÎN BAZA ACIDULUI IZOBUTIRIC ŞI PIRAZINĂ:SINTEZA ŞI STRUCTURA

ONE-DIMENSIONAL Cu(II) COORDINATION POLYMER BASED ON ISOBUTYRATE AND PYRAZINE: SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE

Olga CAPBĂTUT, ORCID: 0009-0006-6486-9911
Victor KRAVȚOV, ORCID: 0000-0002-1955-8480
Svetlana BACA, ORCID: 0000-0002-2121-2091
Institutul de Fizica Aplicată al USM,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 544.142.3:546.56

e-mail: olga.capbatut@ifa.usm.md
e-mail: victor.kravtsov@ifa.usm.md
e-mail: svetlana.baca@ifa.usm.md

Coordination polymers are playing an increasingly important role in the field of inorganic chemistry. Of particular interest is the use of Cu(II) carboxylates to assemble new compounds involving various bridging ligands for the formation of coordination polymers. A new $[Cu(is)_2(pyz)]_n$ coordination compound has been synthesized by the reaction of Co(II) isobutyrate with pyrazine (pyz) ligand in acetonitrile. A single-crystal X-ray diffraction analysis shows that the pepared compound is a one-dimensional coordination polymer in which the $[Cu(is)_2]$ units are connected by pyrazine ligands into chains.

Cuvinte-cheie: *carboxilați, difracția cu raze X, 1D-dimensional, pirazină, polimer cooordinativ.*

INTRODUCERE

Științele materialelor și ale vieții au contribuit la bunăstarea și prosperitatea umană, iar un rol central în acest sens joacă atomii și moleculele. Un interes științific deosebit ține de polimerii coordinativi, interes avansat în ultimii ani, care ne oferă diferite arhitecturi, construite dintr-o varietate de blocuri moleculare cu interacțiuni diferite între ele, una dintre cele mai puternice interacțiuni fiind legătura coordinativă dintre centrele metalice și liganzii organici donori [1-2]. O provocare imensă este cauzată de funcționalizarea chimică și fizică a acestor arhitecturi.

Polimerii coordinativi (PC) rămân atractivi pentru studiu continuu datorită structurii geometrice moleculare, modului lor de împachetare în cristal și proprietăților fizico-chimice, având aplicații în biochimie și industrie [3-4]. Compușii polimerici în prezent țin și de domeniul magnetismului molecular, nu numai pentru că unii dintre ei se numără printre primii magneți pe bază de molecule raportați, dar și pentru că aceştea sunt deosebit de interesanţi prin aplicarea lor în știința materialelor [5-6].

Prin urmare, compusul $[Cu_2(tfa)_2(CH_3O)_2(pyz)_2]_n$ utilizând ca liganzi acidul trifluoroacetic (tfa) și pirazina (pyz), prezintă interacțiuni antiferomagnetice bine definite [7]. Studiul efectuat asupra PC în baza ligandului punte pyz a demonstrat și un potențial biologic cum, ca exemplu, s-a depistat pentru compusul cu formula $[Cu_2(CN)_3(Ph_3Sn)(pyz)]_n$ obținut în urma reacției dintre $K_3[Cu(CN)_4]$ cu ligandul dibenzilsulfoxid (Ph_3Sn-Cl) investigat într-o manieră dependentă de doză că este capabil să inhibe creșterea diferitor celule canceroase [8]. La obținerea prin metoda difuziei lente în solventul CH_3CN a polimerului coordinativ unidimensional (1D) cu formula $[Cu_2(mba)_4(pyz)]_n$ folosind în calitate de liganzi pirazina și metilbenzoatul (mba) proiectarea chimică a compușilor organici joacă un rol important pentru reglarea proprietăților de absorbție moleculară [9]. Un nou compus coordinativ unu-dimensional (1D) cu formula $[Cu(is)_2(pyz)]_n$ a fost preparat și caracterizat prin difracția cu raze X pe monocristal.

METODE ŞI MATERIALE APLICATE

Difracția razelor X pe monocristal pentru compusul coordinativ obținut a fost efectuată cu ajutorul difractometrului Xcalibur E echipat cu detector CCD și monocromator de grafit cu sursă de radiație MoKα. Structura cristalină a compușilor s-a determinat prin metode directe în cadrul complexului de programe SHELXS-97, iar coordonatele atomilor au fost precizate prin metoda celor mai mici pătrate, precizarea pentru atomii nehidrogenici s-a efectuat în aproximația anizotropică, iar a atomilor de hidrogen - în aproximatia izotropică în cadrul complexului de programe SHELXL-97 [10,11].

Sinteza $Cu(is)_2$. 5,0 g (25 mmol) de $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ s-a dizolvat în 20 ml de acid izobutiric. Substanța de culoare verde-închis obținută a fost pusă la agitare timp de 2 ore la temperatura de 200ºC până la evaporarea solventului. După aceasta substanța obținută s-a lăsat timp de 24 de ore la temperatura camerei pentru răcire, astfel s-a obținut o masă solidificată de culoare verde. *Randamentul* – 7,4 g, 80%. IR: (ν, cm^{-1})= 2969 (p), 2935 (s), 2874 (s), 1586 (f.p), 1512 (s), 1473 (m), 1453 (s), 1421 (p), 1372 (m), 1315 (m), 1297 (s), 1285 (s), 1170 (m), 1096 (p), 925 (s), 848 (m), 771 (s), 672 (m).

Sinteza compusului $[Cu(is)_2(pyz)]_n$. Reacția a avut loc realizând un amestec din 0,116 g (0,48 mmol) de $Cu(is)_2$, 0,047 g (0,24 mmol) de 2,2-(4-metilfenilimino)dietanol (Mphdea), 0,022 g (0,27 mmol) pirazină (pyz) in 10 mL de acetonitril. Amestecul a fost refluxat timp de 30 minute, soluția obținută de culoare verde a fost filtrată și lăsată la cristalizare. Peste o lună s-au format cristale verzi de formă rombică. Cristale obținute au fost filtrate, spălate cu acetonitril și uscate la aer. *Randamentul:* 0.055 g, 36%. IR (ν, cm^{-1})= 3676 (p), 2970 (p), 2929 (s), 2901 (s), 1609 (f.p), 1470 (p), 1419 (f.p), 1373 (m), 1361 (s), 1306 (s), 1290 (p), 1161 (m), 1137 (m), 1093 (p), 1075 (s), 1048 (f.p), 929 (s), 845 (p), 809 (p), 780 (s), 667 (s).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

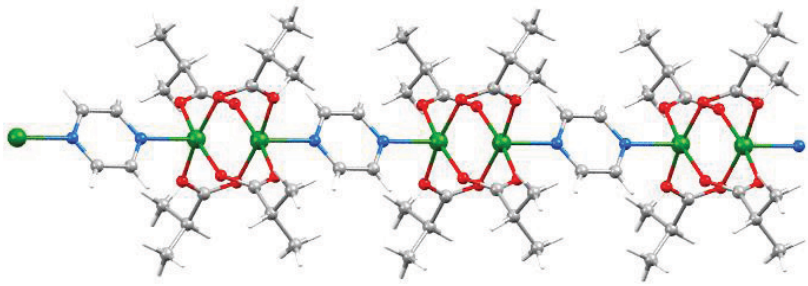
Stabilirea unei strategii de sinteză optime pentru crearea compușilor coordinativi ai Cu(II) în baza acidului izobutiric cu diverși liganzi suplimentari în solvenți organici a

condus la formarea a 3 compuși $[Cu_2(is)_4(pyca)_2]$, $[Cu_2(is)_4(dmso)_2]$ și $[Cu_2(piv)_4(dmf)_2]$ (pyca=4-piridincarboxaldehidă, Hpiv = acid pivalic, dmso = dimetilsulfoxidă, dmf = dimetilformamidă) [12-14]. Studiul cu raze X a determinat că compușii obținuți sunt clusteri binucleari, în care liganzii din pozițile axiale ale dimerului cu palete previne formarea punților inter-dimeri, iar utilizarea perechilor de electroni neparticipanți ale atomilor de O din grupările carboxile la coordinare cu ionii Cu(II) din dimer duce la formarea unei geometrii piramidal-pătratice a metalului. In continuarea acestei lucrări de cercetare au fost utilizați liganzi de tip punte, care au permis obținerea și studierea compusului coordinativ polimeric cu formula $[Cu(is)_2(pyz)]_n$.

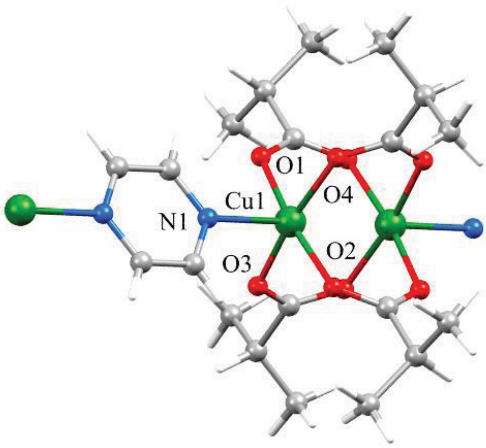
Sinteza compusului coordinativ 1D-dimensional a fost efectuată în 2 etape. Prima etapă constă în obținerea materiei prime de izobutirat de cupru, care s-a obținut din amestecul de $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ cu acidul izobutiric, iar a doua etapă constă în folosirea materiei prime de $Cu(is)_2$ în reacție cu 2,2-(4-metilfenilimino)dietanol și pirazină în acetonitril, soluția fiind refluxată timp de 30 minute. Ligandul Mphdea utilizat în sinteză nu a intrat în reacție, însă la repetarea reacției fără ligandul dat, s-au obținut cristale ce nu se potriveau pentru difracția cu raze X.

Spectrul IR al $[Cu(is)_2(pyz)]_n$ au arătat benzi puternice de adsorbție la 1609 și 1419 cm^{-1}, care sunt cauzate de vibrațiile de întindere asimetrice și simetrice ale grupărilor carboxilice din izobutirat.Vibrațiile de întindere ale legăturilor C−H din componența acidului izobutiric și a pirazinei se găsesc în regiunea 2970 - 2901 cm^{-1}. Vibrațiile asimetrice de deformare a legăturilor C−H se găsesc în diapazonul 1470 - 1461 cm^{-1}, iar cele simetrice de deformare se găsesc în regiunea 1373-1361 cm^{-1}.

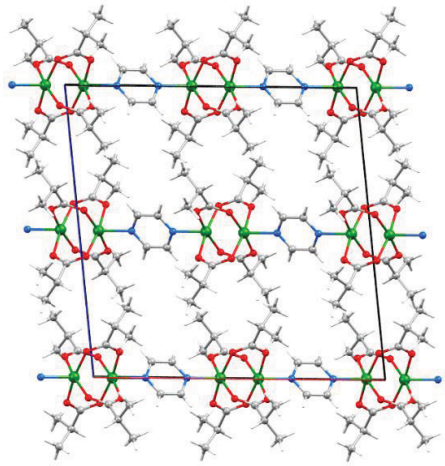
Compusul nou $[Cu(is)_2(pyz)]_n$ cristalizează în grupul spațial C2/*c* al singoniei monoclinice: a = 17,2360(7), b = 8,8966(5), c = 17,3280(12) Å, β =90,227(5)°, V = 2641,4(3) $Å^3$ (Tabelul 1). Acesta reprezintă un polimer coordinativ unidimensional, în care pyz acționează ca un ligand punte care conectează unitățile structurale $[Cu_2(is)_4]$ în lanțuri infinite (Fig. 1a). În unitatea asimetrică a celulei elementare avem un cation de Cu^{2+}, doi anioni is^- și o moleculă neutră de pyz (Fig. 1b). Ca urmare în cristal se poate evidenția o unitatea structurală binucleară simetrică $[Cu_2(is)_4(pyz)_2]$ a polimerului, în care la atomii de metal prin intermediul atomilor de O coordinează bidentat punte liganzii izobutirici, distanțele Cu−O sunt în intervalul 1,948(3) - 1,964(2) Å, iar prin intermediul atomului de N coordinează monodentat liganzii de pirazina, Cu−N = 2,193(2) Å (Tabelul 2) . Distanța Cu···Cu în dimer este 2,573(6) Å, dar via pyrazină Cu···Cu este 7,127(6). Å. Poliedrul de coordinare al ionului Cu(II) este alcătuit din setul de atomi donori NO_4 și primește forma unei prizme tetragonale. O analiză a modului de împachetare a polimerilor 1D în cristal de-a lungul x a evidențiat un aranjament al acestora ce nu permite interacțiuni fine între ei (Fig. 1c).



a



(b)



(c)

Fig. 1. Reprezentarea structurală a unui fragment din lanțul polimeric (a), a unității dimerice a compusului (b) și fragment al structurii cristaline (c) in $[Cu(is)_2(pyz)]_n$.

Tabelul 1

Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compusul complex studiat

Formula chimică	$C_{12}H_{18}CuN_2O_4$
M_r	631,75
Singonia	Monoclinică
Grupul spaţial	*C2/c*
Z	4

a (Å)	17,2360(7)
b (Å)	8,8966(5)
c (Å)	17,3280(12)
α(grad)	90
β (grad)	96,2
γ(grad)	90
V (Å^3)	2641,4(3)
D_c (g/cm^{-3})	1,397
R_1, wR_2 [I>2σ(I)]	0.0436; 0,0997
R_1, wR_2 (pt toate)	0,0620; 0,1093

Tabelul 2

Distanțele interatomice (Å) și unghiurile de valență selectate (grad)

Cu(1)−O(1)	1,964(2)	Cu(1)−O(4)	1,959(3)
Cu(1)−O(2)	1,963(2)	Cu(1)−N(1)	2,193(2)
Cu(1)−O(3)	1,948(3)	Cu(1)−Cu(1)#1	2,5726(7)
O(3)−Cu(1)−O(4)#1	169,49(11)	O(2)#1−Cu(1)−O(1)	169,61(10)
O(3)−Cu(1)−O(2)#1	89,60(12)	O(3)−Cu(1)−N(1)	96,57(10)
O(4)#1−Cu(1)−O(2)#1	89,39(13)	O(2)#1−Cu(1)−N(1)	94,41(10)
O(3)−Cu(1)−O(1)	89,40(12)	O(1)−Cu(1)−N(1)	95,98(10)
O(4)#1−Cu(1)−O(1)	89,72(12)	O(4)#1−Cu(1)−N(1)	93,94(11)
Transformările de simetrie folosite pentru a genera atomi echivalenți: #1 -x+1,-y+1,-z+1			

CONCLUZII

Utilizarea unui șir de metode de sinteză a evidențiat metoda optimă de formare a compusului cooordinativ nou în baza carboxilatului de Cu(II) cu ligandul pirazină, având formula $[Cu(is)_2(pyz)]_n$. Rezultatele primite prin ambele metode de cercetare utilizate – spectroscopia IR și difracția cu raze X pe monocristal sunt în bună concordanță și au stabilit formarea compusului coordinativ 1D-dimensional.

Bibliografie:

1. KAIM, W., MOSCHEROSCH, M. The coordination chemistry of TCNE, TCNQ and related polynitrile π acceptors. În: *Coordination Chemistry Reviews*. 1994. Vol. 129(1-2), p.157–193. ISSN: 0010-8545.
2. KITAGAWA, S., KITAURA, R., & NORO, S. Functional Porous Coordination Polymers. În: *Angewandte Chemie International Edition*. 2004. Vol. 43(18), p.2334–2375. ISSN: 1433-7851.
3. KITAGAWA, S., & MATSUDA, R. Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. În: *Coordination Chemistry Reviews.* 2007. Vol. 251(21-24), p.2490–2509. ISSN: 0010-8545.
4. BIRADHA, K., RAMANAN, A., & VITTAL, J. J. Coordination Polymers Versus Metal−Organic Frameworks. În: *Crystal Growth & Design*. 2009. Vol. 9(7), p. 2969–2970. ISSN: 1528-7483.
5. SUTRADHAR, M., ALEGRIA, E. C. B. A., BARMAN, T. R., GUEDES DA SILVA, M. F. C., LIU, C.-M., & POMBEIRO, A. J. L. 1D Copper(II)-Aroylhydrazone Coordination Polymers: Magnetic Properties and Microwave Assisted Oxidation of a Secondary Alcohol. În: *Frontiers in Chemistry*. 2020. Vol.8. ISSN 0020-1669.
6. MELNIC, E., KRAVTSOV, V. C., KRÄMER, K., VAN LEUSEN, J., DECURTINS, S., LIU, S.-X., BACA, S. G. Versatility of copper(II) coordination compounds with 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine mediated by temperature, solvents and anions choice. În*: Solid State Sciences*. 2018.Vol. 82, p.1–12. ISSN 1293-2558.
7. MIKURIYA, M., AZUMA, H., & HANDA, M. Coordination Polymers of Copper(II) and Copper(I) Trifluoroacetates with Pyrazine. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. În: *Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2000. Vol.342(1), p.205–210. ISSN 1542-1406.
8. ETAIW, S. E. H., MARIE, H., & ELSHARQAWY, F. A. Structure and characterization of organotin bimetallic supramolecular coordination polymers based on copper cyanide building blocks and pyrazine or pyrazine-2-carboxylic acid as new promising anticancer agents. În: *Applied Organometallic Chemistry*. 2020. Vol.34. ISSN 1099-0739.
9. TAKAHASHI, K., HOSHINO, N., TAKEDA, T., NORO, S., NAKAMURA, T., TAKEDA, S., AKUTAGAWA, T. Crystal structures, CO2 adsorption, and dielectric properties of $[Cu(II)_2(R\text{-benzoate})_4(pyrazine)]\infty$ polymers (R = m-F, 2,3-F2, m-Cl, and m-CH3). În: *Dalton Trans.* 2014Vol. 43. p.9081–9089. ISSN 1099-0739.
10. SHELDRICK, G. M. A short history of SHELX. În: *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography.* 2007. Vol. 64 , Nr. 1,p. 112-122. ISSN 0108-7673.

11. SHELDRICK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C.* 2015. Vol.71, Nr.1, , p. 3-8. ISSN 2053-2296.
12. MICHITIUC, O., KRAVTSOV, V. CH., BACA, S. G. Dinuclear Cu(II) isobutyrates with 4-pyridinecarboxaldehyde and dimethylsulfoxide. În: *9th International conference on materials science and condensed matter physics*. 2018, Chișinău p.140.
13. MICHITIUC, O. IR spectroscopy of new dinuclear Cu(II) isobutyrates. În: *Culegerea de teze Conferinţa Ştiinţifică a Studenţilor şi Masteranzilor (cu participare internaţională) ”Viitorul ne aparţine*”. Ediţia a IX-a, 15 aprilie 2019, Chișinău, p. 81.
14. CAPBĂTUT, O. et al. *Sinteza și Studiul Structurii Compusului Dinuclear Nou de Pivalat [$Cu_2(piv)_4(dmf)_2$].* Conferința științifică cu participare internaţională Învățământ Superior: Tradiții, Valori, Perspective, 29 – 30 septembrie 2020, Chișinău, Republica Moldova. Vol. 1, p. 37-41. ISBN 978-9975-76-361-5.

Mulțumiri. *Autorii aduc mulțumiri Programului de Stat al R. Moldova (proiect ANCD20.80009.5007.15 ”Implementarea principiilor ingineriei cristalelor și cristalografiei cu raze X pentru designul și crearea materialelor hibride organice/anorganice cu proprietați avansate fizice și biologic active funcționale”).*

SINTEZA ȘI CERCETAREA UNOR COPOLIMERI DIN CHITOSAN GREFAȚI CU FTALOCIANINĂ DE ZINC, PENTRU SCOPURI MEDICINALE

SYNTHESIS AND STUDY OF ZINC PHTHALOCYANINE GRAFTED CHITOSAN COPOLYMERS FOR MEDICINAL PURPOSES

Ana POPUȘOI, ORCID: 0000-0002-7718-4771
Tamara POTLOG, ORCID: 0000-0003-1243-9371
Petru BULMAGA, ORCID: 0000-0003-0141-4902
Olga SADOHINA, ORCID: 0009-0000-2413-233X
Robu ȘTEFAN, ORCID: 0000-0002-9804-5543
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: [546.47+678.7]:615.281

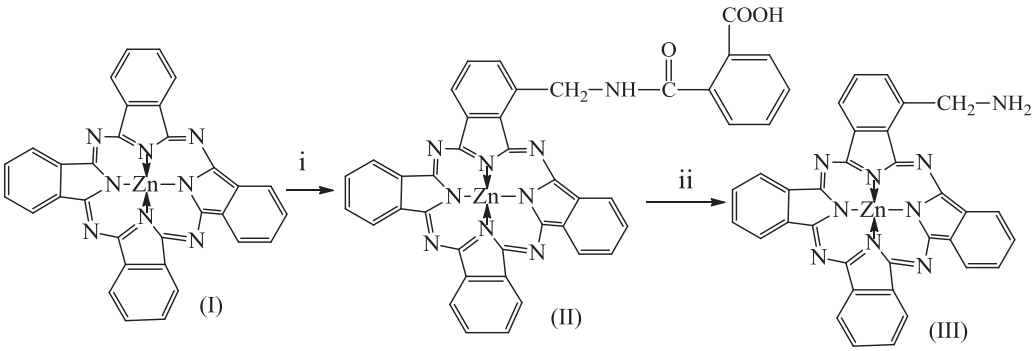
e-mail: ana.popusoi@usm.md
e-mail: tpotlog@gmail.com
e-mail: pbulmaga@mail.ru
e-mail: olga.sadohina89@gmail.com
e-mail: s.v.robu@mail.ru

In the present work, we describe new copolymers of chitosan grafted with zinc aminomethylphthalocyanine, which was obtained through the mono-(o-carboxybenzamidomethyl) hydrolysis of zinc phthalocyanine at a temperature of 170-175 °C. Copolymers of aminomethylphthalocyanine with mass contents of 10%, 20%, and 30% of H_2NCH_2-PCZn were successfully synthesized, and they exhibited good solubility in water and other organic solvents. The chemical structure of the copolymers was proposed through infrared molecular absorption spectroscopy. According to their optical properties in the UV-VIS region, these water-soluble copolymers can be utilized in photodynamic therapy.

Cuvinte-cheie: *aminometilftalocianina de zinc, chitosan, copolimeri grefați, ftalocianina de zinc, paraform.*

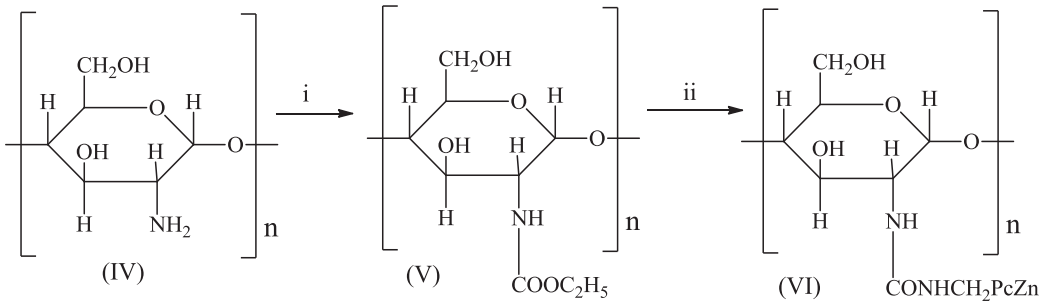
Compușii metalftalocianinici sunt considerați oligomeri metaloorganici, ce posedă timp mic de sinteză a oxigenului singlet, datorită tranziției electronilor în stare excitată. Oxigenul singlet este destructiv față de celulele contagiate [1, 2]. În lucrarea dată este descrisă sinteza și studiul unor noi copolimeri din chitosan grefați cu derivați ai ftalocianinei de zinc.

În partea experimentală inițial a fost sintetizată aminometilftalocianina de zinc conform [3], schemei 1 (III):



Schema 1. Sinteza aminometilftalocianinei de zinc.
Reagenți și condiții de reacție: i) $(CH_2O)_n$, ftalimidă; ii) HCl 12%, 170-180°C, 2h.

La etapa 1 ftalocianina de zinc (I) reacționează cu ftalimida și paraform. În rezultat se formează mono(-o-carboxibenzoamidometil)ftalocianina de zinc (II). În a doua etapă produsul (II) se supune hidrolizei la temperatura de 170-180°C, timp de 2 ore. Pentru a evita evaporarea apei, se propune desfășurarea hidrolizei în fiole de sticlă sudate. După finisarea reacției de deshidratare conținutul fiolei este trecut într-un pahar cu apă. Produsul de reacție se cristalizează. Pe filtru substanța se spală de câteva ori cu volume mici de acetonă. Grefarea aminometilftalocianinei de zinc la chitosan s-a înfăptuit cu cloroformiatul de etil conform schemei 2:

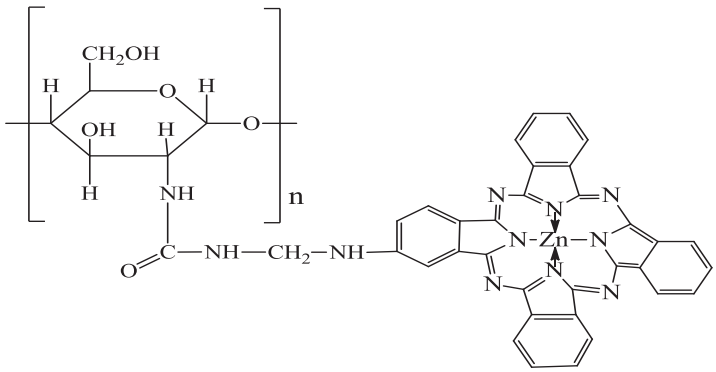


Schema 2. Grefarea aminometilftalocianinei de zinc la chitosan. Reagenți și condiții de reacție: i) n(Cl-CO-COC_2H_5), n($(C_2H_5)_3N$), 20 min la 2-4°C, apoi 2h la 40-45°C.

Inițial 0,5 g de chitosan (IV) degradat se dizolvă în dimetilformamidă și soluția dată se menține într-o baie cu gheață, la care se adaugă o cantitate echimolară de trietilamină, apoi cloroformiatul de etil. Amestecul reactant se menține 20 min la temperatura de 2-4°C, după care la agitatre se adaugă 0,1 g de aminometilftalocianină de zinc, H_2N-CH_2PcZn, dizolvată în dimetilformamidă. Amestecul reactant se aduce la temperatura camerei, apoi se încălzește la 40-45°C timp de 2 ore. După distilarea dimetilformamidei produsul de reacție se spală de câteva ori cu volume mici de hexan pentru a înlătura

urmele de trietilamină, apoi se dizolvă în apă distilată. Prin filtrare se înlătură aminometilftalocianina de zinc care nu a interacționat, și după evaporarea apei se obține polimerul grefat din chitosan cu H_2NCH_2PcZn solubil în apă. Au fost sintetizați copolimeri grefați cu un conținut de 10, 20 și 30% de masă de aminometilftalocianină de zinc.

Structura derivaților mono-(o-carboxibenzamidometil)ftalocianinei de zinc, cât și H_2NCH_2PcZn s-a confirmat prin spectroscopia IR. Ambii derivați sunt bine solubili în dimetilformamidă și slab solubili în dimetilsulfoxidă. Structura copolimerilor grefați chitosan-aminometilftalocianină de zinc a fost confirmată cu metoda de absorbție IR. După cum se observă din spectrele IR (Fig. 1) pentru copolimer (culoare roșie) se observă apariția unor benzi noi la ν egal cu 3000-3100 cm^{-1}, caracteristice grupării -HN-CO-. La fel se observă apariția a două benzi de absorbție la 1000-1100 cm^{-1}, caracteristice grupărilor –OH din structura chitosanului.



Structura probabilă a copolimerilor grefați chitosan-aminometilftalocianina de zinc.

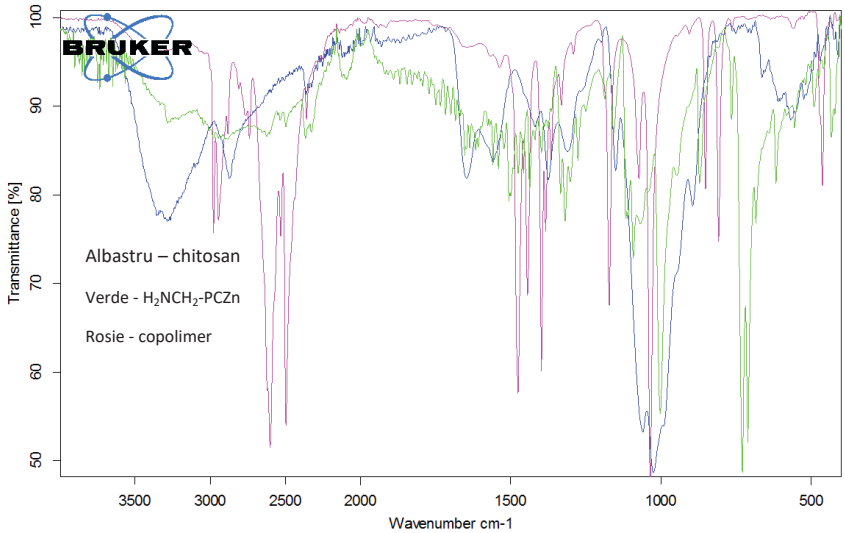


Fig. 1. Spectrele IR a chitosanului, aminoftalocianinei de zinc și a copolimerul grefat chitosan- H_2NCH_2PcZn (80:20 p.m.)

CONCLUZII

S-a sintetizat o serie nouă de derivați ai copolimerilor grefați chitosan-aminometil-ftalocianină de zinc cu conținut de 10-30 % masice de H_2NCH_2PcZn, care pot fi utilizate în domeniul terapiei fotodinamice, cât și în calitate de material cu proprietăți antimicrobiene.

Referinţe:

1. УДАРЦЕВА, О., ЛОБАНОВ, А., АНДРЕЕВА, Е., ДМИТРИЕВА, Г., МЕЛЬНИКОВ, М., БУРАВКОВА, Л. Фотофизические свойства и фотодинамическая активность нанокомпозитных фталоцианинов алюминия. *В: Биофизика,* 2014, Nr. 6, с.1051-1060.
2. KRASNOVSKY, A. Photodynamic action and singlet oxygen. *In: Biophysics,* 2004, Nr. 49(2), p. 305–321.
3. HAROLD, T., WESTFIELD, N.: Sulfonated and Unsulfonated imidomethyl, carboxyamidomethyl and aminomethyl phthalocyanines. 1956. *Patent Nr. US2761868A*.

DEGRADAREA CIPROFLOXACINEI ÎN SISTEMUL FENTON

DEGRADATION OF CIPROFLOXACIN IN THE FENTON SYSTEM

Elena TUTOVAN, ORCID: 0000-0002-1731-4992
Tatiana ISAC-GUȚUL, ORCID: 0000-0002-1731-4992
Universitatea de Stat din Moldova,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 544.4/.5:615.33:546.16

e-mal: elenatutovan@gmail.com
e-mail: t_isac@mail.ru

In this paper, the results of the degradation study of ciprofloxacin (CFX) in the Fenton system are presented. The absorption maximum and the molar absorption coefficient of ciprofloxacin was determined: λ_{max} = 277 nm; ε = 44612 L/(mol·cm). The influence of the ratio $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]}$, pH, CFX concentration and temperature on the rate and efficiency of the CFX degradation process was studied. It was determined that the process proceeds at a higher rate and is more efficient when $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]}$ = 10 and pH = 3.0. In the concentration range studied, it was established that the reaction speed does not vary considerably with the H_2O_2 concentration. As the concentration of CFX increases, the speed of the process and its efficiency increase. The partial reaction orders with respect to each participant were determined and the kinetic rate equation was established: $v = k[CFX]^{1,17} \cdot [H_2O_2]^{0,11} \cdot [Fe^{2+}]^{0,42} \cdot [H^+]^{0,22}$. It was established that the rate of the reaction increases with temperature increasing, but at temperatures of 25°C, 30°C and 35°C at 120 s the reaction proceeds with a close degree of degradation (about 73 %).

***Cuvinte cheie*:** *ciprofloxacina, degradre, sistemul Fenton, viteza de reacție.*

INTRODUCERE

În fiecare an crește utilizarea antibiticilor în medicină, veterinărie, zootehnie. Aceste medicamente se aplică în cantități de $1 \cdot 10^5$ - $2 \cdot 10^5$ tone pe an, și impactul lor asupra ecosistemului a atins un nivel critic [1, p.175]. În prezent producerea antibioticilor depășește cu mult toate limitele anterioare și aceștea nimeresc în mediul înconjurător în principal pe patru căi: apele reziduale ale industriei de producere a antibioticilor, canalizare, stocarea biosolidelor municipale pe teren (sol) și eliminarea necorespunzătoare a preparatelor neutilizate și expirate [2, p.365]. Antibioticile reprezintă preparate care posedă biodisponibilitate și prezența lor în soluri și ape naturale poate avea un efect biologic de lungă durată asupra mediului, astfel încât acești compuși fac parte din poluanți emergenți [3, p.115].

Antibioticile din clasa fluorochinolonelor reprezintă un grup de preparate medicinale cu un spectru larg de activitate antibacteriană, care se utilizează la tratarea diferitor maladii infecțioase [4-6]. Antibioticile, practic nu se supun oxidării biologice, și nime-

rind în apele reziduale, ulterior pot pătrunde în ape superficiale și subterane (în efluenții apelor reziduale evacuate de la stațiile de epurare se conține până la 106 ng/L de fluorochinolone, iar în apele superficiale – până la 16 ng/L). În ape naturale sunt prezenți atât antibioticii, cât și produșii lor de degradare [1, p.180]. Fluorochinolonele prezente în ape naturale chiar în cantități atât de mici pot duce la creșterea tulpinelor de bacterii care manifestă rezistență la acțiunea acestor preparate, ceea ce prezintă un pericol foarte serios la tratarea infecțiilor de diferită natură.

Eliminarea antibioticelor din ape se realizează prin diferite metode - nanofiltrare, osmoză inversă, degradare foto- și electrochimică, adsorbție. Fiecare dintre aceste metode au avantaje și unele dezavantaje, cum ar fi, de exemplu, costuri mari, procedee complexe, poluare secundară ș.a. [7, p.2711].

În ultimele decenii în vederea soluționării problemei de îndepărtare a antibioticilor din ape o atenție tot mai mare se atrage metodelor ce aplică procese de oxidare avansată (AOPs), care sunt considerate cele mai optime. Aceste metode presupun aplicarea diferitor sisteme oxidative în care are loc generarea radicalilor hidroxil, - oxidant foarte puternic [1, p.181, 8-11]. Eficiența utilizării acestor metode este determinată de gradul înalt de degradare și obținerea unor produși de degradare care foarte frecvent nu masnifestă activitate antibacteriană [11, p.154].

În present, unele dintre cele mai eficiente metode de epurare a apelor de fluorochinolone reprezintă metodele ce se bazează pe utilizarea sistemelor Fenton și similare Fenton cu combinarea acțiunii ozonului, radiațiilor ultraviolete și/sau catalizei eterogene [1, p.181].

Scopul lucrării: studiul degradării ciprofloxacinei în sistemul Fenton.

Sarcinile lucrării:

1. Determinarea maximului de absorbție și a coeficientului molar de absorbție a ciprofloxacinei în soluție apoasă.
2. Stabilirea condițiilor optime de degradare a ciprofloxacinei în sistemul Fenton (raportului optim $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]}$, pH-lui, temperaturii).
3. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația componenților amestecului reactant și stabilirea ecuației cinetice de viteză.
4. Demonstrarea participării radicalilor hidroxil în procesul de degradare a ciprofloxacinei în sistemul Fenton prin metoda acceptorilor concurenți.

MATERIALE ȘI METODE

La realizarea lucrării au fost utilizați următorii reagenți: ciprofloxacina (Ciprinal, pastile, 500 mg, Krka); peroxid de hydrogen, H_2O_2 (c.p.); fier metallic (pulbere); acid percloric, $HClO_4$ (c.p.); permanganat de potasiu, $KMnO_4$ (p.p.a); acid sulfuric, H_2SO_4 (c.p); hidroxid de sodiu, NaOH (c.p.); 2,2′-dipiridil, $C_{10}O_8N_2$ (p.p.a); N,N-dimetil-4-nitrsoanilin, $C_8H_{10}N_2O$ (p.p.a).

Soluția de Fe(II) a fost obținută în urma concatării soluției de $HClO_4$ (1:2) cu fierul metallic timp de 24 ore. Concentrația Fe(II) a fost determinată prin metoda spectrofoto-

metrică [12] bazată pe formarea compusului complex între Fe(II) cu 2,2’ – dipiridil ce colorează soluția în culoarea roz.

Concentrația peroxidului de hidrogen a fost determinată prin metoda permanganatometrică [13, p.31].

Pentru obținerea spectrului electronic de absorbție a ciprofloxacinei în soluție apoasă s-a aplicat spectroscopia UV-Vis (spectrofotometru СФ-46). Pentru determinarea concentrației CFX s-a aplicat metoda spectrofotometrică.

Măsurarea valorilor pH-lui a fost realizată cu ajutorul pH-metrului Hanna.

Viteza de reacția s-a calculat cu ecuația:

$$v = -\frac{\Delta A}{\varepsilon \cdot l \cdot \Delta t}, \quad (1)$$

unde ΔA – vațiația absorbanței soluției cu amestecul reactant în intervalul de timp Δt (s); ε - coeficientul molar de absorbție (L/(mol·cm); l – grosimea cuvei (1 cm).

Gradul de degradare a CFX s-a determinat cu ajutorul relației:

$$GD = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\ \%, \quad (2)$$

unde C_0 – concentrația inițială a CFX (mg/L); C_t – conecntația cipprofloxacinei la timpul t (mg/L)

Pentru determinarea ordinilor parțiale de reacție s-a aplicat metoda vitezelor inițiale.

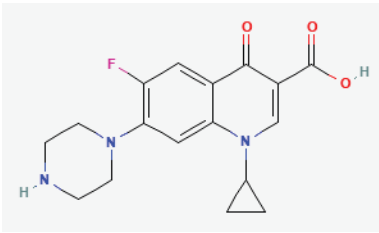
Pentru demonstrarea formării radicalilor hidroxil în sistemul studiat s-a utilizat metoda acceptorilor concurenți.

Toate calculele și construirea dependențelor grafice au fost efectuate cu ajutorul Programului Excel.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În figura 1 este prezentată formula structurală a ciprofloxacinei (CFX). În mediu acid acest compus este prezent în soluție predominant sub formă moleculară.

În figura 2 este prezentat spectrul electronic de absorbție a ciprofloxacinei (CFX) în soluție apoasă. După cum poate fi oservat, maximul de absorbție al acestui compus este situat la lungimea de undă λ = 277 nm, ceea ce este în concordanță cu datele din literatură [14, p.267].



Fug. 1. Formula structurală a ciprofloxacinei
(https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2764#section=2D-Structure)

În figura 3 este prezentată dependența A = f(C(CFX)) din care din panta dreptei obținute rezultă că ε = 44612 L/(mol·cm).

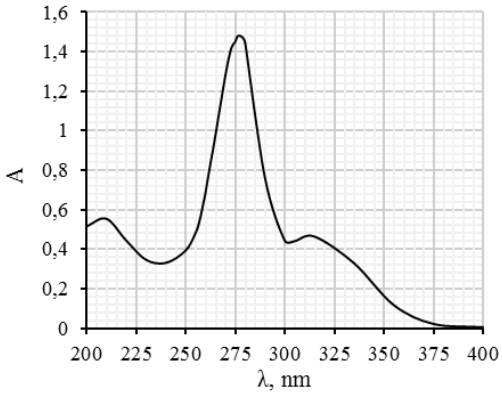


Fig. 2 Spectrul electronic de absorbție a ciprofloxacinei în soluție apoasă ([CFX] = 3,24·10^{-5} M; pH = 3,0)

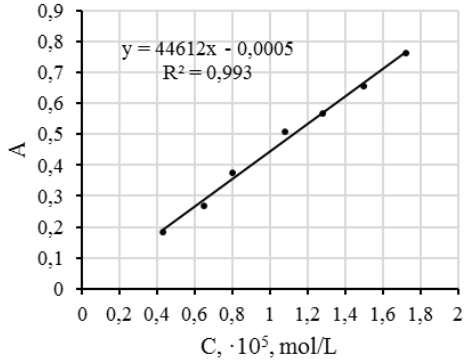


Fig. 3. Dependența A = f(C(CFX)) (pH = 3,0)

După cum este cunoscut procesele de oxidare a diferitor substraturi în sistemul Fenton depind de condiții, și anume, de raportul concentrațiilor oxidantului și catalizatorului, pH-ul mediului, temperatură, concentrația substratului. În figura 4 sunt prezentate curbele cinetice a degradării CFX în sistemul Fenton la diferite raporturi $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]}$, din care poate fi observat că la raportul $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 50$ viteza de degradare a CFX este minimă și prodecusl nu se finalizează nici la 60 minute, iar la raportul $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 10$ procesul decurge cu viteză maximă și se finalizează, practic, în 10 minute. La raportul $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 5$ la etapa inițială reacția decurge cu o viteză comparabilă cu cea în cazul raportului egal cu 10, dar concentrația CFX în soluție nu mai scade după 5 minute.

În figura 5 este prezentată dependența GD = f(t) pentru cele cicnci rapoarte. Se observă că la raportul $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 10$ către 10 minute gradul de degradare a CFX atinge 75% care este maxim la acest timp față de celelalte rapoarte. În primele 20 de secunde procesul decurge foarte rapid cu un GD de circa 50 %. La rapoarte mai mari decât 10, după cum s-a menționat, procesul decurge mai lent, dar cu un grad mai înalt de degradare (la rapoartele 30 și 50 GD este mai mare de 87 % dar procesul nu se finalizează nici într-o oră).

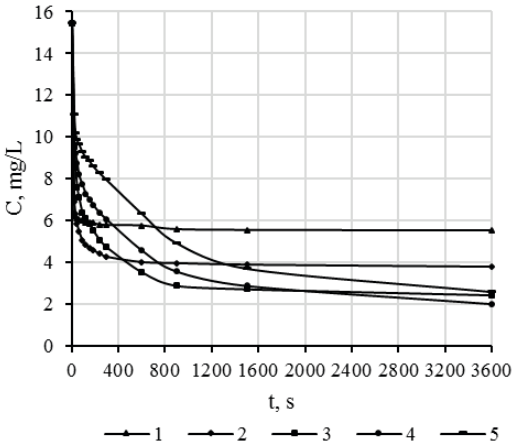


Fig. 4. Curbele cinetice ale degradării ciprofloxacinei în sistemul Fenton la: 1 - $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 5$; 2 - $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 10$; 3 - $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 20$; 4 - $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 30$; 5 - $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 50$ ($[CFX]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ M; $[H_2O_2]_0 = 1{,}88 \cdot 10^{-3}$ M; pH = 2,2; t = 25° C)

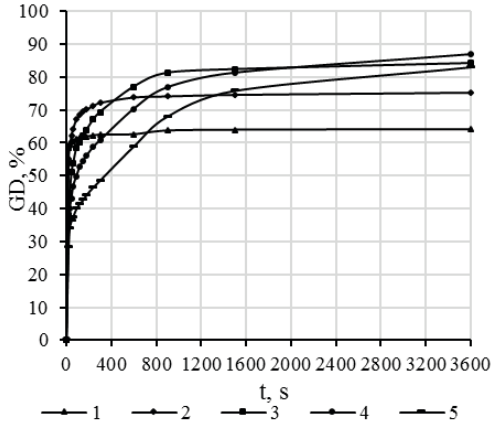


Fig. 5. Dependența DG = f(t): 1 - $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 5$; 2 - $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 10$; 3 - $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 20$;4 - $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 30$; 5 - $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 50$ ($[CFX]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ M; $[H_2O_2]_0 = 1{,}88 \cdot 10^{-3}$ M; pH = 2,2; t = 25° C)

La $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 5$, la care concentrația Fe^{2+} este mai mare, poate avea loc un consum suplimentar de radicali ·OH [15, p.303]:

$$Fe^{2+} + {}^{\cdot}OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$$

$$OH^- + {}^{\cdot}OH \rightarrow H_2O + O^-$$

Consumul suplimentar al radicalilor hidroxil la $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 5$ ar putea explica viteza mai scăzută a procesului de degradare a CFX.

Pentru a determina valoarea optimă a pH-ului procesului de degradare a CFX reacția a fost realizată la $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 10$ la care viteza este maximă și la valori ale pH-lui egale cu pH = 2,2, pH = 2,6, pH = 3,0 și pH = 3,5. În figura 6 sunt prezentate curbele cinetice obținute. După cum poate fi observat, viteza procesului este cea mai mare la pH = 3,0. La acest pH se atinge și valoarea maximă a GD = 78 % (Fig. 7).

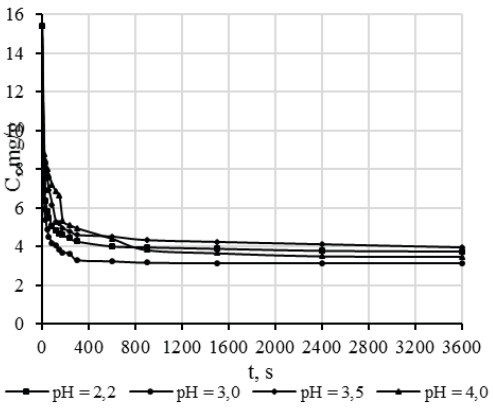


Fig. 6. Curbele cinetice de degradare a ciprofloxacinei la diperite valori ale pH-lui ($\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]}$ = 10; $[CFX]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ M; $[H_2O_2]_0 = 1{,}88 \cdot 10^{-3}$ M; t = 25° C)

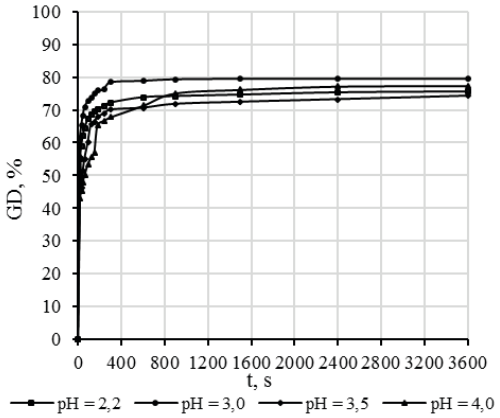


Fig. 7. Dependența GD = f(t) la diperite valori ale pH-lui ($\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]}$ = 10; $[CFX]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ M; $[H_2O_2]_0 = 1{,}88 \cdot 10^{-3}$ M; t = 25° C)

Scăderea vitezei procesului la valori ale pH-lui mai mari decât 3,0 poate avea loc în urma formării speciilor mai puțin active $[Fe(OH)_2^+]$ [16, p.105]. Iar la valori ale pH-lui mai mici decât 3,0 scăderea vitezei ar putea fi explicată prin faptul că peroxidul de hidrogen devine mai stabil având loc formarea ionilor $H_3O_2^+$ [17, p.2115].

De asemenea, a fost studiată dependența vitezei procesului de degradare a CFX în sistemul Fenton de temperatură. În figura 8 sunt prezentate curbele cinetice obținute la diferite temperaturi, iar figura 9 redă dependența gradului de degradare a CFX în funcție de timp. După cum poate fi observant viteza procesului crește cu creșterea temperaturii, dar poate fi menționat că la temperaturile 25°C, 30°C și 35°C către timpul 120 s vitezele devin, practic egale, iar procesul decurge cu un grad de degradare foarte apropiat (mai mare decât 70 %). Prin urmare, din rezultatele obținute, se poate spune că procesul de degradare a CFX în sistemul Fenton poate fi realizat cu o eficiență satisfăcătoare la temperatura de 25°C.

Realizând reacția la cicnci concentrații inițiale diferite ale oxidantului și la aceeleasi concentrații ai celorlalți componenți, s-a studiat dependența vitezei de reacție de concentrația H_2O_2. Rezultatele experimentale obținute sunt reflectate în figura 10 din care poate fi observant că în domeniul stuadiat de concentrații ale H_2O_2, viteza de reacție depinde neînsemnat de concentrația oxidantului, excepție făcând cazul în care concentrația H_2O_2 este cea mai mare (la concentrația peroxidului de hidrogen $9{,}40 \cdot 10^{-3}$ M reacția decurge cu o viteză mai redusă). De menționat că și în cazul în care a variat concentrația oxidantului, iar concentrația catalizatorului s-a menținut constantă, viteza procesului este cea mai ridicată la $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 10$.

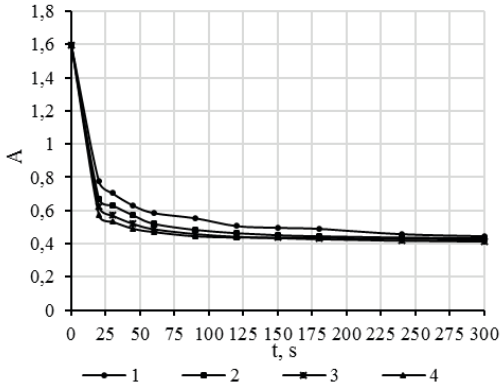


Fig. 8. Curbele cinetice ale degradării CFX la diferite temperaturi: 1 - 19 °C;2 - 25 °C; 3 - 30 °C; 4 - 35 °C ($[CFX]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ M; $[H_2O_2]_0 = 1{,}88 \cdot 10^{-3}$ M; $[Fe^{2+}] = 1{,}88 \cdot 10^{-4}$ M; pH= 3,0)

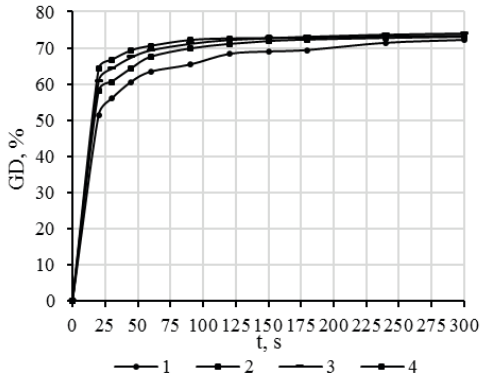


Fig. 9. Dependența GD = f(t) la diferite temperaturi:
1 - 19 °C; 2 - 25 °C; 3 - 30 °C; 4 - 35 °C ($[CFX]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ M; $[H_2O_2]_0 = 1{,}88 \cdot 10^{-3}$ M; $[Fe^{2+}] = 1{,}88 \cdot 10^{-4}$ M; pH= 3,0)

Gradul de degradare a CFX este cel mai redus la $[H_2O_2]_0 = 9{,}40 \cdot 10^{-3}$ M și $H_2O_2]_0 = 5{,}64 \cdot 10^{-3}$ M (circa 73 % către 5 minute), iar la celelalte concentrații ale H_2O_2 la 5 minute reacția decurge cu un grad de degradare puțin mai ridicat.

Vorbind despre influența concentrației CFX asupra vitezei rpocesului de degradare, a fost stabilit că la creșterea concentrației CFX, viteza de reacție crește, ceea ce poate fi observat din curbele cinetice prezentate în figura 11.

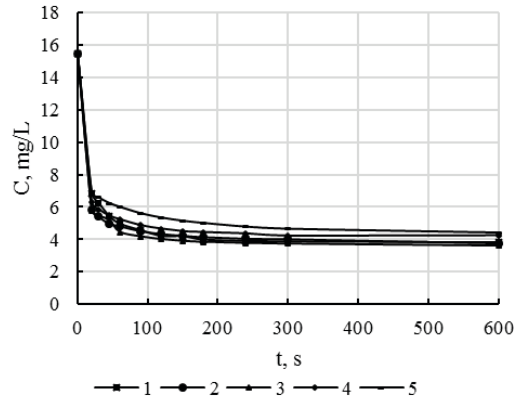


Fig. 10. Curbele cinetice ale degradării ciprofloxacinei la diferite concentrații ale H_2O_2: 1 - $9{,}40 \cdot 10^{-4}$ M;; 2– $1{,}88 \cdot 10^{-3}$ M; 3 – $3{,}76 \cdot 10^{-3}$ M; 4 – $5{,}64 \cdot 10^{-3}$ M; 5 – $9{,}40 \cdot 10^{-3}$ M ($[CFX]_0 = 4{,}0 \cdot 10^{-5}$ M; $[Fe^{2+}]_0 = 1{,}88 \cdot 10^{-4}$ M; pH = 3,0; t = 25°C)

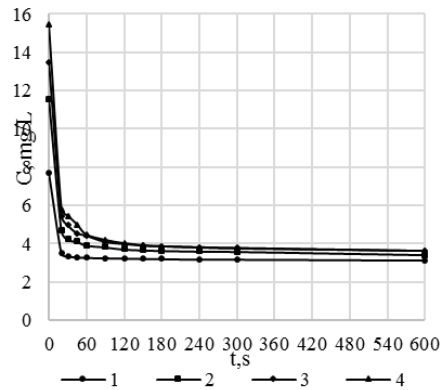


Fig. 11. Curbele cinetice de degradare a CFX la $[CFX]_0$: 1 - $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ M; 2 - $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ M; 3 - $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ M; 4 - $4{,}0 \cdot 10^{-5}$ M ($[H_2O_2]_0 = 1{,}88 \cdot 10^{-3}$ M; $[Fe^{2+}]_0 = 1{,}88 \cdot 10^{-4}$ M; pH = 3,0; t = 25°C)

Pentru a determina ordinele de reacție în raport cu fiecare component au fost determinate valorile vitezei inițiale de reacție la diferite concentrații inițiale ale componentului respectiv (în figura 12 este prezentat un exemplu al depdendenței v = f(t) pentru $[Fe^{2+}]_0$ = 1,88 · 10^{-4} M, din care prin extrapolare a fost determinată valoarea vitezei inițiale). Ordinele de reacție au fost determinate din panta dreptelor obținute în coordonatele lgv_0 – lgC0 în cazul fieărui component al reacției (în figura 13 este prezentată un exemplu de astfel de dependență).

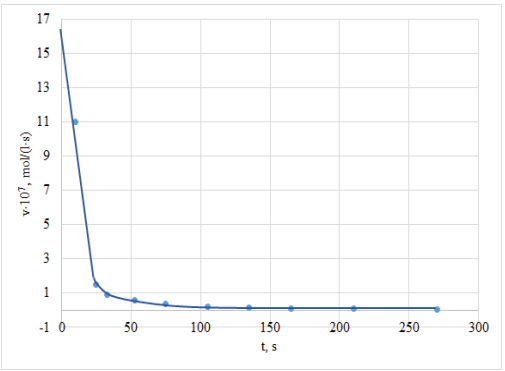


Fig. 12. Dependența v_0 = f(t) pentru $[Fe^{2+}]_0$ = 1,88 · 10^{-4} M ($[CFX]_0$ = 4 · 10^{-5} M; $[H_2O_2]_0$ = 1,88 · 10^{-3} M; pH= 3,0; t = 25°C)

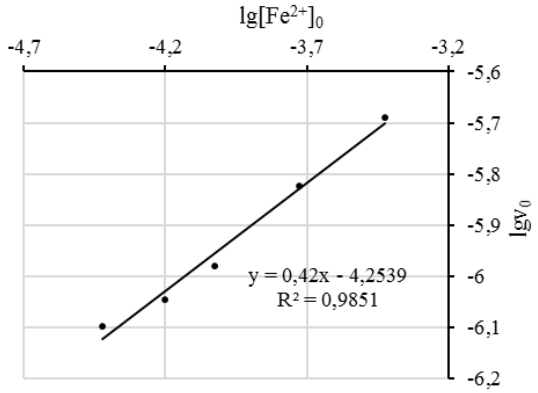
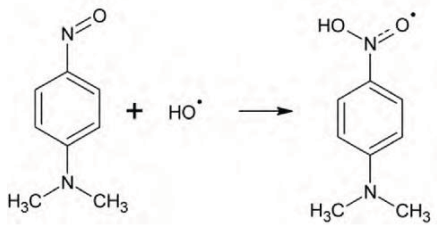


Fig. 13. Dependența lg v_0 = f(lg$[Fe^{2+}]_0$

Astfel, s-a obținut ecuația cinetică de viteză a procesului de degradare a CFX în sistemul Fenton:

$$v = k[CFX]^{1,17} \cdot [H_2O_2]^{0,11} \cdot [Fe^{2+}]^{0,42} \cdot [H^+]^{0,22} \quad (3)$$

Eficiența sistemului Fenton este determinată de generarea radicalilor hidroxil. Pentru a demonstra participarea acestor radicali în procesul de degradare a CFX în sistemul Fenton a fost aplicată metoda acceptorilor concurenți. Paranitrozodimetilanilina (PNDMA) reprezintă un acceptor specific al racicalilor $^{\bullet}OH$, interacțiunea având loc conform reacției:



Această reacție decurge cu o constantă de viteză egală cu $1{,}25 \cdot 10^{10}$ L/(mol·s). Din figura 14 în care sunt prezentate curbele cinetice de decolorare a PNDMA se observă că viteza de decolorare este cea mai mică în prezența H_2O_2.

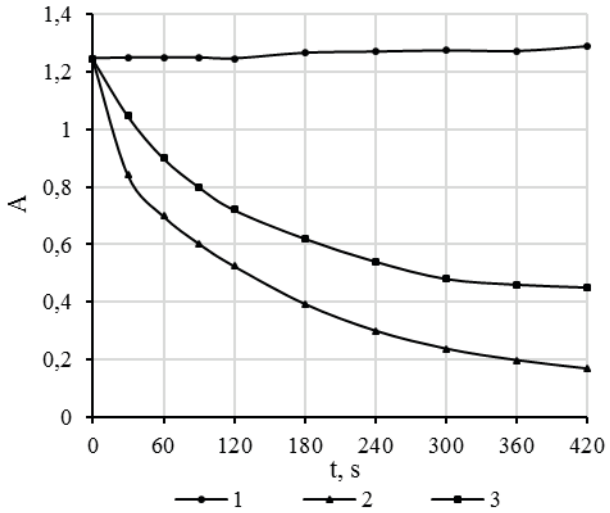


Fig. 14. Variația absorbamței cu timpul pentru sisitemele: 1- PNDMA-H_2O_2;
2- PNDMA - H_2O_2 - Fe^{2+};
3 – PNDMA – CFX - H_2O_2-Fe^{2+}([PNDMA]$_0$ = $4 \cdot 10^{-5}$ M; [H_2O_2]$_0$ = $1{,}88 \cdot 10^{-3}$ M;
[Fe^{2+}] = $1{,}88 \cdot 10^{-4}$ M; [CFX]$_0$ = $4 \cdot 10^{-5}$, λ_{max} = 440 nm)

În sistemul Fenton, viteza de decolorare a PNDMA crește mult, iar în sistemul CFX-H_2O_2-Fe^{2+}, viteza de decolorare a PNDMA devine mai scăzută față de sistemul Fenton. Rezultate obținute demonstrează faptul că în sistemul CFX-H_2O_2-Fe^{2+} PNDMA concurează cu CFX pentru radicalii hidroxil, având loc scăderea vitezei de decolorare a acceprotului. Așadar, se poate spune că radicalii hidroxil sunt implicați în procesul de degradare a CFX în sistemul Fenton:

$$CFX + {}^{\bullet}OH \rightarrow \text{oxidare ulterioară}$$

CONCLUZII

1. S-a obținut spectrul electronic de absorbție a ciprofloxacinei în soluție apoasă; s-a stabilit că maximul de absorbție corespunde λ_{max} = 277 nm; s-a determinat coeficientul molar de absorbție a ciprofloxacinei ε = 44612 L/(mol·cm).

2. S-a stabilit că procesul de degradare a ciprofloxacinei în sistemul Fenton depinde de raportul $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]}$, pH-ul soluției și temperatură; eficența maximă se obține la: $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]}$ = 10; pH = 3,0, t = 25°C.

3. S-au determinat ordinile parțiale de reacție în raport cu componenții amestecului reactant și s-a stabilit ecuația cinetică de viteză a procesului:

$$v = k[CFX]^{1,17} \cdot [H_2O_2]^{0,11} \cdot [Fe^{2+}]^{0,42} \cdot [H^+]^{0,22}$$

4. Prin aplicarea metodei acceptorilor concurenți s-a demonstrat că în procesul de degradare a ciprofloxacinei în sistemul Fenton participă radicalii hidroxil.

Referințe:

1. KURT, A., MERT BERNA, K., ÖZENGIN, N., SIVRIOĞLU, Öz., YONAR, T. Treatment of Antibiotics in Wastewater Using Advanced Oxidation Processes (AOPs). În: *Physico- Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery,* Intech Open. 2017. p. 175-211.
2. YU, F., LI, Y., HAN, S., MA, J. Adsorptive removal of antibiotics from aqeous solution using carbon materials. În: *Chemosphere*. 2016. nr. 153, p. 365 – 385.
3. DE LUCA, A. *Fenton and Photo-Fenton like at neutral pH for the removal of emerging contaminants in water and wastewater effluents*/Teză de doctor în științe, Barselona, 2016. 198 p. Disponibil: https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/399786/Antonella%20De%20Luca_THESIS.pdf?sequence=1 [Acesat: 20.04.2023].
4. ЩЕКИНА, Е. Г. Фторхинолоны: современная концепция применения. În: *Провизор*. 2007. № 21. Disponibil: http://www.provisor.com.ua/archive/2007/N21/shekina.php [Accesat: 25.05.2022].
5. МАШКОВСКИЙ, М. Д. *Лекарственные средства*. 15-е изд. Новая Волна, 2005. p. 842-850.
6. СТРАЧУНСКИЙ, Л. С., Козлов, С. Н. *Современная антимикробная химиотерапия. Руководство для врачей*. Disponibil: http://www.antibiotic.ru/books/mach/mac0109.shtml [Accesat: 28.01.22]
7. WATKINSON, A., MURBY, E., KOLPIN, D., COSTANZO, S. The occurance of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water. În: *Science of the total environment*. 2009. nr. 8 (407), p. 2711 – 2723.
8. TITOUHI, H., BELGAIED, J.-E. Heterogeneous Fenton oxidation of ofloxacin drug by iron alginate support. În: *Environmental Technology*. 2016. nr. 16 (37), p. 2003-2015.
9. ANIRUDH, G., ANURAG, G. Degradation of ciprofloxacin using Fenton's oxidation: Effect of operating parameters, identification of oxidized by-products and toxicity assessment. În: *Chemosphere*. 2018. vol. 193, p. 1181-1188.
10. ZHU, L., SANTIAGO-SCHÜBEL, B., XIAO, H., HOLLERT, H., KUEPPERS, S. Electrochemical oxidation of fluoroquinolone antibiotics: Mechanism, residual antibacterial activity and toxicity change. În: *Water Research*. 2016. vol. 102, p. 52-62.

11. FAN, Y. L., WU, J. B., CHENG, X. W., HANG, F. Z., FENG, L. S. Fluoroquinolone derivatives and their anti-tubercular activities. În: *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2018. vol. 146, p. 154 -163.
12. ГОСТ 4011-72: *Вода питьевая*. Методы измерения массовой концентрации общего железа. Disponibil: https://znaytovar.ru/gost/2/GOST_401172_Voda_pitevaya_Meto.html [Accesat: 15.09.2022]
13. STRATULAT, E., DÎRU, M., SÎRBU A. *Indicații metodice la lucrările practice și de la laborator pentru studenții specialității "Chimie biofarmaceutică"*. Chișinău: USM, 2009, p. 31.
14. ТИТОВ., И. В., ДОРОФЕЕВ, В., Л., АРЗАМАСЦЕВ, А., П. Использование метода УФ-спектроскопии для установления подлинности лекарственных средств группы фторхинолонов. În: *Вестинк ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация*. 2004. nr. 2, p. 264 – 269.
15. JOSEPH, J.M., DESTAILLATS, H., HUNG, H.M., HOFFMANN, M.R. The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: rate enhancements via Fenton's reactions. În: *Journal of Physycal Chemistry.* 2000. vol. 104, p. 301-307.
16. TAMIMI, M., QOURZAL, S., BARKA, N., ASSABANE, A., AIT-ICHOU, Y. Methomyl degradation in aqueous solution by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. În: *Separation and purification technology*. nr. 61, p. 103-108.
17. KWON, B.G., LEE, D.S., KANG, N., YOON, J. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. În: *Water research*. 1999. nr. 33, p. 2110-2118.

ANALIZA SUPRAFEȚEI HIRSHFELD ALE INTERACȚIUNILOR INTERMOLECULARE ÎN CO-CRISTALE DE $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ȘI ACID 3-SULFOBENZOIC

HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN CO-CRYSTALS OF $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ AND 3-SULFOBENZOIC ACID

Ecaterina BELEAEV, ORCID: 0000-0003-0266-5316
Victor KRAVȚOV, ORCID: 0000-0002-1955-8480
Svetlana BACA, ORCID: 0000-0002-2121-2091
Institutul de Fizica Aplicată al USM,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 548:547.583.2

e-mail: ecaterina.beleaev@ifa.usm.md
e-mail: victor.kravtsov@ifa.usm.md
e-mail: svetlana.baca@ifa.usm.md

*Hydrogen bonding has been shown to be predominant among the interaction types for systems involving the $[Co(NH_3)_6]^{3+}$cation and various anions/molecules. This study examines the role of intermolecular bonds and their quantitative and qualitative investigation between 3-sulfobenzoic acid (3-sbH_2) and the cobalt(III) hexaamine complex cation in molecular crystals. Two new multi-component compounds $[Co(NH_3)_6]Cl(3\text{-}sb)\cdot H_2O$ (**1**) and $[Co(NH_3)_6]_2Cl_2(3\text{-}sb)(SO_4)\cdot 7H_2O$ (**2**) were synthesized and characterized. The single crystal X-ray diffraction study reveals that in these compounds the complex cation $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ serves as a basic element for the incorporation of various anions/molecules and promotes the formation of multi-component compounds with extended networks via H-bonds. The analysis of the Hirshfeld surfaces allowed the quantitative and qualitative identification of the main contacts involved in the molecular packing of the crystals.*

Cuvinte-cheie: *acid sulfobenzoic, cobalt, difracția cu raze X, legături de hidrogen, suprafețe Hirshfeld.*

INTRODUCERE

Tot mai mult în ultima perioadă un domeniu de interes în chimia supramoleculară ce continuă să atragă atenția este cel ce ține de legătura de hidrogen ‑ cea mai importantă dintre toate interacțiunile fine intermoleculare. Din anul 1990 și respectiv până în prezent, cercetările privind legăturile de hidrogen au cunoscut o perioadă rapidă de dezvoltare. Acestea în mare măsură sunt cele ce determină conformația/agregarea moleculară și funcția unui număr mare de sisteme chimice, de la anorganice până la biologice. Ramurile științifice în care este implicat studiul acestor interacțiuni fine sunt foarte diverse: pe lângă chimia supramoleculară, aici se pot menționa mineralogia, știința materialelor,

chimia generală anorganică și organică, biochimia, medicina moleculară [1]. Hexamina de cobalt(III) reprezintă un grup excelent donor de hidrogen, deoarece posedă o densitate mare de sarcină la centrul metalului, iar mai mulți atomi de hidrogen sunt disponibili pentru interacțiunile de legătură și respectiv acesta este o unitate structurală stabilă pe care pot fi asamblate componente anionice. Pentru compușii care au la bază atât cationul complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, cât și anioni și diferite molecule de solvatare, în care componentele în forma sa pură posedă potențiale proprietăți biologice, legătura de hidrogen este unicul tip de interacțiune ce unește acestea în cristale. S-a demonstrat că hexamina de cobalt(III) se angajează în legături de hidrogen pentru diverse sisteme biologice și materiale cristaline [2-3]. Se pot menționa legături de hidrogen de tipul N–H···N, N–H···O și O–H···N, care s-au dovedit a fi cele mai eficiente în realizarea auto-organizării moleculelor la construcția sistemelor noi cu topologie diferită. S-a constatat că complecșii de Co(III) biologic activi pot fi întrebuințați terapeutic ca agenți anticancer și antimicrobieni și ca preparate antivirale și antibacteriene [4-7]. Derivații de acid sulfobenzoic cu grupări funcționale atractive pentru controlul orientăriii interacțiunilor intermoleculare din cristale pot participa la legarea hidrogenului, unde grupul funcțional carboxilic sau sulfonic este potențialul *site* de interacțiune. În lucrarea dată se elucidează sintetiza și caracterizarea a doi compuși multi-componenți noi cu formulele $[Co(NH_3)_6]Cl(3\text{-sb})\cdot H_2O$ (**1**) și $[Co(NH_3)_6]_2Cl_2(3\text{-sb})(SO_4)\cdot 7H_2O$ (**2**). Pentru aceștia s-a realizat determinarea structurilor cristaline și au fost efectuate calcule teoretice referitor la interacțiunile intermoleculare în raport cu cationul complex din cristale, investigându-se rolul acizilor organici și a cationului complex de hexaamina de cobalt(III) care este unitate de bază a compușilor noi de Co(III) cu acidul 3-sulfobenzoic.

MATERIALE ȘI METODE

Toate manipulările au fost efectuate în condiții aerobe utilizând substanțe chimice și solvenți așa cum au fost primite fără purificare suplimentară. Pentru a obține compușii pe baza ionului metalic Co(III) s-a folosit sarea $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, care constă din cationul complex $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ stabilizat de 3 anioni Cl^-.

Măsurătorile de difracție cu raze X pe momocristal pentru **1** si **2** au fost efectuate la 293 K la difractometru Xcalibur E echipat cu un detector de zonă CCD și monocromatizat cu grafit, radiația Mo Kα. Poziția atomilor de metal a fost localizată prin metode directe. Atomii rămași au fost găsiți în alternanța seriilor de cicluri având la bază metoda celor mai mici pătrate și hărțile Fourier diferențiale. Toți atomii nonhidrogenici au fost rafinați în aproximarea anizotropă cu matrice completă folosind pachetul software SHELX [8]. Atomii de H legați de C au fost poziționați geometric și tratați ca atomi ficși, iar atomii de hidrogen legați de O au fost localizați din harta diferențială Fourier, pozițiile lor fiind restrânse în timpul rafinamentului.

Identificarea și analiza interacțiunilor intermoleculare cu suprafețe Hirshfeld s-a realizat cu ajutorul programului *CrystalExplorer17.5* [9]. Distanța de contact normalizată d_{norm} și diagramele de amprentă 2D au fost utilizate pentru a cuantifica și descifra

interacțiunile intermoleculare din împachetarea componentelor în cristalele compușilor din titlu. Culoarea roșie intensă este rezultatul unor contacte mai scurte decât suma razelor van der Waals, indicate prin valori negative ale d_{norm}. Culoarea albă este folosită pentru contactele din regiunea de separare van der Waals. Contactele cu valori d_{norm} pozitive mai lungi decât suma razelor van der Waals sunt colorate în albastru. Graficele de amprentă 2D au fost afișate folosind vizualizarea extinsă de 0,6-2,8 Å, cu scalele pentru distanțele d_e (interior) și d_i (exterior) afișate pe axele graficului.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

La interacțiunea dintre sarea complexă de $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ cu sarea de sodiu a acidului 3-sulfobenzoic și trietanolamină în apă, au fost obținuți 2 compuși multi-componenți noi cu formulele $[Co(NH_3)_6]Cl(3\text{-sb})\cdot H_2O$ (**1**) și $[Co(NH_3)_6]_2Cl_2(3\text{-sb})(SO_4)\cdot 7H_2O$ (**2**) ulterior caracterizați prin difracția cu raze X pe monocristale și analiza suprafeței Hirshfeld (HS) pentru studiul interacțiunilor bidimensionale (2D).

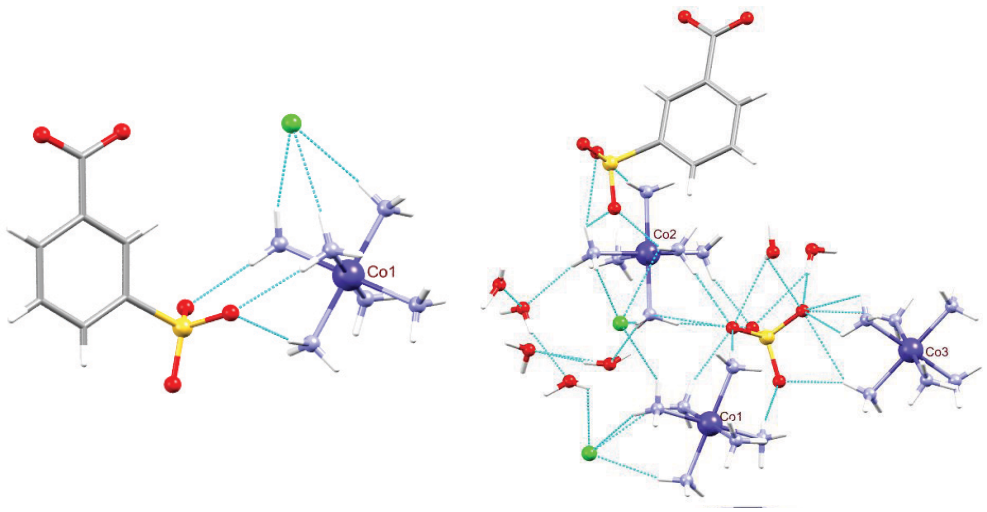
Analiza structurilor cristaline reprezintă primul pas într-un experiment din ingineria cristalină, care facilitează analiza motivelor de asamblare și, prin urmare, oferă informații empirice privind grupurile funcționale comune și modul în care acestea se angajează în asociere moleculară, adică modul în care formează arhitecturi supramoleculare.

Studiul cu raze X al compușilor multi-componenți denotă prezența componentelor de bază care au dus la construcția compușilor obținuți. În acești compuși cationul $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ servește ca unitate de bază pentru încorporarea diverșilor anioni/molecule și promovează formarea de compuși multi-componenți în care legătura de hidrogen este primordială. Compusul $[Co(NH_3)_6]Cl(3\text{-sb})\cdot H_2O$ (**1**), cristalizează în singonia ortorombică, grupul spațial *Pnma*, cu parametrii celulei elementare: a = 25,0699(10), b = 7,2512(4), c = 10,8265(6) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$, V = 1968,12(17) Å^3. Unitatea asimetrică a compusului **1** conține jumătate din cationul centrosimetric $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ situat în centru de inversiune, jumătate de dianion organic derivat din 3-sb deprotonat, jumătate de anion Cl^- și o moleculă de apă de solvatare poziționate pe un plan de alunecare (Fig. 1a). Cationul asociat atomului Co1 se află într-o poziție specială la intersecția unei axe de rotație de ordinul *2* și a unui plan de reflexie. Acesta poate forma legături de hidrogen cu atomul Cl1 și cu gruparea sulfonică, sau respectiv, cea carboxilică deprotonată a anionului 3-sb^{2-} (Tabelul 1). Moleculele de apă sunt dispuse dezordonat în cavități voluminoase dintre componentele de bază ale cristalului. În compus, singurii donori de H în legăturile de hidrogen sunt grupările amine, în timp ce acceptori sunt ionii Cl^- și oxigenul cu sarcină negativă din anionul organic. Respectiv, distanțele donor-acceptore pentru legăturile N−H···O sunt în intervalul 2,86-3,23 Å.

Compusul $[Co(NH_3)_6]_2Cl_2(3\text{-sb})(SO_4)\cdot 7H_2O$ (**2**), cristalizează în grupul *P*-1 al singoniei triclinice, cu parametrii celulei elementare: a = 7,4383(5), b = 12,0736(9), c = 19,2979(12) Å, α = 100,100(6), β = 98,038(6), γ = 91,656(6)°, V = 1686,9(2) Å^3. Unitatea asimetrică a compusului **2** implică un cationi complex și 2 jumătăți din 2 ca-

tioni simetrici, doi anioni Cl^-, un anion SO_4^{2-}, un dianion 3-sb^{2-} care conține grupare sulfonat și carboxilat și 7 molecule de apă de solvatare. În cristalul compusului, trei cationi $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ independenți din punct de vedere cristalografic (Co1, Co2 și Co3) se află în centrul de inversiune. Acești trei cationi sunt legați între ei prin anionul SO_4^{2-} (Fig. 1a). Toți atomii de hidrogen ai cationilor sunt implicați în legăturile H (Tabelul 1). Cationii sunt antrenați în legături de hidrogen cu anionii Cl^- și atomii de O, atât carboxilici, cât și sulfonici ai anionului 3-sb^{2-}, anionii sunt uniți prin intermediul moleculelor de apă, iar moleculele de apă fac legături de hidrogen și între ele. Distanțele donor-acceptor în legăturile N−H···O sunt în intervalul 2,88-3,41 Å. Interacțiunile intermoleculare sunt implicate la împachetarea componentelor în cristalele compușilor care conțin ca unitate de bază hexaamină de cobalt(III).

Pentru a cerceta natura, contribuția cantitativă a diferitor interacțiuni intermoleculare și a identifica importanța acestora ce duce la stabilizarea structurilor cristaline și la împachetarea cristalină, s-a realizat un studiu intermolecular utilizându-se analiza suprafețelor Hirshfeld (HS) [10] și diagramele bidimensionale (2D) de amprentă digitală [11] generate de *CrystalExplorer*17.5 [9] pentru compușii multi-componenți obținuți $[Co(NH_3)_6]Cl$(3-sb)·nH_2O (**1**), (moleculele de solvent au fost excluse din cauza dispunerii dezodonate în cavități), și $[Co(NH_3)_6]_2Cl_2$(3-sb)(SO_4)·7H_2O (**2**). Punctele roșii și largi, strălucitoare din apropierea grupărilor $-SO_3^-$ și $-CO_2^-$ ale anionilor 3-sb^{2-} confirmă prezența legături donor-acceptore de hidrogen de tipul N−H···O pe HS (Fig. 1b), mapate peste d_{norm} în intervalul de unități arbitrare de la −0,4804 la +1,3364 (**1**), și respectiv de la −0.6524 la +1,3983 (**2**).



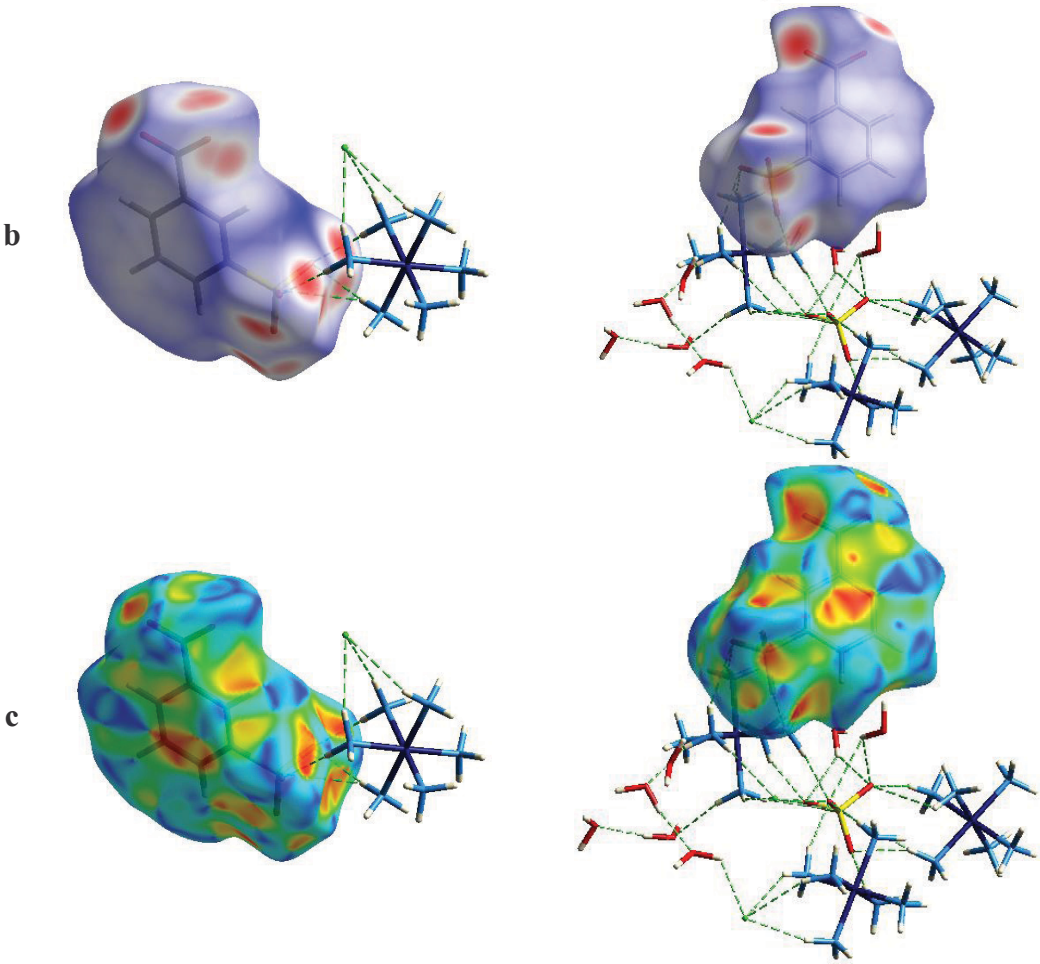


Fig. 1. Structura (a), suprafețele Hirshfeld d_{norm} (b) și indicele de formă (c) pentru **1** și **2.**

Tabelul 1

Parametrii legăturilor de hidrogen în compușii obținuți 1 și 2.

D-H...A	*d*(D-H) (Å)	*d*(H...A)(Å)	*d*(D...A)(Å)	<(DHA) (grad)
$[Co(NH_3)_6]Cl(3\text{-sb})\cdot H_2O$ (**1**)				
C2-H7…O9b	0.930	2.527	140.07	3.295
N1-H1Aa…O1$^{\#3}$	0.890	2.144	160.28	2.997
N1-H1Ba…O1$^{\#4}$	0.890	2.266	139.25	2.997

N1-H1Ba…Cl1$^{\#5}$	0.890	2.807	127.41	3.422
N1-H1Ca…O3$^{\#6}$	0.890	2.088	145.16	2.864
N2-H2Aa…Cl1$^{\#2}$	0.890	2.796	159.61	3.643
N2-H2Ca…O1$^{\#7}$	0.890	2.360	166.88	3.233
N3-H3A…Cl1$^{\#5}$	0.890	2.570	163.00	3.431
N3-H3B…O1$^{\#7}$	0.890	2.199	176.25	3.088
N3-H3C…O2$^{\#4}$	0.890	2.398	147.15	3.183
N3-H3C…Cl1$^{\#4}$	0.890	2.944	116.33	3.433
N4-H4A…O3$^{\#6}$	0.890	2.101	152.44	2.919
N4-H4B…O2$^{\#4}$	0.890	2.174	164.28	3.040
N4-H4C…O6a	0.890	2.197	177.44	3.087
N4-H4C…O7b	0.890	2.088	147.02	2.875
O5-H5W…O6a	0.830	1.978	165.74	2.790
O5-H5W…O7b	0.830	2.337	142.20	3.036

Transformări de simetrie utilizate pentru a genera atomi echivalenți:#2 -x+1, -y+2, -z+1; #3 -x+1, y+1/2, -z+1; #4 -x+1, -y+1, -z+1; #5 x-1/2, y, -z+1/2; #6 x, y, z-1; #7 x-1/2, y, -z+3/2

$[Co(NH_3)_6]_2Cl_2(3\text{-sb})(SO_4)\cdot 7H_2O$ (**2**)				
N1-H1A…O9	0.890	2.089	168.62	2.967
N1-H1B…O7$^{\#4}$	0.890	2.247	149.17	3.046
N1-H1B…Cl1$^{\#2}$	0.890	2.915	116.33	3.404
N1-H1C…Cl2$^{\#2}$	0.890	2.541	156.73	3.377
N2-H2A…O7$^{\#5}$	0.890	2.022	169.61	2.902
N2-H2B…O8	0.890	2.054	173.95	2.940
N2-H2C…Cl2$^{\#2}$	0.890	2.467	164.48	3.333
N3-H3A…O8	0.890	2.188	164.51	3.055
N3-H3B…Cl2	0.890	2.594	142.85	3.347
N3-H3C…O9$^{\#4}$	0.890	2.069	174.65	2.956
N4-H4C…O4$^{\#6}$	0.890	2.172	164.38	3.039
N4-H4A…O7	0.890	2.044	159.76	2.896
N4-H4B…O1$^{\#7}$	0.890	2.211	150.73	3.019
N5-H5A…O3$^{\#6}$	0.890	2.230	146.61	3.014
N5-H5B…O1$^{\#7}$	0.890	2.044	157.71	2.887
N5-H5C…O5	0.890	2.128	167.59	3.003
N6-H6A…O3$^{\#8}$	0.890	2.548	128.36	3.178
N6-H6A…O4$^{\#6}$	0.890	2.527	125.51	3.129
N6-H6C…Cl1$^{\#6}$	0.890	2.692	164.20	3.557
N7-H7A…O5	0.890	2.577	156.24	3.410
N7-H7B…Cl1	0.890	2.571	161.62	3.427

N7-H7C…O12	0.890	2.145	153.18	2.966
N8-H8A…O7W	0.890	2.207	170.79	3.089
N8-H8B…Cl1	0.890	2.575	155.93	3.407
N8-H8C…O7	0.890	2.501	156.04	3.334
N8-H8C…O8	0.890	2.335	139.89	3.070
N9-H9A…O1$^{\#7}$	0.890	2.103	154.85	2.933
N9-H9B…O8	0.890	2.145	170.68	3.026
N9-H9C…O4	0.890	2.300	149.70	3.101
N9-H9C…Cl1	0.890	2.911	120.16	3.445
N10-H10A…O7W$^{\#9}$	0.890	2.404	138.57	3.127
N10-H10B…O9$^{\#8}$	0.890	2.209	156.16	3.045
N10-H10C…O14$^{\#9}$	0.890	2.233	154.36	3.059
N11-H11A…Cl2$^{\#10}$	0.890	2.856	116.21	3.346
N11-H11B…Cl2$^{\#1}$	0.890	2.791	161.49	3.646
N11-H11C…O14$^{\#1}$	0.890	2.650	110.35	3.075
N12-H12A…O6$^{\#8}$	0.890	2.093	164.56	2.961
N12-H12A…O16a$^{\#8}$	0.890	2.648	115.85	3.140
N12-H12B…Cl2$^{\#11}$	0.890	2.868	117.88	3.377
N12-H12C…Cl2$^{\#9}$	0.890	2.484	167.50	3.359
O11-H11W…O3$^{\#12}$	0.632	2.269	155.91	2.857
O11-H12W…O13$^{\#5}$	1.003	1.804	170.02	2.797
O15b-H19Wb…O6	0.824	2.465	145.38	3.177
O15b-H19Wb…O7	0.824	2.529	145.04	3.238
O15b-H20Wb…O10$^{\#6}$	0.824	2.100	126.36	2.672

Transformări de simetrie utilizate pentru a genera atomi echivalenți:#1 -x+1, -y+2, -z+1; #2 -x+2, -y+1, -z+2; #4 -x+1, -y+1, -z+2; #5 x+1, y, z; #6 x-1, y, z; #7 -x+1, -y, -z+1; #8 -x+1, -y+1, -z+1; #9 x, y, z-1; #10 x-1, y, z-1; #11 -x+2, -y+2, -z+1; #12 12 -x+2, -y+1, -z+1;

Rezumatul cantitativ al contribuției procentuale din diferite contacte interatomice la HS pentru compușii studiați **1** și **2** sunt rezumate în Fig. 2 și 3, unde pe lângă acestea sunt date diagramele de amprentă cu conturarea contribuțiilor de la perechile specifice de atomi, unde umbra gri este conturul diagramei complete a amprentei 2D. Reieșind din rezulatele analizei HS, în structura acestor compuși contactele apropiate sunt determinate de legăturile O···H/H···O dominante ce ocupă valorile 51,3% și 54,1%, urmate de cele de tipul H···H, H···C/C···H, N···H relativ slabe. Diagramele primite denotă modul în care analiza graficului amprentelor digitale poate fi utilizată pentru a identifica modelele asociate cu interacțiuni specifice prezente în cristalele compușilor noi **1**-**2**, (H···H, N···H, Cl···H, C···O, O···H etc.). Micile contribuții ale altor contacte interatomice la suprafețele Hirshfeld rezumate au efecte neglijabile asupra împachetării cristalelor.

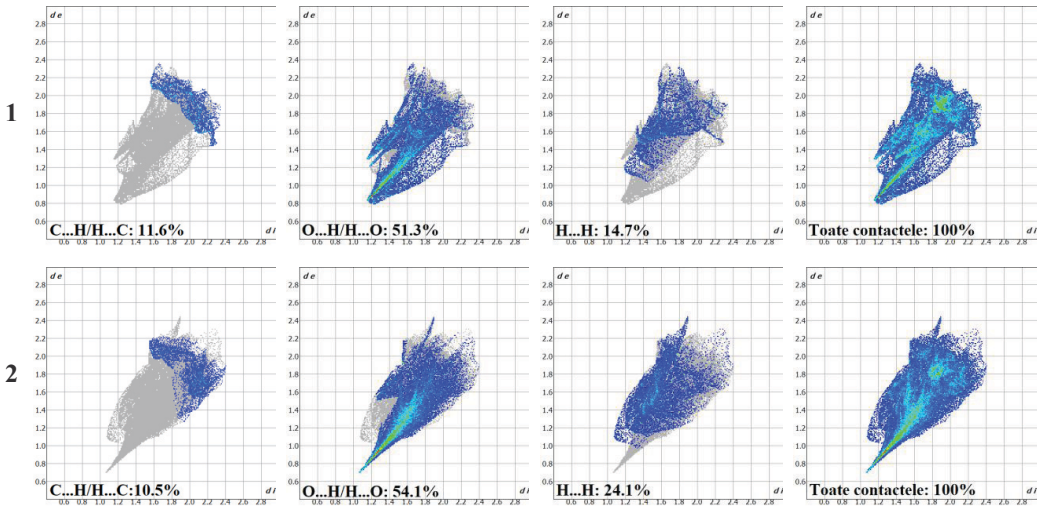


Fig. 2. Graficele de amprentă bidimensionale (2D) ale diferitor contacte intermoleculare apropiate pentru compușii **1**-**2**.

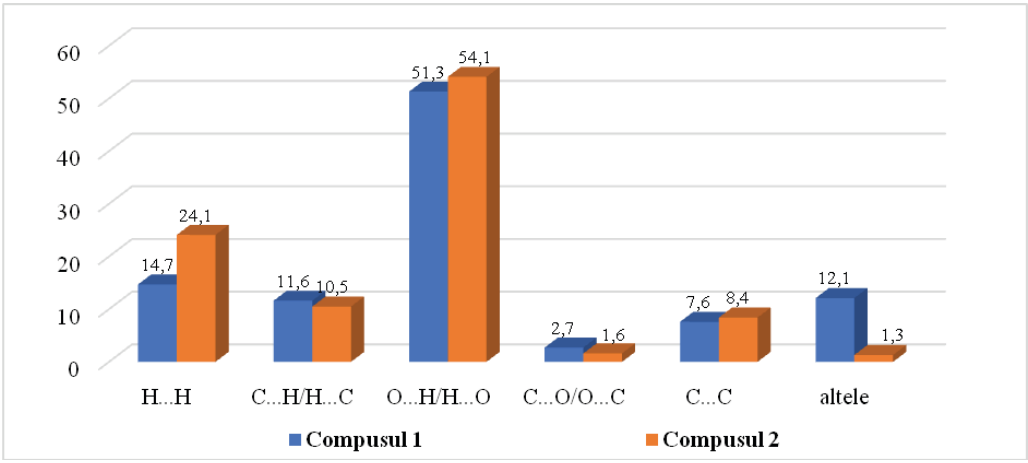


Fig. 3. Contribuțiile procentuale ale suprafețelor HS ale diferitor contacte intermoleculare apropiate pentru compușii **1**-**2**.

CONCLUZII

Au fost obținuți compuși multicomponenți noi cu formulele $[Co(NH_3)_6]Cl(3\text{-sb})\cdot H_2O$ (**1**) și $[Co(NH_3)_6]_2Cl_2(3\text{-sb})(SO_4)\cdot 7H_2O$ (**2**), în care cationul complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ este unitatea structurală de bază pentru încorporarea anionilor sulfobenzoici la construcția compușilor noi prin intermediul legăturilor de hidrogen. În baza analizei HS au fost identificate atât cantitativ, cât și calitativ contribuțiile diferitor interacțiuni prezente în

cristalele acestora, la construcția diferitelor arhitecturi supramoleculare. De asemenea, se propun noi sarcini care sunt derivate din densitatea de electroni polarizați ai componentelor din cristalele compușilor noi pentru a descrie interacțiunile lor electrostatice, intramoleculare din sisteme biologice.

R eferințe:

1. STEINER, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. In: *Angewandte Chemie International Edition*. 2002. Vol. 41(1), p. 48–76. ISSN: 1433-7851.
2. SHARMA, R. P., BALA, R., SHARMA, R., FERRETTI, V. Binding of inorganic oxo-anions to cationic cobaltammine: Synthesis, characterization, X-ray structures determination and DFT calculations of $[Co(NH_3)_6]Cl_2(ClO_3)$, $[Co(NH_3)_6]Br_2(ClO_3)$ and $[Co(NH_3)_6]Cl_2(IO_3) \cdot H_2O$. In*: Inorg. Chim. Acta.* 2005. Vol. 358, 12, p. 3457-3464. ISSN: 0020-1693
3. PYRCH, M.M.F., BJORKLUND, J.L., WILLIAMS, J.M., KASPERSKI, M., MASON, S.E. AND FORBES, T.Z. Investigations of the Cobalt Hexamine Uranyl Carbonate System: Understanding the Influence of Charge and Hydrogen Bonding on the Modification of Vibrational Modes in Uranyl Compounds. In: *Inorg. Chem.* 2022. Vol. 61, 38, p. 15023-15036. ISSN: 0020-1669.
4. CHANG, E. L., SIMMERS, C., KNIGHT, D. A. Cobalt complexes as antiviral and antibacterial agents. In: *Pharmaceuticals.* 2010. Vol. 3, p. 1711-1728. ISSN: 1424-8247.
5. 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. Vol. 1(11), p. 10-20. ISSN 1857-1727.
6. 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. In: *New J Chem*. 2022. Vol. 46(23), p.11404-11421. ISSN: 1144-0546.
7. Brevet de Invenție nr. MD 4725 B1 2020.11.30, Compusul coordinativ hexaamincobalt(III) triclorură bis(1,10-fenantrolină) trihidrat cu proprietăți de inhibitor al dezvoltării cancerului la viță de vie. Inventatori: BACA, S.; SULTANOVA, O.; DARII, M.; BOUROȘ, P.
8. SHELDRICK, G. M. A short history of SHELX. In: *Acta Crystallogr. A* 2008. Vol. 64, p. 112. ISSN: 2053-2733.
9. SPACKMAN, M. A. AND JAYATILAKA, D. Hirshfeld surface analysis. In*: CrystEngComm.* 2009. Vol. 11, p. 19–32. ISSN: 1466-8033.
10. HIRSHFELD, F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. In*: Theor. Chim. Acta.* 1977. Vol. 44, p. 129-138. ISSN: 0040-5744.
11. 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. In: *J. Appl. Cryst.* 2021. Vol. 54, p.1006-1011. ISSN: 1600-5767.

M ulțumiri. *Autorii aduc mulțumiri Programului de Stat al R. Moldova (proiect ANCD20.80009.5007.15 ”Implementarea principiilor ingineriei cristalelor și cristalografiei cu raze X pentru designul și crearea materialelor hibride organice/anorganice cu proprietați avansate fizice și biologic active funcționale”).*

МОНИТОРИНГ СОДЕРЖАНИЯ ТИОЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕКЕ ИКЕЛЬ НА ПРОТЯЖЕНИИ 2020-2022 ГОДОВ

MONITORING THE CONTENT OF THIOL COMPOUNDS IN THE ICHEL RIVER DURING 2020-2022

Максим ЧИСТЯКОВ, ORCID: 0000-0001-6486-616X
Владислав БЛОНСКИ, ORCID: 0000-0001-8628-6756
Виорика ГЛАДКИ, ORCID: 0000-0002-5847-4466
Молдавский Государственный Университет,
Кишинев, Республика Молдова

CZU: 574.5:544.52:547.367

e-mail: maxim.cisteacov@usm.md
e-mail: vlad.blonschi@usm.md
e-mail: viorica.gladchi@usm.md

This paper presents the results of monitoring the content of thiols in the Ichel River. Thiol concentrations were determined using the Ellman method. To assess the effect of humic acids on the content of thiols in water, monitoring was carried out using unfiltered and filtered water. Correlation coefficients between thiol content and parameters such as temperature and BOD were also calculated. According to the data obtained, the presence of humic acids in water leads to a decrease in the content of thiols, which is due to their adsorption. It was also found that thiols in the Ichel River are the waste products of hydrobionts, and do not enter the river as a result of anthropogenic impact. Despite the natural origin of thiols, the average annual BOD values indicate that the waters of Ichel are moderately polluted and that other classes of substances of anthropogenic origin are present in the waters.

Keywords: *correlation, humic acids, monitoring, self-purification capacity, thiols.*

ВВЕДЕНИЕ

Река Икель является восьмой по величине рекой в Республике Молдова, и ее длина составляет 101 км. Площадь водосборного бассейна данной реки составляет 814 км^2 и включает в себя 83 малых рек с общей протяженностью 294 км. Главными источниками питания реки Икель являются дождевые и снеговые воды. Вода из Икеля используется для ирригации сельскохозяйственных угодий, а также для различных технических нужд. Икель является правым притоком Днестра и впадает в него возле села Кошерница Криулянского района. Являясь одним из основных притоков Днестра на территории Республики Молдова, Икель может иметь большое влияние на экологическое состояние основной водной артерии страны [1-3]. Учитывая, что Днестр является одним из важнейших источников питьевой воды для многих населенных пунктов на территории Молдовы, включая мун. Кишинев,

становится необходимым изучение экохимического состояния вод его притоков, а в частности, Икеля.

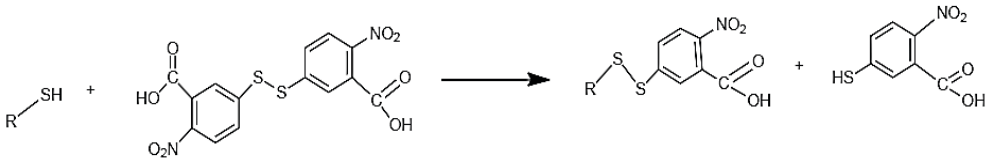
Природные воды обладают способностью самоочищения, которая представляет собой совокупность биологических, физических и химических процессов, которые способствуют уменьшению или удалению вредных веществ из окружающей среды, а также направлены на восстановление изначальных физико-химических параметров, адекватных биологической ценности среды обитания. Было доказано, что биологическая ценность вод обеспечивается преобладанием в водной среде окислительных эквивалентов, основными из которых являются растворенный кислород (O_2) и пероксид водорода (H_2O_2). Для природных вод характерно динамическое равновесие между окислительными и восстановительными эквивалентами. Данное равновесие характеризуется параметром *редокс состояние* водной среды. Оно может быть определено напрямую с помощью регистрации концентрации пероксида водорода, или косвенно, путем мониторинга содержания веществ восстановительной природы, к примеру, тиолов [4-5].

Таким образом, целью данной работы является оценка экологического состояния реки Икель путем мониторинга содержания тиолов на протяжении 2020-2022 годов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пробы воды были отобраны на протяжении 2020-2022 годов, 5-7 раз в год, возле села Кошерница недалеко от впадения Икеля в Днестр, согласно действующей методологии [6]. Пробы воды были законсервированы и в тот же день были проведены анализы в лаборатории.

Содержание тиоловых соединений определялось с помощью спектрофотометрического метода Эллмана [7]. Данный метод основан на взаимодействии свободных -SH групп из состава тиолов с 5,5’-дитиобис-(2-нитробензойной кислотой) при pH=8, в результате чего образуется 2-нитро-5-тиобензоат анион, имеющий желтый цвет и обладающий максимум поглощения при 412 нм:



(1)

Для того чтобы исключить влияние гуминовых кислот на определение содержания тиолов воде, пробы воды были профильтрованы через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм [8].

Биохимическое потребление кислорода (БПК) было определено с помощью разницы концентрации растворенного кислорода в момент взятия пробы и через 5 дней. Количество молекулярного кислорода было определено с помощью метода Винклера, который подразумевает два этапа: 1) фиксация растворенного кислоро-

да на месте отбора проб с помощью $MnSO_4$ и щелочного раствора KI (ур. 2, 3), 2) титрование образовавшегося йода с помощью тиосульфата натрия в присутствии крахмала (ур. 4, 5) [6]:

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2 \quad (2)$$

$$2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2MnO(OH)_2 \downarrow \quad (3)$$

$$MnO(OH)_2 + 4H^+ + 2I^- \rightarrow Mn^{2+} + I_2 + 3H_2O \quad (4)$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \xrightarrow{\text{крахмал}} 2I^- + S_4O_6^{2-} \quad (5)$$

Статистическая корреляция была определена с помощью функции Pearson, Microsoft Excel 2019.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В период мониторинга содержания тиоловых веществ в водах реки Икель их концентрация варьировала в пределах порядка 10^{-6}M.

Исходя из того, что в состав природных вод входят гуминовые кислоты, макромолекулярные вещества, которые способны адсорбировать вещества с небольшой молекулярной массой, такие как тиолы, отобранные пробы воды были профильтрованы. Таким образом, для изучения влияния гуминовых кислот на содержание низкомолекулярных тиолов в реке Икель, концентрация тиолов была определена как в нефильтрованных пробах, так и в фильтрованных.

В период мониторинга среднее содержание тиолов в реке Икель в нефильтрованной воде составило $3{,}54 \cdot 10^{-6}$M, а в фильтрованной $2{,}69 \cdot 10^{-6}$M (рис. 1). Таким образом, было установлено, что часть тиолов адсорбируется гуминовыми кислотами, так как содержание тиолов в нефильтрованных пробах составляет в 1,3 раза больше, чем в фильтрованных.

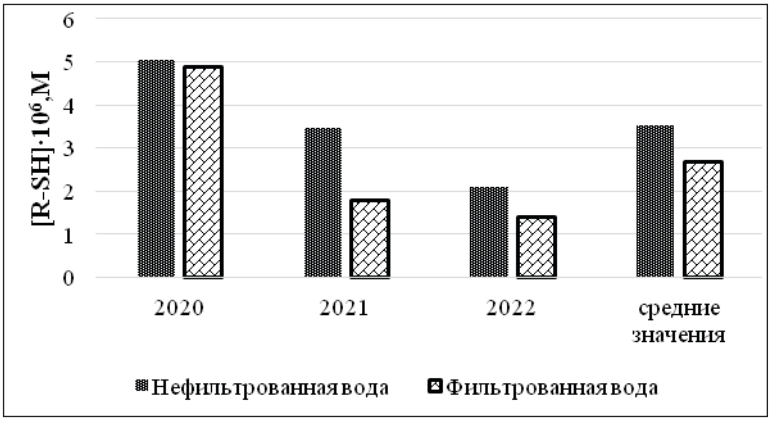


Рисунок 1. Среднегодовые значения содержания тиолов в нефильтрованных и фильтрованных пробах воды Икеля

Для определения автохтонной или аллохтонной природы происхождения тиолов были определены их сезонные концентрации. Для автохтонных тиолов характерна сезонная вариация, так как они попадают в воду в результате жизнедеятельности гидробионтов, и их максимальная концентрация должна наблюдаться летом, когда температура водных систем является оптимальной для развития гидробионтов. В реке Икель максимальная концентрация тиолов наблюдается летом, что свидетельствует о том, что тиолы в Икеле являются продуктами жизнедеятельности гидробионтов. Для того, чтобы это подтвердить, были также определены такие параметры как температура и БПК, и рассчитаны коэффициенты корреляции Pearson между ними и содержанием тиолов. Было установлено, что с увеличением температуры увеличивается и содержание тиолов (рис. 2).

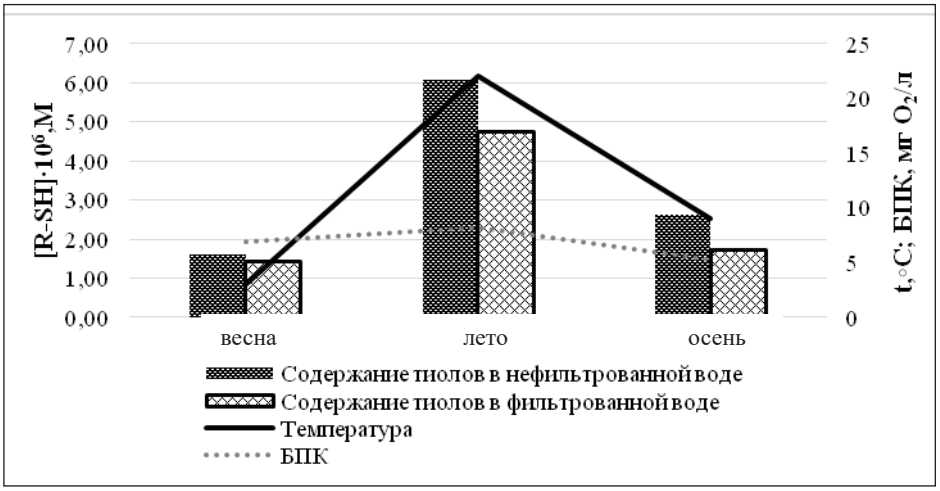


Рисунок 2. Сезонная вариация концентрации тиолов, температуры и БПК в водах реки Икель на протяжении 2020-2022 годов

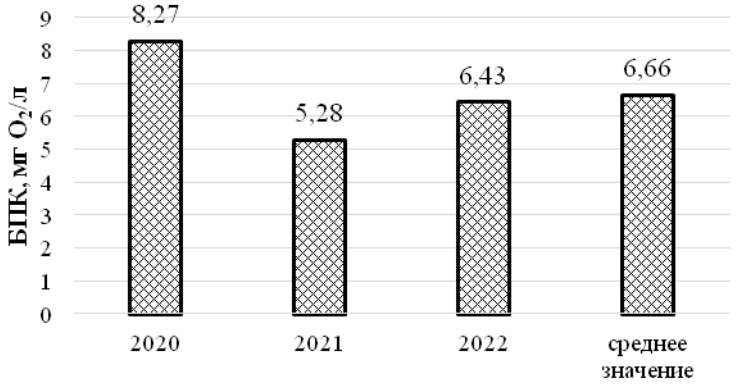
Также, согласно полученным данным, с увеличением концентрации тиолов увеличивается и БПК. Полученные значения корреляционных коэффициентов (таблица 1) указывают на сильные прямые корреляции, что свидетельствует о том, что тиолы являются биоразлагаемыми, а не продуктами антропогенного происхождения. Косвенно можно предположить, что часть тиолов разлагается в результате химических процессов самоочищения вод.

Таблица 1

Значения коэффициентов прямой корреляции между содержанием тиолов, температурой и БПК

Компоненты корреляции	Коэффициент корреляции, r	
	Нефильтрованные пробы	Фильтрованные пробы
Тиолы- температура	1,00	0,97
Тиолы-БПК	0,69	0,78

Несмотря на сезонную вариацию тиолов, среднее значение БПК (6,66 мг O_2/л) относит воды Икеля к III классу качества [9], что означает, что вода является умеренно загрязненной (рис.3).



Можно сделать вывод, что биологическое самоочищение вод Икеля умеренно загружено. Другими словами, в водах присутствуют другие классы веществ антропогенного происхождения, которые влияют на данные процессы.

ВЫВОДЫ

1. Концентрация тиоловых веществ в водах реки Икель на протяжении 2020-2022 годов варьировала в пределах порядка 10^{-6} М. Было выявлено, что в фильтрованных пробах воды содержится в 1,3 раза меньше тиолов, чем в нефильтрованных, что обусловлено способностью гуминовых кислот адсорбировать низкомолекулярные тиолы.

2. На основе сезонной вариации тиолов было определено, что тиолы в реке Икель являются продуктами жизнедеятельности гидробионтов, а также это было подтверждено рассчитанными коэффициентами корреляции между содержанием тиолов в фильтрованных пробах и такими параметрами как температура (0,97) и биохимическое потребление кислорода (0,78).

3. Среднее значение БПК (6,66 мг O_2/л) указывают на то, что воды Икеля являются умеренно загрязненными, и что в водах присутствуют другие классы веществ антропогенного происхождения, что ведет к понижению интенсивности биологической самоочищающей способности.

Библиография:

1. GLADCHI, V. Compoziția chimică și poluarea apelor afluentului Nistrului, râului Ichel (perioada anilor 2015-2020). În: *Академику Л.С. Бергу – 145 лет: Сборник научных статей*. 2021.pp. 327-330. ISBN 978-9975-3404-9-6.
2. BLONSCHI, V. Influența râului Ichel asupra capacității de autopurificare chimică a fluviului Nistru în perioada anilor 2015-2019. În: *Perspectivele şi Problemele Integrării în Spaţiul European al Cercetării şi Educaţiei*, 5 iunie 2020. Cahul: Universitatea de Stat „Bogdan Petriceicu Hasdeu din Cahul”, 2020, vol.7, partea 1, p. 319-324. ISBN 978-9975-88-060-2.
3. ГОРЯЧЕВА, Н., ДУКА, Г. *Гидрохимия малых рек Республики Молдова: Монография.* Chişinău: CE USM, 2004. 288 p. ISBN 9975-70-471-9.
4. DUCA, Gh., GLADCHI, V., ROMANCIUC, L. *Procese de poluare şi autoepurare a apelor naturale.* Chișinău: CE USM, 2002. 145 p. ISBN 9975-70-108-6.
5. DUCA, Gh., SCURLATOV, Yu. et al. *Chimie ecologică*. Chișinău: CE USM, 2003. 303 p. ISBN 9975-70-255-4.
6. DUCA, Gh., GLADCHI, V., GOREACEVA, N. *Lucrări practice la chimia apelor naturale*. Chișinău: CEP USM, 2007. 108 p. ISBN 978-9975-70-140-2.
7. ELLMAN, G. Tissue sulfhydryl groups. În: *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 1959, nr.82. p.70-77. DOI: 10.1016/0003-9861(59)90090-6
8. BLONSCHI, V., GLADCHI, V. Influența acizilor humici asupra transformărilor fotochimice ale cisteinei în mediul acvatic. În: *Studia Universitatis Moldaviae, Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii.* 2019. nr. 6(126), p.74-77. ISSN 1814-3237.
9. Hotărîre de guvern al Republicii Moldova Nr. 890 din 12.11.2013 pentru aprobarea Regulamentului cu privire la cerinţele de calitate a mediului pentru apele de suprafaţă. In *Monitorul Oficial al Republicii Moldova,2013,* Nr. 262-267 art. Nr: 1006. Disponibil: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=114535&lang=ru [Accesat: 01.09.2023].

Работа была выполнена в рамках проекта 20.80009.5007.27 ”Физико-химические механизмы окислительно-восстановительных процессов с переносом электронов в жизненно важных, технологических и экологических системах”, финансируемого ANCD.

SYNTHESIS AND BIOTECHNOLOGICAL STUDY OF ETHYL 2-((*E*)-2-((*E*) PHENYLALLYLIDENE) HYDRAZINECARBOTHIOAMIDO)ACETATE

SINTEZA ŞI STUDIUL BIOTEHNOLOGIC AL 2-((*E*)-2-((*E*) FENILALILIDEN) HIDRAZINCARBOTIOAMIDO)ACETATULUI DE ETIL

Andrei CIURSIN, ORCID: 0000-0002-3160-4582
Alina TROFIM, ORCID: 0000-0003-4557-9602
Roman RUSNAC, ORCID: 0000-0002-5713-5251
Moldova State University,
Chisinau, Republic of Moldova

CZU: 547-304.6:579.22:582.232

e-mail: andrei.ciursin@gmail.com
e-mail: alinatrofim@yahoo.com
e-mail: roman.rusnac@usm.md

The quality and length of human life is directly related to the development of medicine, in particular drugs. The modern world is constantly in the process of developing new, more effective drugs. Thiosemicarbazones may be one of the promising solutions. Despite their outstanding biological activities, many of them are toxic and cannot be used as medicines. The solution may be thiosemicarbazones, which are based on natural substances. This is expected to significantly reduce toxicity without impairing the biological activity of the substances. In this regard, for this work, a thiosemicarbazone was synthesized, which is based on two natural substances, glycine and cinnamaldehyde. To test the toxicity of this substance, some strains of cyanobacteria were used in this article. In addition to the lack of toxicity to these microorganisms, the synthesized thiosemicarbazone had a biostimulating effect.

Keywords: *thiosemicarbazone, cyanobacteria cultivation, non-toxic, cinnamaldehyde.*

Calitatea și durata vieții umane sunt direct legate de dezvoltarea medicinei, în special a medicamentelor. Lumea modernă este în mod constant în curs de dezvoltare a unor medicamente noi, mai eficiente. Tiosemicarbazonele pot fi una dintre soluțiile promițătoare. În ciuda activităților lor biologice remarcabile, multe dintre ele sunt toxice și nu pot fi utilizate ca medicamente propriu-zise. O soluție în acest sens poate fi tiosemicarbazonele care au o proveniență naturală. Se poate aștepta ca această funcționalizare pentru tiosemicarbazone să reducă semnificativ toxicitatea și să stimuleze efecte sinergetice, fără a afecta activitatea biologică a substanțelor. În acest sens, pentru această lucrare a fost sintetizată o tiosemicarbazonă, care are la bază două substanțe naturale, glicina și cinamaldehida. Pentru a testa toxicitatea acestei substanțe, în acest articol au fost folosite câteva tulpini de cianobacterii. Pe lângă lipsa de toxicitate față de aceste microorganisme, tiosemicarbazona TSC a avut un efect biostimulator impresionant.

Cuvinte-cheie: *tiosemicarbazona, cultivarea cianobacteriilor, netoxice, cinnamaldehida*

INTRODUCTION

A person's life expectancy largely depends on the quality and development of medicine in the region of his residence. A huge part of it is made up of drugs. In this regard, the development of methods for the synthesis and extraction of biologically active substances has a great interest. For quite a long time it has been believed that thiosemicarbazones are a promising area of modern research in the field of creating new, effective medications. A wide range of biological activities, such as anticancer [1], antimicrobial [2], antitumor [3], and antifungal [4], distinguishes this class of organic substances. However, their use is currently very limited. This is due to the high toxicity of many of them, or due to the lack of the desired therapeutic effect. The structure of thiosemicarbazones is strongly related to their toxicity and efficacy. This determines the need to develop new methods for selecting substances that will be synthesized in the future. In addition, new methods for testing the toxicity of synthesized substances are needed. At the same time, it is worth looking for new applications of thiosemicarbazones.

The goal of this work is the synthesis of a new thiosemicarbazone and its physicochemical and biological study. Taking into account the previously listed facts, thiosemicarbazone was synthesized based on two natural substances – glycine (as primary amine, in ethyl ester form) and cinnamaldehyde (as aldehyde). Glycine is the most important and the simplest amino acid. Cinnamaldehyde is a non-toxic, natural compound, which is found in the bark of cinnamon tree. The next step was to test thiosemicarbazone on cyanobacterial strains. These microorganisms are responsible for most of the oxygen produced on Earth. In addition, they can be used as raw materials for the extraction of phycoerythrin and phycocyanin, as well as in the cosmetic and pharmaceutical industries [5-6]. Phycobiliproteins contained in cyanobacteria have a strong antioxidant effect. Nutritional supplements based on them can slow down aging [7]. Phycobiliproteins are also used in immunofluorescence analysis [8]. Testing thiosemicarbazone on cyanobacteria will assess its toxicity. It is also known that some antibiotics can stimulate the growth of cyanobacteria biomass [9]. This means that a similar effect can be expected with thiosemicarbazone.

MATERIALS AND METHODS

Materials

The scientific research took place within the "Advanced Materials in Biopharmaceuticals and Technic" and "Ficobiotehnology" Scientific Research Laboratories of the State University of Moldova. The syntheses were performed with reagents purchased from the companies "Sigma-Aldrich", "Acros Organics" or "Alfa Aesar", being used in the synthesis without an additional purification. The cyanobacteria strains used in research take part of the Non-pathogenic Microorganisms Collection of the "Ficobiotehnology" scientific research laboratory.

Synthesis procedure

The desired thiosemicarbazone was synthetized using the same procedure, described in [10]. Primary amine was used as starting material for obtaining thiosemicarbazides. For this scope, primary amine was thiophosgenated to form isothiocyanate. In the next stage, the addition of isothiocyanate to hydrazine monohydrate resulted formation of thiosemicarbazide.

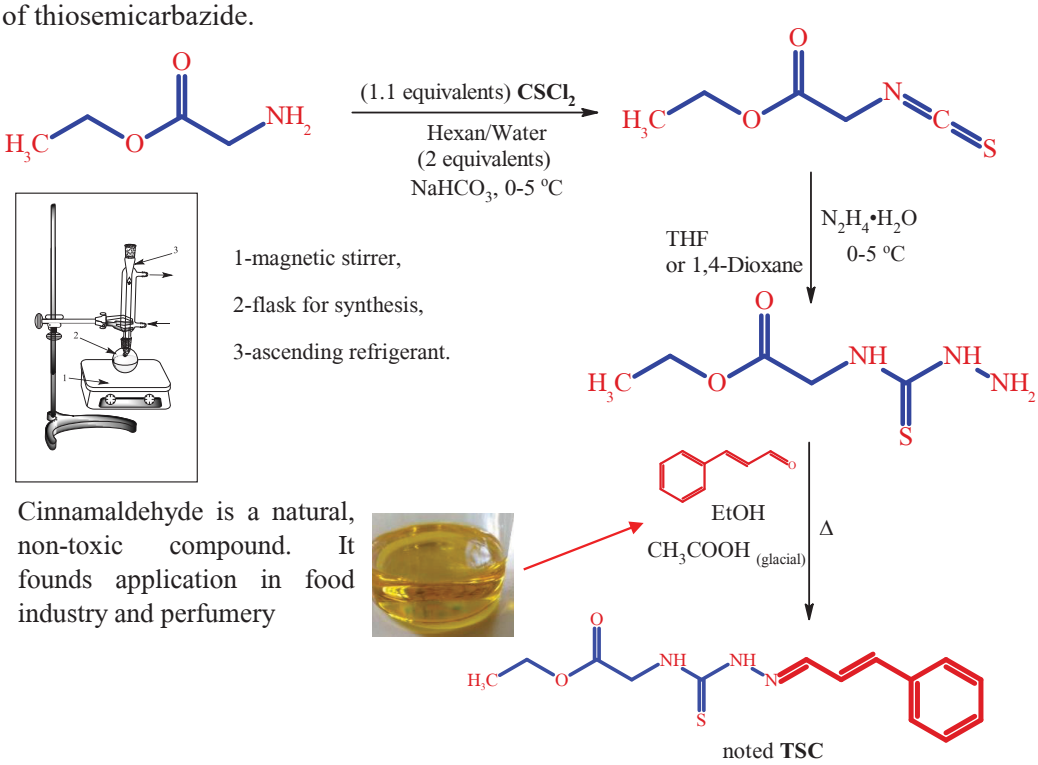


Figure 1. Synthesis of ethyl 2-(2-(3-phenylallylidene)hydrazinecarbothioamido)acetate

Synthesis of ethyl 2-isothiocyanatoacetate

Ethyl 2-aminoacetate and $NaHCO_3$ were dissolved in water. Thiophosgene in hexane was added to the obtained solution, with constant stirring. The reaction mixture was cooled in an ice-salt bath. After the addition of thiophosgene, the reaction mixture was stirred at the room temperature for 3 hours. Next, the hexane layer was separated and washed 3 times with saturated $NaHCO_3$ solution and 3 more times with distilled water. Obtained solution was dried with anhydrous Na_2SO_4. After, the solution was concentrated by distillation and purified by flash column chromatography. The hexane-ethyl acetate (2:1) solution was used as the eluent. Pink oil was obtained, yield 70-75%.

Synthesis of 2-[(aminocarbamothioyl)amino]ethyl acetate

To an alcoholic solution of hydrazine monohydrate, with constant stirring, an alcoholic solution of ethyl 2-isothiocyanatoacetate was added dropwise. The reaction mix-

ture was cooled in an ice bath. The pink solid was precipitated. Then, the mixture was stirred for 30 minutes at room temperature. The obtained solid was filtered, washed with cold ethanol and dried. Obtained: pink solid, 88-90% yield.

Synthesis of ethyl 2-(2-(3-phenylallylidene)hydrazinecarbothioamido)acetate

The cinnamaldehyde and 2-[(aminocarbamothioyl)amino]ethyl acetate were dissolved in ethanol. Glacial acetic acid was added as a catalyst (3-5 drops). The mixture was refluxed for 2 hours. After cooling the precipitated solid was filtered, washed with cold ethanol and dried. Obtained: brown solid, yield 85-86%. Throughout this work, the abbreviation TSC will be used for this substance.

Cyanobacteria cultivation and supplementation

The cyanobacteria of *Nostoc halophilum* and *Calotryx marchica* strains biomass was cultivated using BG11 cultivation medium balanced with macro - and microelements. Supplement solution was dissolved directly in incubator to establish the desired concentration.

ADMET parameters calculation and visualization

ADMET parameters were calculated and visualized with SwissADME [11].

RESULTS AND DISCUSSION

Synthetized substances

The desired thiosemicarbazone was synthetized in good yield as well as him intermediates. The main functional groups of synthetized substances were confirmed by the FTIR spectroscopy, which indirect confirms their structure. Purity of substances was monitored by thin layer chromatography.

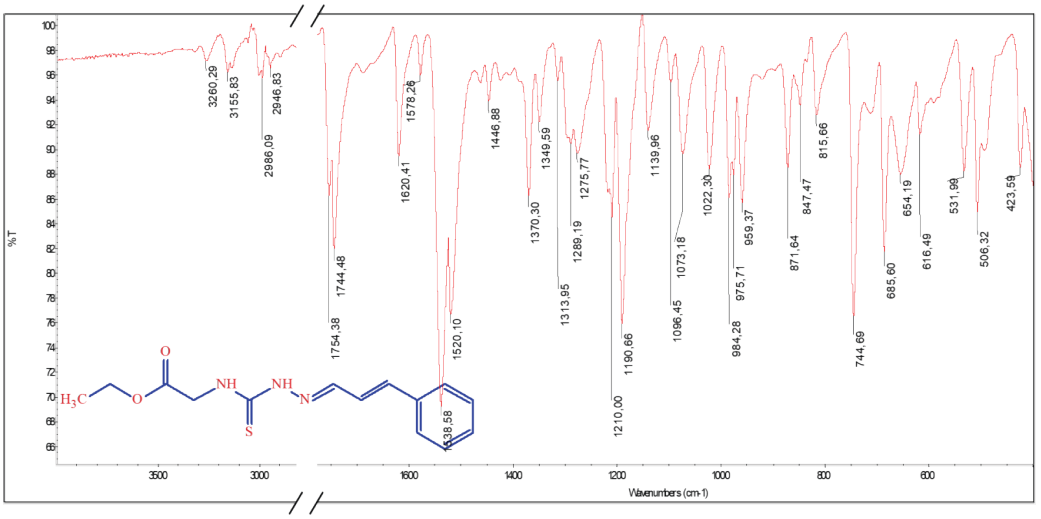


Figure 2. FTIR spectrum of ethyl 2-(2-(3-phenylallylidene)hydrazinecarbothioamido)acetate (TSC)

Also, for synthetized thiosemicarbazone were calculated ADMET properties. The assessment of these properties is very important for organic substances that can potentially be used for medical purposes. With their help, can be obtained approximate data on the solubility of a substance, his toxicity and permeability of biological membranes.

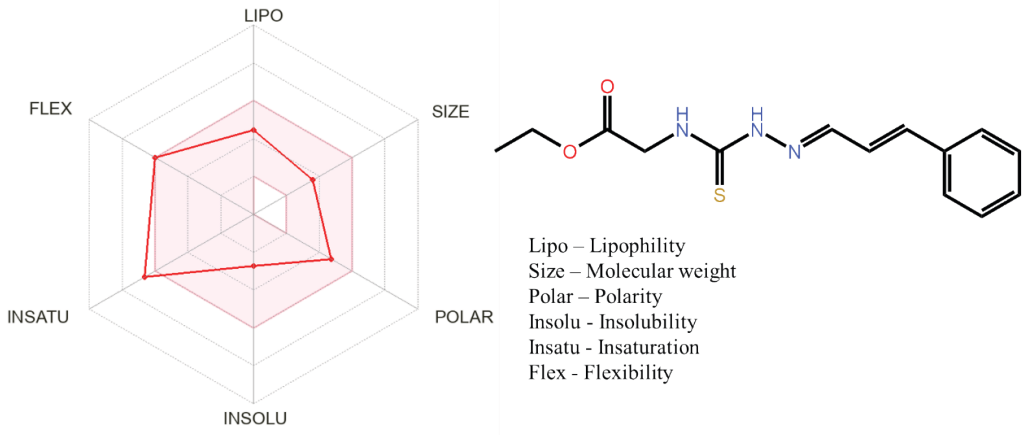


Figure 3. Diagram showing the main ADMET parameters of thiosemicarbazone. The optimal boundaries for a substance to be biologically active are indicated in pale red. The red line shows the parameters of the synthesized thiosemicarbazone

As we can see from the Figure 3, almost all parameters of the substance are in the zone of optimal values. The only slight deviation can be seen in the insaturation graph. This parameter depends on the fraction of sp^3 carbon atoms. From Table 1 can be seen that in the synthesized thiosemicarbazone it's only 0.21, while the optimal values are in the range from 0.25 to 1, which means that the proportion of saturated carbon atoms in the substance is too small. But, despite this deviation, the synthesized thiosemicarbazone fully complies with Lepinski's rule.

Table 1

Physicochemical properties calculated for TSC

Physicochemical Properties					
Fraction Carbon sp^3	Num. rotatable bonds	Num. H-bond acceptor	Num. H-bond donors	Molar Refractivity	TPSA, Å^2
0.21	9	3	2	83.74	94.81

It was found that the substance may have high gastrointestinal absorption. Also, the substance will most likely not be able to pass the blood-brain barrier (Table 2). It is important to note that this thiosemicarbazone is not a P-Gp substrate. This protein, also known as **multidrug resistance protein 1 (MDR1),** is responsible for the transport of

many substances in the body, such as lipids, peptides, and bilirubin. From its name can be understood that this protein can have a negative effect on the therapeutic effect of those drugs with which it interacts. This protein appears to severely limit the cellular uptake of drugs that are its substrates [12]. It was found that the synthesized thiosemicarbazone is probably not a substrate for P-Gp.

Table 2

Pharmacokinetic properties calculated for TSC

Pharmacokinetic Properties		
Gastrointestinal absorption	Blood–brain barrier permeability	P-glycoprotein substrate (P-Gp)
High	No	No

An Electrostatic Potential Map was generated for the synthesized thiosemicarbazone – **Figure 4**. It shows the distribution of partial charges (partial displacements of electron densities) in the TSC. Knowing this, we can determine the location of the most reactive atoms in the molecule. For example, the nitrogen atom from the azomethine group has a strong partial negative charge. Perhaps this enhances the donor properties of this atom, at least this will explain the relative ease of formation of coordination compounds by thiosemicarbazones precisely through this nitrogen atom, which is confirmed by a huge number of studies in this area, including using single crystal X-ray diffraction, like in [10].

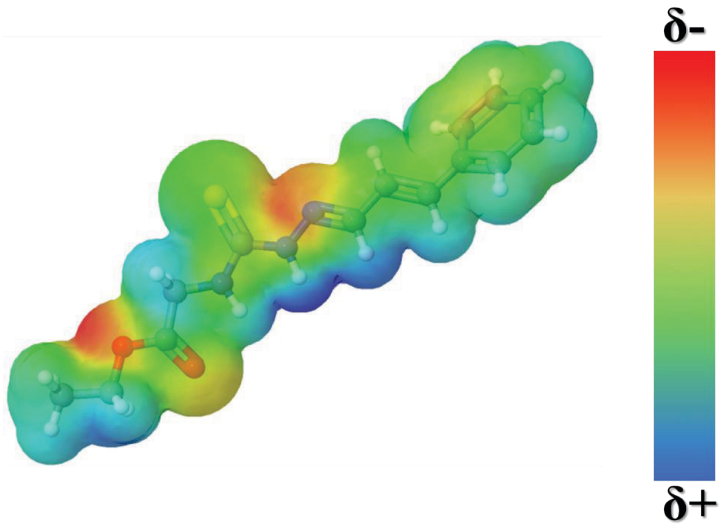


Figure 4. Electrostatic Potential Map of TSC (visualized with jmol)

Supplementation of cyanobacteria with TSC

To determine the optimal concentration, the *Nostoc halophilum* strain was cultivated with supplement in concentration diapason from 1 to 5 mg/L. Initially, 0.2 g of biomass was added to each incubator. Biomass was cultivated for 10 days. From Figure 3 we can observe that best concentration of the supplement for the accelerated development of the *Nostoc halophilum* is 2 mg/l. The biomass growth was stimulated almost 3 times compared to the blank sample and 4 times compared to the initial biomass.

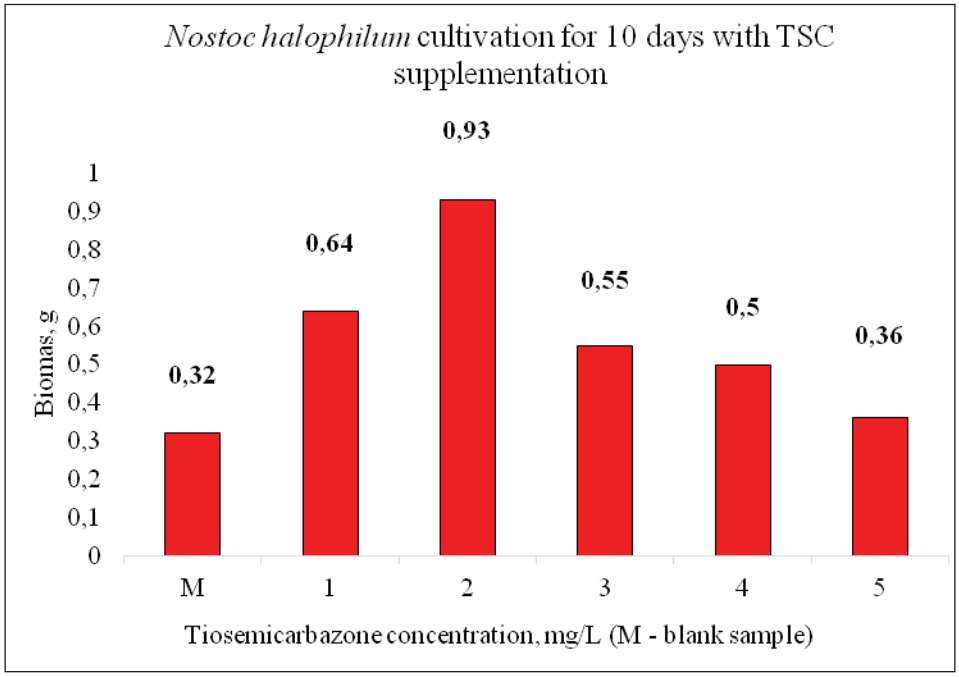


Figure 5. *Nostoc halophilum* cultivation for 10 days, with supplement 1-5 mg/L concentration diapason

In general, supplementation with TSC resulted in stimulation of *Nostoc halophilum* biomass growth at all additive concentrations. After this, the experiment was repeated for *Calotrix marchica* strain. From the Figure 4 follows that, as in the previous case, TSC was not toxic to *Calotrix marchica*. A significant growth stimulation effect is also noticeable. A concentration of 3 mg/L was optimal for accelerated cultivation of this strain. The biomass growth was stimulated almost 2 times compared to the blank sample and 4 times compared to the initial biomass.

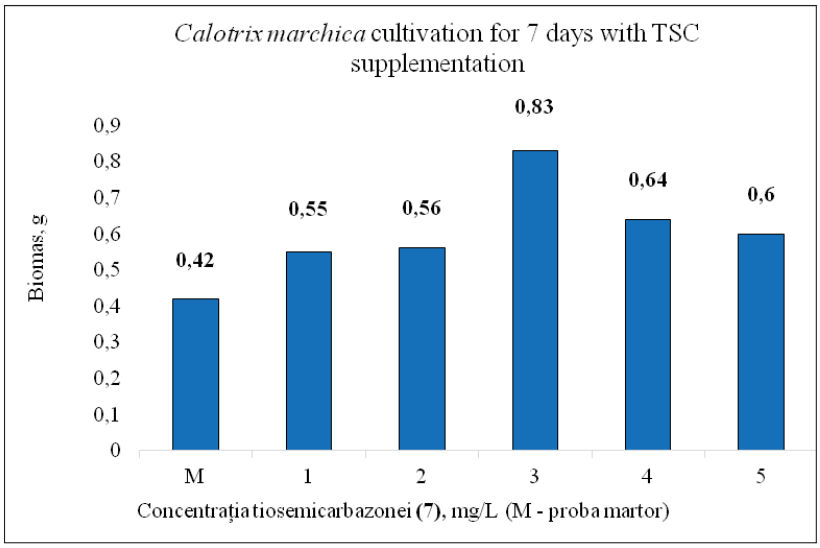


Figure 6. *Calothrix marchica* cultivation for 7 days, with supplement 1-5 mg/L concentration diapason

Phycobiliprotein extracts were prepared from the obtained biomass. They were analyzed using UV-vis spectroscopy. The Figure 5 represents the absorption spectrum of one of the obtained extracts. As you can see, in the region from 450 to 780 nm, two peaks are noticeable with maxima at 565 and 621 nm. They belong to phycoerythrin and phycocyanin, respectively.

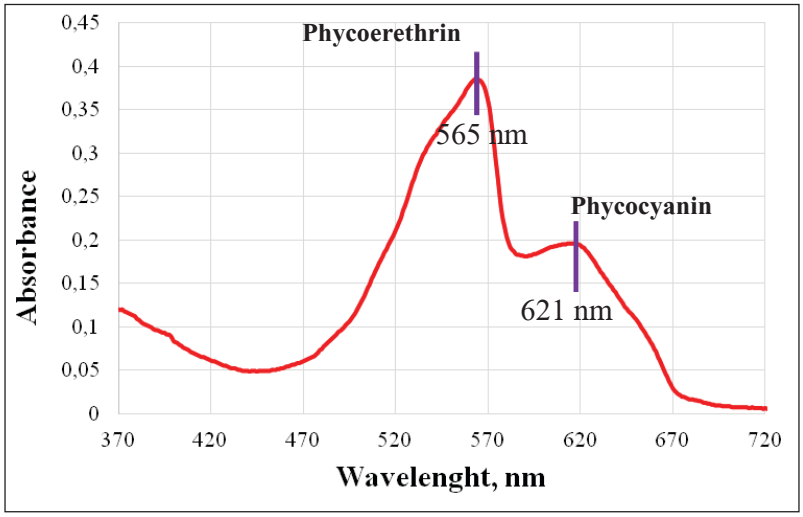


Figure 7. The electronic absorption spectrum of the extract obtained from *Nostoc halophilum*, after supplementation with TSC

CONCLUSIONS

Ethyl 2-(2-(3-phenylallylidene)hydrazinecarbothioamido)acetate (TSC) and its intermediates were obtained in good yields (70-90%). The functional groups of the synthesized substances were confirmed by FTIR spectroscopy. Purity was monitored by thin layer chromatography. Pharmacokinetic calculations were carried out, which showed that the synthesized thiosemicarbazone is in optimal values in order to have biological activity.

The biomass of *Nostoc halophilum* and *Calothrix marchica* cyanobacteria strains was cultivated with supplementation with ethyl 2-(2-(3-phenylallylidene)hydrazinecarbothioamido)acetate. As a result, it was found that the synthesized thiosemicarbazone is not toxic to these microorganisms and, on the contrary, has a good biostimulating effect. Optimal concentrations corresponding to the best growth-stimulating effect were established - for Nostoc 2 mg/L, for Calothrix 3 mg/L. Phycobiliprotein extracts were also obtained. They were examined using UV-Vis spectroscopy, which confirmed the presence of phycoerythrin and phycocyanin.

R eferences:

1. ONCOCHEL THERAPEUTICS LLC. *Thiosemicarbazone compounds and use in the treatment of cancer*. Patent Appl. No.: 13/994,355. D.R. RICHARDSON, D.B. LOVEJOY, dec. 16, 2011
2. LIU, ZX.. Structures and antimicrobial activity of fluoro - and hydroxy-substituted thiocarboxyhydrazones. *J. Struct. Chem*., 2015, v.56, p.1420–1425.
3. GRAUR, Vasilii O., SAVCIN, Serghei, TSAPKOV, Victor I., GULYA, A.. Synthesis and antitumor activity of copper, nickel and cobalt coordination compounds with 1-(2-hydroxyphenyl)ethanone N(4)-allyl-3-thiosemicarbazone. In: Studia Universitatis Moldaviae (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii), 2015, nr. 1(81), pp. 210-215. ISSN 1814-3237.
4. NICOLENCO, Nicoleta, RUSNAC, Roman, BURDUNIUC (POPA), Olga, TSAPKOV, Victor I., GULYA, A.. Synthesis and antifungal properties of new copper (II) complexes with n-cyclohexyl-2-[(pyridin-2-yl) methylidene] hydrazine-1-carbothioamide. *In*: Achievements and perspectives of modern chemistry, 9-11 octombrie 2019, Chişinău. Chisinau, Republic of Moldova: Tipografia Academiei de Ştiinţe a Moldovei, 2019, p. 134. ISBN 978-9975-62-428-2.
5. MORAES, Caroline Costa; DE MEDEIROS BURKERT, Janaina Fernandes; KALIL, Susana Juliano. C-phycocyanin extraction process for large-scale use. Journal of food biochemistry, 2010, 34: 133-148.
6. LEE, Na Kyeong, et al. Higher production of C-phycocyanin by nitrogen-free (diazotrophic) cultivation of Nostoc sp. NK and simplified extraction by dark-cold shock. Bioresource Technology, 2017, 227: 164-170.
7. ZOSIM, Liliana, BULIMAGA, Valentina, TROFIM, Alina, ELENCIUC, Dani-

ela. Use of the extracts of spirulina biomass containing phycocyanin. *In*: Microbial Biotechnology, Ed. 5, 12-13 octombrie 2022, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Artpoligraf, 2022, Ediția 5, R, p. 86. ISBN 978-9975-3555-6-8. DOI: 10.52757/imb22.59

8. GLAZER, Alexander N. Phycobiliproteins—a family of valuable, widely used fluorophores. Journal of Applied Phycology, 1994, 6: 105-112.
9. XU, Sijia, et al. Antibiotic-accelerated cyanobacterial growth and aquatic community succession towards the formation of cyanobacterial bloom in eutrophic lake water. *Environmental Pollution*, 2021, 290: 118057.
10. RUSNAC, Roman, CIURSIN, Andrei, ŞOVA, Sergiu, SÎRBU, Angela, GULEA, Aurelian. Sinteza și analiza fizico-chimică a compușilor coordinativi ai Cu(II) în baza 4-ciclohexil-tiosemicarbazonei 3-etoxisalicilice. *In*: Studia Universitatis Moldaviae (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii), 2023, nr. 1(171), pp. 194-205. ISSN 1814-3237. DOI: 10.59295/sum1(171)2023_26
11. A. DAINA, O. MICHIELIN, V. ZOETE. SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. Sci. Rep. 2017; 7:42717. doi: 10.1038/srep42717.
12. LIN JH, YAMAZAKI M. Role of P-glycoprotein in pharmacokinetics: clinical implications. Clin Pharmacokinet. 2003;42(1):59-98. doi: 10.2165/00003088-200342010-00003. PMID: 12489979.

Funding: This research was funded by ANCD, grant numbers 20.80009.5007.10 „New, innovative products with outstanding performance in medicine (biopharmaceuticals). The elucidation of the molecular and cellular mechanisms of the action of these new products and the argumentation of their use to make the treatment of some pathologies more efficient”; and ”Determination of bioactivity and antimyeloma properties of various cyanobacteria”, code 22.80013.5107.2TR.

SINTEZA POLIMERULUI COORDINATIV HETEROMETALIC Mn(II)/Cd(II), STUDIUL STRUCTURAL ȘI AL FOTOLUMINESCENȚEI

SYNTHESIS OF THE Mn(II)/Cd(II) HETEROMETALLIC COORDINATION POLYMER, STRUCTURAL AND PHOTOLUMINESCENCE STUDY

Olga DANILESCU, ORCID: 0000-0001-9090-7164
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova; Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova
Lilia CROITOR, ORCID: 0000-0003-0757-7353
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova, Chisinau, Republica Moldova
Polina BOUROȘ, ORCID: 0000-0002-3418-531X
Olga KULIKOVA, ORCID: 0000-0002-1457-0878
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova, Chisinau, Republica Moldova
Maria COCU, ORCID: 0000-0001-8572-0258
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova;
Ion BULHAC, ORCID: 0000-0001-9090-7164
Iurie CHUMAKOV, ORCID: 0000-0003-2582-2871
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova, Chisinau, Republica Moldova

CZU: 546.47/.49-386

e-mail: olga.danilescu@chim.utm.md
e-mail: croitor.lilia@gmail.com
e-mail: bourosh.xray@gmail.com
e-mail: olkulikova@rambler.ru
e-mail: mariacocu@gmail.com
e-mail: ionbulhac@yahoo.com
e-mail: iurii.ciumacov@ifa.usm.md

*Based on solvothermal synthesis, self-assembly of the heptadentate 2,6-diacetylpyridine bis(nicotinoylhydrazone) Schiff base ligand (H_2L) and Mn(II) and Cd(II) salts has led to formation a heterometallic $\{[Mn_{0.3}Cd_{0.7}L]\cdot dmf\cdot 0.25H_2O\}_n$ (**1**) coordination polymer. This compound was characterized by IR spectroscopy, single-crystal X-ray diffraction, as well as the photoluminescente proprietes were studied.*

Cuvinte-cheie: *Bază Schiff, izostructural, izomorf, fotoluminescență, Mn(II)/Cd(II), polimer coordinativ.*

INTRODUCERE

Actualmente, polimerii coordinativi (PC) prezintă un interes sporit, în special, grație designului și topologiei structurale, proprietăților și aplicabilității în diverse domenii precum: tehnică, adsorbția gazelor [1], magnetism, cataliză, medicină *etc*. Simplitatea obținerii PC cu arhitectură și structură stabilită este unul dintre factorii esențiali în sinteza PC. În scopul stabilirii strategiei de sinteză a compușilor coordinativi un rol decisiv îl joacă natura ionilor metalici și a agenților de coordinare, condițiile de obținere (refluxare, ultrasonare sau solvotermală), dar și natura solvenților utilizați.

Recent, a fost demonstrat că în realizarea sintezei compușilor coordinativi ai metalelor *d* cu structură polimerică, solventul *N,N'*-dimetilformamidă (*dmf*) reprezintă un factor de o importanță majoră [2]. Polimerii coordinativi (PC) homo- și heterometalici obținuți în baza 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonei) constituie o serie de complecși izostructurali și izomorfi cu formula generală $\{[M^{II}L]\cdot x\text{solvent}\}_n$, M^{II}=Fe, Co, Mn, Zn, Cd, MnZn, $Zn_{0,75}Cd_{1,25}$ pentru care au fost studiate proprietățile fotoluminescente (FL) în funcție de natura ionului metalic. Pentru o diversificare ulterioară a acestei serii de complecși a fost obținut un nou PC 2D heterometalic (Mn(II)/Cd(II)), pentru care au fost cercetate proprietățile FL în comparație cu PC izostructurali și izomorfi ai Cd(II) și Mn(II) (Figura 1).

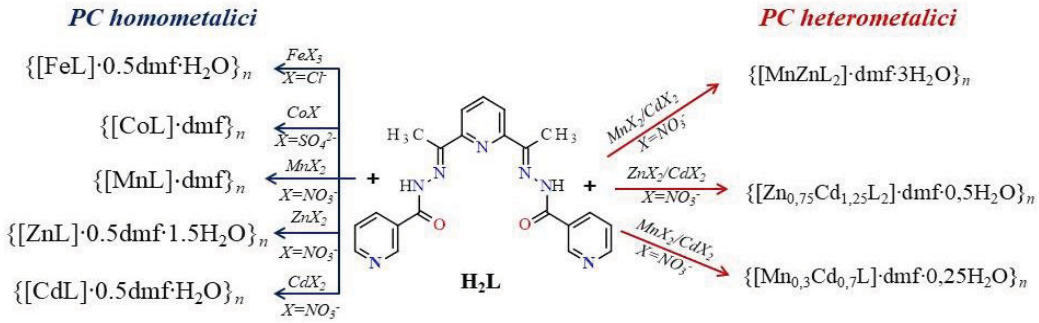


Fig. 1. Schema de sinteză a PC homo- și heterometalici în baza 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonei)

MATERIAL ȘI METODĂ

Sinteza compusului coordinativ nou cu structură polimerică $\{[Mn_{0,3}Cd_{0,7}L]\cdot dmf\cdot 0{,}25H_2O\}_n$ (**1**) a fost realizată în condiții solvotermale, în cadrul laboratorului Chimie Coordinativă al Institutului de Chimie al USM.

*Sinteza compusului coordinativ $\{[Mn_{0,3}Cd_{0,7}L]\cdot dmf\cdot 0{,}25H_2O\}_n$ (**1**).* Pentru obținerea complexului **1** a fost utilizat un raport stoichiometric de săruri ($Cd(NO_3)_2\cdot 4H_2O$ și $Mn(NO_3)_2\cdot 4H_2O$). Amestecul reactant constituit din $Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ (0,017 g, 0,05 mmol), $Cd(NO_3)_2\cdot 4H_2O$ (0,015 g, 0,05 mmol) și baza Schiff (2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonă)) (0,038 g, 0,1 mmol), 5 mL de dimetilformamidă și 3 mL de

etanol a fost pus într-o autoclavă din teflon (10 cm^3), închisă ermetic și încălzită până la 120ºC în cuptorul cu programare de tip LSIK/VC 55, timp de 48 de ore. Ca rezultat, la răcire în autoclavă au fost observate cristale cubice roșii-cărămizii. Cristalele au fost separate prin filtrare și uscate la aer. Masa cristalelor - 0,030 g. Randamentul(η) calculat după ligand constituie 53%. Cristalele obținute sunt insolubile în solvenți precum: apă, metanol, etanol, dimetilformamidă, dimetilsulfoxid, acetonitril, eter dietilic. Metoda de sinteză a H_2L constă în condensarea 2,6-diacetilpiridinei cu hidrazida acidului nicotinic în raport molar de 1:2, conform procedeului descris în [3].

Spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3500-3300 sl. lată. 3079sl, 2990f.sl, 2921sl, 2838sl, 2760f. sl, 1671f.i, 1594m, 1581m, 1552i, 1520f.i, 1492i, 1475m, 1448sl, 1431sl, 1408m, 1386m, 1350f.i, 1306f.i, 1255m, 1193m, 1154f.i, 1133m, 1096m, 1040m, 1031m, 984m, 958m, 944sl, 915m, 902m, 867f.sl, 839m, 831m, 815i, 815f.i, 751f.i, 744f.i, 703f.i, 674m., 660sl (f.i-foarte intensivă, i-intensivă, m-medie, sl-slabă, f.sl-foarte slabă).

Difracția razelor X pe monocristal a compusului coordinativi investigat a fost efectuată cu ajutorul difractometrului X Calibur E echipat cu detector CCD și monocromator de grafit cu sursă de radiație MoKα din Laboratorul Metode Fizice de Studiere a Solidului „T.I. Malinowski" al Institutului de Fizică Aplicată al USM. Spectrul IR pentru **1** a fost înregistrat la spectrometrul FTIR Spectrum-100 Perkin-Elmer, în intervalul 650-4000 cm^{-1}, utilizând metoda ATR. Spectrul de fotoluminescență pentru cristalele compusului **1** a fost înregistrat, în stare solidă la temperatura camerei la instalația Exitation YAG dotată cu laser pulsant cu azot (λ=337,1 nm), în regiunea vizibilă a spectrului în cadrul Laboratorului Fizica Compușilor Ternari și Multinari al Institutului de Fizică Aplicată al USM.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Formula structurală și compoziția chimică a PC **1** a fost stabilită prin intermediul studiului cu raze X pe monocristal, precum și cu ajutorul spectroscopiei IR, pentru care ulterior au fost studiate și proprietățile FL în stare solidă, în funcție de tipul ionilor metalici prezenți în compoziția PC **1**.

Compusul coordinativ cu structură polimerică **1** cristalizează în sistemul ortorombic, grupul spațial $P2_12_12$. În PC **1** atomii de metal centrali Mn(II)/Cd(II) sunt similar heptacoordinați și ocupă o poziție în celula elementară, dar având coeficienți de ocupare 0,3:0,7. Conform calculelor efectuate cu ajutorul metodei Generatorul Monte Carlo pentru Structuri Speciale Quasirandom implementat în Alloy Theoretic Automatic Toolkit a fost stabilit aranjamentul metalelor în **1**, determinând pozițiile atomilor de metal în ordinea Cd/Cd/Mn/Cd/Mn/Cd/Mn/Cd/Cd/Cd (Figura 2).

Poliedrele de coordinare ale acestor atomi primesc forma unei bipiramide pentagonale cu simetria C_2, nodul coordinativ fiind $[MeN_3N_2{*}O_2]$ (Figura 3).

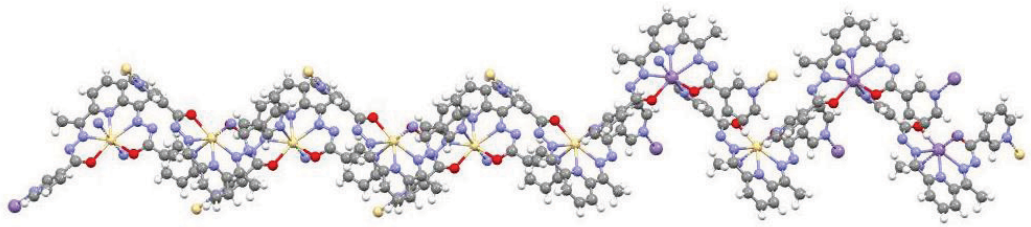
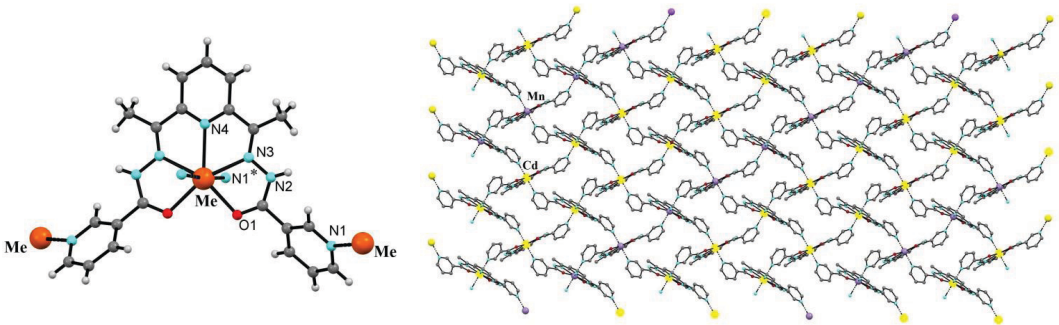


Fig. 2. Un lanț din rețeaua coordinativă cu evidențierea aranjamentului metalelor Mn(II)/Cd(II) conform Generatorul Monte Carlo

Ca urmare, la coordinare sunt antrenați nu numai trei atomi de azot și doi de oxigen, care aparțin aceluiași ligand, dar inclusiv și atomii de azot de origine piridinică terminali (N*) ai liganzilor învecinați. Lungimele legăturilor chimice medii în poliedrele coordinative ale ionilor metalici (Mn(II)/Cd(II)) sunt următoarele, Å: [Me(1)-O(1) = 2,287(3); Me(1)-N(3) = 2,357(4); Me(1)-N(4) = 2,396(4) și Me(1)-N(1)* = 2,401(3)].



a *b*

Fig. 3. Poliedrul de coordinare a ionilor metalici (a) și fragment al rețelei coordinative 2D (b) în $\{[Mn_{0,3}Cd_{0,7}L]\cdot dmf\cdot 0{,}25H_2O\}_n$

Ca rezultat în poliedrele de coordinare ale atomilor de metal în pozițiile ecuatoriale se poziționează setul de atomi donori N_3O_2 a unui ligand, iar în poziții apicale coordinează doi atomi de azot de origine piridinică terminali (N*) ce aparțin la doi liganzi învecinați. Astfel, în compusul polimeric 2D format 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona) se manifestă ca ligand *bis*-deprotonat ($(L)^{2-}$) și heptadentat (N_5O_2) cu rol de punte.

Acest fapt a fost confirmat și prin lipsa în spectrul IR al PC **1** a benzii de absorbție caracteristică oscilațiilor grupei N-H, care în spectrul agentului de coordinare (H_2L) poate fi observată la 3187 cm^{-1}. Spectrul IR al compusului cercetat se caracterizează prin benzi de absorbție de intensitate slabă în regiunea 3600-2700cm^{-1} și prin regiunea 1700-650cm^{-1} bogată în benzi de absorbție de intensitate medie și foarte intensive. Banda de

absorbție de intensitate slabă și foarte lată în intervalul 3500-3300 cm^{-1} se atribuie oscilațiilor ν(OH) caracteristice apei de cristalizare. Grupul de benzi de absorbție din regiunea 3100-2770 cm^{-1} reprezintă oscilațiile ν(CH) de diferită proveniență: ν(CH) din inelele aromatice – la 3079 cm^{-1}; ν(CH) în grupările CH_3 din legătura C-CH_3 – la 2921 cm^{-1} (ν_{as}) și la 2838 cm^{-1} (ν_s) [4]. Banda de absorbție la 2760 cm^{-1} poate fi atribuită oscilațiilor ν(CH) în legătura N-CH_3 din molecula de dimetilformamidă [5]. Banda de intensitate înaltă de la 1671 cm^{-1} este cauzată de oscilațiile ν(C=O) din molecula de dimetilformamidă. Benzile de absorbție de intensitate medie și slabă la 1594, 1581 și 1448 cm^{-1} prezintă oscilațiile legăturilor C=C în inelele aromatice. Banda de absorbție la 1520 cm^{-1} a doua după intensitate din spectru este atribuită oscilațiilor ν(C=O), care provine din molecula bazei Schiff. Deplasarea acestei benzi spre frecvențe mici este explicată prin faptul că grupele carbonilice participă la formarea metalociclurilor în care are loc redistribuirea densității electronice în acestea ca rezultat legăturile duble în cicluri devin mai lungi, iar cele ordinare – mai scurte. Cea mai intensivă e bandă de absorbție la 1350 cm^{-1} conform [5] este atribuită oscilațiilor ν(C-N). Oscilațiile $\delta_{pl.}(CH)_{arom.}$ pentru 1,3-/1,2,3-substituție se manifestă prin benzile de absorbție 1133, 1096, 1049 și 984 cm^{-1}, iar oscilațiile $\delta_{nepl.}(CH)_{arom.}$ pentru 3 atomi de hidrogen alăturați se manifestă la 751 cm^{-1} și pentru un atom de hidrogen izolat – la 815 cm^{-1} [4, 6].

Recent, au fost obținute rezultatele studiului proprietăților fotoluminescente atât a agentului de coordinare, H_2L, cât și ale unei serii de complecși isostructurali și izomorfi în baza 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonei): $\{[FeL]\cdot 0{,}5dmf\cdot H_2O\}$ $\{[CoL]\cdot dmf\}_n$, $\{[MnL]\cdot dmf\}_n$, $\{[ZnL]\cdot 0{,}5dmf\cdot 1{,}5H_2O\}_n$, $\{[CdL]\cdot 0{,}5dmf\cdot H_2O\}_n$, $\{[MnZnL_2]\cdot dmf\cdot 3H_2O\}_n$ și $\{[Zn_{0,75}Cd_{1,25}L_2]\cdot dmf\cdot 0{,}5H_2O\}_n$ [2, 7, 8].

O analiză comparativă a evidențiat, că dacă spectrul agentului de coordinare H_2L prezintă o bandă intensă și manifestă proprietăți FL pronunțate, fiind un potențial emițător, cu maximul de emisie situat în regiunea 400-650 nm a spectrului vizibil la 2,05 eV (604,3 nm), 2,41 eV (514 nm), 2,65 eV (467,5 nm) și 2,85 eV (434,7 nm), atunci spectrele FL ale complecșilor cu structură polimerică demonstrează reducerea vizibilă a intensității FL comparativ cu maximul de emisie fluorescentă a agentului de coordinare. După cum se observă în spectrul de emisie al compusului **1** pot fi observate maximuri de emisie situate din regiunea albastră până în regiunea roșie (450-650 nm) a spectrului vizibil, cu maximurile de emisie la 2,1 (610 nm) și 2,6 eV (525 nm) (Figura 4).

Spectrul de emisie fluorescentă al complexului **1** este situat în această regiune extinsă (450-650 nm) a spectrului vizibil deoarece constituie o combinație de maximuri de emisie specifice atât pentru PC $\{[CdL]\cdot 0{,}5dmf\cdot H_2O\}_n$ (regiunea 500-600 nm) cu maximuri de emisie la 2,3 și 2,4 eV, cât și de maximuri de intensitate caracteristice complexului polimeric $\{[MnL]\cdot dmf\}_n$ (regiunea 540-400 nm) cu maximuri de emisie la 2,6; 2,8 și 3,0 eV.

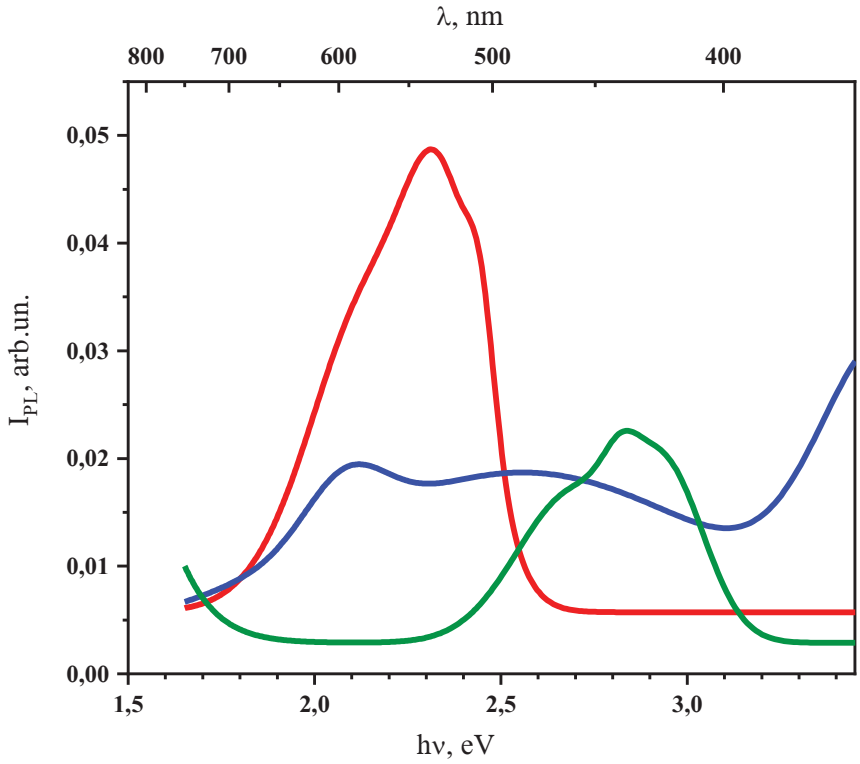


Fig. 4. Spectrele de emisie pentru polimerii coordinativi 2D: $\{[CdL]\cdot 0.5dmf\cdot H_2O\}_n$ (roșu), $\{[Mn_{0,3}Cd_{0,7}L]\cdot dmf\cdot 0{,}25H_2O\}_n$ (albastru) și $\{[MnL]\cdot dmf\}_n$ (verde)

CONCLUZII

Condițiile solvotermale au permis obținerea și studiul unei serii de compuși coordinativi ai metalelor *d* cu structură polimerică și polinucleară. Polimerul coordinativ heterometalic $\{[Mn_{0,3}Cd_{0,7}L]\cdot dmf\cdot 0{,}25H_2O\}_n$ manifestă proprietăți FL, iar spectrul de emisie fluorescentă reprezintă o combinație de maximuri de emisie specifice PC 2D homometalici ($\{[CdL]\cdot 0{,}5dmf\cdot H_2O\}_n$ și $\{[MnL]\cdot dmf\}_n$). Rezultatele studiului au evidențiat rolul important al solventului și influența naturii ionului/ionilor metalici asupra structurii și proprietăților complecșilor polimerici sintetizați.

R eferințe:

1. INSTITUTUL DE CHIMIE. INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ. *Polimer coordinativ 2,6-diacetilpiridinbis(izonicotinoilhidrazonato)(2-)cobalt(II)-apă(1/5,75) care manifestă proprietăți adsorbtive*. Brevet de invenție MD nr. 4672. Inventatori: DANILESCU, O., BOUROȘ, P., PETUHOV, O., BUL-

HAC, I., ȘOVA, S. Nr. depozit A 2018 0066. Data depozit 23.08.2018. Publicat 31.01.2020. In: BOPI. 2020, nr. 1.
2. DANILESCU, O., BOUROSH, P.N., PETUHOV, O., KULIKOVA, O.V., BULHAC, I., CHUMAKOV, Y.M., CROITOR, L. Crystal engineering of Schiff base Zn(II) and Cd(II) homo- and Zn(II)M(II) (M = Mn or Cd) heterometallic coordination polymers and their ability to accommodate solvent guest molecules. In: *Molecules.* 2021, Vol. 26(8), pp. 2317-2331. https://doi.org/10.3390/molecules26082317
3. MAZZA, P. et al. Synthesis, structure, antimicrobial, and genotoxic activities of organotin compounds with 2,6-diacetylpyridine nicotinoyl- and isonicotinoylhydrazones. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*. 1992, vol. 48, pp. 251-270. https://doi.org/10.1016/0162-0134(92)84052-O
4. NAKANISI, K. Infrared spectra and structure of organic compounds (Russian translation), Mir, Moscow, 1965.
5. ВАСИЛЬЕВ, А.В., ГРИНЕНКО, Е.В., ЩУКИН, А.О., ФЕДУЛИНА, Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. Санкт-Петербург. СПбГЛТА 2007, стр. 29.
6. BELLAMY, L. IR spectra of complex molecules. Leningrad, Foreighn Liter., 1963.
7. CROITOR, L., COCU, M., BULHAC, I., BOUROSH, P.N., KRAVTSOV, V.CH., PETUHOV, O., DANILESCU, O. Evolution from discrete mononuclear complexes to trinuclear linear cluster and 2D coordination polymers of Mn(II) with dihydrazone Schiff bases: preparation, structure and thermal behavior. In: *Polyhedron*. 2021, Vol. 206, pp. 115329. https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115329
8. CHUMAKOV, Y.M., DANILESCU, O., BOUROSH, P.N., KULIKOVA, O.V., BULHAC, I., CROITOR, L. Metal ions impact on the isostructurality and properties of 2D coordination polymers. In: *CrystEngComm,* 2022, vol. 24, pp. 4430-4439. https://doi.org/10.1039/D2CE00444E

Mulțumiri: *Rezultatele obținute au fost realizate în cadrul a trei proiecte din ”Programul de stat (2020-2023)”, finanțate de ANCD: 20.80009.5007.28 cu titlul: ”Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complecșilor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentați”, 20.80009.5007.15 cu titlul ”Implementarea principiilor ingineriei cristalelor și cristalografiei cu raze X pentru designul și crearea materialelor hibride de organice/anorganice cu proprietăți avansate fizice și biologic active funcționale„ și 20.80009.5007.19 cu titlul ”Noi materiale uni-,bi- și tridimensionale cu proprietăți magnetice, optice și dielectrice dirijate pe baza metalelor de tranziție”.*

OXIDAREA ETEROGENĂ CU TIO_2 A AMESTECULUI DE ANTIBIOTICE ȘI ANTIINFLAMATOARE DIN SOLUȚIE APOASĂ

HETEROGENEOUS TIO_2 OXIDATION OF MIXTURE OF ANTIBIOTICS AND ANTI-INFLAMMATORY IN AQUEOUS SOLUTION

Maria GONȚA, ORCID: 0000-0003-3476-0967
Larisa MOCANU, ORCID: 0000-0003-3306-5292
Vera MATVEEVICI, ORCID : 0000-0002-4669-0081
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 544.526.5:543.645.7

e-mail: mvgonta@yahoo.com
e-mail: lmdordea@gmail.com
e-mail: vmatveevici@yahoo.com

În ultimii ani, problema poluării surselor de apă cu preparate farmaceutice din diferite grupe și metaboliții acestora a devenit actuală în întreaga lume. În prezent, soluția la problema îndepărtării complete a reziduurilor de substanțe farmaceutice și a altor substanțe din apele naturale este asociată cu utilizarea proceselor oxidative avansate (AOPs).

În lucrarea dată au fost studiate modele cinetice de oxidare/mineralizare heterogenă a unui amestec de medicamente (amoxocilină (AMX), cefalexină (CFL), diclofenac de sodiu (DCF)) la iradierea cu raze UV în prezența dioxidului de titan. Procesul de oxidare a fost studiat prin metode spectrofotometrice după variația concentrației substanțelor medicamentoase (SM) individuali, cât și după concentrația totală a substanțelor organice prin determinarea valorilor CCO_{Cr}. În procesul de fotooxidare/mineralizare heterogenă a SM au fost determinate concentrațiile optime de TiO_2, în prezența și absența peroxidului de hidrogen,stabilindu-se astfel, raporturile optime dintre oxidant și catalizatorilor.

Cuvinte-cheie: *amoxicilină, cefalexină, diclofenac, dioxid de titan, proces heterogen de fotocataliză, procese avansate de oxidare (AOPs), tratarea apelor reziduale farmaceutice.*

In recent years, the problem of pollution of water sources with pharmaceutical preparations from different groups and their metabolites has become topical around the world. Currently, the solution to the problem of complete removal of residual pharmaceutical substances and other substances is associated with the use of advanced oxidative processes (AOPs).

In this work, kinetic models of heterogeneous oxidation/mineralization of a mixture of drugs (amoxocillin (AMX), cephalexin (CEX), sodium diclofenac (DCF)) were studied upon UV irradiation in the presence of titanium dioxide. The oxidation process was studied by spectrophotometric methods after the variation of the concentration of individual medical substances (MS), as well as after the total concentration of organic substances by determining COD values. In the photooxidation/heterogeneous mineralization process of SM, the optimal

concentrations of TiO_2 were determined, in the presence and absence of hydrogen peroxide, thus establishing the optimal ratios between the oxidant and the catalysts.

Keywords: *advanced oxidation processes (AOPs), amoxicillin, cephalexin, diclofenac, heterogeneous photocatalysis process, pharmaceutical waste water treatment, titanium dioxide.*

INTRODUCERE

De mult timp cercetătorii științifici și-au concentrat eforturile pe studiul poluării mediului ambiant cu substanțe chimice, care sunt reglementate in diferite legislatii. Acestea includ în mare parte hidrocarburile aromatice policiclice, policlorurate, bifenili sau dioxine. În ultimele decenii, progresele în metodele analitice au permis detectarea unor valori foarte scăzute de concentraţii (de ordinul ng/L) a diverşilor compuşi din ape. Astfel prin utilizarea unor metode de analiză mai sensibile a fost posibilă detectarea prezenței altor potențiali contaminanți periculoși denumiți la nivel global **„***poluanți emergenti”* (PE). Acești poluanți sunt necunoscuți sau nerecunoscuți, nereglementați de legislație și ale căror efecte asupra sănătății și mediului nu sunt încă suficient de studiate [1]. Aici pot fi incluse produsele farmaceutice și de îngrijire personală, antiseptice, agenți tensioactivi, produse pentru dezinfecție, coloranți, conservanți etc. Aceste grupe de poluanți sunt cunoscute, dar apare îngrijorarea cu privire la posibilele sale consecințe, deoarece impactul lor asupra diferitelor medii naturale și sănătății populației este necunoscut. Riscul asociat cu prezența acestor poluanți în mediu nu se datorează doar toxicității lor acute, ci și genotoxicității, capacității lor de a dezvolta rezistență la agenți patogeni și riscul de modificări endocrine datorită expunerii continue a organismelor acvatice la acești contaminanți [1]. Datorită utilizării pe scară largă și folosirii greșite în scopuri umane, veterinare și agricole, antibioticele au fost deversate continuu în mediul acvatic. Acești compuși tind să aibă o structură foarte complexă, care îi face destul de stabil și, în consecință, slab biodegradabil [2-3]. Prin urmare, eliminarea medicamentelor (antibioticelor, antiinflamatoarelor) din mediul apos constituie una dintre cele mai semnificative provocări în domeniul epurării apelor reziduale. Dintre antibiotice, aproximativ 50~70% sunt din clasa cefalosporinelor. Aceste produse concepute pentru a fi biologic active pot la fel afecta semnificativ peștii și plantele acvatice, chiar și la concentrații foarte mici. Degradarea mediului acvatic cauzată de acești poluanți (medicamente: antibiotice, antinflamatoare) trebuie prevenită [4]. Tratamentul convențional cu nămolul activ, utilizat pe scară largă în stațiile de epurare a apelor uzate urbane, nu este foarte eficient pentru tratamentul apelor uzate de poluanți persistenți sau celor emergenți [5], deoarece acești compuși prezintă o stabilitate chimică ridicată care împiedică degradarea lor completă. Prin urmare, este necesar să se utilizeze alte tehnologii pentru eliminarea acestor PE din apele reziduale.

O importanță mare în zilele noastre pentru reducerea poluanților din efluenți este aplicarea tehnologiilor durabile din punct de vedere ecologic în proceselor industriale. În cadrul acestor tehnologii, procesele avansate de oxidare (AOPs) au un potențial mare de aplicare, determinat în principal din reactivitatea ridicată și selectivitatea scăzută a

radicalilor hidroxil. AOPs-urile includ toate procesele catalitice și necatalitice, care se datorează capacității mari de oxidare a radicalului hidroxil (OH) și diferă unul de celălalt prin modul în care se generează acest radical. Aceste procese se bazează în principal pe generarea „*in situ*” a radicalului hidroxil, care reacţionează rapid cu majoritatea compuşilor organici, cu excepţia alcanilor clorurati.

MATERIALE ȘI METODE

Reactivi. Toți reactivii utilizați în lucrarea de față au fost chimic puri. Amoxicilina sub formă de pulbere, a fost furnizată de către SA „Acros”. A fost preparată o soluție stoc apoasă de 2000 mg/L de AMX și prin metoda diluției au fost preparate soluții pentru curba de calibrare cu concentrațiile cuprinse între 5 și 500 mg/L. Dioxidul de titan sub formă de nanoparticule a fost procurat de la Sigma-Aldrich, Germania) și a fost utilizat în calitate de catalizator în procesele de oxidare catalitică eterogenă. În calitate de oxidant, pentru a spori reacția de fotooxidare și mineralizare a medicamentelor, a fost utilizat peroxidul de hidrogen de 30% (Sigma-Aldrich, Germania).

Metodologia cercetării și echipamentul. Pentru a determina concentrația reziduală și gradul de oxidare a unui amestec de poluanți emergenți, supuși oxidării într-un sistem eterogen cu TiO_2 folosit în calitate de catalizator, a fost utilizată metoda spectrofotometrică. Amestecul de medicamente a fost alcătuit din antibiotice și antiinflamatoare: amoxocilina (AMX), cefalexina (CFL) și diclofenacul de sodiu (DCF). Pentru a construi curbele de calibrare, s-au preparat 5 soluții cu concentrații de 5, 10, 20, 30, 50 mg/L pentru fiecare medicament, în timp ce pH-ul mediului nu a fost modificat. Pentru determinarea concentrației PE în sistemele model a fost analizată densitatea optică la lungimile de undă corespunzătoare: AMX λ_{max} = 228 nm, CLX λ_{max} = 260 nm, DCF λ_{max} =276 nm. Densitatea optică pentru inelele aromatice dintr-un amestec de medicamente a fost determinată la λ_{max} = 280 nm. Folosind ecuațiile dreptelor din curbele de calibrare și valorile densității optice obținute, s-a calculat concentrația reziduală a medicamentelor și inelelor aromatice în sistemele model la momentul dat (C_t). Apoi, în conformitate cu relația (1), se calculează gradul de oxidare pentru fiecare medicament în parte [6]:

$$P(\%)=\frac{(C_0-C_t)}{C_0}\ 100\% \qquad (1)$$

unde C_0 este concentrația inițială de medicamente/inele aromatice (mg/L), iar C_t este concentrația în timpul t (mg/L). Legea Lambert-Beer se respectă în intervalul de concentrație de la 5 până la 400 mg/L.

Concentrația reziduală sumară a compușilor organici s-a determinat, la fel, prin metodă spectrofotometrică după determinarea valorii consumului chimic de oxigen (CCO_{Cr}) cu spectrofotometrul UV-Vis T 80+. Pentru a construi curba de calibrare pentru CCO_{Cr} s-au folosit soluții de dicromat de potasiu, iar densitatea optică a soluțiilor a fost determinată cu fotocalorimetru Metertech SP-830 la o lungimea de undă de 600 nm, iar în baza valorilor obținute s-a construit graficul de calibrare al dependenței A = f (CCO_{Cr}).

În studiul experimental s-a determinat CCO_{Cr} la diferite intervale de timp, iar în baza valorilor CCO_{Cr} obținute se calculează gradul de oxidare/mineralizare conform relației 2 [6].

$$Oxid/min\ (\%) = \frac{(cco_0 - cco_t)}{cco_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

unde CCO_0 este valoarea CCO la momentul inițial și CCOt la momentul t (min.).

Procesele fotochimice s-au realizat într-un reactor de tip deschis cu o capacitate totală de 0,5 L și un volum de soluție de lucru de 0,25 L, amplasat într-o cameră cu radiație UV, dotată cu lampă de tip Vilbert Lourmant VL 215 LC (50/60 Hz, cu puterea fiecărui tub de 15 W), care a fost poziționată orizontal deasupra reactorului [7]. Cercetările experimentale s-au realizat la temperatura camerei (20-22 ^{0}C). Sistemele model au avut un volum de 0,25 L și au inclus proba alicotă de medicamente (10 mg/l fiecare), apă distilată și apoi a fost ajustată valoarea pH-ului cu ajutorul pH-metrului de tip Consort C3030. Soluțiile au fost transferate în reactorul de tip deschis în camera UV și s-au adăugat nanoparticulele de oxid de titan cu concentrația corespunzătoare, cântărite în prealabil la balanța analitică Kern 200. Agitarea soluției s-a realizat cu o viteză de 500 rpm cu ajutorul agitatorului magnetic de tip WissStir MSH-20D. Se fixează timpul de reacție și la anumite intervale de timp (1, 10, 30, 45, 60 min) se determină concentrația remanentă a medicamentelor și valoarea consumului chimic de oxigen [7].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Fotocataliza heterogenă la oxidarea amestecului de medicamente cu dioxid de titan

1. Studiul influenței concentrației TiO_2 asupra procesului de oxidare foto-catalitică a unui amestec de medicamente

A fost studiată pe sisteme model influiența concentrației de dioxid de titan în prezența și absența peroxidului de hidrogen, la lungimea de undă de 254 nm și 365 nm în procesul oxidării unui amestec de medicamente. Parametrii pentru sistemele studiate au fost următorii: [AMX]= [CLX]: [DCF] =10 mg/l, pH = 4,5 (nemodificat), λ = 254 și 365 nm, [TiO_2] = 0,1, 0,05, 0,025 g/L, [H_2O_2] = 1 mM. Cercetările experimentale de oxidare catalitică eterogenă au fost realizate în aceleași condiții pentru diferite medicamente și a fost determinată variația concentrației lor în timp. În baza acestor rezultate a fost calculat gradul de oxidare al medicamentelor și inelelor aromatice într-un sistem fotocatalitic heterogen cu [H_2O_2] = 1 mM și [TiO_2] = 0,05 g/L (Fig. 1). Din Figura 1 se observă că cel mai înalt grad de oxidare este obținut pentru inelele aromatice, iar apoi pentru DCF. Gradul înalt de oxidare al inelelor aromatice din Figura 1 indică un nivel ridicat de conversie a intermediarilor de reacție în produși finali (H_2O, CO_2).

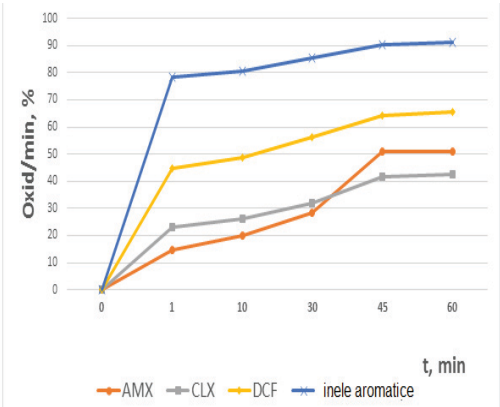


Figura 1. Variația în timp a gradului de oxidare a medicamentelor/ inelelor aromatice într-un sistem fotocatalitic heterogen cu TiO_2; [AMX : CLX : DCF] = 30 mg/L, λ= 365 nm, pH = 4,5, [TiO_2] = 0,05 g/L, [H_2O_2] = 1 mM

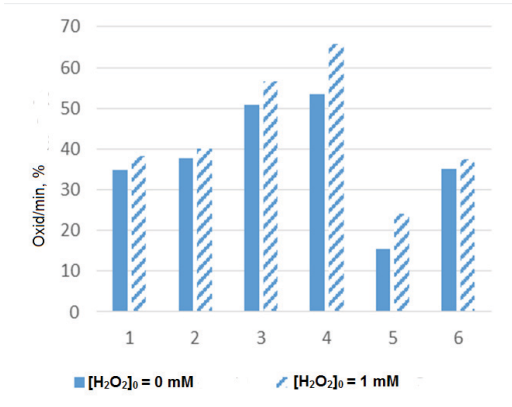


Figura 2. Oxidarea/mineralizarea sistemului mixt [AMX : CLX : DCF] = 30 mg/L în funcție de concentrația catalizatorului în lipsa și prezența oxidantului;
1 *- [TiO_2] = 0,025 g/L, λ = 254 nm;*
2 *- [TiO_2] = 0,025 g/L, λ = 365 nm;*
3 *- [TiO_2] = 0,05 g/L, λ = 254 nm;*
4 *- [TiO_2] = 0,05 g/L, λ = 365 nm;*
5*- [TiO_2] = 0,1 g/L, λ = 254 nm;*
6 *- [TiO_2] = 0,1 g/L, λ = 365 nm.*

Prima etapă a procesului de fotocataliză este absorbția radiației UV de către catalizator cu formarea perechilor de electroni și golurilor (h+/e−) (Ec. 3). Cum a fost menționat procesul de oxidare al medicamentelor se realizează într-un reactor de tip deschis, ce se desfășoară în condiții aerobe, iar oxigenul poate să fie adsorbite pe suprafața catalizatorului. Prin urmare, electronii electrogenerați (Ec. 3), datorită puterii înalte de reducere, reduc oxigenul adsorbit pe suprafața TiO_2, dând astfel naștere generării ionului radical superoxid (O2−·) (Ec. 4). Invers, găurile pot să interacționeaze cu apa și anionii OH-, determinând oxidarea apei și/sau a speciilor adsorbite de HO− în radicali OH (Ec. 5 și 6), care vor oxida ulterior compușii organici studiați [1].

$$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2\,(e^-) + TiO_2(h^+) \quad (3)$$

$$TiO_2\,(e^-) + O_2 \rightarrow TiO_2 + O_2^{-\cdot} \quad (4)$$

$$TiO_2(h^+) + H_2O \rightarrow TiO_2 + \cdot OH + H^+ \quad (5)$$

$$TiO_2(h^+) + HO^- \rightarrow TiO_2 + \cdot OH \quad (6)$$

În Figura 2, sunt prezentate rezultatele procesului de oxidare fotocatalitică eterogenă a DCF în prezența și în absența peroxidului de oxigen. Cum a fost menționat mai sus procesul de oxidare are loc și în absensa H_2O_2, deoarece are loc activarea oxigenului și formarea radicalilor hidroxil (Ec. 3-6), dar în concentrații mai mici. Se observă că cu creșterea [TiO_2] în intervalul (0,025-0,1) g/L gradul de oxidare crește până la [TiO_2] =

0,5 g/L, iar la o concentrație de TiO_2 = 0,1 g/L se poate observa o scădere a gradului de oxidare. Acest lucru se datorează concentrației mari de dioxid de titan (0,1 g/L), care a dus la creșterea turbidității în soluție și interferenței asupra pătrunderii radiațiilor UV în sistem. La fel, s-a studiat oxidarea DCF în funcție de lungimea de undă, la iradierea cu raze de diferite lungimi de undă (254 și 365 nm) și s-a constatat că la 365 nm gradul de oxidare este mai înalt (Fig. 2). Acest lucru se datorează faptului că TiO_2 absoarbe radiația în intervalul de lungimi de undă 300–400 nm [8]. Concluzia dată a fost obținută la fel și la determinarea gradul de oxidare/mineralizare, al amestecului de medicamente, care a fost calculat din concentrația reziduală a substanțelor organice (CCO_{Cr}). Datele prezentate în Tabelul 1 indică un grad de oxidare mai înalt la λ = 365 nm (86,6%) comparativ cu procesul de oxidare la λ = 254 nm (79,4 %) la 60 min.

Tabelul 1

Gradul de oxidare/mineralizare al unui amestec de medicamente determinat după CCO_{Cr} într-un sistem heterogen cu [TiO_2] = 0,1 g/L la radiația UV în prezența și absența H_2O_2; [AMX : CLX : DCF] = 30 mg/L

t, min	λ = 254 nm				λ = 365 nm			
	$[H_2O_2]_0$ = 0 mM		$[H_2O_2]$ = 1 mM		$[H_2O_2]$ = 0 мM		$[H_2O_2]$ = 1 mM	
	CCO, mgO/L	Oxid/ min, %	CCO, mgO/L	Oxid/ min, %	CCO, mgO/L	Oxid/min, %	CCO, mgO/L	Oxid/ min, %
0	70	0	70	0	70	0	70	0
1	18,1	74,1	18,8	73,1	12,5	82,1	11,3	83,9
10	17,5	75,0	16,9	75,9	12,5	82,1	10,6	84,9
30	17,5	75,0	15,6	77,7	11,9	83,0	10,6	84,9
45	16,9	75,9	15,0	78,6	11,9	83,0	10,0	85,7
60	16,9	75,9	14,4	79,4	11,3	83,9	9,4	86,6

După cum se poate observa din Figura 3 și Tabelul 1, procesul de oxidare al unui amestec de medicamente decurge mai eficient la iradierea sistemelor model cu raze UV cu o lungime de undă de 365 nm. Cum a fost menționat acest lucru se datorează faptului că TiO_2 absoarbe radiația în intervalul de lungimi de undă 300–400 nm [8]. De asemenea, trebuie remarcat faptul că eficiența procesului (Fig. 3) este influiențată și de prezența H_2O_2 în sistem, deoarece utilizarea acestuia duce la producerea suplimentară a radicalilor OH (Ec. 9) [3]. O creștere suplimentară a concentrației de TiO_2 peste 0,05 g/L nu a condus la o îmbunătățire semnificativă a proceselor de degradare și oxidare a amestecului de medicamente. Acest lucru se poate datora penetrării reduse, împrăștierii crescute a luminii, aglomerării și sedimentării TiO_2 la concentrații mai mari. Astfel, optimizarea concentrației de TiO2 poate facilita reducerea cantității de catalizator, precum și a costului. Concentrația radicalilor rezultați depinde direct de concentrația catalizatorului, dar până la o concentrație optimă. Excesul de catalizator reduce eficiența oxidării, deoarece unii radicali OH reacționează pentru a forma peroxid de hidrogen. Astfel,

concentrația optimă de dioxid de titan a fost de 0,05 g/L. Principalele avantaje ale AOPs sunt că ele pot fi realizate la presiune și temperatură normală, posibilitatea de a folosi lumina solară pentru iradierea catalizatorului, costul scăzut și reutilizarea catalizatorului. Cu toate acestea, există și dezavantaje semnificative, cum ar fi dificultățile de atingere a radiațiilor uniforme pe întreaga suprafață a catalizatorului la scară mai mare sau necesitatea unui tratament ulterior de separare pentru recuperarea catalizatorului din suspensie, ceea ce face procesul mai costisitor.

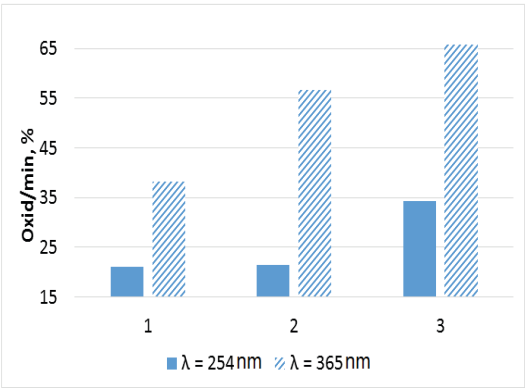


Figura 3. Gradul de oxidare al sistemului mixt [AMX : CLX : DCF] = 30 mg/L la fotocataliza heterogenă cu TiO_2 în funcție de concentrația de H_2O_2;
1 – 0,5 mM, 2– 1 mM, 3 – 1,5 mM

2. Studiul influenței concentrației H_2O_2 asupra procesului de oxidare al medicamentelor

A fost studiat efectul concentrației de H_2O_2 în fotocataliza heterogenă a SM cu dioxid de titan sub acțiunea radiațiilor UV. Sistemul model a avut următorii parametri: [AMX : CLX : DCF] = 30 mg/L, pH = 4,5, λ = 254 și 365 nm, [TiO_2] = 0,05 g/L, [H_2O_2] = 0,5, 1,0 și 1,5 mM. Oxidarea SM în prezența H_2O_2 și a radiațiilor UV duce la fotodisociarea homolitică a moleculei de peroxid de hidrogen, dând astfel naștere la doi radicali hidroxil (Ec. 7).

$$H_2O_2 \rightarrow 2\ OH^* \quad (7)$$

Din Figura 3, se observă că cu creșterea [H_2O_2] gradul de oxidare crește semnificativ. Acest efect se poate datora generării radicalilor hidroxil în concentrații mai mari, careduc la o creștere considerabilă a ratei de formare a radicalilor OH ca rezultat al interacțiunii H_2O_2 cu $TiO_2(e^-)$ generat, când dioxidul de titan este excitat la iradierea cu raze ce au o lungime de undă optimă (Ec. 8). Reacția dintre $TiO_2(e^-)$ și H_2O_2 generează radicali OH suplimentari, ușor accesibili pentru a contribui la creșterea vitezei în procesele de oxidare a SM (Fig. 4).

$$TiO_2(e^-) + H_2O_2 \rightarrow TiO_2 + OH^- + \cdot OH \quad (8)$$

În cecetările experimentale de oxidare fotocatalitică heterogenă cu TiO_2 a amestecului de SM s-au studiat sisteme model în prezența H_2O_2 și în absența acestui oxidant. În Tabelul 2 sunt prezentate rezultatele oxidării în absența H_2O_2, iar în Tabelul 3, în prezența oxidantului. Din Tabelul 2 constatăm că cel mai înalt grad de oxidare la λ = 365, în lipsa H_2O_2, îl are DCF (53,4 %), inelele aromatice la fel se oxidează comparativ bine (47,6%), iar AMX și CFL se oxidează mai greu. Aceste rezultate pot fi explicate reeșind din structura chimică a PE. Observăm că în lipsa H_2O_2 procesul de oxidare decurge, deoarece electronii fotogenerați (Ec. 3-6) pot fi, de asemenea, transferați direct pe O_2 dizolvat, apă, astfel, încât se formează radicali hidroxil, superoxid (O2−·), care interacționează cu substraturile de oxidare.

Tabelul 2

Degradarea unui amestec de SM în procesul fotocatalizei heterogene AMX : CLX : DFC]$_0$/ TiO$_2$/ UV, la λ = 365 cu TiO$_2$ după determinarea concentrației SM

t, min	[AMX : CLX : DFC]$_0$/ TiO$_2$/ UV $_{(365\ nm)}$							
	AMX , $\lambda_{228\ nm}$		CLX , $\lambda_{260\ nm}$		DCF, $\lambda_{276\ nm}$		Inele aromatice, $\lambda_{280\ nm}$	
	C_t, mg/L	P, %	C_t, mg/L	P, %	C_t, mg/L	P, %	C_t, mg/L	P, %
0	**9,8**		**10,3**		**10,7**		**10,9**	
1	6,5	33,3	7,4	28,1	5,7	46,5	6,5	40,5
10	5,8	41,1	6,8	34,1	4,9	53,8	5,8	46,9
30	4,8	51,2	5,9	42,5	3,8	64,1	4,7	56,7
45	7,1	27,5	7,3	29,3	4,8	54,7	5,7	47,6
60	7,0	28,6	7,5	27,4	4,9	53,4	5,9	45,7

La fel au fost studiate procesele de oxidare ale acestor SM în prezența H_2O_2, într-un sistem heterogen cu TiO_2 la o concentrație de H_2O_2 = 1,5 mM, sub acțiunea radiațiilor UV cu λ = 365 nm, iar rezultatele sunt prezentate în Tabelul 3. Din rezultatele prezentate în Tabelul 3, constatăm că gradul de oxidare este aproximativ de două ori mai înalt decît în lipsa H_2O_2: inele aromatice au un grad de oxidare de 91,4%, DCF-65,7%, AMX-51,0%, CLX-42,3%. În prezența H_2O_2 (Tab. 3) are loc electogenerarea suplimentară a radicalilor OH după interacțiunea TiO_2(e−) cu H_2O_2 (Ec. 8), care produc o oxidare mai înaltă.

Tabelul 3

Degradarea unui amestec de SM (10 mg/L fiecare) în procesul fotocatalizei heterogene, la λ = 365 nm cu TiO$_2$, [H$_2$O$_2$] = 1,5 mM, [TiO$_2$] = 0,05 g/L, prin determinarea concentrației SM

t, min.	AMX : CLX : DFC]$_0$/TiO$_2$/H$_2$O$_2$/UV							
	AMX		CLX		DCF		Inele aromatice	
	C_t, mg/L	P, %	C_t, mg/L	P, %	C_t, mg/L	P, %	C_t, mg/L	P, %
0	9,8	0	10,3	0	10,7	0	10,9	0
1	8,36	14,7	7,9	23,1	5,9	44,8	2,4	78,3
10	7,83	20,1	7,6	26,2	5,5	48,8	2,1	80,7
30	7	28,6	7,0	32,0	4,7	56,5	1,6	85,5
45	4,8	51,0	6,0	41,6	3,8	64,4	1,1	90,4
60	4,8	51,0	5,9	42,3	3,7	65,7	0,9	91,4

Cinetica procesului de oxidare/mineralizare fotocatalitică a amestecului de medicamente a fost studiată, la fel, după variația în sistemul model a CCO_{Cr}, utilizând în acest scop metoda spectrofotometrică. Concentrația SM a fost de 10 mg/L pentru fiecare SM. Procesul a fost studiat în funcție de concentrația H_2O_2 (0,5, 0,1 și 1,5 mM) și de lungimea de undă a razelor incidente (λ = 365 nm, λ = 254 nm). Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în Tabelul 4.

Tabelul 4

Gradul de oxidare/mineralizare al unui amestec de medicamente determinat de CCOCr într-un sistem heterogen cu TiO_2 (0,05 g/L) în funcție de concentrația H_2O_2

t, min	[H_2O_2] = 0,5 mM				[H_2O_2] = 0.1mM				[H_2O_2] = 1,5 mM			
	λ = 254 nm		λ = 365 nm		λ = 254 nm		λ = 365 nm		λ = 254 nm		λ = 365 nm	
	CCO, gO/L	Oxid/ min, %	CCO, mgO/L	Oxid/ min, %	CCO, mgO/L	Oxid/ min, %	CCO, mgO/L	Oxid/ min, %	CCO, mgO/L	Oxid/ min, %	CCO, mgO/L	Oxid/ min, %
0	70		70		70		70		70		70	
1	13,8	78,6	13,1	81,3	11,9	83,0	10,6	84,9	10,6	84,9	9,4	86,6
10	13,8	79,4	11,9	83,0	11,9	83,0	10,0	85,7	10,6	84,9	8,8	87,4
30	14,4	80,3	10,6	84,9	11,9	83,0	10,0	85,7	10,0	85,7	8,1	88,4
45	15,0	80,3	10,6	84,9	11,9	83,0	10,0	85,7	10,0	85,7	7,5	89,3
60	15,6	80,3	10,6	84,9	11,9	83,0	10,0	85,7	9,4	86,6	7,5	89,3

În baza rezultatelor prezentate în Tabelul 4, constatăm că oxidarea unui amestec de medicamente decurge mai eficient la o concentrație de peroxid de hidrogen de 1,5 mM și o lungime de undă a radiației UV egală cu λ = 365 nm. Cel mai înalt grad de oxidare/mineralizare este de 89,3% pentru inelele aromatice și nu variază foarte mult în funcție de [H_2O_2]. Astfel, constatăm că pentru fotocataliza heterogenă cu TiO_2, oxidarea unui amestec de medicamente are loc mai eficient la o lungime a radiației UV de λ = 365 nm, concentrația H_2O_2 = 1,5 mM și concentrația TiO_2 = 0,05 g/L. Creșterea în continuare a concentrației de H_2O_2 nu duce la mărirea gradului de oxidare/mineralizare, dar din contra, micșorarea lui. Eficiența oxidării/mineralizării componentelor la o creștere suplimentară a concentrației de H_2O_2 (mai mult de 1,5 mM) începe să scadă, deoarece H_2O_2 în exces poate reacționa cu radicalii OH prezenți pentru a forma apă și oxigen conform reacțiilor 8 și 9:

$$H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow HOO\bullet + H_2O \quad (9)$$

$$HOO\bullet + OH \rightarrow H_2O + O_2 \quad 10)$$

Astfel, un exces de H_2O_2 duce la o scădere a concentrației de radicali OH și, în consecință, la o scădere a ratei de degradare a componentelor. Prin urmare, este foarte important să se optimizeze doza de H_2O_2 adăugată pentru a maximiza viteza reacției de oxidare.

CONCLUZII

1. Degradarea amestecului de SM în procesul oxidării fotocatalitice eterogene în sistemele SM/TiO_2/UV, SM/TiO_2/H_2O_2/UV cu scindarea inelelor benzenice și transformarea substraturilor în compuși mai simpli, depinde de mai mulți parametri și anume: concentrația peroxidului de hidrogen și a catalizatorilor, temperatură, timpul de reacție și valoarea pH-ului. Ca urmare a studiilor de laborator, condițiile de oxidare au fost optimizate în funcție de concentrația H_2O_2, TiO_2 și lungimea de undă a radiației UV pentru fotocataliză eterogenă. Condițiile optime stabilite sunt: [H_2O_2] = 1,5 mM, [TiO_2] = 0,05 g/L, λ = 365 nm.

2. S-a dovedit că influența concentrației H_2O_2 în timpul oxidării componentelor sistemului influiențează în diferite moduri. Creșterea concentrației de H_2O_2 până la un anumit nivel duce la creșterea concentrației de radicali OH, care favorizează procesul de oxidare în continuare și cresc eficiența. Cu toate acestea, pe măsură ce concentrația de H_2O_2 crește în continuare, eficiența oxidării începe să scadă, deoarece H_2O_2 în exces poate reacționa cu radicalii OH generați și forma apă și oxigen.

Referințe:

1. CUERDA-CORREA, C., MARÍA F. ALEXANDRE-FRANCO, FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C. Advanced Oxidation Processes for the Removal of An-

tibiotics from Water. An Overview, Eduardo Manuel, *Water* 2020, *12*, 102, p. 1-57; doi:10.3390/w12010102 www.mdpi.com/journal/wate

2. JANECKO, N., POKLUDOVA, L., BLAHOVA, J., SVOBODOVA, Z., LITERAK, I. Implications of fluoroquinolone contamination for the aquatic environment: a review. Environ. Toxicol. Chem., 2016, 35, p. 2647-2656. doi: 10.1002/etc.3552
3. LORENZO, P., ADRIANA, A., JESSICA, S., CARIES, B., MARINELLA, F., MARTA, L., LUIS, B.J., PIERRE, S. Antibiotic resistance in urban and hospital wastewaters and their impact on a receiving freshwater ecosystem. Chemosphere, 2018, 206, p. 70-82. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.163
4. СКВОРЦОВА, Л. Н., БОЛГАРУ, К. А., ШЕРСТОБОЕВА, М. В., ДЫЧКО, К. А. Деградация диклофенака в водных растворах в условиях совмещенного гомогенного и гетерогенного фотокализа. ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 94, 2020, стр. 926-931.
5. ZHAO, R.X., FENG, J., LIU, J., FU, W.J., LI, X.Y., LI, B. Deciphering of microbial community and antibiotic resistance genes in activated sludge reactors under high selective pressure of different antibiotics. Water Res., 2019, 151, p. 388-402. doi: 10.1016/j.watres.2018.12.034
6. MOCANU, L., GONȚA, M., MATVEEVICI, V. Degradarea/mineralizarea diclofenacului sodic din soluții apoase prin aplicarea fotolizei și a proceselor de oxidare avansată. S t u d i a U n i v e r s i t a t i s M o l d a v i a e, Seria “Științe reale și ale naturii”, 2022, nr.6(156), p.172-181. ISSN 1814-3237 ISSN online 1857-498X
7. MOCANU, L., GONȚA, M., MATVEEVICI, V., PORUBIN-SCHIBĂTOR, V. Oxidarea fotocatalitică a amoxicilinei cu oxid de titan (IV) și peroxid de hidrogen, S t u d i a U n i v e r s i t a t i s M o l d a v i a e, Seria “Științe reale și ale naturii”, 2020, nr.6(136), p. 157-166. ISSN 1814-3237 ISSN online 1857-498X.
8. LOFRANO, G., PEDRAZZANI, R., LIBRALATO, G., CAROTENUTO, M. Advanced Oxidation Processes for Antibiotics Removal: A Review. *Curr. Org. Chem.,* 2017, *21*, p.1–14.

Lucrarea a fost efectuată în cadrul Programului de Stat Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu, cu cifrul 20.80009.500727 și a fost finanțat de către Ministerul Educației și Cercetării al Republicii Moldova.

CONTENT OF HARMFUL AND POTENTIALLY HARMFUL SUBSTANCES IN CONVENTIONAL CIGARETTE SMOKE AND IN TOBACCO HEATING SYSTEM TSH 2.2. COMPARISON OF THE SCIENTIFIC RESULTS OF INDEPENDENT RESEARCH AND PHILIP MORRIS INTERNATIONAL

CONȚINUT DE SUBSTANȚE NOCIVE ȘI POTENCIAL NOCIVE ÎN FUMUL DE ȚIGĂRĂ CONVENȚIONALĂ ȘI ÎN SISTEMUL DE ÎNCĂLZIRE A TUUNULUI TSH 2.2. COMPARAȚIA REZULTATELOR ȘTIINȚIFICE ALE CERCETĂRII INDEPENDENTE ȘI PHILIP MORRIS INTERNATIONAL

Maria GONȚA, ORCID: 0000-0003-3476-0967
Viorica GLADCHI, ORCID: 0000-0002-5847-4466
Elena BUNDUCHI, ORCID: 0000-0003-2275-9918
Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău

CZU: 613.84

e-mail maria.gonta@usm.md
e-mail viorica.gladchi@usm.md
e-mail elena.bunduchi@usm.md

In this paper, the content of harmful and potentially harmful constituents (HPHCs) in conventional cigarette smoke and in the Tobacco Heating System 2.2 (THS 2.2) product, developed by Philip Morris International (PMI) and marketed under the brand name IQOS (I Quit Ordinary Smoking), as well as for conventional 3R4F cigarettes, was examined using statistical data obtained from studies of scientific papers published between 2015 and 2022. Based on the analysis of the results presented by independent and industry-sponsored studies, it was found that the harmful and potentially harmful constituents (HPHC) are not entirely eliminated from the HTP aerosol, so these products are still not without risks for the population. The data obtained for all analyzed chemicals, with the exception of the substance with order number 30, N-nitrosoanabasine, support the theory put out in this study, according to at least one group or multiple groups of independent experts. In other words, in each individual case, at least one group of independent experts attests that the information provided by the company's experts about the concentrations of the analyzed compounds (at least for the maximum values obtained) in the aerosol stream emitted by an IQOS device is not diminished.

Keywords: *harmful and potentially harmful constituents, tobacco heating system*

INTRODUCTION

Heated tobacco products (HTP) are a relatively new category of tobacco products that were developed, as their manufacturers declare, as alternatives to conventional cigarettes because they would reduce the consumer's risk of illness as a result of inhaling fewer and smaller amounts of harmful substances.

There are extensive published reviews of heated tobacco products [1-7] that summarize studies on the health risks and composition of these products compared to conventional cigarettes.

The goal of this review was to evaluate the scientific evidence that is currently available regarding the qualitative and quantitative composition of THS aerosol (Philip Morris International (PMI) product) and cigarette smoke. Moreover, the study examined the levels of HPHCs from the PMI-58 list emitted by THS 2.2 devices, as measured by expert groups within the company, to ensure they are not lower than the levels established by independent expert groups (independent laboratories).

RESEARCH METHODOLOGY

In order to perform the meta-analysis of data on the content of HPHCs eliminated as a result of smoking regular cigarettes and those of the THS 2.2, a critical review of scientific publications in this field was carried out. The selection of scientific publications from open sources was carried out from the databases Scopus, Web of Science, Google Scholar, PubMed, MedLine, Embase, PsycINFO, ProQuest, CORE, Index Copernicus, SJR, and others.

Primarily, in the selection process, the titles and summaries of the papers that linked to the research theme were used. In cases where the material supplied was pertinent, whole scientific publications were printed and examined. Special attention was also paid to the bibliographic references cited in these papers, which served as an additional source of information. Likewise, information already available on the websites of PMI, Elsevier, Springer, and other sources that provide information on the use of THS 2.2 was analyzed. After the information was analyzed, only those scientific publications that are presented in English, are present in the pertinent international databases, have a DOI identification (Digital Object Identifier) and were published between January 1, 2015, and May 31, 2022, were chosen. There were removed duplicate papers, presentations at various conferences, brief summaries without analysis of primary data, collections of papers at various scientific events, papers presenting the findings of studies on the composition of the air in spaces where THS devices were used, papers analyzing the toxicological effects and dynamics of toxicological parameters over time, various particularities affecting health and various human organs as a result of smoking or using THS systems, pharmacokinetic studies and other studies related to the field of medicine. The meta-analysis did not use papers related to methodological peculiarities or in which imperfect research methods were applied. The search for bibliographic sources, analysis, and selection of scientific papers was carried out independently by three researchers. After analyzing the results, in cases of ambiguity or unclear expression, the final decision about accepting or rejecting scientific papers in future studies was taken collectively after discussions with arguments of particular opinions.

During the search of bibliographic sources, 261 papers were identified. After the primary screening of titles and abstracts, 43 of these papers were removed, and a further

25 papers or communications were subsequently removed during the second review. From the 193 eligible papers, 178 studies had been excluded for a variety of reasons. After analyzing the contents of the remaining papers for the meta-analysis, there remained 15 scientific papers analyzing the content of HPHCs in cigarette smoke and THS devices; this represents about 6% of the initial sources. Of these, 10 papers represent the results of independent studies, and 5 papers were published by members of research teams within PMI's scientific laboratories.

Independent studies were conducted in professional scientific labs in Japan (3 papers), China (2 papers), Germany, Finland, the USA, France, and Switzerland (each with one publication). The research initiated by PMI was carried out by scientists in Switzerland (5 papers).

RESULTS AND DISCUSSION

During the investigated period, 10 articles containing pertinent, independent experimental data were published regarding the HPHCs content of THS products, which represent the heat-not-burn (HNB) tobacco product that has been introduced to global markets. These data are compared with the values of harmful and potentially harmful substances provided by conventional 3R4F cigarettes (tab. 1).

Table 1

Analysis of data on the content of HPHCs presented by independent sources, compared to the PMI-58 list

Source	*Gideon St. Helen et al, 2018 [8]*	*Xiangyu Li et al, 2018 [18]*	*Mallock Nadja et al, 2018 [2]*	*Auer Reto et al, 2017 [9]*	*BekkiKanae et al, 2017 [12]*	*Shigehisa Uchiyama et al, 2018 [19]*	*Wang Liyun et al, 2020 [20]*	*Romain Dusautoir et al, 2020 [2020]*	*Bekki Kanae et al, 2021 [11]*	*Teemu Karkela et al, 2021 [10]*
Totally measured components	58	35	14	26	9	31	30	42	20	16
Detected components from the PMI-58 list	58	26	12	12	7	12	28	11	3	7
% of the PMI-58 list	100	45	21	21	12	21	48	19	5	12

The results presented in scientific articles are published in specialized journals – Tobacco Control (6.953 IF), Nicotine & Tobacco Research (5.825 IF), Archives of To-

xicology (5.153 IF), JAMA Intern. Medicine (44.424 IF), Journal of UOEH (0.90 IS), Chemical Research in Toxicology (3.973 IF), Toxicology Letters (4.271 IF), Journal of Hazardous Materials (14.224 IF), Environmental Science and Pollution Research (5.19 IF), and Environmental Health and Preventive Medicine.

All publications used Tobacco Heating System (THS2.2) products, marked under the brand IQOS and produced by Philip Morris International Inc., and reference cigarette 3R4F purchased from the University of Kentucky (USA). Both products were tested with the Health Canada Intense (HCI) puff regime. Chemical analysis of the aerosol emitted by THS2.2. and of the reference cigarette smoke 3R4F was carried out by applying methods using Comprehensive gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), high-performance liquid chromatography coupled to a fluorescence detector, Gas chromatography (GC) coupled with a flame ionization detector (FID), Liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LCMS/MS), FTIR spectroscopy and others. The concentrations of detected substances are expressed in mg/stick, µg/stick, or ng/stick.

The perfect analysis of the data found in these papers is challenging for a number of reasons, the most notable of which are as follows:

- the uneven distribution of the determined components. The number of determined components in general and the number of determined components included in the PMI-58 list vary significantly depending on the goals of each research project (tabs. 1, 2). The most complete compilation of information is presented in the source [8], which indicates the concentrations of 100% and 95% HPHCs, respectively, in the aerosol produced by THS2.2 and conventional cigarette smoke 3R4F, included in the PMI-58 list. Other studies analyze a much smaller number of substances from this list, which makes it difficult to compare the data and perform statistical analysis on them;
- the number of replicates of the analyses is different from one article to another, from one parameter to another within the same article [2, 9], or is not indicated [9, 10].

As a result, these factors degrade statistical processing quality and decrease the veracity of result comparisons.

Another peculiarity is the fact that in several independent scientific publications, several determined parameters are not included in the PMI-58 list. For example, in the source [11] only 5% of the detected components are found in the PMI-58 list, in the sources [10, 12] the share of these substances is 12%, and in the source [13] only 19% of detected substances are included in the list of PMI-58 components (tab. 1).

The analysis of the results presented in the five scientific papers published by scientists from PMI shows that all of the research presented was carried out by scientists at PMI's Center for Research & Development (R&D) located in Switzerland, and the data were obtained as part of that research related to the comparison of levels of hazardous and potentially harmful constituents (HPHC) found in PMI's THS aerosol with levels found in smoke from a reference cigarette, based on analyses by Labstat International ULC, an independent contract research organization [21]; chemical composition, genotoxicity, cytotoxicity, and physical properties of the THS aerosol [14]; comparative assessment

of HPHC yields in the Tobacco Heating System THS2.2 and commercial cigarettes [15]; an experimental investigation into the operation of an electrically THS [16]; comprehensive chemical characterization of the aerosol generated by a heated tobacco product by untargeted screening [17]. The analysis of data on the content of HPHCs presented by PMI scientists is presented in the tab. 2.

Table 2

Analysis of data on the content of HPHCs presented by PMI

Source	*ISO/IEC 17025 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, Switzerland, 2017 [21]*	*Jean-Pierre Schaller et al., 2016 [22]*	*G. Jaccard, et al., 2017 [15]*	*V. Cozzani, et al., 2020 [16]*	*Mark C. Bentley, et al., 2020 []*
Detected components from the PMI-58 list	58	58	46	34	10
% of the PMI-58 list	100	100	79	59	17

The publications were published in prestigious specialized journals - Analytical and Bioanalytical Chemistry (3.286 IF, Springer Publishing), Regulatory Toxicology and Pharmacology (3.271 IF), Thermochimica Acta (3.378 IF) (Elsevier Publishing), and Frontiers in Pharmacology (5.988 IF, indexed in the Web of Science database).

CONCLUSIONS

The research supporting the review provides evidence demonstrating heated tobacco products' potential as a qualitatively and quantitatively less dangerous substitute for traditional cigarettes. In comparison to the 4800 compounds found in cigarette smoke, 529 chemical elements were found in THS2 aerosol, excluding water, glycerin, and nicotine, at concentrations higher than 100 ng per item. Decreased yields for particular substances, which were the objects of study in the research reviewed, start at over 50% and can reach over 90%. The statistical processing showed that at least one group of independent experts, in each separate case, confirmed that the data provided by the company's experts for the concentrations of the analyzed substances (at least for the maximum levels obtained) in the aerosol stream emitted by a THS device are not diminished.

However, we think that information about HNB products should be treated carefully and with reserve for the time being, for several reasons.

Between independent and industry investigations, there is a discrepancy in the number of compounds tested (priority-regulated toxicants). For the HCI and International Organization for Standardization (ISO) smoking regimes, HnB product emission monitoring is carried out; however, different puffing situations based on human puffing behavior must be considered in the evaluations. There were chemicals found in THS 2.2 aerosol that were not found in cigarette smoke.

Regulatory authorities face challenges in overseeing so-called heated tobacco products (HTP). To effectively monitor and assess HTPs, relevant global oversight mechanisms are necessary.

Funding

Philip Morris Sales and Marketing SRL is the sole source of funding and sponsor of this research publication.

References:

1. Jankowski, M. et al. New ideas, old problems? Heated tobacco products – a systematic review. International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health 2019;32(5):595–634 https://doi.org/10.13075/ijomeh.1896.01433
2. Mallock N, Pieper E, Hutzler C, Henkler-Stephani F, Luch A. Heated tobacco products: a review of current knowledge and initial assessments. *Front Public Health*. 2019;7:287. DOI: 10.3389/fpubh.2019.00287
3. Simonavicius Erikas et al. Heat-not-burn tobacco products: a systematic literature review. *Tob Control* 2019;28:582-594, doi:10.1136/tobaccocontrol-2018-054419
4. Drovandi, A. et al. Human Biomarker Exposure From Cigarettes Versus Novel Heat-Not-Burn Devices: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Nicotine & Tobacco Research*, Volume 22, Issue 7, July 2020, Pages 1077-1085, https://doi.org/10.1093/ntr/ntz200
5. Znyk, M et al. Exposure to Heated Tobacco Products and Adverse Health Effects, a Systematic Review. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2021, *18*(12), 6651, https://doi.org/10.3390/ijerph18126651
6. Ratajczak, A et al. Heat not burn tobacco product – a new global trend: Impact of heat-not-burn tobacco products on public health, a systematic review. *Int J Environ Res Public Health*. 2020;17(2):409. DOI: 10.3390/ijerph17020409
7. Akiyama, Y. and Sherwood, N. Systematic review of biomarker findings from clinical studies of electronic cigarettes and heated tobacco products. *Toxicology Reports* 8 (2021) 282-294, https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2021.01.014
8. Gideon St. Helen,1,2 Peyton Jacob III,1,2 Natalie Nardone,1 Neal L Benowitz1,2,3*, IQOS: examination of Philip Morris International's claim of reduced exposure,* Tob Control, 2018; 27: s30–s36. doi:10.1136/tobaccocontrol-2018-054321

9. Auer, Reto et al. Heat-Not-Burn Tobacco Cigarettes: Smoke by Any Other Name. In: JAMA Internal Medicine July 2017 Volume 177, Number 7, pp. 1050-1051. doi: 10.1001/jamainternmed.2017.1419.
10. Teemu, K. et al. Comparison of 3R4F cigarette smoke and IQOS heated tobacco product aerosol emissions. *In: Environmental Science and Pollution Research (2022) 29:27051–27069* https://doi.org/10.1007/s11356-021-18032-x
11. Bekki, K. et al. Analysis of furans and pyridines from new generation heated tobacco product in Japan. *In: Environmental Health and Preventive Medicine* (**2021**) 26:89, https://doi.org/10.1186/s12199-021-01008-1
12. Bekki Kanae et al. Comparison of Chemicals in Mainstream Smoke in Heat-not-burn Tobacco and Combustion Cigarettes. In: *J UOEH 39*(3), pp. 201-207(2017)doi.org/10.7888/juoeh.39.201
13. Dusautoir, R. et al. Comparison of the chemical composition of aerosols from heated tobacco products, electronic cigarettes and tobacco cigarettes and their toxic impacts on the human bronchial epithelial BEAS-2B cells. *In: Journal of Hazardous Materials* (2020), doi: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123417S
14. Jean-Pierre Schaller, Daniela Keller, Laurent Poget, Pascal Pratte, Etienne Kaelin,Damian McHugh, Gianluca Cudazzo, Daniel Smart, Anthony R. Tricker, Lydia Gautier,Michel Yerly, Roger Reis Pires, Soazig Le Bouhellec, David Ghosh, Iris Hofer, Eva Garcia,Patrick Vanscheeuwijck, Serge Maeder. Evaluation of the Tobacco Heating System 2.2. Part 2: Chemical composition, genotoxicity, cytotoxicity, and physical properties of the aerosol. Regulatory Toxicology and Pharmacology 81 (2016) S27-S47. http://dx.doi.org/10.1016/j.yrtph.2016.10.001
15. G. Jaccard , D. Tafin Djoko, O. Moennikes, C. Jeannet, A. Kondylis, M. Belushkin, *Comparative assessment of HPHC yields in the Tobacco Heating System THS2.2 and commercial cigarettes,* Regulatory Toxicology and Pharmacology, 90 (2017) p.1-8. https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2017.08.006.
16. Cozzani, V et al. An experimental investigation into the operation of an electrically heated tobacco system. In: *Thermochim Acta, 2020* https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178475
17. Mark C. Bentley et al. Comprehensive chemical characterization of the aerosol generated by a heated tobacco product by untargeted screening. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2020) 412:2675-2685. https://doi.org/10.1007/s00216-020-02502-1
18. Xiangyu Li et al. Chemical Analysis and Simulated Pyrolysis of Tobacco Heating System 2.2 Compared to Conventional Cigarettes. *Nicotine & Tobacco Research*. January 2018. https://doi.org/10.1093/ntr/nty005
19. Uchiyama, S et al. Simple Determination of Gaseous and Particulate Compo-

unds Generated from Heated Tobacco Products. Chemical Research in Toxicology. June 2018. https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.8b00024

20. Wang, L. et al. Harmful chemicals of heat not burn product and its induced oxidative stress of macrophages at air-liquid interface: Comparison with ultra-light cigarette. In: Toxicology Letters 331 (2020) 200–207 https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2020.06.017
21. ISO/IEC 17025 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, Switzerland, 2017*(*https://www.pmiscience.com/en/research/product-assessment-approach/platform-development/ths-mainstream-aerosol-compared-to-reference-cigarette-smoke/)
22. Schaller JP, Keller D, Poget L, Pratte P, Kaelin E, McHugh D et al. *Evaluation of the tobacco heating system 2.2. Part 2: Chemical composition, genotoxicity, cytotoxicity, and physical properties of the aerosol*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, Volume 81, Supplement 2, 30 November 2016, Pages S27-S47.

DFT EVIDENCE OF MUTUAL ANTIOXIDANT ACTION OF CAFFEIC ACID AND GLUTATHIONE IN THEIR REACTIONS WITH $ABTS^{+\bullet}$

DFT EVIDENCE OF MUTUAL ANTIOXIDANT ACTION OF CAFFEIC ACID AND GLUTATHIONE IN THEIR REACTIONS WITH $ABTS^{+\bullet}$

Mikhail GORBACHEV, ORCID:
Natalia GORINCHOY, ORCID:
Iolanta BĂLAN, ORCID:
Moldova State University, Institute of Chemistry,
Chişinău, Republic of Moldova

CZU: 544.431.133:547.587.52
e-mail: natalia.gorincioi@sti.usm.md

It was shown that unlike other food acids, the caffeic one exhibits a significant synergistic effect with glutathione in the $ABTS^{+\bullet}$ assay. It was found that the main stages of mechanism of this synergistic interaction is determined by the presence of the 3-OH and 4-OH hydroxyl groups in the structure of caffeic acid and the greater stability of its anion which contains the deprotonated 4-OH hydroxyl group compared with the anion with its deprotonated carboxyl group.

Keywords: *synergistic effect, caffeic acid and glutathione, $ABTS^{+\bullet}$ test, DFT study.*

INTRODUCTION

In general, identifying the mechanisms of synergistic interaction between different pairs of antioxidants is significantly complicated both by the complexity of the antioxidant systems themselves with the corresponding radicals, and by the presence of various aspects associated with the occurrence of a number of simultaneous and coupled reactions in the liquid phase (see, for example, the rewievs [1, 2] and references herein). In this regard, there is practically no data that would allow us to identify the main stages describing synergistic effects in multicomponent systems. Therefore, theoretical studies of the intimate details of the redistribution of electron density between the reagents of the antiradical reactions under study are of particular value. So, for instance, the such theoretical considerations were done for investigation of antioxydant action of different organic acids on the free radicals $DPPH^{\bullet}$ and $ABTS^{+\bullet}$ [3, 4].

The present work is devoted to the DFT study of the synergistic effect between caffeic acid with glutathione (which also is known as a powerful natural antioxidant) in their joint reaction with the $ABTS^{+*}$ cation-radical. The structure of the reduced (and active) form of glutathione (usually denoted as GSH) is shown in Figure 1.

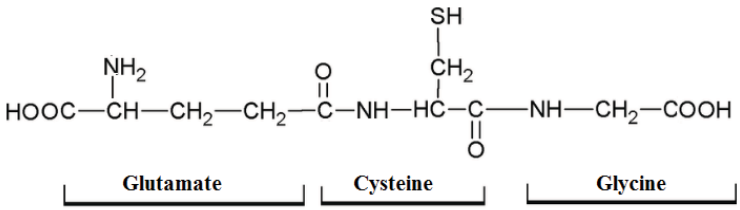


Fig. 1. The structural formula of the reduced form (GSH) of glutathione.

The GSH structure presented in Figure 1 shows that glutathione (gamma-L-glutamyl-L-cysteinylglycine) is the tripeptide synthesized from glutamic acid, cysteine, and glycine.

The experimental revealing of the synergistic effect of various binary mixtures (glutathione + phenolic acid) reacting with the $ABTS^{+*}$ radical cation was studied in Ref. [5]. In the work [5] it was shown that among all the studied food acids, the only caffeic acid exhibits a clear-cut significant synergistic effect. However, the mechanism of this synergistic effect was not determined. The purpose of the present paper is the determination of the main stages of the above synergistic effects mechanism.

COMPUTATIONAL METHOD

Calculations of the geometrical and electronic structures of all the studied molecular systems were performed by the DFT B3LYP method in the basis 6-31G(d) set [6-8]. All calculations were carried out taking into account the solvent (ethanol) based on the IEFPCM option of the Gaussian 09 program package [9].

RESULTS AND DISCUSSION

First of all, our calculations have shown that the most stable anionic form of caffeic acid in ethanol arises by elimination of the protons which belong to the hydroxyl group 4-OH in the structures of the given acids. The main results of our DFT study of the mechanism of the antioxidant synergistic effect between glutathione and caffeic acid in their joint reaction with the $ABTS^{+*}$ radical-cation are presented in the Figures below.

Figure 2 demonstrates the distribution of the electronic density of the unpaired electrons in two complexes of caffeic acid and its anion with the cation-radical $ABTS^{+\bullet}$.

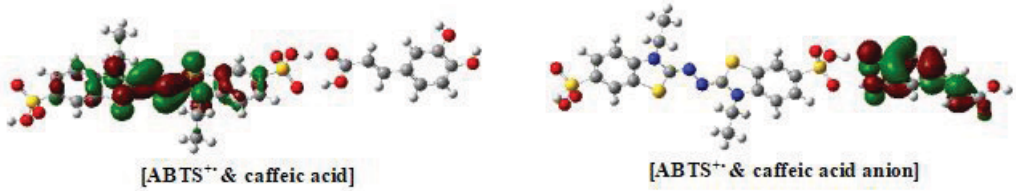


Fig. 2. Spin density distrubutions in the complexes between $ABTS^{+\bullet}$ and caffeic acid (at the top) and $ABTS^{+\bullet}$ with caffeic acid anion (at the bottom).

The first complex [$ABTS^{+\bullet}$ & caffeic acid] at the top of Figure 2 is formed due to the interaction between one sulfo-group of $ABTS^{+*}$ and the carboxyl group of a neutral caffeic acid molecule; the second complex in Figure 2, [$ABTS^{+\bullet}$ & caffeic acid anion], is generated by the interaction of $ABTS^{+\bullet}$ with the most stable caffeic acid anion arising by deprotonation of the para-hydroxyl group of this acid. One can see that the $ABTS^{+*}$ cation radical is transformed into its diamagnetic derivative only in the second case due to the electron density transfer from the anion to $ABTS^{+*}$. However, it should be noted, that in the ethanol medium (as in the aqueous one) only some insignificant part of molecules of caffeic acid is dissociated. Thus, the greater part of the $ABTS^{+*}$ radical-cations reacts with non-dissociated molecules of caffeic acid and, therefore, remains unchanged, i.e. paramagnetic (see the top of Figure 2).

Figure 3 shows the DFT optimized structures of glutathione and its anion.

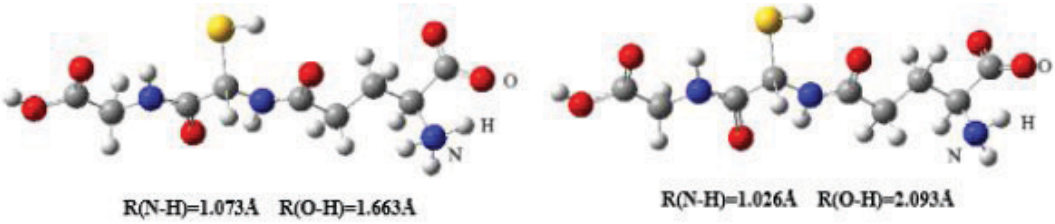


Fig. 3. The optimized geometry structures of the neutral glutathione molecule (left) and its anion (right).

One can see that the neutral glutathione molecule exists in the zwitter-ionic form which contains the $–NH_3^+$ and $–COO^-$ groups. In the glutathione anionic structure the above $–NH_3^+$ group is being transformed into the corresponding amino-group $–NH_2$, which forms the intra-molecular hydrogen bond with the above-considered $–COO^-$ group.

The following DFT calculations show that the glutathione anion can interact with the complex [$ABTS^{+\bullet}$ & caffeic acid] generating the new complex [$ABTS^{+\bullet}$ & caffeic acid & glutathione anion] whose electronic distrubution is shown in Figure 4.

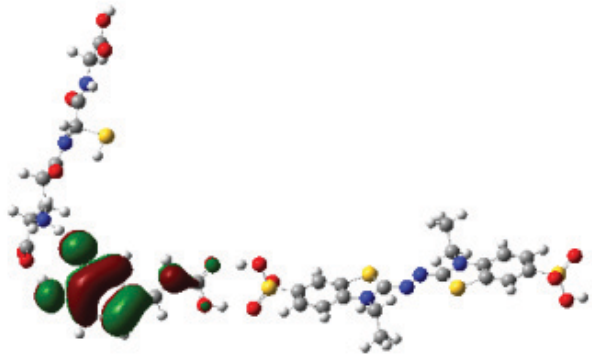


Fig. 4. Unpaired electron density distribution in the common complex [$ABTS^{+\bullet}$ & caffeic acid & glutathione anion].

Thus, all of the above results make it possible to understand the influence of glutathione on the inactive complex [$ABTS^{+\bullet}$ & caffeic acid].

In its turn, caffeic acid enhances antioxidant activity of glutathione interacting with $ABTS^{+*}$. So, Figure 5 shows that the interaction of a neutral molecule of glutathione with the cation-radical $ABTS^{+*}$ does not lead to any electron density transfer from glutathione to the given cation-radical. It means that this interaction does not transform the latter into its diamagnetic derivative.

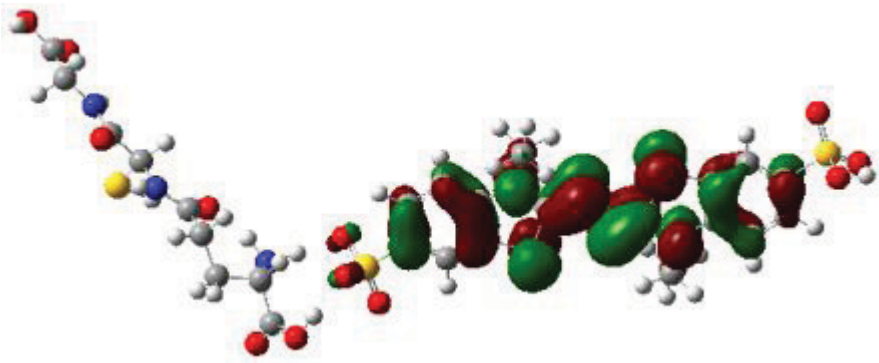


Fig. 5. Unpaired electron density distribution in the complex [$ABTS^{+\bullet}$ & glutathione].

Our further DFT calculations have shown that the neutral moleule of caffeic acid is able to make the relocation of the unpaired electronic density in the complex [$ABTS^{+\bullet}$ & glutathione anion], forming the joint complex [$ABTS^{+\bullet}$ & glutathione anion & caffeic acid] (Figure 6).

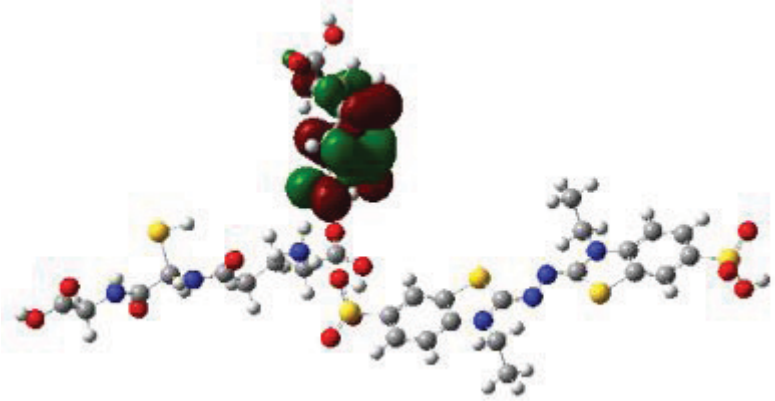


Fig. 6. Unpaired electron density localization in the joint complex [$ABTS^{+\bullet}$ & glutathione anion & caffeic acid].

Practically the same complex is being formed in the case when the anion of caffeic acid reacts with the complex [$ABTS^{+\bullet}$ & glutathione], forming the complex [$ABTS^{+\bullet}$ &

glutathione & caffeic acid anion], whose structure coincides with thjat presented in Figure 6. Thus, the above-considered results of our DFT calculations show that caffeic acid in its both the neutral and anionic forms enhances the antioxidant activity of glutathione, transforming the cation-radical $ABTS^{+*}$ in the complexes [glutathione anion & $ABTS^{+*}$] and [glutathione & $ABTS^{+*}$] into its diamagnetic derivative. The above theoretical results are in full agreement with the experimental data presented in the work [5].

CONCLUSIONS

Thus, our theoretical investigation shows that for the join reaction of caffeic acid and glutathione with the cation-radical $ABTS^{+*}$ the mutual enhancing of the antiradical activities of both these antioxidant compounds takes place ; i.e. the synergistic effect between them is occurs. This effect is realized solely due to the presence of 3-OH and 4-OH hydroxyl groups in the structure of caffeic acid and the formation of the caffeic acid anion due to the deprotonation of the 4-OH hydroxyl group. The present study also provides insight into why other phenolic dietary acids, whose structures do not contain such hydroxyl groups, do not exhibit a synergistic effect with glutathione.

References:

1. SONAM K, S., GULERIA, S. Synergistic Antioxidant Activity of Natural Products. In: *Annals of Pharmacology and Pharmaceutics*, 2017, 2(8), article 1086, pp. 1-6.
2. OLSZOWY-TOMCZYK, M. Synergistic, antagonistic and additive antioxidant effects in the binary mixtures. In: *Phytochemistry Reviews*, 2020, vol.19, issue 1, pp. 63-103.
3. https://doi.org/10.1007/s11101-019-09658-4
4. GORBACHEV, M., GORINCHOY, N., BALAN, I. Some particularities of the reaction between antioxidant phenolic acids and the free radical $ABTS^{+*}$: a comparative DFT study for the gas phase and ethanol. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2022, vol. 17, No. 1, pp. 24-30. http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2021.919
5. GORBACHEV, M., GORINCHOY, N., ARSENE, I. Antioxidant properties of dihydroxyfumaric acid and its dimethyl ether: a comparative DFT study of their reactions with the stable radical DPPH*. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2015, 10(1), pp. 89-94.
6. RAN, L., CHI, Y., HUANG, Y., HE, Q., REN, Y. Synergistic antioxidant effect of glutathione and edible phenolic acids and improvement of the activity protection by co-encapsulation into chitosan-coated liposomes. In: *LWT – Food Science and Technology*, 2020, vol. 127, Article 109409, pp. 1-8. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109409
7. KOHN, W., BECKE, A.D., PARR, R.G. Density functional theory of electronic

structure. In: *Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(31), pp. 12974−12980. DOI: https://doi.org/10.1021/jp960669l

8. LEE, C., YANG, W., PARR, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. In: *Physical Review B*, 1988, 37(2), pp. 785−789. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785
9. HEHRE, W.J., RADOM, L., SCHLEYER, P.V.R., POPLE, J.A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley: New York, 1986, 576 p. https://www.wiley.com/en-us/AB+INITIO+ Molecular+Orbital+Theory-p-9780471812418
10. FRISCH, M.J., TRUCKS, G.W., SCHLEGEL, H.B., SCUSERIA, G.E., ROBB, M.A., et al. *Gaussian09*. Revision B.01. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009. https://gaussian.com/glossary/g09/

Acknowledgment. *This work was performed under the Moldovan National Research Project Nr. 20.80009.5007.27, "Physico-chemical mechanisms of redox processes with electron transfer involved in vital, technological and environmental systems".*

VALORIFICAREA FLOREI SPONTANE AUTOHTONE CU POTENȚIAL ÎN PRODUCEREA FARMACEUTICĂ ȘI COSMETICĂ

THE VOLARIZATION OF SPONTANEOUS INDIGENOUS FLORA WITH POTENTIAL IN PHARMACEUTICAL AND COSMETIC PRODUCTION

Carolina GRIGORAȘ, ORCID: 0009-0006-7123-7453
Vladislav BLONSCHI, ORCID: 0000-0001-8628-6756
Universitatea de Stat din Moldova,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 582.711:615.322(478)

e-mail: carolina.grigoras@usm.md
e-mail: vlad.blonschi@usm.md

In order to capitalize on the medicinal plant product from the autochthonous spontaneous flora, the rosehip fruit of Rosa Canina L. was standardized. Thus, fruits were collected from 3 geographical areas of the Republic of Moldova, the plant product was later analyzed according to the parameters indicated in the pharmacopoeia. The fruits were subjected to macroscopic and microscopic analysis to confirm authenticity and the following parameters were considered in the quantitative analysis: moisture, total ash, ascorbic acid content. The results revealed that the geographical area and climatic conditions influence the development and ripening of the rosehip fruits, as well as the content of ascorbic acid.

Keywords: *local spontaneous flora, pharmacopoeia, recovery, Rosa Canina L., standardization.*

INTRODUCERE

În Republica Moldova produsele nelemnoase ale pădurii (fructe, pomuşoare, plante medicinale etc.) sunt parte componentă a fondului silvic de stat gestionat de Agenţia „Moldsilva”. Volumele de recoltare/colectare, prelucrare şi realizare a produselor nelemnoase ale pădurii variază, în funcţie de factorii de mediu şi cerinţele pieţii de desfacere, astfel cantitatea colectată/recoltată a produselor nelemnoase în perioada 2012-2022, a variat pentru fiecare categorie de interes farmaceutic și cosmetic, (fig. 1).

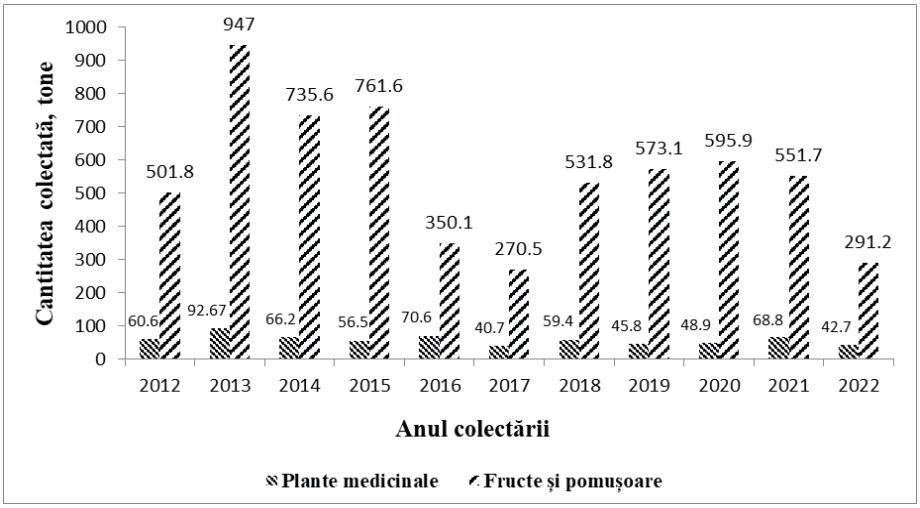


Figura 1. Cantitățile colectate de produse nelemnoase ale pădurii în perioada 2012-2022 deci timp de 10 ani canitățile au variat pentru fructe și pomușoare între 300 și 900 tone, iar pentru plantele medicinale între 40 și 90 tone [1]. Valoarea totală a producției nelemnoase recoltată anual a constituit de la 3659,9 mii lei (2010) până la 9175,2 mii lei (2015) [2, p.11].

Produsele nelemnoase de interes farmaceutic pot fi comercializate fie în vrac după colectarea/recoltare acestora, fie sub formă de ceaiuri mono sau ceaiuri combinate, doar în cazul în care materia primă (fructele, plantele medicinale) sunt standardizate și corespund tuturor parametrilor de calitate, ceea ce semnificativ le crește valoarea comercială.

Produsul vegetal vitaminic și util ce poate fi colectat pe teritoriul Republicii Moldova este fructul de măceș cu un conținut ridicat de vitamina C. Măceșul se regăsește în flora spontană în cantități mari, 29 de specii, dintre care 8 sunt cultivate ca plante decorative. Nefiind valorificat la justa valoare, fructele acestuia sunt colectate de către entitățile subordonate Agenției „Moldsilva” și exportate, pe când pot fi standardizate aici, în Republica Moldova, apoi comercializate companiilor farmaceutice locale sau cosmetice, fie exportate ca produs finit (ceai, pudră, ș.a.).

Din cele expuse anterior ne-am propus ca scop standardizarea fructelor speciei de măceș *Rosa Canina L.* din 3 zone geografice ale Republicii Moldova conform parametrilor farmacopeici de calitate în vederea valorificării acestui produs vegetal medicinal din flora spontană autohtonă.

MATERIAL ȘI METODE

Cercetările experimentale de câmp au fost realizate în trei zone geografice ale Republicii Moldova în vederea identificării și colecării materiei prime vegetale (fructele speciei *Rosa canina L.*) pentru evidențierea variației în conținut a vitaminei C, în

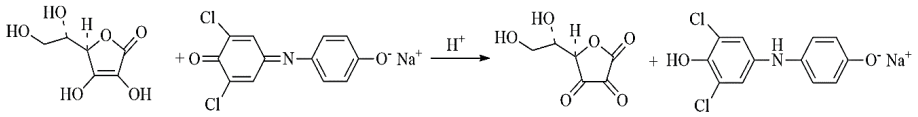
dependență de zona geografică și condițiile climatice. Colectarea a fost realizată în perioada august-septembrie în timpul maturizării tehnice a fructelor de măceș. Acestea au fost colectate: la nord în s. Cosăuți, raionul Soroca, în centru s. Sărata-galbenă, raionul Hîncești și la sud în orașul Comrat.

Toate activitățile de cercetare ulterioare au fost realizate în cadrul laboratoarelor Departamentului Chimie Industrială și Ecologică „Academician Gheorghe Duca", a Facultății de Chimie și Tehnologie Chimică, Universitatea de Stat din Moldova.

Uscarea a fost realizată artificial în etuva de laborator (model SLN) la 100 °C, deoarece sunt necesare temperaturi comparativ mai mari pentru a inactiva ascorbinaza ce contribuie la oxidarea vitaminei C [3, p.10].

Parametrii determinați sunt macroscopia și microscopia, ce reprezintă analiza calitativă a produsului vegetal, aceastea au fost realizate în vederea stabilirii identității produsului vegetal analizat. În cadrul examinării macroscopice au fost precizate vizual următoarele caractere morfologice şi organoleptice: aspectul, forma, dimensiunea, culoarea, mirosul și gustul, iar microscopia a fost realizată cu microscopul de tip binocular digital Euromex EcoBlue pentru stabilirea caracterelor anatomice distinctive.

Produsul vegetal a fost supus în continuare analizei cantitative, prima metodă fiind determinarea umidității și determinarea cenușii totale, de asemenea a fost determinat și conținutul de acid ascorbic, prin metoda de dozare, care se bazează pe proprietățile de reducere a acidului ascorbic înr-un mediu acid, asupra 2,6 - diclorofenolindofenolatului de sodiu, care la reducere se decolorează (1), iar în mediul alcalin are culoare albastră, în mediul acid - culoare roşie.



(1)

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Interesul în continuă creştere pentru plantele medicinale şi produsele vegetale a impus o cunoaştere a cotei acestor produse din Nomenclatorul de Stat al Medicamentelor din Republica Moldova, astfel rezultatele analizei comparative a ponderii produselor vegetale și a fitopreparatelor în Nomenclatorul de Stat al Medicamentelor din Republica Moldova pentru anul 2011 și anul 2023, (fig. 2), ilustrează o ușoară tendință de creștere în ceea ce privește produsele vegetale, fitopreparatele - mono și fitopreparatele - combinații [4, p. 416].

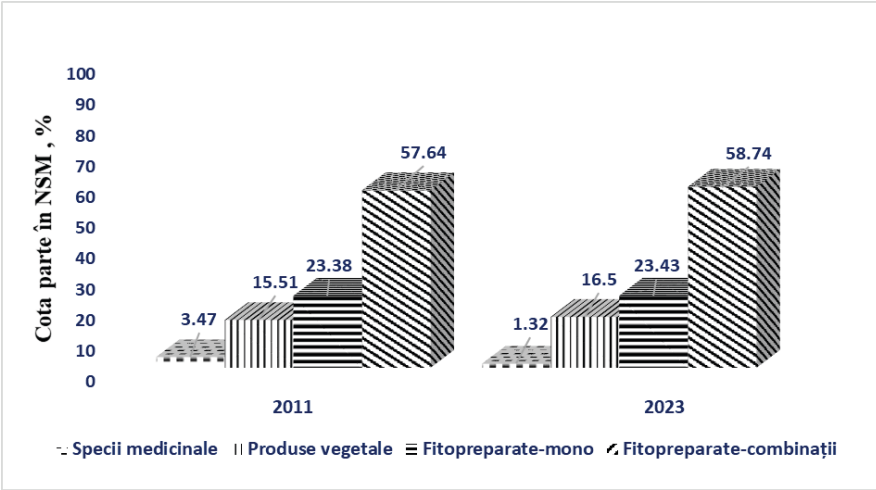


Figura 2 Analiza comparativă a cotei părți a produselor vegetale și fitopreparatelor în Nomenclatorul de Stat al Medicamentelor pentru anul 2011 și anul 2023

Analiza macroscopică după caracterele morfologice și organoleptice a produselor vegetale colectate din 3 zone geografice diferite de pe teritoriul Republicii Moldova, a relevat că zona geografică, influențează modul de dezvoltare și coacere a fructelor de măceș, caracterele fiind diferite, datele obținute sunt expuse în tabelul 1.

Tabelul 1

Analiza macroscopică a fructului de măceș din 3 zone geografice a R.M.

Zona geografică / Parametrul	**Nord**	**Centru**	**Sud**
Aspectul	neted	neted	neted
Forma	ovală	ovală- alungită	alungită
Dimensiunea (diametrul)	0,8 cm	1,5 cm	1,0 cm
Culoarea	roșu-portocaliu	roșu-maroniu	roșu-negru
Mirosul	slab	intens-caracteristic	slab
Gustul	dulce	dulce	amar

Prin analiza microscopică s-a confirmat autenticitatea produsului vegetal și anume caracterele anatomice distincte ale fructului de măceș: 1 - epiderma fructului, 2 - țesutul al pulpei cu druze de oxalat de calciu, 3 - țesutul mezului cu caroten și druze, 4 - peri, 5 - elemente ale fasciculelor conducătoare, (fig. 3).

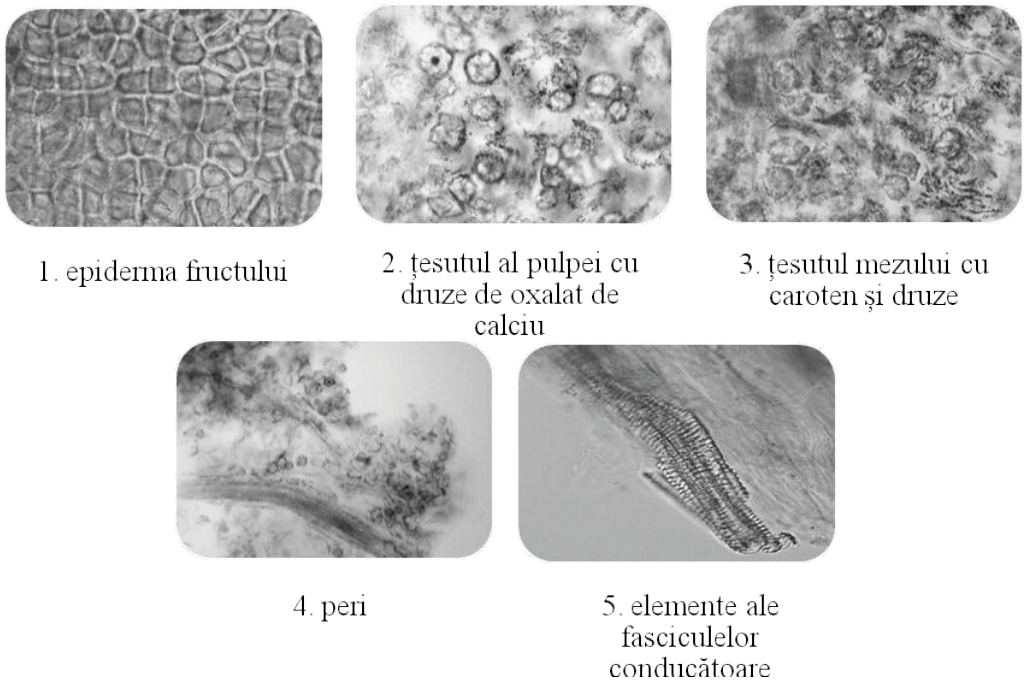


Figura 3. Imaginea la microscop a fructelor de măceș. Elemente ale pulberii (×400)

Fructele de măceș au fost analizate cantitativ, în rezultat au fost obținute următoarele valori și comparate cu documentele normative, Farmacopeea de Stat URSS ediția a-XI-a, vol.2 și Farmacopeea Europeană ediția 9.0 [5, 6], valorile sunt prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 2

Analiza cantitativă a fructului de măceș

Parametrul	Măceș colectat la nord	Măceș colectat în centru	Măceș colectat la Sud	Farmacopeea de Stat URSS ediția a-XI-a, vol.2	Farmacopeea Europeană 9.0
Umiditatea,%	7,0	7,9	4,6	max. 15,0	max. 10,0
Cenușa totală,%	3,7	**↑10,2**	3,5	max. 3,0	max. 7,0
Acid ascorbic,%	**↓0,12**	0,2	**↓0,15**	min. 0,2	min. 0,3

Conținutul de acid ascorbic mai puțin de cât minimul indicat în documentele normative, ne indică faptul că fructele de măceș recolta anului 2022, au un conținut scăzut de vitamina C, una din cauze ar fi condițiile climatice din 2022, mai exact seceta care a influențat considerabil dezvoltarea fructelor și acumularea în acestea a acidului as-

corbic, iar valorile crescute ale cenușei totale pentru fructele colectate din zona centru, evidențiază o poluare a zonei unde au fost colectate fructele.

CONCLUZII

1. În Republica Moldova din flora spontană se colectează anual o cantitate considerabilă de pomușoare și fructe, cât și plante medicinale ce necesită a fi valorificate prin aplicarea procedeului de standardizare a acestei materii prime vegetale, în vederea creșterii sinecostului pentru comercializarea acestora.

2. Cota fitopreparatelor din Nomenclatorul de Stat al Medicamentelor din Republica Moldova, este în continue creștere, ce confirmă necesitatea valorificării produselor vegetale din flora spontană pentru economia națională.

3. Standardizarea fructelor de măceș conform prevederilor din documentele normative, ilustrează necesitatea efectuării analizelor pentru confirmarea calității produsului vegetal colectat.

Referințe:

1. *Activități. Valorificarea pădurii. Produse nelemnoase.* Agenția Moldsilva, ©2023,Disponibil:https://www.moldsilva.gov.md/pageview.php?l=ro&idc=195&t=/Activitati/Valorificarea-[Accesat: 30.08.2023]
2. NOVAC, G. *Economia produselor forestiere nelemnoase din Republica Moldova/* Autoreferat al tezei de doctor în științe silvice, Suceava, 2021.
3. DADU, C., DONEA, V., BUCAȚEL, V., CECOI, V. Măceșul *Rosa Canina* L. cultură de perspectivă pentru industria alimentară și farmaceutică. În: *Pomicultura, Viticulture și Vinificația.* 2017. nr. 3, p. 2-10. CZU: 634.8: 663.25.
4. COJOCARU-TOMA, M., NISTREANU, A., SÎRCU, M. Ponderea produselor vegetale şi a fitopreparatelor în nomenclatorul de stat al medicamentelor Republicii Moldova. În: *Analele Ştiinţifice ale USMF „N. Testemiţanu”*, 2011, nr. 1(12), p. 415-418. ISSN 1857-1719.
5. Государственная фармакопея СССР: Вып. 2. 11-е изд. Обшие методы анализа. Лекарсвенное растительное сырье. Москва: Медицина, 1989. с. 294-295. ISBN 5-225—00382-6.
6. European pharmacopoeia 9.0. Dog Rose. Rosae pseudo-fructus, 2008. p.1338-1339.

TRANSFORMĂRI FOTOCHIMICE ALE IZONIAZIDEI ÎN MEDIUL ACVATIC

PHOTOCHEMICAL TRANSFORMATION OF ISONIAZID IN AQUEOUS MEDIUM

Angela LIS, ORCID: 0000-0003-1111-7485
Viorica GLADCHI, ORCID: 0000-0002-5847-4466
Elena BUNDUCHI, ORCID: 0000-0003-2275-9918
Universitatea de Stat din Moldova,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 544.526.2:543.645.7:574.5

e-mail: angela.lis@usm.md
e-mail: viorica.gladchi@gmail.com
e-mail: elena.bunduchi@usm.md

The main purpose of this research is to study the photochemical transformations of isoniazid (INH) and its influence on aquatic ecosystems. The spectrophotometric method was used to determine the kinetic parameters of the INH photodegradation. As a result of the research, it was found that INH undergoes direct and induced non-catalytic and catalytic photolysis. Based on the half-life parameter, it was found that INH undergoes photodegradation most quickly in non-catalytic indirect photolysis, then in catalytic, and finally very slowly in direct photolysis. If the results obtained on the model systems are transferred to natural aquatic systems, it can be highlighted that the INH half-life will be 7-8 min. As a result, it was established that INH has negative effects on aquatic ecosystems. It consumes oxidative particles, especially OH radicals, which maintain aquatic systems' self-purification capacity. It also binds Cu(II) ions in complexes with lesser catalytic activity.

Cuvinte-cheie: *fotoliză directă, fotoliză indusă, izoniazidă, sisteme acvatice, transformări fotochimice.*

INTRODUCERE

Republica Moldova se plasează printre țările relativ sărace în ape naturale, de aceea protecția și utilizarea lor rațională rămâne a fi o problemă nu doar la nivel mondial, dar și național. Deșeurile farmaceutice sunt incluse în lista contaminanților care prezintă probleme emergente [1]. Poluarea mediului, în special a apelor de suprafață cu deșeuri farmaceutice poate conduce la dezechilibrul sistemelor ecologice și la efecte negative asupra sănătății populației și hidrobionților. Cele mai negative efecte sunt provocate de acele substanțe care se întâlnesc în concentrații mici în sistemele acvatice, deoarece studiile cu referire la transportul, transformările și influența lor asupra hidrobionților sunt limitate [2]. Studiile cu referire la aceste substanțe au demonstrat că procesele de oxidare avansată, pot să reducă considerabil concentrațiile acestora, chiar până la mineralizarea totală [3]. Dar, reieșind din faptul că stațiile clasice de epurare a apelor reziduale nu

sunt înzestrate cu aceste tehnici avansate, de multe ori deșeurile farmaceutice sunt deversate, cu efluenții de la stațiile de epurare, în apele de suprafață. Fotoliza sensibilizată în prezența peroxidului de hidrogen, ca sursă de radicali OH, este una dintre cele mai eficiente tehnici de degradare a micropoluanților în mediul apos [3]. Reieșind din faptul că sistemele acvatice naturale sunt bioreactoare naturale de tip deschis, în care sunt prezente particule oxidative, inclusiv radicalii OH, precum și pătrund și razele solare, în special în straturile de la suprafață și apele naturale cu o turbiditate mică, este evident că aceste procese decurg și în sistemele acvatice naturale [4].

Izoniazida, de asemenea denumită și hidrazida izonicotinică (HIN), este un antibiotic de prima linie, folosit la tratarea tuberculozei, atât în monoterapie, cât și în combinație cu alte antibiotice, precum rifampicina, încă din 1952 și până în zilele noastre (în combinație cu alte antibiotice). Tuberculoza este o este o boală provocată de bacteria *Mycobacterium tuberculosis* destul de frecventă, în special în țările în curs de dezvoltare, respectiv și în RM [2]. Deși HIN este antibioticul miraculos, care se folosește pe larg în tratarea tuberculozei, s-a demonstrat că are și multe efecte adverse asupra organismului uman, precum *hepatotoxicitate*, respectiv va fi toxică și pentru hidrobionți [5]. Totodată, datorită faptului că este o substanță reducătoare și destul de persistentă în sistemele biologice [6], participă în procesele de oxido-reducere și poate provoca dezechilibrul în sistemele ecologice. Deci prezența HIN în sistemele acvatice de suprafață este inevitabilă, iar studiile cu referire la influența ei și a metaboliților asupra ecosistemelor sunt limitate. De aceea devine important studiul transformărilor fotochimice ale HIN și influența acesteia asupra ecosistemelor acvatice.

MATERIALE ȘI METODE

Reactivi și aparate

Cercetările au fost efectuate în cadrul LCȘ Chimie ecologică și tehnologii chimice moderne, Universitatea de Stat din Moldova. Substanțele utilizate în studiu au fost chimic pure. Izoniazida sub formă de pulbere, a fost furnizată de către Sigma-Aldrich, Germania; în calitate de catalizator s-a utilizat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ furnizat de către compania Chem Lab; peroxidul de hidrogen (30%, Sigma-Aldrich, Germania) s-a folosit în calitate de oxidant; PNDMA (colorantul 4-nitrozo-N,N-dimetilanilina) furnizat de către Sigma-Aldrich, Germania, folosit în calitate de captator de radicali liberi; pH-metru model WTW Ionlab 720; spectrofotometrul UV-Viz T80+; în calitate de sursă de iradiere s-a folosit lampa policromatică – DRT-400.

Determinarea concentrației de izoniazidă

Pentru determinarea INH a fost folosită metoda spectrofotometrică care se bazează pe absorbția ei proprie și constă în faptul că se determină coeficientul de extincție, care are maximul de absorbție la $\lambda=286$ *nm* (Fig. 1). Pentru determinarea concentrației HIN s-a construit dependența grafică $A^{286} = f(C)$ și s-a obținut următoarea relație (ec. 1) [7]:

$$C(HIN) = \frac{A^{286} - 0{,}0343}{3547} \quad (R^2=0{,}9995) \qquad (1)$$

Organizarea experimentului

În scopul izolării și identificării legităților de transformare a HIN în sisteme acvatice, cercetările s-au efectuat în condiții de laborator, pe sisteme model. Pentru aceasta au fost modelate următoarele sisteme: *HIN–H_2O–O_2; HIN–H_2O–O_2–Cu(II); HIN–H_2O–hv; HIN–H_2O–H_2O_2–hv; HIN–H_2O–H_2O_2–Cu(II)–hv; HIN–H_2O–H_2O_2–PNDMA–hv; și HIN–H_2O–H_2O_2–Cu(II)–hv.* Paralel s-au monitorizat concentrațiile de HIN în probele nesupuse iradierii.

Soluțiile au fost preparate folosind apă distilată la pH 6.5-6.9, care a fost monitorizat periodic (înainte și după iradiere). Toate experimentele au fost efectuate în condiții de control al temperaturii, la 20 ºC și la agitare continuă. Soluțiile au fost menținute în condiții aerobe, creând condițiile de modelare cât mai aproape de cele din sistemele acvatice naturale. Probele, 50 mL – preparate conform modelelor menționate mai sus, au fost trecute în pahare de cuarț cu pereți subțiri de 100 mL și supuse iradierii, la lampa DRT-400. Pentru fiecare sistem modelat, pas cu pas, concentrația inițială a unui component a fost variată, iar concentrațiile inițiale ale celorlalți componenți se menținеau constante. În acest fel, fiecare probă a fost supusă iradierii timp de 30 de minute, la fiecare 5 minute, determinându-se concentrațiile substratului.

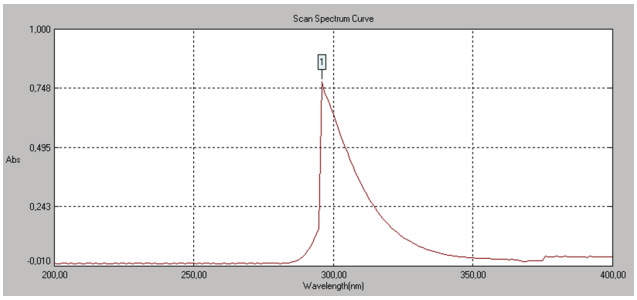


Fig. 1. Spectrul de absorbție al HIN:
[HIN] = 2.18·10^{-4} M, l = 1 cm

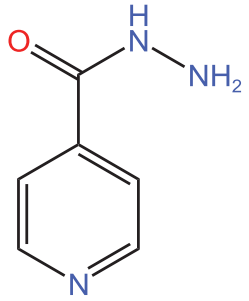


Fig. 2. Formula de structură a HIN

Calculul parametrilor cinetici

Calculul parametrilor cinetici de fototransformare a HIN, a fost realizat după concentrația substratului (conform ec. 4-7), din legitățile pentru reacțiile de ordinul *pseudo-unu* [1,8–10]:

$$W = -\frac{d[C]}{dt} = -\frac{[C]_2-[C]_1}{t_2-t_1} = -k[C] \quad (4)$$

unde, W- vitezele de fototransformare a HIN, M·s^{-1}; $[C]_1$ și $[C]_2$- concentrațiile HIN la timpul t_1 și t_2, respectiv, M; t_1 și t_2- timpul de iradiere, s.

Pentru determinarea ordinilor parțiale de reacție și ale constantei de viteză s-au folosit reprezentările *dublu logaritmice* combinate cu metoda izolării, conform ec. 5:

$$log(W) = log(k) + nlog([R_0]) \quad (5)$$

unde: W – viteza de reacție pentru diferite concentrații inițiale ale HIN; $[R_0]$ – concentrațiile inițiale ale reactanților; k – constantele de viteză; n – ordinile parțiale de reacție.

Din regresia liniară s-au determinat constantele de viteză, conform ec. 6:

$$ln\frac{[C]_t}{[C]_0} = f(t) \quad (6)$$

unde: k - constantele efective de viteză ale HIN, s^{-1}; t – timpul de iradiere, s; $[C]_0$- concentrațiile inițiale ale HIN, M; $[C]_t$- concentrațiile HIN la timpul t, M.

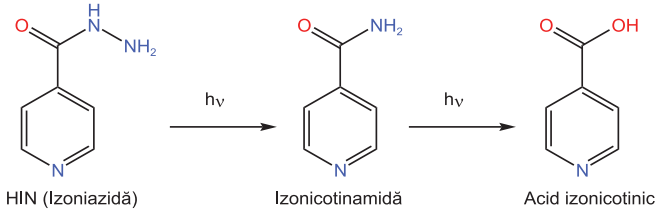
Conform ec. 7 s-a determinat timpul de înjumătățire al HIN:

$$\tau_{1/2} = \frac{ln2}{k} \quad (7)$$

unde, $\tau_{1/2}\tau_{1/2}$-timpul de înjumătățire al HIN, s; k – constantele de viteză ale HIN, s^{-1}.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Din rezultatele practice obținute s-a determinat că HIN nu se supune transformărilor redox sub acțiunea oxigenului dizolvat din apă, în prezența și în absența H_2O_2 și a ionilor de Cu(II). Astfel s-a concluzionat că HIN este un substrat de tip peroxidazic. De aceea în continuare soluțiile modelate s-au supus iradierii la lampa DRT-400. La etapa inițială pentru a determina dacă HIN potențial ar putea să se supună fotolizei directe s-a suprapus spectrul de absorbție al HIN (Fig. 1) cu spectrul de emisie al lămpii DRT-400 [10]. Ulterior s-au modelat cinci soluții cu concentrații diferite de HIN ($3.8\cdot10^{-5}$ M – $3.2\cdot10^{-4}$ M), care s-au supus iradierii succesive la lampa DRT-400. Din rezultatele obținute s-au trasat curbele cinetice și s-au calculat vitezele de fotoliză directă ale HIN (conform ec. 4), Fig. 3. Din Fig. 3 se observă că HIN se supune fotolizei directă, ceea ce se datorează faptului că spectrul de absorbție al acesteia (Fig. 1), având un maxim de absorbție la 286 nm, se suprapune cu spectrul de emisie al lămpii DRT-400, care absoarbe în domeniul 220-600 nm. Datorită faptului că această sursă de iradiere emite fotoni de lumină, care sunt absorbiți de HIN, aceasta degradează cu formarea metaboliților, în special acidul izonicotinic și izonicotinamida, conform ec. 8 [2]:



(8)

Cu toate acestea s-a stabilit că vitezele de degradare ale HIN sunt foarte mici, de ordinul 10^{-8} $M\cdot s^{-1}$, ceea ce se explică prin faptul că soluțiile de HIN sunt foarte diluate și fotonii de lumină se dezactivează la interacțiunea cu moleculele solventului.

Din acest motiv cercetările au continuat, pe sisteme model mai complexe, în care s-a adăugat H_2O_2, în calitate de sursă de radicali OH. Este cunoscut faptul că la descom-

punerea fotolitică a peroxidului de hidrogen se formează radicalii OH, care sunt cele mai active particule oxidative, prezente în sistemele acvatice naturale [11]. În cazul dat la fel s-au modelat câte cinci soluții, în care succesiv s-a variat concentrația inițială a HIN ($3.8 \cdot 10^{-5}$ M – $3.2 \cdot 10^{-4}$ M, Fig. 3), apoi concentrația inițială a H_2O_2 ($4.0 \cdot 10^{-4}$ M – $2.0 \cdot 10^{-3}$ M, Fig. 4).

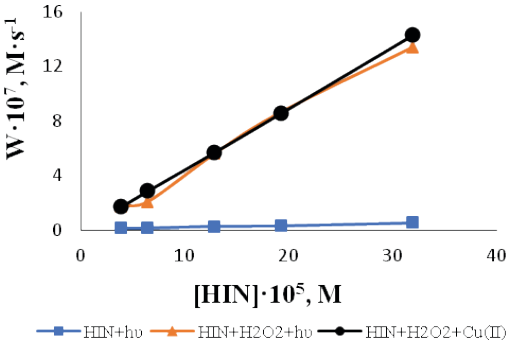


Fig. 3. Variația vitezelor de fotodegradare a HIN la variația concentrației ei inițiale: *[H_2O_2] = $1.2 \cdot 10^{-3}$ M; [Cu(II)] = $1.2 \cdot 10^{-5}$ M [date proprii]*

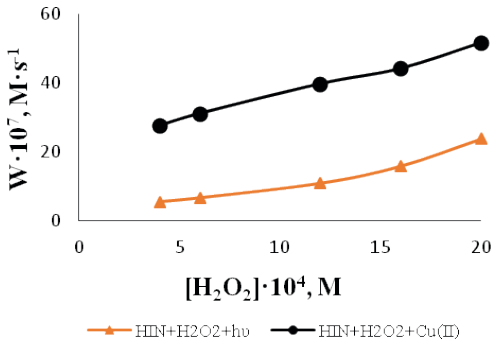


Fig. 4. Variația vitezelor de fotodegradare a HIN la variația concentrației inițiale a peroxidului de hidrogen: *[HIN] = $1.2 \cdot 10^{-4}$ M; [Cu(II)] = $1.2 \cdot 10^{-5}$ M [date proprii]*

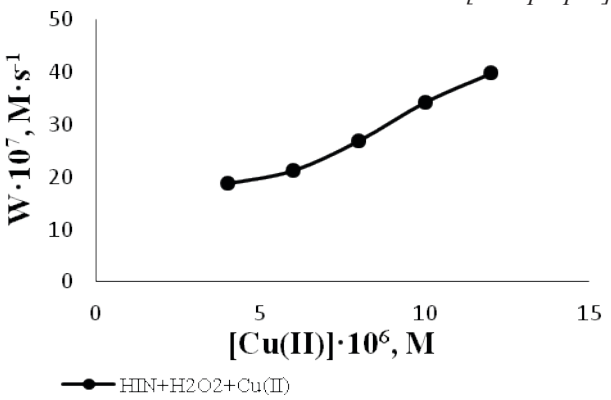


Fig. 5. Variația vitezelor de fotodegradare a HIN la variația concentrației inițiale a ionilor de Cu(II): *[HIN] = $1.2 \cdot 10^{-4}$ M; [H_2O_2] = $1.2 \cdot 10^{-3}$ M [date proprii]*

Din rezultatele obținute s-a constatat că la adăugarea H_2O_2 în sistem vitezele de degradare fotochimică ale HIN au crescut de 13-25 ori, în comparație cu fotoliza directă (Fig. 3). Ceea ce se datorează faptului că radicalii OH generați la fotodescompunerea peroxidului de hidrogen interacționează cu HIN ceea ce conduce la degradarea oxidativă a acesteia, conform mecanismului prezentat în Fig. 6.

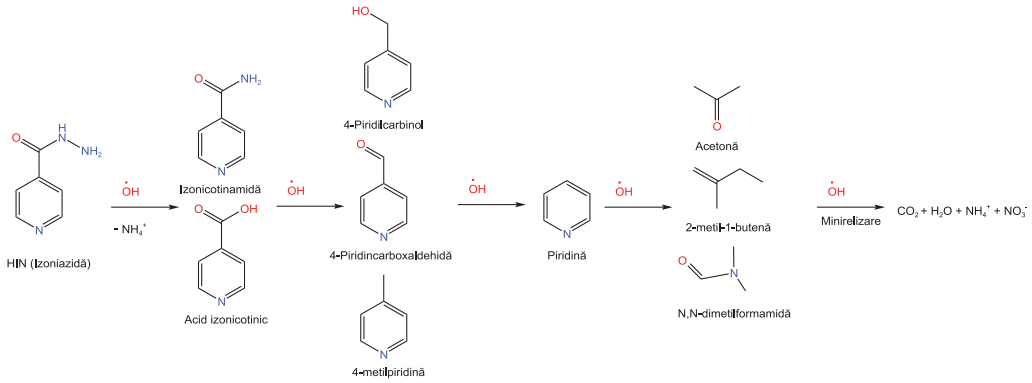


Fig. 6. Mecanismul posibil de degradare al HIN sub acțiunea radicalilor OH (generați la fotodisocierea peroxidului de hidrogen) [12]

La fel din Fig. 4 se observă că odată cu creșterea concentrației de H_2O_2 în sistem vitezele de degradare fotochimică ale HIN cresc. Dacă transferăm rezultatele obținute pe sisteme model, la sistemele reale, unde concentrația H_2O_2 este de ordinul 10^{-6} M [10], iar concentrațiile HIN sunt de ordinul 10^{-10}-10^{-9} M (respectându-se cu aproximație raportul componenților în sistemele acvatice naturale), vitezele de degradare fotochimică vor fi destul de mici, de ordinul 10^{-8}-10^{-7} M·s^{-1}.

În procesele cu participarea H_2O_2 și a radicalilor OH, un rol important îl au ionii metalelor cu valență variabilă, cum ar fi Cu, Fe, Mn ș.a., în special, ionii de Cu(II) datorită faptului că sunt cei mai abundenți, în concentrații de ordinul 10^{-7} M (prezent în apele naturale în diferite forme, solubilă, coloidală și suspendată). Totodată Cu(II) este un microelement esențial care participă în procesele biochimice, respectiv este prezent în toate resursele acvatice [9]. În prezența oxigenului dizolvat în apă, ionii metalelor se află în stare oxidată, participă la activarea oxigenului și peroxidului de hidrogen, care apoi interacționează cu diverse substraturi [4] și contribuie la transformarea acestora. Totodată aceștia catalizează procesul de descompunere al peroxidului de hidrogen în radicali OH [11]. De aceea în ultimul sistem, cel mai complex, s-au adăugat ioni de Cu(II) în concentrații de la $4.0 \cdot 10^{-6}$ M până la $1.2 \cdot 10^{-5}$ M. Din rezultatele practice obținute s-au determinat vitezele de degradare fotochimică la variația concentrației inițiale de HIN (Fig. 3), la variația concentrației inițiale de H_2O_2 (Fig. 4) precum și la variația concentrației inițiale a ionilor de Cu(II) adăugați în sistem (Fig. 5). Din Fig. 3 s-a constatat că la variația concentrației de HIN în sistem, în prezența H_2O_2 și a ionilor de Cu(II), vitezele de degradare fotochimică ale substratului sunt cele mai mari, dar sunt comparabile cu cele obținute în absența ionilor de Cu(II). Aceasta demonstrează că HIN la interacțiunea cu ionii de Cu(II) inițial formează complecși, care ulterior la iradiere degradează cu generare de radicali care contribuie la degradarea ulterioară a substratului.

Pentru a înțelege mai bine cinetica fotolizei HIN, pentru toate sistemele au fost calculate ordinile parțiale de reacție, constantele efective de viteză și timpul de înjumătățire

ale substratului (Tabelul 1). Din calculele efectuate s-a determinat că ordinul parțial de reacție după HIN la fotoliza directă este fracționar, ceea ce indică asupra faptului că procesul de fotoliză directă decurge după un mecanism radicalic, fapt confirmat în cercetările anterioare [3]. Din punct de vedere al mecanismului, acest comportament se poate interpreta ca o concurență între două procese, contribuția cărora depinde de concentrația substratului și de sursa de iradiere. În cazul fotolizei indusă necatalitică și catalitică s-a determinat că degradarea fotochimică a HIN decurge după reacții de ordinul doi și depind de concentrațiile substratului, a peroxidului de hidrogen și a ionilor de Cu(II), precum și de radiațiile emise. Constantele efective ale vitezei de reacție s-au dovedit a fi de ordinul 10^{-6} s^{-1} pentru fotoliza directă și de ordinul 10^{-3} s^{-1} pentru fotoliza indusă catalitică (valoarea constantei de viteză fiind cea mai mare) și necatalitică.

Tabelul 1

Parametrii cinetici ai proceselor de fotoliză directă și indusă necatalitică și catalitică ai HIN [date proprii]

Sistemul	**k, s^{-1}**	**$\tau_{1/2}$**	**Ecuația matematică a vitezei de reacție**
HIN–H_2O–hυ	$9.26 \cdot 10^{-6}$	20 h 47 min 33 s	$W = k[HIN]^{0.7}$
HIN–H_2O–H_2O_2–hυ	$3.75 \cdot 10^{-3}$	3 min 4 s	$W = k[HIN][H_2O_2]^{0.8}$
HIN–H_2O–H_2O_2–Cu(II)–hυ	$1.52 \cdot 10^{-3}$	7 min 36 s	$W = k[HIN][H_2O_2]^{0.3}[Cu(II)]^{0.4}$

După parametrul timpul de înjumătățire s-a determinat că HIN se supune predominant fotolizei induse necatalitice. În prezența ionilor de Cu(II) timpul de înjumătățire al HIN crește aproximativ de două ori, ceea ce încă o dată demonstrează că HIN leagă ionii de Cu(II) în complecși, care au activitate catalitică mai puțin pronunțată. Cel mai mare timp de înjumătățire s-a determinat pentru sistemul supus fotolizei directe, care s-a dovedit a fi de 200 și respectiv 400 ori mai mare comparativ cu fotoliza indusă catalitică și necatalitică. Dacă transferăm rezultatele obținute pe sisteme model, la sisteme reale, putem constata că HIN ajungând în sistemele acvatice, se supune degradării în special prin fotoliza indusă catalitică, deoarece ionii de Cu(II) sunt prezenți în apele naturale. Astfel, HIN are efecte negative asupra ecosistemelor acvatice, pe de o parte consumă particulele oxidative (în special radicalii OH), care asigură capacitatea de autopurificare a sistemelor acvatice, iar pe de altă parte leagă ionii de Cu(II) în complecși cu activitate catalitică mai scăzută.

CONCLUZII

În rezultatul cercetărilor s-a constatat că HIN se supune fotolizei directă și indusă necatalitică și catalitică. Viteza de fotoliză depinde direct proporțional de concentrația inițială a HIN și mai evident de concentrațiile de H_2O_2 și a ionilor de Cu(II) adăugați în sistem. Au fost calculați parametrii cinetici precum constantele efective ale vitezelor de

reacție, timpul de înjumătățire precum și propuse ecuațiile matematice ale vitezelor de degradare ale HIN.

A fost stabilit că după parametrul timpul de înjumătățire HIN se supune fotodegradării cel mai rapid la fotoliza sensibilizată necatalitică, urmată de catalitică și cel mai lent, practic neglijabil la fotoliza directă. Dacă se transferă rezultatele obținute pe sistemele model la sisteme acvatice naturale se poate evidenția că $\tau_{1/2}$ a HIN va fi de 7-8 min.

Ca rezultat s-a stabilit că HIN are efecte negative asupra ecosistemelor acvatice, pe de o parte consumă particulele oxidative (în special radicalii OH), care asigură capacitatea de autopurificare a sistemelor acvatice, iar pe de altă parte leagă ionii de Cu(II) în complecși cu activitate catalitică mai scăzută.

Referințe:

1. LIS, Angela. Fotoliza directă a cisteinei şi tioureei în soluţii apoase. În: *Studia Universitatis Moldaviae (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii)*, 2016, nr. 6(96), pp. 133-141. ISSN 1814-3237.
2. Nejumal, K. K., Rayaroth, M. P., Dineep, D., Aravind, U. K., Aravindakumar, C. T. Photochemical oxidative degradation studies of isoniazid in aqueous medium. In: *Materials Today: Proceedings*, 2020. doi:10.1016/j.matpr.2020.06.583.
3. Rodrigues-Silva et al. Study of isoniazid degradation by Fenton and photo-Fenton processes, by-products analysis and toxicity evaluation. In: *J Photochem Photobiol A Chem*, 2022, vol. 425, 113671. doi: 10.1016/j.jphotochem.2021.113671.
4. Duca, Gh., Travin, S. Reactions' Mechanisms and Applications of Hydrogen Peroxide. In: *American Journal of Physical Chemistry*, 2020, vol. 9, no. 2, pp. 36–44. doi: 10.11648/j.ajpc.20200902.13.
5. Liu, N. et al. Gut microbiota affects sensitivity to immune-mediated isoniazid-induced liver injury. In: *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2023, vol. 160, p. 114400. doi: 10.1016/j.biopha.2023.114400.
6. Erwin, E. R., Addison, A. P., John, S. F., Olaleye, O. A., Rosell, R. C. Pharmacokinetics of Isoniazid: The Good, The Bad, and The Alternatives. In: *Tuberculosis*, 2019, vol. 116, pp. S66–S70. doi:10.1016/j.tube.2019.04.012.
7. Safavi, A., Karimi, M., Hormozi Nezhad, M., Kamali, R., Saghir, N. Sensitive indirect spectrophotometric determination of isoniazid. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2004, 60(4), pp. 765–769. doi:10.1016/s1386-1425(03)00288-9.
8. GLADCHI, V., LIS, A. Fototransformarea acidului folic în soluții apoase. In: *Integrare prin cercetare și inovare: Ştiinţe ale naturii și exacte, 10-11 noiembrie 2022, Chișinău*. Chisinau, Republica Moldova: Centrul Editorial-Poligrafic al USM, 2022, SNE, pp. 154-157. ISBN 978-9975-62-469-5.

9. Duca, Gh., Lis, A., Gladchi, V., Travin, S. Indirect photolysis of cysteine and thiourea in the aquatic environment. In: *Inorganica Chim Acta*, 2023, vol. 557, p. 121682. doi: 10.1016/j.ica.2023.121682.
10. LIS, Angela, GLADCHI, Viorica, DUCA, Gheorghe, TRAVIN, Sergey. Sensitized photolysis of thioglycolic acid in aquatic environment. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2021, nr. 1(16), pp. 46-59. ISSN 1857-1727.
11. TRAVIN, Sergey, DUCA, Gheorghe, GLADCHI, Viorica. Self-purification of aquatic media from hexachlorocyclohexane in a radical process. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2019, nr. 1(14), pp. 47-53. ISSN 1857-1727.
12. Xia, Y., Feng, J., Fan, S., Zhou, W., Dai, Q. Fabrication of a multi-layer CNT-PbO2 anode for the degradation of isoniazid: kinetics and mechanism. In: *Chemosphere*, 2020, 128069. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.12.

Notă: *Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului 20.80009.5007.27 ”Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice şi de mediu”, finanţat de ANCD.*

COMPUȘI NORLABDANICI BIOLOGIC ACTIVI. STUDIU COMPARATIV: TESTĂRILE *IN VITRO* VERSUS TESTUL DE ANDOCARE MOLECULARĂ

Lidia LUNGU, ORCID: 0000-0002-9495-2621
Alexandru CIOCÂRLAN, ORCID: 0000-0002-0776-5095
Svetlana BLAJA, ORCID: 0000-0002-4336-6809
Institutul de Chimie al USM, Chișinău, R Moldova
Nicoleta VORNICU, ORCID: 0000-0002-4025-2582
Centrul Mitropolitan de Cercetări T.A.B.O.R, Iași, România
Natalia BOLOCAN, ORCID: 0000-0002-1876-9091
USM, Chișinău, R Moldova
Aculina ARÎCU, ORCID: 0000-0001-7201-2519
Institutul de Chimie al USM, Chișinău, R Moldova

CZU: 547.596/.597.057

e-mail: lidia.lungu@ichem.md
e-mail: algciocarlan@yahoo.com
e-mail: svetlana-blaja@mail.ru
e-mail: cmctaboriasi@yahoo.com
e-mail: natalia.bolocan@ichem.md
e-mail: aculina.aricu@gmail.com

The results of this paper describe the comparative study of in vitro assays compared to the molecular docking assay of biologically active oxygenated norlabdane compounds and terpene-heterocyclic hybrid compounds, obtained from (-)-sclareol, (+)-larixol and larixyl acetate. The in vitro antimicrobial activity of the obtained compounds was tested on five strains of fungi and two species of Gram-positive and Gram-negative bacteria. The results of the presented computational simulations correlate very well with the experimental outcome and highlight the three most active norlabdane compounds with heterocyclic fragment.

Cuvinte-cheie: *compuși norlabdanici, hibrizi moleculari terpeno-heterociclici, activitate antibacteriană, andocare moleculară.*

INTRODUCERE

Compușii norlabdanici naturali și cei de sinteză manifestă multiple activități biologice, inclusiv cele antifungică și antibacteriană [1-3]. În prezent, rezistența la antibiotice devine una dintre principalele probleme ale medicinei moderne, iar o soluție pentru rezolvarea acesteia, ar fi elaborarea unor clase noi de antibiotice prin optimizarea sau combinarea lor cu compuși naturali biologic activi. Atât compușii norlabdanici cu funcționalizare avansată, cât și hibrizii moleculari sunt considerați compatibili cu organismele superioare datorită originii naturale și a faptului, că au o toxicitate scăzută sau

ea lipsește în totalitate. A fost testată *in vitro* activitatea antifungică și antibacteriană a unor serii de compuși norlabdanici polifuncționalizați și hibrizi moleculari cu fragmente semicarbazonice sau unități diazinice, oxadiazolice, tiadiazolice și triazolice prin metode omologate, accesibile și relevante.

În acest articol sunt descrise rezultatele studiului comparativ al testărilor *in vitro* și testului de andocare moleculară al celor mai activi compuși norlabdanici și al hibrizilor terpeno-heterociclici din seriile obținute în bază de (-)-sclareol, (+)-larixol și acetat de larixil.

MATERIAL ȘI METODĂ

Activitatea biologică a compușilor de sinteză a fost testată pe tulpini de fungi nepatogeni și fitopatogeni: *Aspergillus niger* (ATCC 53346), *A. flavus* (ATCC 20046), *Fusarium solani* (ATCC 20327), *Penicillium chrysogenum* (ATCC 20044), *P. frequentans* (ATCC 10110), *Alternaria alternata* (ATCC 8741), și specii de bacterii nepatogene: Gram-negative - *Pseudomonas aeroginosa* (ATCC 27813), și Gram-positive *Bacillus polymyxa* (ATCC 15970). Culturile pure de microorganisme au fost furnizate de American Type Culture Collection (ATCC, SUA). În calitate de compuși de referință pentru testarea activității antifungice și antibacteriene s-au folosit Caspofungina (strip test) și Kanamicina (strip test), ambele furnizate de firma Liofilchem (Roseto degli Abruzzi, Italia).

Soluțiile compușilor de testat (de 2.0, 1.0 și 0.5%) au fost pregătite prin dizolvare în volume fixe de DMSO anhidru [4]. Determinările au fost realizate pe plăci Petri cu mediu de cultivare de tip agar Sabouraud cu dextroză (4%, SDA) pentru fungi şi mediu agar nutritiv Standard I pentru bacterii, toate de la firma Merck (Schwalbach Hesse, Germania).

În studiu de andocare moleculară au fost utilizate patru modele proteice: ADN-girază din Escherichia coli (cod PDB: 1KZN), FabZ din Pseudomonas aeruginosa (cod PDB: 1U1Z), dihidrofolat reductază din Candida albicans (cod PDB: 3QLS) și MurB din E. coli (cod PDB: 2Q85). Structurile au fost pregătite conform protocolului, utilizând programul AutoDockTools 1.5.7 [5]: au fost îndepărtate moleculele de apă și liganzii nativi din structurile proteinelor, au fost adăugați hidrogeni polari și sarcinile Gasteiger. În protocolul de andocare, liganzii au fost tratați ca molecule flexibile și software-ul de andocare a fost lăsat să rotească toate legăturile rotabile ale liganzilor pentru a obține conformerul ligandului cu poziția optimă în situsul activ al enzimei. În fiecare caz, grila a fost construită și centrată corespunzător pentru a acoperi întreaga enzimă. Andocarea a fost efectuată utilizând procedura de rutină și parametrii impliciți ai programului de andocare molecular Autodock Vina [6]. Din setul de conformații ale liganzilor obținuți prin procedura de andocare, pentru analiză ulterioară a fost selectată conformația cu cea mai mică energie de legare. Programul Discovery Studio Visualizer a fost utilizat pentru a cerceta interacțiunile hidrofobe și legăturile de hidrogen dintre liganzi și enzimele cercetate. Structurile în format 3D ale standardelor kanamicină și caspofungină au fost preluate din baza de date The Human Metabolome Database (hmdb.ca).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Rezultatele acestei lucrări descriu un studiu comparativ a testărilor *in vitro* în comparație cu testul de andocare moleculară a compușilor norlabdanici oxigenați și a compușilor hibrizi terpeno-heterociclici biologic activi. Au fost selectați 8 compuși ce au manifestat activitate antifungică și antibacteriană excelentă. Aceștea au fost clasificați în funcție de scheletul carbonic și grupările funcționale deținute. Primul grup include compuși de sinteză penta- **1** și **2**, și tetranorlabdanici **3**/**4** care conțin grupări acetat, hidroxi, iar în cazul lactonilor **3/4** o combinație de grupări funcționale (Figura 1).

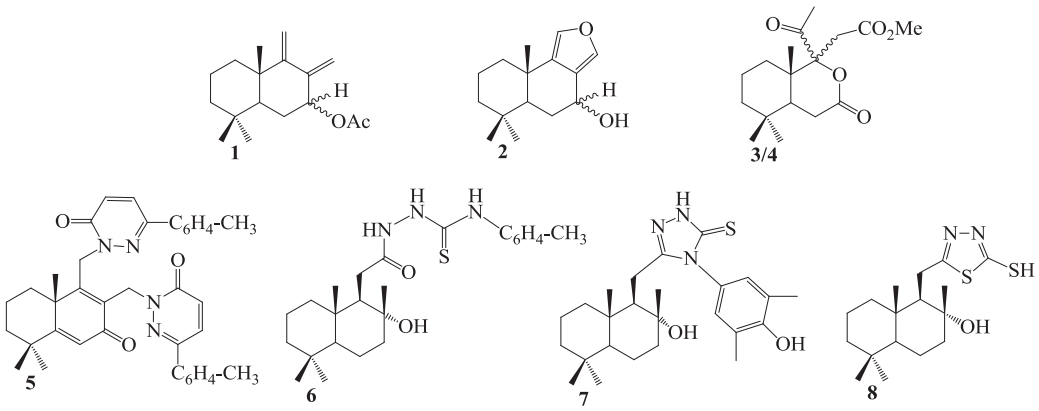


Fig. 1. Compuși norlabdanici cu proprietăți antimicrobiene înalte.

Valorile CMI ale compușilor din această serie (Tabel 1), relevă un efect antimicrobian bun al hidroxifuranului **2**, iar pentru compușii **1**, **3**/**4** unul excelent, în comparație cu compușii de referință. Conform acestor date, compușii **1** și **3**/**4** prezintă activitate antibacteriană de 66 și 62 de ori, respectiv, iar cea antifungică de 32 și 2 ori mai mare decât standardul, respectiv, iar 7-hidroxieurifuranul **2** este de ~ 4 ori mai activ [7, 8]

Tabel 1

Rezultatele testării *in vitro* a activității antimicrobiene a compușilor 1-4.

Compus	CMI (μg/mL)				
	Aspergillus niger	*Penicillium frequentans*	*Alternaria alternata*	*Bacillus polymyxa*	*Pseudomonas aeruginosa*
1	0.06	0.06	0.06	0.125	0.125
2	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0
3/4	0.064	0.064	0.064	2.0	2.0
Caspofungina	4.0	4.0	4.0	-	-
Kanamicina	-	-	-	4.0	4.0

Mult mai activi s-au dovedit a fi compușii hibrizi terpeno-heterociclici cu unități diazinică **5** [9], hidrazincarbotioamidică **6**, triazolică **7** [10] și tiadiazolică **8** [11] valorile CMI ale cărora sunt prezentate în Tabelul 2 [9,10].

Tabel 2

Rezultatele testării *in vitro* a activității antimicrobiene a compușilor 5-8.

Compus	CMI (μg/mL)						
	Aspergillus flavus	*Fusarium solani*	*Penicillium chrysogenum*	*Pseudomonas frequentans*	*Alternaria alternata*	*Bacillus polymyxa*	*Pseudomonas aeruginosa*
5	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.032	0.032
6	0.125	0.125	0.125	0.064	0.064	0.125	0.125
7	0.094	0.094	0.094	0.094	0.094	0.047	0.047
8	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.094	0.094
Caspofungina	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	-	-
Kanamicina	-	-	-	-	-	3.5	3.5

Aceștea depășesc de zeci de ori activitatea Caspofunginei și Kanamicinei, după cum urmează: compușii **5** (50/90 ori), **6** (2/62 ori), **7** (2.6/64 ori) și **8** (7.8/32 ori), respectiv. În baza datelor testărilor *in vitro* compușii pot fi aranjați în următoarele șiruri, în ordinea scăderii valorilor CMI ale acestora:

activitate antifungală **5** > **8** > **1** > **3/4** > **7** > **6** > **2**

activitate antibacteriană **5** > **7** > **8** > **6** > **1** > **2** > **3/4**

Pentru a explica mecanismele de inhibiție a microorganismelor prin interacțiunea intermoleculă ligand-receptor care definesc activitatea antimicrobiană a fost realizat un studiu de andocare moleculară comparativă a celor 8 compuși de sinteză cu activitate pronunțată pe 4 modele de proteine: ADN-giraza din *E. coli* (1KZN), Fabz din *P. aeruginosa* (1U1Z), dihidrofolat reductaza din *C. albicans* (3QLS) și MurB din *E. colii* (2Q85).

Energiile de legare a compușilor cercetați (Tabelul 3) sunt similare celor ale standardelor utilizate, iar în multe cazuri chiar le depășesc, demonstrând faptul, că aceștia se leagă eficient cu enzimele țintă contribuind la inhibiția lor. Rezultatele calculelor computaționale demonstrează faptul, că majoritatea compușilor au o afinitate mai mare de legare față de 1U1Z, sugerând idea, că anume întreruperea biosintezei acizilor grași ar fi calea cea mai probabilă de acțiune a compușilor cercetați asupra patogenilor. Compusul **5** și caspofungina au arătat cea mai mare afinitate de legare de structura 3QLS, în

timp ce **2** și **8** s-au legat cel mai puternic de structura 2Q85. Kanamicina a demonstrat valori similare ale energiei de legare de structurile 3QLS și 2Q85, și anume -8,0 și -8,1 kcal/mol, respectiv.

Tabel 3

Energia de legare a compușilor cercetați de enzimele țintă și valorile experimentale ale CMI (µg/mL).

Compus cercetat	Energia de legare calculată (kcal/mol)				CMI (µg/mL) - conform tabelelor amintite în text
	E. coli ADN giraza, 1KZN	*P. aeruginosa* FabZ, 1U1Z	*C. albicans* dihidrofolat reductaza, 3QLS	*E. coli* MurB, 2Q85	
1	-6.8	-7.7	-6.9	-6.7	0.06-0.125
2	-7.5	-7.7	-7.3	-8.1	0.9-1.0
3	-6.6	-7.7	-6.7	-7.1	0.064-2.0
4	-6.2	-7.7	-6.4	-6.4	0.064-2.0
5	-8.9	-8.8	-10.2	-8.4	0.005-0.032
7	-8.0	-10.0	-8.5	-7.7	0.047-0.094
6	-7.6	-9.7	-8.7	-7.4	0.064-0.125
8	-6.1	-6.3	-6.9	-7.3	0.032-0.094
Caspofungina	-6.1	-7.3	-7.7	-6.8	0.2-4.0
Kanamicina	-6.8	-8.0	-7.6	-8.1	

Pentru *E. coli* ADN girază (1KZN), șirul activității compușilor cercetați conform energiei de legare cu structura bacteriei este următorul:

5 > **7** > **6** ≈ **2** > **1** = kanamicina > **3** > **4** ≈ **8** = caspofungina. Vizualizarea detaliată a rezultatelor obținute arată, că toți compușii cercetați ocupă buzunarul proteic în același mod ca și standardele utilizate, caspofungina și kanamicina.

Pentru *Pseudomonas aeruginosa* FabZ (1U1Z), șirul activității compușilor cercetați conform energiei de legare cu structura bacteriei este următorul: **7** > **6** > **5** > kanamicina > **2** = **1** = **3**/**4** > caspofungina> **8**. Vizualizarea detaliată a rezultatelor obținute arată, că majoritatea compușilor cercetați ocupă buzunarul proteic în același mod ca și kanamicina. Compusul **5** se plasează în același buzunar cu caspofungina, iar compusul **8** se leagă în apropiere de caspofungină, însă în alt buzunar, cele două locații având proprietăți fizico-chimice diferite.

Pentru *C. albicans* dihidrofolat reductaza (3QLS), șirul activității compușilor cercetați conform energiei de legare cu structura bacteriei este următorul: **3** > kanamicina > **4** > **6** ≈ **7** > **8** > caspofungină = **5** > **2** > **1**. Vizualizarea detaliată a rezultatelor obținute arată, că structurile **3** și **4** ocupă buzunarul proteic în același mod ca și caspofungina, structurile **2**, **1** și **7** se leagă în buzunarul de legare a kanamicinei, iar structurile **5**, **6** și **8** ocupă un alt buzunar proteic.

Pentru *E. coli* MurB (2Q85), șirul activității compușilor cercetați conform energiei de legare cu structura bacteriei este următorul: **5** > **2** = kanamicină > **7** > **6** ≈ **8** > **3** > caspofungină ≈ **1** > **4**. Vizualizarea detaliată a rezultatelor obținute arată, că toate structurile compușilor sintetizați în afară de **2** se plasează în buzunarul proteic în același mod ca și caspofungina, iar kanamicina și compusul **2** ocupă două buzunare distincte.

Astfel, rezultatele simulărilor computaționale prezentate corelează foarte bine cu cele experimentale, fiind identificați corect cei mai activi trei compuși, și anume **5**, **7** și **6**. În același timp, astfel de simulări oferă o perspectivă mai cuprinzătoare asupra modului în care compușii se leagă de proteinele-țintă și acționează împotriva microorganismelor patogene, făcând posibilă, pe viitor, identificarea potențialilor compuși antimicrobieni înainte de a începe sinteza lor experimentală, prin testarea diverselor structuri moleculare și optimizarea proprietăților compușilor într-un mod mai rapid și mai eficient. Această abordare extrem de valoroasă poate duce la dezvoltarea de compuși antimicrobieni mai eficaci și mai siguri.

CONCLUZII

A fost realizat un studiu comparativ a testărilor *in vitro* în comparație cu testul de andocare moleculară a compușilor norlabdanici oxigenați și a compușilor hibrizi terpeno-heterociclici biologic activi. Activitatea antimicrobiană *in vitro* a compușilor de sinteză a fost testată pe cinci tulpini de fungi și două specii de bacterii Gram-pozitive și Gram-negative, iar andocare moleculară a fost realizată pe 8 structruri cu cea mai înaltă activitate antimicrobiană.

Referințe:

1. JANSEN, B.J.M., DE GROOT, A. Occurrence, biological activity and synthesis of drimane sesquiterpenoids. În: *Natural Product Reports*. 2004, nr. 21, 4, p. 449-477. ISSN 1478-6419.
2. FRAGA, B. Natural sesquiterpenoids. În: *Natural Product Reports*. 2013, nr. 30, p. 1226-1264. ISSN 1478-6419.
3. BARRERO, A. et al. Synthesis of biologically active drimanes and homodrimanes from (−)-sclareol. În: *Tetrahedron*. 1995, nr. 51, 27, pp. 7435-7450. ISSN 0040-4020.
4. Standard M02; Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests. 13th ed. Clinical and Laboratory Standard Institute: Wayne, PA, USA, 2018, 13 p. www.clsi.org
5. MORRIS, G. M. et al. Autodock4 and AutoDockTools4: automated docking with selective receptor flexiblity. În: *Journal of Computational Chemistry*, 2009 nr. 30, 16, pp. 2785-91. DOI: https://doi.org/10.1002/jcc.21256
6. TROTT, O.; OLSON, A. J. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithrea-

ding. În: *Journal of computational chemistry*, 2010, nr. 31, pp. 455-461. DOI: https://doi.org/10.1002/jcc.21334

7. VLAD, P. et al. Regio- and stereoselective synthesis of (+)-6-ketoeuryfuran, (+)-6-ketowinterin, and (-)-7-ketoeuryfuran from accessible labdane diterpenoids (+)-larixol and (-)-sclareol. În: *Tetrahedron*, 2013, nr. 69, 2, pp. 918-926. ISSN 0040-4020.
8. CIOCARLAN, A. et al. Synthesis of polyfunctional drimanes from drim-7-,9(11)-diene and drim-8-en-7-one. În: *Synthetic Communications*. 2013, nr. 43, 22, pp. 3020–3033. ISSN 0039-7911.
9. ARICU, A. et al. Synthesis, antibacterial and antifungal activities of new drimane sesquiterpenoids with azaheterocyclic units. În: Medicinal Chemistry Research. 2016, nr. 25, 10, pp. 2316–2323. ISSN 1054-2523.
10. LUNGU, L. et al. Synthesis and evaluation of biological activity of homodrimane sesquiterpenoids bearing hydrazinecarbothioamide or 1,2,4-triazole unit. În: Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2019, nr. 55, pp. 716–724. ISSN 0009-3122.
11. LUNGU, L. et al. Synthesis and evaluation of biological activity of homodrimane sesquiterpenoids bearing 1,3,4-oxadiazole or 1,3,4-thiadiazole units. În: Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2020, nr. 56, 5, pp. 578–585. ISSN 0009-3122.

OXIDAREA FENTON A AMESTECULUI DE ANTIBIOTICE ŞI ANTIINFLAMATOARE DIN SISTEME MODEL

FENTON OXIDATION OF MIXTURE OF ANTIBIOTICS AND ANTIINFLAMMATORY IN MODEL SYSTEMS

Larisa MOCANU, ORCID: 0000-0003-3306-5292
Maria GONŢA, ORCID: 0000-0003-3476-0967
Vera MATVEEVICI, ORCID: 0000-0002-4669-0081
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 542.943:615.33

e-mail: lmdordea@gmail.com
e-mail: mvgonta@yahoo.com
e-mail: vmatveevici@yahoo.com

Aplicarea AOPs este o alternativă eficientă pentru reducerea sau eliminarea poluanţilor emergenţi din efluenţi reziduali de proveniență farmaceutică. Conform normelor sanitare Europene, preparatele farmaceutice trebuie să lipsească complet din apele potabile și bazinele acvatice. Ca urmare, s-a studiat reducerea poluanţilor emergenţi prin aplicarea oxidării Fenton în funcție de diferiți parametri fizico-chimici în prezența surfactanţilor.

Rezultatele ştiinţifice prezintă studiul legităţilor cinetice a proceselor de oxidare avansată a mixtului de medicamente [AMX : CLX : DFC]$_0$, în prezența surfactanţilor. La oxidarea Fenton a mixtului de medicamente din soluție apoasă cu concentrația totală de 30 mg/L, s-a constatat că atât performanța de degradare, cât și gradul de oxidare/mineralizare depinde de raportul concentraţiilor dintre reactanţi $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$.

În prezența surfactantului anionic SBS care conține inele benzenice, valorile CCO_t a sistemul mixt de medicamente [AMX : CLX : DFC: SBS]$_0$ s-au redus cu trei unităţi, timp de 30 min, iar oxidarea/mineralizarea s-a realizat, în medie, 84%, comparativ cu sistemul mixt [AMX : CLX : DFC]$_0$. Prezența surfactantului cationic în sistemele mixte [AMX : CLX : DFC: SBS : CTAB]$_0$ din a cărei structură lipseşte inelul benzenic, măreşte valorile CCO_t. Aceste măriri sunt cauzate de lipsa inelelor benzenice din structura surfactantului CTAB, care sunt destul de stabile și se supun atât oxidării, cît și mineralizării mai lent, chiar și în prezența radicalilor OH.

Cuvinte-cheie: *antibiotice, antiinflamatoare, diclofenac, surfactanţi, oxidare catalitică, sisteme model mixte, reagent Fenton.*

The application of AOPs is an effective alternative for the reduction or elimination of emerging pollutants from residual pharmaceutical effluents. According to EU health policy, pharmaceutical compounds must be completely absent from drinking water and water bodies. As a result, the reduction of emergent pollutants by applying Fenton oxidation was studied according to different physicochemical parameters in the presence of surfactants.

The experimental results present the study of the kinetic laws of the advanced oxidation pro-

cesses of the drug mixture [AMX : CEX : DCF]$_0$, in the presence of surfactants. In the Fenton oxidation of the drug mixture in aqueous solution with total concentration of 30 mg/L, it was found that both the degradation and oxidation/mineralization depended on the concentration ratio of the reactants [H_2O_2]$_0$/[Fe^{2+}]$_0$. In the presence of the anionic surfactant which containing benzene rings, the CODt values of system [AMX : CEX : DCF: SBS]$_0$ were reduced by three units, for 30 min reaction time. The oxidation/mineralization achieved, on average, 84%, compared to the mixed system [AMX : CEX : DCF]$_0$, respectively. The presence of the cationic surfactant in the mixed systems [AMX : CEX : DCF: SBS : CTAB]$_0$ from whose structure the benzene ring is missing, increases the COD$_t$ values. These increases are caused by the lack of benzene rings in the CTAB surfactant structure, which are quite stable and undergo both oxidation and mineralization more slowly, even in the presence of OH radicals.

INTRODUCERE

Ca rezultat al dezvoltării industriei farmaceutice, în ultimii ani, au fost sintetizate mii de substanțe care după proprietatea de a se oxida sub influența factorilor naturali se pot clasifica în stabile, greu și ușor oxidabile. În efluenții reziduali proveniți de la întreprinderile farmaceutice, pe lângă substanțele medicamentoase [1], se mai conțin și substanțe surfactante, care se folosesc pentru spălarea utilajului și igiena personalului [2]. Substanțele surfactante, de asemenea, sunt substanțe nebiodegradabile și influențează negativ asupra mediului ambiant. Prin urmare, de actualitate sunt cercetările care au la bază reducerea impactului negativ al acestor poluanți emergenți (PE) asupra mediului ambiant, și anume, limitarea poluării prin epurarea apelor reziduale farmaceutice până la normele sanitare. Însă, poluanții emergenți de natură sintetică au o compoziție complexă, sunt destul de activi și stabili din punct de vedere chimic și, din cauza acestor proprietăți, sunt dificil de îndepărtat prin metode convenționale sau biologice [1-7] .

Astfel, experimental, s-a constatat că pentru a evita contaminarea bazinelor acvatice, apele subterane, solul etc., reducerea cantității de contaminați se realizează prin aplicarea metodelor combinate, însă eficacitatea înlăturării preparatelor farmaceutice stabile nu depășește 20%. Urmare a ineficienții metodelor convenționale de eliminarea a poluanților emergenți din soluții apoase, majoritatea cercetărilor recente s-au concentrat pe aplicarea unor metode non-biologice, cum ar fi procesele de oxidare avansate (AOPs). Aplicarea AOPs este o alternativă eficientă pentru reducerea sau eliminarea PE din efluenți reziduali. Conform normelor sanitare Europene, preparatele farmaceutice trebuie să lipsească complet din apele potabile și bazinele acvatice [4].

Se cunoaște că viabilitatea acestor metode, în mare parte, depinde de sursa de formare a radicalilor hidroxil (OH) și de raportul dintre oxidant și catalizator [1-7]. Ca urmare, s-a studiat reducerea poluanților emergenți prin aplicarea oxidării Fenton în funcție de diferiți parametri fizico-chimici în prezența surfactanților.

Rezultatele științifice prezintă studiul legităților cinetice a proceselor de oxidare avansată a mixtului de medicamente [*AMX : CLX : DFC*]$_0$, în prezența surfactanților, prin oxidare catalitică omogenă fără surse suplimentare de energie PE/H_2O_2/Fe^{2+} (reagentul Fenton).

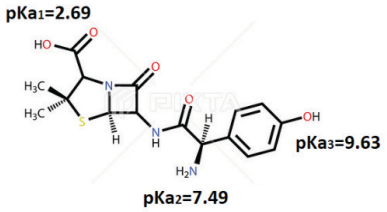
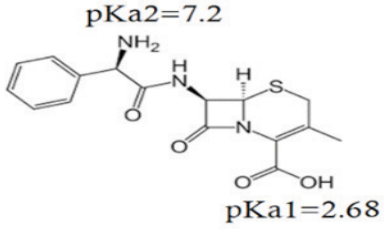
MATERIALE ŞI METODE

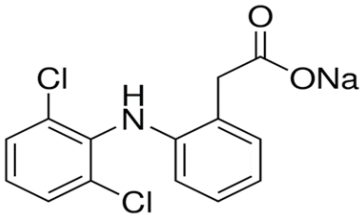
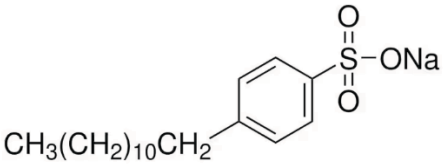
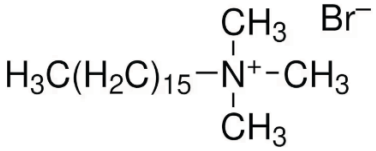
Cercetările au fost efectuate în cadrul Laboratorului de Cercetări Ştiinţifice *„Chimie ecologică şi tehnologii chimice moderne”*, Universitatea de Stat din Moldova.

Toate antibioticele, antiinflamatoarele şi surfactanţii studiaţi (Amoxicilina (AMX), Cefalexina (CFX), Diclofenacul sodic (DFC), Sodiu dodecilbemzosulfonat (SBS) şi Bromura de cetrimoniu (CTAB)) cu specificaţiile prezentate în Tabelul 1, au fost de înaltă puritate (>98%) şi furnizate de Sigma-Aldrich (Germania). Soluţii stoc ale compuşilor au fost preparate în apă distilată şi păstrate la 20 °C. Soluţiile de lucru cu o concentraţie de 1 g/L de fiecare medicament au fost preparate zilnic. Concentraţiile de lucru au fost mai mari decât valorile tipice de antibiotice, antiinflamatoare şi surfactanţi găsite în efluenţii reziduali, în vederea obţinerii cineticii mai lente şi pentru a facilita urmărirea degradării compuşilor ţintă. Pentru a mări solubilitatea substanţelor s-a adăugat metanol (99%). În calitate de agent de oxidare s-a folosit peroxidul de hidrogen (H_2O_2, 30 %,). Sarea Mohr ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ (99%) a servit drept sursă de ioni Fe^{2+}. Pentru ajustarea pH-ului s-a utilizat soluţie obţinută din acidul sulfuric concentrat (H_2SO_4, 98%). Toate soluţiile de lucru au fost preparate pe bază de apă distilată.

Tabelul 1

Structura chimică, formula moleculară şi specificaţiile medicamentelor şi surfactanţilor studiaţi [9]

 **Formula moleculară a Amoxicilinei**	**Formula empirică**	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$
	Masa moleculară	365,4 g/mol
	Stare	Solidă
	Solubilitate în apă	3,43 g/L la 298 ^{0}K
 **Formula moleculară a Cefalexinei**	**Formula empirică**	$C_{16}H_{17}N_3O_4S$
	Masa moleculară	347,4 g/mol
	Stare	Solidă
	Solubilitate în apă	10 g/L la 298 ^{0}K

 **Formula moleculară a Diclofenacului sodic**	**Formula empirică**	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$
	Masa moleculară	318,13 g/mol
	Stare	Solidă
	Solubilitate	Metanol: 5 g/L Apă: 15,91 g/L (la 298 ^{0}K)
 **Formula moleculară a Sodiului dodecilbemzosulfonat**	**Formula empirică**	$CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3Na$
	Masa moleculară	348,48 g/mol
	Stare	Solidă
	Solubilitate	0,8 g/L la 298 ^{0}K
 **Formula moleculară a Cetriamoniului bromide**	**Formula empirică**	$CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3$
	Masa moleculară	364.45
	Stare	Solidă
	Solubilitate	36,4 g/L la 298 ^{0}K

2.1. Echipamentul și modelarea sistemelor pentru oxidarea Fenton

Procesele de oxidare omogenă au fost efectuate într-un reactor termostatic discontinuu cu o capacitate de 500 mL (din sticlă borosilicată, diametru interior: 15 cm, înălțime: 10 cm). Soluțiile de lucru cu conținut ale medicamentelor cu concentrația inițială ce variază de la 25 până la 200 mg/L au fost agitate cu o viteză de 500 rpm timp de 2 min.

Pentru realizarea *procesului de oxidare Fenton*, în reactorul de tip deschis s-a adăugat soluție de ioni Fe^{2+} în concentrație prestabilită și s-a reajustat pH-ul cu ajutorul pH-metrului Consort C3030, folosindu-se soluție de H_2SO_4 (1 N). Agitarea a fost prelungită pentru încă 1 min cu ajutorul agitatorului magnetic de tip MSH-20D și s-a adăugat oxidantul H_2O_2 în concentrație prestabilită. S-a fixat timpul de reacție zero.

Soluțiile de lucru (*[AMX : CLX : DFC]*$_0$ = 10 :10 :10 mg/L, CCO_0 = 70 mgO/L, *[AMX:CLX:DFC:SBS]*$_0$=10:10:10:10mg/L, CCO_0=100mgO/L, *[AMX:CLX:DFC:SBS:CTAB]*$_0$=10:10:10:10:10mg/L, CCO_0=135mgO/L), s-au modelat în felul următor: într-un reactor de sticlă de tip deschis cu o capacitate totală de 0,5 L și un volum de soluție de lucru de 0,25 L s-a adăugat un volum prestabilit de soluție de medicament și surfactanți cu concentrația inițială de 1 g/L. Soluțiile au fost agitate cu o viteză de 500 rpm timp de 2

min după care s-a adăugat soluție de ioni Fe^{2+} și s-a reajustat pH-ul cu pH-metrul de tip Consort C3030, folosindu-se H_2SO_4 (1N). S-a continuat agitarea pentru încă 30 s și s-a adăugat oxidantul (H_2O_2) cu concentrația corespunzătoare. S-a fixat timpul de reacție zero. După fixarea timpului de reacție zero, la intervale fixe de timp de 1, 5, 10, 20, 40, 60, 90 și 120 min s-a prelevat câte 5 mL de probă și s-a determinat concentrația remanentă a antibioticelor, antiinflamatoarelor (C_t) și consumul chimic de oxigen (CCO_t).

2.2. Metode de analiză

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate cu ajutorul spectrofotometrului UV/Vis T80+ dotat cu soft de înregistrare a spectrelor și de prelucrare a datelor. Spectrofotometria s-a aplicat pentru determinarea concentrației remanente a medicamentelor după maximul de absorbție (C_t) și concentrația compușilor organici (CCO_t), conform metodicelor.

Concentrația remanentă a *amoxicilinei* – C_t (mg/L) a fost determinată din curba de calibare, conform ecuației de regresie: y = 0,0009x + 0,0041, unde coeficientul de corelație este 0,9992. Mecanismul de formare a complexului este bazat pe diazotarea acidului sulfanilic cu ionul nitrit în mediul acid și pe cuplarea produsului cu AMX în mediul alcalin cu utilizarea soluției de Na_2CO_3. Ca urmare, se formează un azocolorant gălbui, iar absorbanța complexului format se măsoară la 455 nm față de proba martor. Legea Lambert -Beer se respectă în intervalul de concentrație 5-400 mg/L [1].

Concentrația remanentă a *cefalexinei* – C_t (mg/L) a fost determinată prin măsurarea absorbanței la λ = 260 nm din curba de calibrare, conform ecuației de regresie: y = 0,0298x + 0,00458, unde coeficientul de corelație este 0,9994. În conformitate cu legea Lambert-Beer, concentrațiile se înscriu pe o dreaptă în intervalul de concentrații de la 1,0 până la 100 mg/L [3].

Concentrația remanentă a *diclofenacului sodic* – C_t (mg/L) a fost determinată prin măsurarea absorbanței la λ = 276 nm din ecuația curbei de etalonare, conform ecuației dreptei: y = 0,0252x + 0,0636, unde coeficientul de corelație este 0,9993. Legea Lambert-Beer se respectă în intervalul de concentrație de la 5,0 până la 100 mg/L [5].

Performanța de degradare a fost calculată conform relației 1:

$$\boldsymbol{P\,(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100\%} \qquad (1)$$

unde: C_0 - concentrația inițială a medicamentelor (mg/L), iar C_t - concentrația remanentă a medicamentelor (mg/L).

Concentrația compușilor organici a fost determinată din curba de etalonare pentru CCO**,** conform ecuației dreptei y = 0,0016 x + 0,003, unde coeficientul de corelație este 0,9998. În baza valorilor

CCO_t, s-a calculat gradul de oxidare/mineralizare, conform relației 2:

$$\boldsymbol{Oxid/min\,(\%) = \frac{(CCO_0 - CCO_t)}{CCO_0} \cdot 100\%} \qquad (2)$$

unde CCO_0 este valorarea CCO_0 la timpul 0, iar CCO_t este valoarea CCO la timpul t

(min) [8].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Performanța de degradare a substanțelor medicamentoase se mărește odată cu mărirea timpului de reacție de la 0 până la 40 min, în medie, cu 20%, la concentrația ionilor Fe^{2+} de 0,001 mM. Cu mărirea concentrației ionilor Fe^{2+} de la 0,001 până la 0,01 mM, atât degradarea cât și oxidarea/mineralizarea amestecului de medicamente se micșorează. Aceeași legitate se respectă și la mărirea concentrației peroxidului de hidrogen de la 0,001 până la 0,1 mM, însă performanța de degradare este diferită si depinde de natura medicamentului: 13,4% pentru amoxicilină, 16% pentru cefalexină și 33,6% pentru diclofenacul sodic. Această diferență poate fi explicată prin faptul că medicamentele studiate reacționează diferit cu radicalii OH. Amoxicilina și diclofenacul au în structura inelului benzenic substituenți de ordinul unu, care se oxidează în condiții mult mai dure. Astfel, gradul de oxidare/mineralizare a amestecului de medicamente este maxim (85%), atunci când raportul dintre catalizator și oxidant este doi.

La oxidarea omogenă Fenton a sistemului mixt amoxicilină (AMX) și cefalexină (CLX), s-a constatat că degradarea amoxicilinei are loc mai rapid și mai avansat (90%) comparativ cu degradarea cefalexinei (70%). Aceasta are loc datorită prezenței inelului benzenic din structrura AMX care, fiind un substituent de gradul I ce conține grupa OH, duce la mărirea densității electronice în inelul benzenic. Astfel, la oxidarea antibioticelor se formează produși intermediari cum ar fi acidul hidroxibenzoic pentru AMX și acidul benzoic pentru CLX, care, la rândul lor, au reactivitate diferită față de radicalii OH, formându-se, în continuare, acizi carboxilici saturați și nesaturați.

Natura produșilor intermediari formați influențează atât gradul de degradare, cât și gradul de oxidare/mineralizare. Rezultatele cercetărilor relevă că AMX are un grad de oxidare/mineralizare mai mare (97%) comparativ cu CLX (93%). Dacă se compară rezultatele proceselor de oxidare Fenton a diclofenacului sodic (care are ioni de clor - substituent de ordinul 1 în compoziția inelului benzenic) cu cele ale cefalexinei (care nu conține substituenți în compoziția inelului benzenic), se observă că gradul de degradare a diclofenacului este cu mult mai mare (90%) decât cel al cefalexinei (70%). Aceeași legitate se respectă și pentru gradul de oxidare/mineralizare. La oxidarea DFC se obține acidul diclobenzoic ca produs intermediar, ceea ce-i permite sa se oxideze mai eficient (91%) datorită prezenței substituentului de gradul 1 (ionii Cl^-), comparativ cu acidul benzoic care se obține la oxidarea și degradarea cefalexinei și, care nu conține substituenți.

Prin urmare, s-a stabilit (Tabelul 2) că gradul de degradare și oxidare/mineralizare este mai mare pentru substanțele medicamentoase care conțin substituenți de ordinul 1 în compoziția inelului benzenic din moleculele amoxicilinei și a diclofenacului sodic, iar medicamentele care nu conțin substituenți în inelul benzenic (cefalexina), au gradul de degradare și oxidare/mineralizare mai mic, iar soluțiile nu se epurează până la normele de deversare în bazinele acvatice.

De aceea a fost studiat procesul de oxidare cu reagentul Fenton a substanțelor medicamentoase în prezența substanțelor surfactante, care conțin inele benzenice – dodecilbenzosulfonat de sodiu și care nu conțin inele benzenice – bromura de cetrimoniu.

Rezultatele cercetărilor, prin comparaţie, sunt prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 2

Oxidarea/mineralizarea poluanţilor emergenţi în lipsa şi prezenţa surfactanţilor; $[Fe^{2+}]_0$ = 0,2 mM, $[H_2O_2]_0$ = 2 mM, pH = 2,5, 25 ^{0}C

	$[AMX : CLX : DFC]_0$,					
t, min	***[AMX : CLX : DFC]$_0$***		***[AMX : CLX : DFC: SBS]$_0$***		***[AMX : CLX : DFC: SBS : CTAB]$_0$***	
	CCO, mgO/L	**Oxid/min, %**	**CCO, mgO/L**	**Oxid/min, %**	**CCO, mgO/L**	**Oxid/min, %**
0	**70**	**-**	**100**	**-**	**135**	-
1	18,1	74,1	15,6	84,4	17,5	87,0
5	16,9	75,9	11,9	88,1	16,9	87,5
10	15,6	77,7	11,3	88,7	15,6	88,4
20	13,8	80,3	10,6	89,4	18,8	86,1
30	12,5	82,1	15,6	84,4	18,8	86,1

Conform datelor din tabel, prezenţa substanţelor surfactante (surfactant anionic şi cationic) în soluţiile ce conţin mix de medicamente, duce la mărirea gradului de oxidare/mineralizare. Astfel, în prezenţa surfactantului anionic SBS care conţine inele benzenice, valorile CCO_t a sistemului mixt de medicamente *[AMX : CLX : DFC: SBS]$_0$* s-au redus cu trei unităţi, timp de 30 min, iar oxidarea/mineralizarea s-a realizat, în medie, 84%, comparativ cu sistemul mixt *[AMX : CLX : DFC]$_0$*. Prezenţa surfactantului cationic în sistemele mixte *[AMX : CLX : DFC: SBS : CTAB]$_0$* din a cărei structură lipseşte inelul benzenic, măreşte valorile CCO_t. Aceste măriri sunt cauzate de lipsa inelelor benzenice din structura surfactantului CTAB, care sunt destul de stabile şi se supun atât oxidării, cît şi mineralizării mai lent, chiar şi în prezenţa radicalilor OH.

CONCLUZII

1. La oxidarea Fenton a mixtului de medicamente (amoxicilină, cefalexină şi doclofenac sodic) din soluţie apoasă cu concentraţia totală de 30 mg/L, s-a constatat că atât performanţa de degradare, cât şi gradul de oxidare/mineralizare depinde de raportul concentraţiilor dintre reactanţi $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$.

2. Prezenţa substanţelor surfactante (surfactant anionic şi cationic) în soluţiile ce conţin mix de medicamente, duce la mărirea gradului de oxidare/mineralizare de la 74 până la 84% în prezenţa sodiului docecilbenzosulfonat care conţine inele benzenice şi de la 84 până la 88% în prezenţa şi a bromurei de cetrimoniu din a cărei structură lipseşte inelul benzenic. Inelele benzenice sunt destul de stabile şi se supun oxidării si mineralizării mai lent, chiar şi în prezenţa radicalilor OH.

Referinţe:

1. GONTA, M., MOCANU, L., PORUBIN-SCHIMBATOR, V. *Advanced oxidation processes for mineralization of amoxicillin in aqueous solutions*. In: Handbook of Research on Water Sciences and Society, Chapter 14, IGI GLOBAL, 2022, p. 315-340. DOI: 10.4018/978-1-7998-7356-3.ch014
2. GONTA, M., PORUBIN-SCHIMBATOR V., MOCANU, L. *Comparative oxidation of surfactants cetyltrimethylammonium bromide and sodium 2-ethyl-hexyl sulfate in aqueous solutions by using Fenton's reagent*. In: Handbook of Research on Water Sciences and Society, Chapter 3, IGI GLOBAL, 2022, p. 64-86. DOI: 10.4018/978-1-7998-7356-3.ch003.
3. MOCANU, L., GONŢA, M., MATVEEVICI, V., DUCA, Gh., PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Îndepărtarea cefalexinei din soluții apoase utilizând procesul fotocatalitic Fenton. In: *Revista de Ştiinţă, Inovare, Cultură şi Artă „Akademos*". 2021, 2(61), pp. 3-60. ISSN 1857-0461, DOI: 10.52673/18570461.21.2-61.03
4. GONŢA, M., MOCANU, L., MATVEEVICI, V. Degradarea/mineralizarea antibioticelor în soluții apoase prin aplicarea proceselor de oxidare avansată. În: *Studia Universitatis Moldaviae Seria (Științe Reale și ale Naturii)*, 2022, 1(151), p. 70-78. ISSN 1814-3237. DOI: https://doi.org/10.5281/zenodo.6695787
5. MOCANU, L., GONŢA, M., MATVEEVICI, V. Degradarea/mineralizarea diclofenacului sodic din soluții apoase prin aplicarea fotolizei și a proceselor de oxidare avansată. În: Studia Universitatis Moldaviae Seria (Științe Reale și ale Naturii), 2022, 6(156), p. 172-181. DOI: https://doi.org/10.5281/zenodo.7445826
6. PORUBIN–SCHIMBĂTOR, V., GONŢA, M., MOCANU, L. Oxidarea fotocatalitică omogenă și eterogenă cu TiO_2/H_2O_2 si Fe^{2+}/H_2O_2 (reagentul Fenton) a surfactantului cationic bromură de cetiltrimetilamoniu. În: *Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii),* 2020, 6(133), p. 167-176. ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X.
7. PORUBIN–SCHIMBATOR, V., GONŢA, M., MOCANU, L. Procesele avansate de oxidare (reagentul Fenton) pentru mineralizarea surfactantului cationic cetiltrimetil-amoniu bromide. În: *Perspectivele şi Problemele Integrării în Spaţiul European al Cercetării şi Educaţiei,* Cahul, 2020, 7(1), p. 332-337. ISBN 978-9975-88-040-4
8. Surpateanu, M., Zaharia C. Determinarea substanțelor oxidabile din apă. În: *Chimia Mediului: teste de control în laborator și probleme* (I), 2013-2014, p. 45-46, https:// www.scribd.com/document/412350778/Chimia-Mediului-Aplicatii-2013-2014.
9. www.sigmaaldrich.com

Lucrarea a fost efectuată în cadrul Programului de Stat Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu, cu cifrul 20.80009.500727, finanțat de către Ministerul Educației și Cercetării al Republicii Moldova.

CALCULUL TERMODINAMIC AL SOLUBILITĂȚII ȘI pH-ului SOLUBILITĂȚII MINIME A OXIZILOR ȘI HIDROXIZILOR PUȚIN SOLUBILI

THERMODYNAMIC CALCULATION OF THE SOLUBILITY AND MINIMUM SOLUBILITY pH OF SLIGHTLY SOLUBLE OXIDES AND HYDROXIDES

Igor POVAR, ORCID: 0000-0003-2536-6706
Oxana SPÎNU, ORCID: 0000-0002-3166-1931
Boris PINTILIE, ORCID:
Institutul de Chimie al Universității de Stat din Moldova,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 544.35

e-mail: ipovar@yahoo.ca

The equation for calculating the minimum solubility pH (pH_{min}) of sparingly soluble hydroxides and oxides with different compositions and natures under the conditions of polynuclear hydrolysis of the metal ion has been deduced. The deduced equation includes a parameter that characterizes the degree of formation of polynuclear hydroxocomplexes. For solubility calculations, the hydrolysis constants available in the literature or the formation constants of hydroxocomplexes, as well as the characteristic solubility product values of freshly precipitated sediments and the ionic product of water (Kw), have been utilized.

Cuvinte-cheie:*funcția Bjerrum,solubilitate minimă, stabilitate termodinamică*

INTRODUCERE

Conținutul de ioni metalici din apa uzată tratată este determinat de solubilitatea fazei solide. Prin urmare, eficacitatea metodei de reactiv poate fi estimată prin compararea solubilității hidroxizilor de metale grele într-un mediu apos cu valorile concentrației maxime admisibile (CMA) ale ionilor metalici în rezervoarele de apă pentru diferite aplicații. De obicei, solubilitatea compușilor slab solubili este calculată din produsul de solubilitate. Totuși, așa cum a fost stabilit experimental, pentru a determina solubilitatea hidroxizilor metalici în soluții apoase, este necesar de a lua în considerare în mod cantitativ procesul de hidroliză, care crește semnificativ solubilitatea hidroxizilor.

În modelul termodinamic de echilibru elaborat este necesar de a identificaun șir de parametri de bază: (1) pH-ul inițial, (2) concentrația inițială a ionilor metalici, (3) produsul de solubilitate a hidroxidului metalic și (4) hidroxocomplecșii formați în rezultatul hidrolizei ionului metalic. Vom prezenta deducerea termodinamică succintă a ecuațiilor

pentru calculul pH-ului solubilității minime (pH_{min}) a hidroxizilor și oxizilor puțin solubili de compoziție și natură diferită în condițiile hidrolizei polinucleare a ionului metalic. În baza exemplului hidroxidului $Cu(OH)_{2(S)}$va fidemonstrată dependența considerabilă a pH_{min} de concentrația totală a ionului metalic în soluție.

PARTEA TEORETICĂ

Aici este prezentată o metodă termodinamică de calcul al pH_{min}al hidroxizilor și oxizilor puțin solubili, care permite evidența posibilității de hidroliză polinucleară a ionului metalic.Deducerea detaliată a ecuațiilor de calcul pe exemplul echilibrului hidroxidului puțin solubil $M(OH)_{n(S)}$cu soluția apoasă saturată a fost prezentată de unul de autori în lucrarea [1]:

$$M(OH)_{n(S)} + nH^+ = M^{n+} + nH_2O \tag{1}$$

Constanta termodinamică a reacției este egală cu

$$K_S^0 = \frac{a_{M^{n+}}}{a_{H^+}^n}, \tag{2}$$

unde $a_{M^{n+}}$ și a_{H^+} sunt activitățile speciilor respective.

În cazul formării hidroxocomplecșilor polinucleari în conformitate cu ecuația:

$$iM^{n+} + jH_2O = M_i(OH)_j^{ni-j} + nH^+, \qquad K_{ij} \tag{3}$$

unde K_{ij}reprezintă constanta reacției de hidroliză (3):

$$K_{ij} = \frac{[M_i(OH)_j][H]^n}{[M]^i}.$$

funcția $\alpha_M = f(pH, C_M)$ poate fi redată prin relația (sarcinile particulelor sunt omise):

$$\alpha_M = 1 + \sum_{i=1}\sum_{j=1} iK_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-j} = \frac{C_M}{[M]}, \tag{4}$$

Ținând cont de ultima expresie, vom formula definițiile a două funcții secundare de concentrație

$$f_{ij} = \frac{i[M_i(OH)_j]}{C_M} = \frac{iK_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-j}}{1 + \sum_{i=1}\sum_{j=1} iK_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-j}}, \tag{5}$$

$$\overline{m} = \frac{\sum_{i=1}\sum_{j=1} ijK_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-j}}{1 + \sum_{i=1}\sum_{j=1} iK_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-j}} = \sum_{i=1}\sum_{j=1} jf_{ij} \tag{6}$$

Aici f_{ij} reprezintă fracția molară parțială a compusului complex $M_i(OH)_j$, iar $\overline{m}$ - funcția de formare.Autorii [2] au demonstrat că condiția solubilității minime a precipitatului $M(OH)_{n(S)}$ poate fi redată prin expresia:

$$\frac{\overline{m}}{\sum_{i=1}\sum_{j=0} if_{ij}} = \overline{m}\Phi = n\,. \tag{7}$$

Aici funcția Φeste descrisă prin intermediul expresiei:

$$\Phi = \frac{1+\sum_{i=1}\sum_{j=1} iK_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-j}}{1+\sum_{i=1}\sum_{j=1} i^2K_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-j}}.$$

În cazul reacției de formare-dizolvare a precipitatului de oxid cu compoziția M_pO_q în conformitate cu ecuația:

$$\frac{1}{p}M_pO_{q(S)} + \frac{2q}{p}H = M + \frac{q}{p}H_2O, \qquad K_S = \frac{[M]}{[H]^{2q/p}},$$

unde $K_S$este constanta de echilibru s-a obținut următoarea condiție de solubilitate minimă a precipitatului de oxid cu compoziția M_pO_q:

$$\overline{m}\Phi = \frac{2q}{p}$$

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru calculul funcțiilor termodinamice deduse au fost elaborate și utilizate programe de calcul computerizat al expresiilor termodinamice globale.

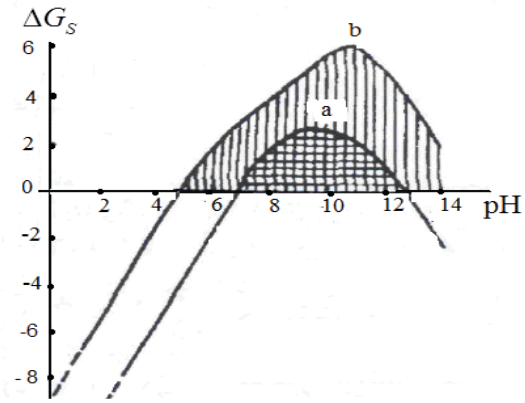


Fig. 1. Variația energiei Gibbs a reacției de formare-dizolvare a hidroxidului de cupru (II) în funcție de valoarea pH-ului pentru diferite concentrații ale ionului de cuprul, mol/L:***a***- $1\cdot10^{-5}$; ***b*** - $1\cdot10^{-1}$.

În Fig. 1 sunt prezentate rezultatele calculului funcției $\Delta G_S = f(pH)$ pentru sistemul $Cu(OH)_{2(S)}$ - *soluție apoasă* pentru diferite concentrații ale ionului de cupru în soluție. În

acest sistem se formează hidroxocomplecșii mononucleari $Cu(OH)_j^{2-j}$, dar și complexul polinuclear $Cu_2(OH)_2^{2+}$. Precipitatul $Cu(OH)_{2(S)}$ se formează în condițiile $\Delta G_S > 0$ (domeniile hașurate în Fig. 1).În Tabelul 1 sunt prezentate rezultatele calculului pH_{min}, Φși $\overline{m}$ pentru diferite concentrații ale cuprului în soluție. Cum putem observa, există o dependență considerabilă apH_{min} de C_M^0.

Tabelul 1

Valorile pH-ului solubilității minime a $Cu(OH)_{2(S)}$

C_M^0, **mol/L**	pH_{min}	$\overline{m}$	**Φ**
1	11.315	2.717	0.736
1 x 10^{-1}	11.092	2.645	0.756
1 x 10^{-3}	10.605	2.448	0.817
1 x 10^{-5}	10.102	2.152	0.929
*	9.900	2.000	1.000

Pentru sistemul cercetat condiția (7) se formulează în modul următor:

$$\frac{\sum_{j=1} jf_{ij} + 2f_{22}}{1 + f_{22}} = 2. \tag{8}$$

Dacă vom descompune funcția $\overline{m}$ în termeni separați, care caracterizează formarea hidroxocomplecșilor mononucleari și polinucleari $\overline{m}_1$ și $\overline{m}_\pi$, respectiv:

$$\overline{m} = \overline{m}_1 + \overline{m}_\pi = \sum_{j=1} jf_{ij} + 2f_{22}, \tag{9}$$

atunci obținem relații neobișnuite:

$$\overline{m}_1 = n, \quad \Phi = \frac{\overline{m}_1}{\overline{m}_1 + \overline{m}_\pi} = \frac{\overline{m}_1}{\overline{m}}. \tag{10}$$

Pentru studiul efectului hidroxocomplecșilor asupra solubilității hidroxizilor metalelor grele, după calcularea solubilității minime folosind ecuațiile (5) s-a calculat fracția molară a fiecăruia dintre hidroxocomplecși ca contribuție în solubilitatea totală a unuia sau altui hidroxid de metal. Calculele arată că, la solubilitate minimă, contribuția principală la aceasta nu este realizată de cationii metalici, ci esențial de complecșii cu încărcarea zero, ai căror contribuție depășește de obicei 75%. Calculele au arătat că creșterea solubilității cu scăderea pH-ului se explică prin conținutul predominant al hidroxocomplecșilor neutri și încărcați pozitiv, iar odată cu creșterea pH-ului, are loc mărirea conținutului de hidroxocomplecși încărcați negativ, de tip anionic. În figurile 2-3 sunt prezentate curbele variației energiei Gibbs a procesului de formare-dizolvare a hidroxidului de metal în funcție de valoarea pH-ului pentru diferite valori ale concentrației totale a ionului metalic C_M^0. Se observă că scăderea C_M^0 conduce la îngustarea dome-

niilor de stabilitate a hidroxizilor metalici în stare solidă. De exemplu, precipitatul hidroxidui de plumb $Pb(OH)_{2(S)}$ la $C_M^0 = 1 \cdot 10^{-5}$mol/L în domeniul pH-ului studiat nu se formează.

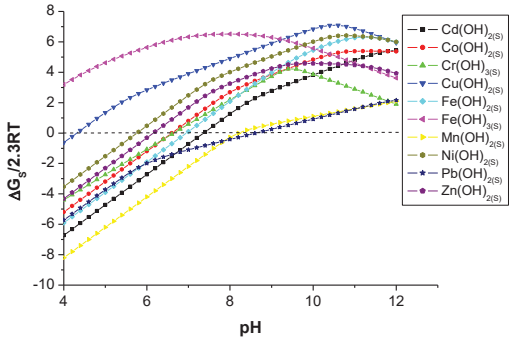


Fig. 2. Variația energiei Gibbs a reacției de formare-dizolvare a hidroxidului de metal în funcție de valoarea pH-ului la $C_M^0 = 1 \cdot 10^{-1}$ mol L^{-1}

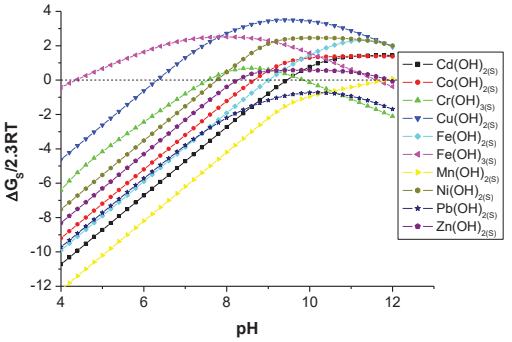


Fig. 3. Variația energiei Gibbs a reacției de formare-dizolvare a hidroxidului de metal în funcție de valoarea pH-ului la $C_M^0 = 1 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1}

Tabelul 2

Valorile pH-ului solubilității minime a hidroxidului ionului metalic $M(OH)_{n(S)}$ la diferite concentrații totale ale ionului metalic C_M^0

Hidroxidul $M(OH)_{n(S)}$	**pH_{min}**		
	$C_M^0 = 1 \cdot 10^{-1}$ mol/L	**$C_M^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L**	**$C_M^0 = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L**
$Cd(OH)_{2(S)}$	> 12.0	> 12.0	11.8
$Co(OH)_{2(S)}$	11.2 – 11.4	11.2	11.2
$Cr(OH)_{3(S)}$	9.4	-	8.6
$Cu(OH)_{2(S)}$	10.6	10.0	9.4
$Fe(OH)_{2(S)}$	11.2	11.2	11.2
$Fe(OH)_{3(S)}$	8.0	8.0	8.0
$Mn(OH)_{2(S)}$	> 12.0	> 12.0	12
$Ni(OH)_{2(S)}$	10.8	10.2	10.2
$Pb(OH)_{2(S)}$	> 12.0	11.0	-
$Zn(OH)_{2(S)}$	9.8 – 10.0	9.8	9.8

În Tabelul 2 sunt listate valorile pH-ului solubilității minime a hidroxidului ionului metalic $M(OH)_{n(S)}$, reieșind din funcțiile calculate $\Delta G_S = f(pH)_{C_M^0}$. După cum se poate

observa, pentru o serie de metale aceste valori depind substanțial de concentrația totală a ionului metalic în soluție. Odată cu variația concentrațiilor totale ale ionului metalic se schimbă și intervalul de pH care corespunde formării hidroxidului $M(OH)_{n(S)}$.

CONCLUZII

Metoda elaborată pentru calculul pH-ului de stabilitate termodinamică a hidroxizilor metalici permite stabilirea unor relații între constantele de formare ale hidroxocomplecșilor metalici, produsele de solubilitate, concentrațiile totale ale ionilor metalici în apele uzate în funcție de pH-ul mediului. De asemenea, poate fi evaluată eficiența metodei de precipitare chimică a hidroxizilor ionilor metalici în procesul de tratare a apelor uzate și stabili intervalul optim de pH care corespunde solubilității minime a hidroxizilor în soluții apoase. Datele obținute fac posibilă perfecționarea proceselor de purificare a apelor naturale și industriale de ionii metalelor grele.

Referințe:

1. POVAR, I. Thermodynamic calculation of the pH of the minimum solubility of poorly soluble oxides and hydroxides under conditions of polynuclear hydrolysis of a metal ion. În:*Ukrainian Chemistry Journal*. 1994. nr.60, p.371-376.
2. POVAR, I., PINTILIE, B., SPINU, O. *Aplicații practice la reacțiile în sisteme omogene și eterogene apoase (echilibre chimice complexe).* Chişinău: CEP USM, 2021. 280 p. ISBN 978-9975-158-99-2.

Lucrarea a fost elaborată în cadrul proiectului ,, Studiul și gestionarea surselor de poluare pentru elaborarea recomandărilor de implementare a măsurilor de reducere a impactului negativ asupra mediului și sănătății populației”, Cifrul 20.80009.7007.20.

SYNTHESIS, COMPUTATIONAL PHARMACOKINETICS REPORT, ADMET STUDY AND MOLECULAR DOCKING OF NEW THIOSEMICARBAZONES POTENTIAL INHIBITORS OF HER2 -POSITIVE BREAST CANCER

SINTEZĂ, FARMACOCINETICĂ COMPUTAȚIONALĂ, STUDIU ADMET ȘI ANDOAREA MOLECULARĂ (DOCKING) A NOILOR TIOSEMICARBAZONE INHIBITORI POTENȚIALI AI CANCERULUI DE SÂN HER2

Roman RUSNAC, ORCID: 0000-0002-5713-5251
Andrei CIURSIN, ORCID: 0000-0002-3160-4582
Aurelian GULEA, ORCID: 0000-0003-2010-7959
Laboratory of Advanced Materials in Biopharmaceuticals and Technics,
Moldova State University, Chisinau, Republic of Moldova

CZU: 544.142.3:547-304.6:618.19-006.6

e-mail: roman.rusnac@usm.md
e-mail: andrei.ciursin@gmail.com
e-mail: guleaaurelian@gmail.com

To maintain a high level of healthcare, humanity needs to develop new drugs. Thiosemicarbazones represent a very interesting class of substances from the point of view of their biological activities. Despite this, their use is very limited due to their toxicity. To solve this problem, it is possible to synthesize thiosemicarbazones based on natural substances. This can reduce their toxicity without loss of effectiveness. A number of computational methods can be used for the design and preliminary evaluation of thiosemicarbazones, which will help eliminate many unsuitable candidates. This will help reduce the cost and speed up the pace of development of new effective substances from this class. Such methods include ADMET calculations and molecular docking.

***Keywords**: Thiosemicarbazones, anticancer, HER2, molecular docking, ADMET.*

Pentru a menține un nivel ridicat de asistență medicală, omenirea trebuie să dezvolte în permanență noi medicamente. Tiosemicarbazonele reprezintă o clasă foarte interesantă de substanțe din punct de vedere al gamei de activități biologice. În ciuda acestui fapt, utilizarea lor este foarte limitată din cauza toxicității lor. Pentru a rezolva această problemă, este posibil să se sintetizeze tiosemicarbazone pe bază de substanțe naturale. Acest lucru le poate reduce toxicitatea fără pierderea eficacității. O serie de metode de calcul pot fi utilizate pentru proiectarea și evaluarea preliminară a tiosemicarbazonelor, ceea ce va ajuta la eliminarea unor candidați nepotriviți. Acest lucru va ajuta la reducerea costurilor și la accelerarea ritmului de dezvoltare a noilor substanțe eficiente din această clasă. Astfel de metode includ calcule ADMET și andocare moleculară.

***Cuvinte-cheie:** tiosemicarbazone, anticancer, HER2, andocare moleculară, ADMET.*

INTRODUCTION

In recent years, humanity has faced numerous health challenges. The development of antibiotic resistance is of great concern. New epidemics and global pandemics are forcing greater investment in healthcare and research of methods of combating them. Along with the development of medicine, and as this resulted, increase in average life expectancy, there also followed an increase in the incidence of cancer diagnoses in humans. However, their treatment methods are not at the level of our expectations. Many of these factors indicate an urgent need to develop new drugs.

Unfortunately, the development of a new effective drug is currently very expensive – about 1,9 billion used (**Figure 1**). Most of the substances being tested fail tests, and the synthesis of the substance itself can be really expensive. Based on this, the question arises of optimizing this process, which would help save not only money, but also time.

Optimizing the process of discovering new biologically active molecules may involve computer modeling of some of their properties. This stage is not so expensive and time-consuming. At the same time, it will help to determine a huge number of substances that are obviously unsuitable for medical purposes or simply those that fundamentally cannot exhibit the biological activities we need. In addition, this procedure will help to clarify the directions of real biological testing.

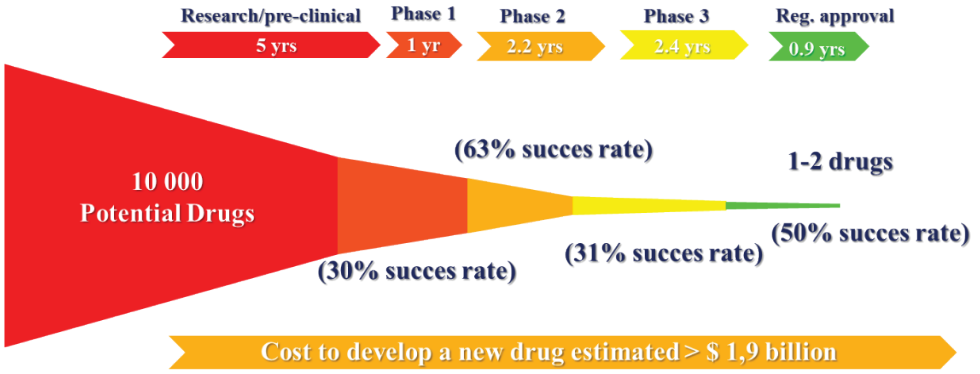


Figure 1. Schematic representation of the process of discovering a new drug [1]

At the moment, there are many directions in the development of new medicines. Among all the diversity, thiosemicarbazones can be distinguished. This class of substances has already proven itself. The substance 3-aminopyridine-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone (Triapine®) is used in the treatment of cancer, or the well-known nitrofurazone, although not exactly a thiosemicarbazone, belongs to the class of semicarbazones (the only difference is the replacement of the oxygen atom in semicarbazones with a sulfur atom in thiosemicarbazones), has an antimicrobial effect and is widely used. A major disadvantage of thiosemicarbazones is their toxicity. For the most part, this limits their use. It’s worth noting that their toxicity depends largely on the structure of substi-

tuents in the composition of thiosemicarbazones. In this regard, the development of new thiosemicarbazones based on natural non-toxic substances is of great interest. This may help reduce toxicity, but should not affect effectiveness.

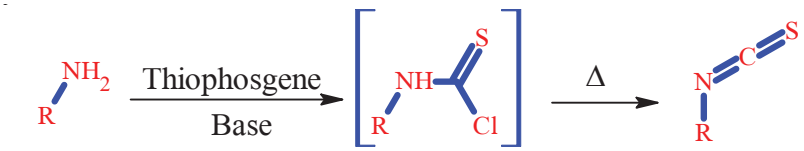
In this work, thiosemicarbazones were synthesized based on α-hexyl cinnamaldehyde. This substance is a derivative of cinnamaldehyde, which is a natural substance that is widely used in the perfume and food industries due to its specific smell and taste. Cinnamaldehyde is non-toxic to humans and has antifungal properties, which also determined its use as a fungicide in the agricultural industry. Various aliphatic radicals were also used to evaluate their effect on the properties of the resulting thiosemicarbazones.

MATERIALS AND METHODS

Research was carried out in the "Advanced Materials in Biopharmaceuticals and Technic" Scientific Research Laboratory of the State University of Moldova. The reagents for synthesis were purchased from "Sigma Aldrich", "Alfa Aesar" and "Acros Organics". No additional purification was performed.

The procedure described in the source [2] was used for the synthesis of the target thiosemicarbazones. Schemes, general procedures, and descriptions of the syntheses performed are presented below.

Synthesis of isothiocyanates



R=*cyclohexyl;ethyl; octyl.*

Figure 2. Scheme of synthesis of isothiocyanates from primary amines

Synthesis of cyclohexyl isothiocyanate

One equivalent of cyclohexylamine was mixed with a solution of $NaHCO_3$ (two equivalents) in water. A solution of thiophosgene (one equivalent) in hexane was carefully added dropwise to the obtained solution, with constant stirring and cooling of the reactant mixture in an ice-salt bath. After the addition of thiophosgene (with the drop, in a hexane - solvent immiscible with water), the mixture was stirred for 3 hours at room temperature. The hexane layer was separated, and washed 3 times with saturated $NaHCO_3$ solution, then washed 3 times with distilled water. The resulting hexane solution of cyclohexyl isothiocyanate was dried with Na_2SO_4. Obtained: colorless oil, yield 85-92%.

Synthesis of ethyl 2-isothiocyanatoacetate

Ethyl 2-aminoacetate (one equivalent) and $NaHCO_3$ (two equivalents) were dissolved in water. Thiophosgene (one equivalent) dissolved in hexane is added to the obtai-

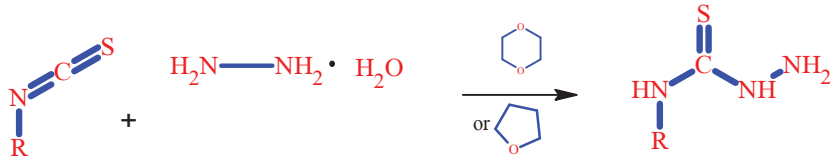
ned solution, with constant stirring, and the reaction mixture is cooled in an ice-salt bath. After the addition of thiophosgene is finished, the reaction mixture is stirred at room temperature for 3 hours. The hexane layer is separated and washed 3 times with saturated $NaHCO_3$ solution and 3 more times with distilled water, after separated and dried with anhydrous Na_2SO_4.The solution is concentrated by distillation of hexane and purified using flash column chromatography with hexane-ethyl acetate (2:1) as eluent. Pink oil is obtained, yield 70-75%.

Synthesis of octyl isothiocyanate

Octylamine (one equivalent) is mixed with a solution of $NaHCO_3$ (two equivalents) in water. A solution of thiophosgene (one equivalent) in hexane is carefully added dropwise to the obtained solution, with constant stirring and cooling of the reactant mixture in an ice-salt bath. After the addition of thiophosgene, the mixture was stirred for 3 hours at room temperature. The hexane layer was separated, and washed 3 times with saturated $NaHCO_3$ solution, then washed 3 times with distilled water. The resulting octyl isothiocyanate solution in hexane was dried by addition of anhydrous Na_2SO_4. Obtained: light yellowish oil, yield 84-95%.

Synthesis of thiosemicarbazides

Hydrazine monohydrate dissolves in tetrahydrofuran/dioxane. An isothiocyanate solution is added dropwise to the resulting solution. The reaction mixture is constantly cooled in an ice-salt bath. After quantitative addition of all the isothiocyanate, the mixture is stirred for about 30 minutes. The precipitate that forms is filtered, washed with cold ethanol and dried.



R=*cyclohexyl;ethyl; octyl.*

Figure 3. Synthesis scheme of thiosemicarbazides from isothiocyanate

Synthesis of N-methylhydrazinecarbothioamide

Alcoholic solution of methyl isothiocyanate is added dropwise to the tetrahydrofuran/dioxane solution of hydrazine monohydrate, with constant stirring. The reaction mixture is cooled in an ice bath. A white precipitate is observed. Then, the mixture is stirred for 30 minutes at room temperature. The obtained solid is filtered, washed with cold tetrahydrofuran/dioxane and air dried. Obtained: white solid, yield 87-89%.

Synthesis of N-ethylhydrazinecarbothioamide

Alcoholic solution of ethyl isothiocyanate is added dropwise to the tetrahydrofuran/dioxane solution of hydrazine monohydrate, with constant stirring. The reaction mixture

is cooled in an ice bath. A white precipitate is observed. Then, the mixture is stirred for 30 minutes at room temperature. The obtained solid is filtered, washed with cold tetrahydrofuran/dioxane and air dried. Obtained: white solid, yield 91-96%.

Synthesis of N-(prop-2-en-1-yl)hydrazinecarbotioamide

Alcoholic solution of allyl isothiocyanate is added dropwise to the tetrahydrofuran/dioxane solution of hydrazine monohydrate, with constant stirring. The reaction mixture is cooled in an ice bath. A white precipitate is observed. Then, the mixture is stirred for 30 minutes at room temperature. The obtained solid is filtered, washed with cold tetrahydrofuran/dioxane and air dried. Obtained: white solid, yield 90-96%.

Synthesis of N-hexylhydrazine carbotioamide

Alcoholic solution of hexyl isothiocyanate is added dropwise to the tetrahydrofuran/dioxane solution of hydrazine monohydrate, with constant stirring. The reaction mixture is cooled in an ice bath. A white precipitate is observed. Then, the mixture is stirred for 30 minutes at room temperature. The obtained solid is filtered, washed with cold tetrahydrofuran/dioxane and air dried. Obtained: white solid, yield 83%.

Synthesis of N-octylhydrazinecarbothioamide

Alcoholic solution of octyl isothiocyanate is added dropwise to the tetrahydrofuran/dioxane solution of hydrazine monohydrate, with constant stirring. The reaction mixture is cooled in an ice bath. A white precipitate is observed. Then, the mixture is stirred for 30 minutes at room temperature. The obtained solid is filtered, washed with cold tetrahydrofuran/dioxane and air dried. Obtained: white solid, yield 95-97%.

Synthesis of N-cyclohexylhydrazinecarbotioamide

Alcoholic solution of cyclohexyl isothiocyanate is added dropwise to the alcoholic solution of hydrazine monohydrate, with constant stirring. The reaction mixture is cooled in an ice bath. A white precipitate is observed. Then, the mixture is stirred for 30 minutes at room temperature. The obtained solid is filtered, washed with cold tetrahydrofuran/dioxane and air dried. Obtained: white solid, yield 94-95%.

Synthesis of N-(bicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)hydrazinecarbothioamide

Alcoholic solution of norbornyl isothiocyanate is added dropwise to the tetrahydrofuran/dioxane solution of hydrazine monohydrate, with constant stirring. The reaction mixture is cooled in an ice bath. A white precipitate is observed. Then, the mixture is stirred for 30 minutes at room temperature. The obtained solid is filtered, washed with cold tetrahydrofuran/dioxane and air dried. Obtained: white solid, yield 77-80%.

Synthesis of 2-[(aminocarbamothioyl)amino]ethyl acetate

To an alcoholic solution of hydrazine monohydrate, with constant stirring, an tetrahydrofuran/dioxane solution of ethyl 2-isothiocyanatoacetate is added dropwise. The reaction mixture is cooled in an ice bath. The apparition of the pink precipitate is observed. Then, the mixture is stirred for 30 minutes at room temperature. The obtained solid is filtered, washed with cold tetrahydrofuran/dioxane and air dried. Obtained: pink solid, 90-93% yield.

Synthesis of thiosemicarbazones

All thiosemicarbazones were synthetized using the following general procedure. In a round-bottomed flask equipped with an ascending refrigerant, thiosemicarbazide and carbonyl compound are added in a 1:1 molar ratio. Ethanol is used as a solvent. For catalysis 3-5 drops of glacial acetic acid are added. The mixture is refluxed for 1-8 hours (chromatographic control of the consumption of the initial substances, TLC). After, the flask with the synthesis mixture is cooled. The solid obtained is filtered, washed with ethanol and air dried.

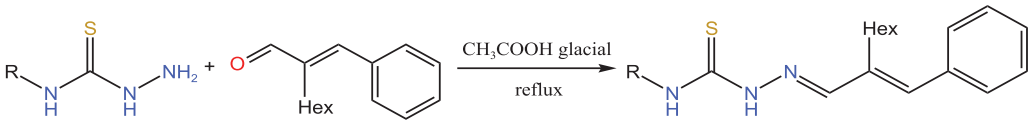


Figure 4. Synthesis scheme of thiosemicarbazones from thiosemicarbazies

Table 1

Summarizes the precursors, synthesis time and yield of the synthesized thiosemicarbazones.

Substance	**Thiosemicarbazide**	**Carbonyl compound**	**Time,** (hours)	**η,** (%)
TSC-1	Hydrazinecarbothioamide	α-hexylcinnamaldehyde	3	95
TSC-2	N-methylhydrazinecarbothioamide			83
TSC-3	N-ethylhydrazinecarbothioamide			85
TSC-4	N-(prop-2-en-1-yl)hydrazinecarbothioamide			96
TSC-5	N-hexylhydrazinecarbothioamide		6	66
TSC-6	N-octylhydrazinecarbothioamide		8	78
TSC-7	N-cyclohexylhydrazinecarbothioamide		6	80
TSC-8	Ethyl [(hydrazinecarbothioyl)amino] acetate		3	65
TSC-9	N-(bicyclo[2.2.1]heptan-2-yl) hydrazinecarbothioamide		6	70

Table 1. Conditions for thiosemicarbazone synthesis

Computational pharmacokinetics report: ADMET parameters calculation

ADMET parameters calculation and studies were performed using SwissDock [3].

Molecular docking

Molecular docking was performed using Autodock Vina [4-5] and visualized using UCSF Chimera [6]. HER2 protein used in docking was obtained from Protein Data Bank [7]. The active site of the protein was determined using the inhibitor complexed with this protein. After it was removed. The coordinates of active site were found to be x=8.78, y= -8.65, z= -14.30 and size 16.5, 17.70 and 13.5 respectively.

Results and discussions

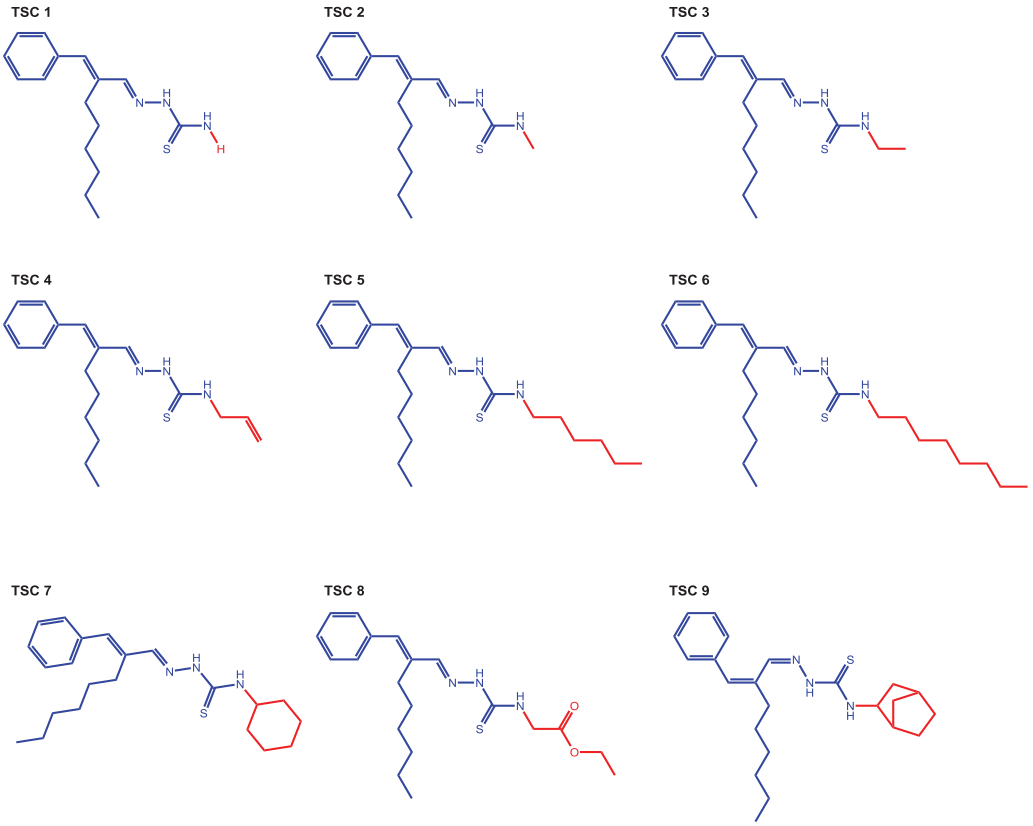


Figure 5. List of synthetized thiosemicarbazones **TSC 1-9**

Nine new thiosemicarbazones were synthesized in good yields (Figure 5.). The functional groups of the synthesized substances were studied using FTIR spectroscopy, which indirectly indicates their structure. The purity of the obtained substances, as well as their precursors, was monitored using thin layer chromatography.

ADMET parameters were calculated for all substances. In general, these parameters establish the conditions under which a substance is likely to be biologically active. The obtained data are displayed in the Figure 6. As can be seen from this figure, substances

TSC-5, TSC-6, TSC-7 and TSC- 9 are too lipophilic. This is explained by the presence of a large number of sp^3 hybridized carbon atoms in the composition. In the case of substances 5 and 6, these are linear radicals hexyl and octyl. In the case of substances 7 and 9, these are aliphatic cyclic systems containing 6 and 7 carbon atoms, respectively. The lipophilicity rule is described by the partition index (logP). Exceeding the optimal range violates Lipinski's rule, which significantly reduces the chances of a substance being biologically active when administered orally. Also, all substances except 1 and 2 exceeded the range of rotatable bonds (Flexibility parameter).

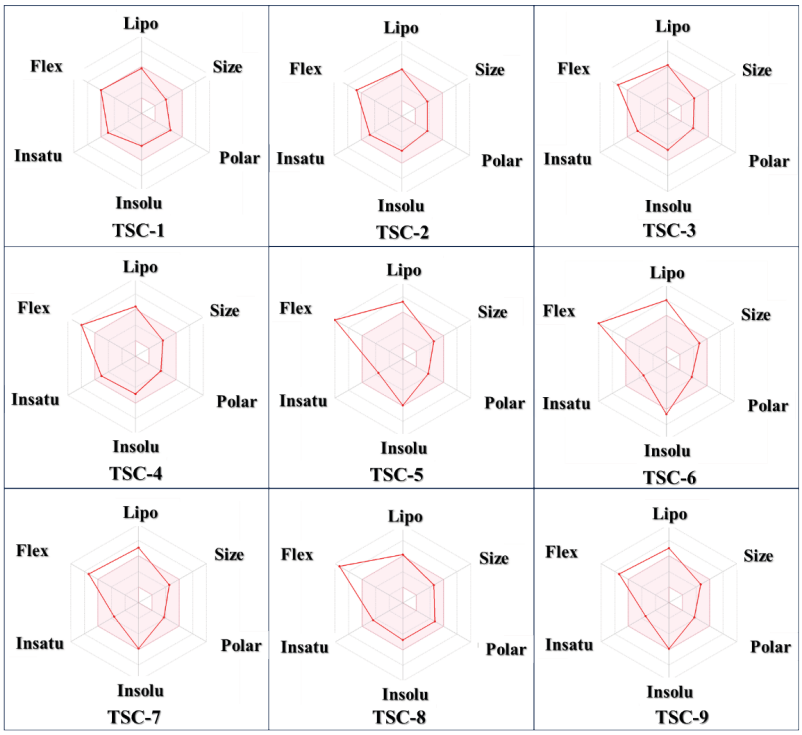


Figure 6. Representation of principal ADMET parameters of synthetized thiosemicarbazones

Otherwise, all substances are in the optimal ranges of values. At the other hand, only substance TSC-1 does not exceed any parameter, and TSC-2 only slightly violates the flexibility parameter. At the Figure 7 can be observed the so-called boiled egg diagram.

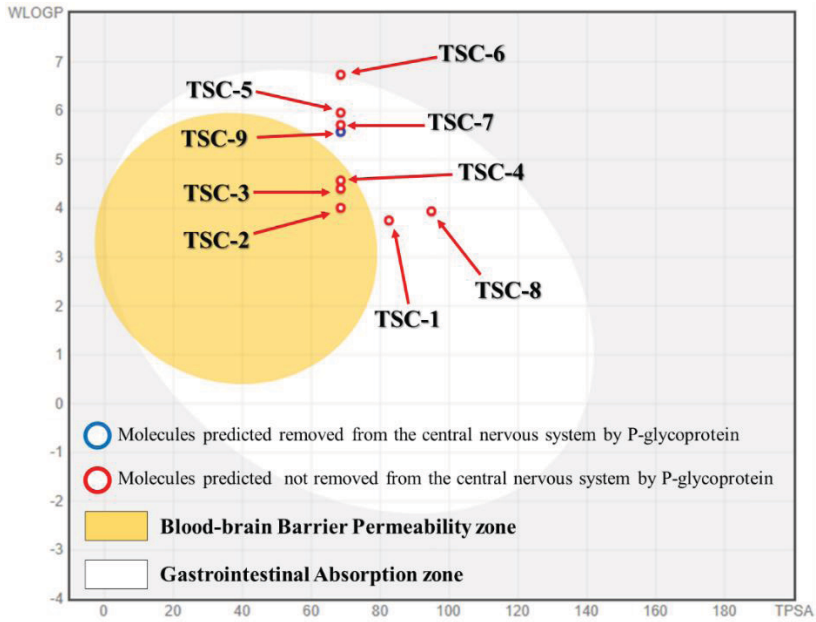


Figure 7. The "Boiled-Egg" diagram for synthetized thiosemicarbazones

This diagram shows which substances can pass the blood-brain barrier. These substances are found in the yolk of diagram. Also, on a white background there are substances that are likely to have high gastrointestinal absorption. And in addition to the above, the dots representing substances are colored blue and red. This indicates whether the substance is a substrate for P-glycoprotein. This fact is very important, since the second name of P-glycoprotein is multidrug resistance protein 1 (**MDR 1**). If a substance is a substrate of this protein, then it will block the cellular uptake of the corresponding substance. This leads to a decrease in the effectiveness of drugs [8]. Of all the synthesized substances, only TSC-9 is substrate for this protein. Therefore, this protein should not affect the mechanism of action of the remaining eight substances.

For all substances with the exception of TSC-6 and TSC-9, a simulation of interaction with the HER2 protein was performed. This protein promotes the growth of breast cancer cells. HER2 positive cancer are usually more aggressive. Research shows that treatment of this type of cancer by targeted inhibition of the HER2 protein is quite successful [9]. These factors determined the choice of this particular protein for screening. From Table 1 can be observed that most of the thiosemicarbazones have quite good results. But TSC-7 shows the best result by a wide margin. Overall, it has binding energy comparable to anti-cancer drugs. [10]

Table 2

Results of protein-tiosemicarbazone interaction simulations

Binding Energy of Interaction with HER2 protein							
Substance	TSC-1	TSC-2	TSC-3	TSC-4	TSC-5	TSC-7	TSC-8
Binding Energy, kcal/mol	-6.4	-6.9	-6.4	-6.8	-7	-7.6	-6.9

Figure 8 shows the interaction of TSC-7 with the active site of the HER2 protein. A strong hydrogen bond has formed between the sulfur atom from the thiosemicarbazone and the hydrogen atom from the amino acid lysine.

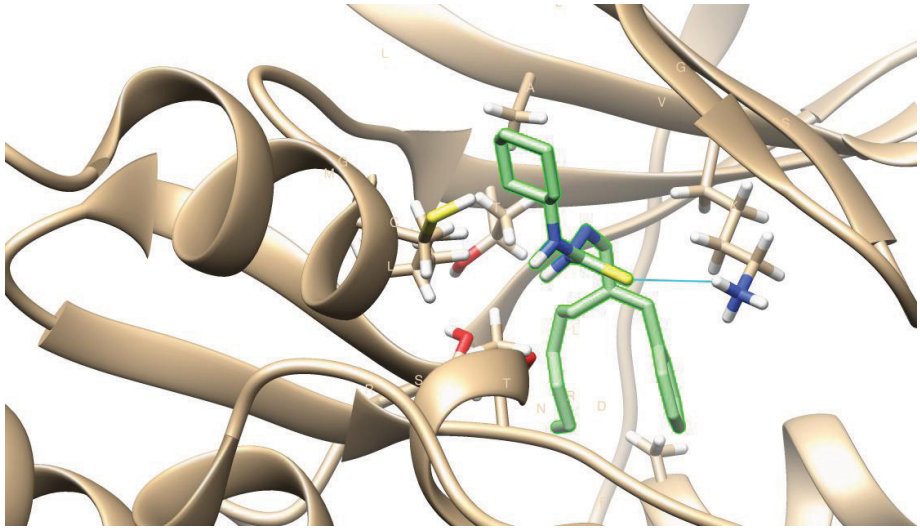


Figure 8. Interaction of TSC-7 with the HER2 active site

In addition to the above, Electrostatic Potential Maps were generated for the synthesized thiosemicarbazones. These are shown in Figure 9. These maps are a useful tool for finding reaction centers within a molecule, as they display the partial charges formed on the atoms.

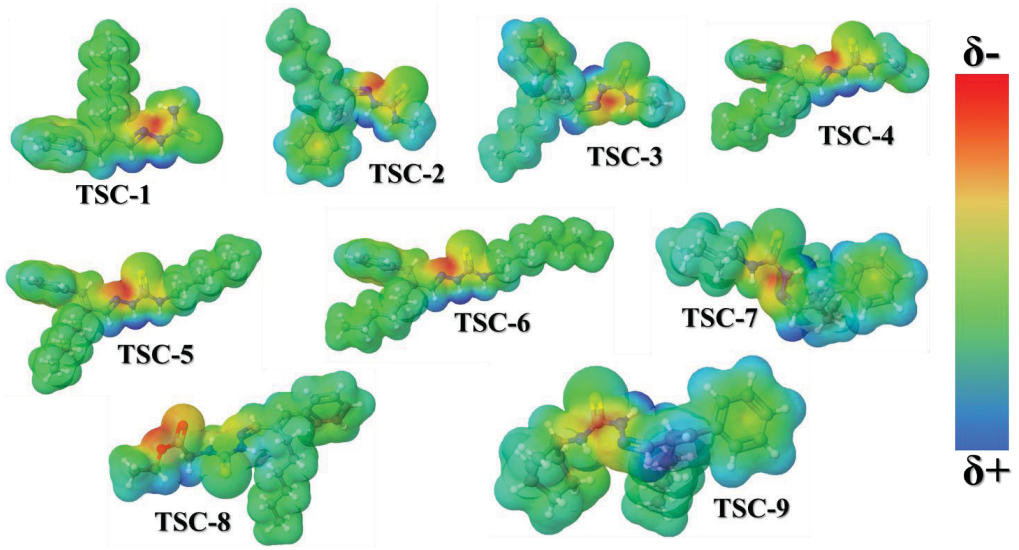


Figure 9. Electrostatic Potential Map for synthetized thiosemicarbazones (visualized with jmol)

In our case, no cardinal changes are observed in most cases. However, in the case of the TSC-8, the reaction center shifts towards the carboxyl group. This may mean the possibility of further functionalization of thiosemicarbazone, because in this case the azomethine group appears to be less reactive and therefore more stable.

CONCLUSIONS

Nine thiosemicarbazones were synthesized in excellent yields and characterized, evaluated *computational pharmacokinetics report:* principal ADMET parameters, interaction of TSC-7 with the HER2 active site, Electrostatic Potential Map for synthetized thiosemicarbazones. For all substances with the exception of TSC-6 and TSC-9, a simulation of interaction with the HER2 protein was performed. This protein promotes the growth of breast cancer cells. HER2 positive cancer are usually more aggressive. Research shows that treatment of this type of cancer by targeted inhibition of the HER2 protein is quite successful. These factors determined the choice of this particular protein for screening.

References:

1. Biopharmaceutical SMEs and their role in the industry. Available: https://www.efpia.eu/about-medicines/development-of-medicines/smes-in-europe/
2. RUSNAC, Roman, CIURSIN, Andrei, ŞOVA, Sergiu, SÎRBU, Angela, GULEA, Aurelian. Sinteza și analiza fizico-chimică a compușilor coordinativi ai Cu(II) în baza 4-ciclohexil-tiosemicarbazonei 3-etoxisalicilice. In: Studia Uni-

versitatis Moldaviae (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii), 2023, nr. 1(171), pp. 194-205. ISSN 1814-3237. DOI: 10.59295/sum1(171)2023_26

3. A. DAINA, O. MICHIELIN, V. ZOETE. SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. Sci. Rep. 2017; 7:42717. doi: 10.1038/srep42717.
4. J. EBERHARDT, D. SANTOS-MARTINS, A. F. TILLACK, and S. FORLI. (2021). AutoDock Vina 1.2.0: New Docking Methods, Expanded Force Field, and Python Bindings. Journal of Chemical Information and Modeling.
5. O. TROTT, A. J. OLSON, AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization and multithreading, Journal of Computational Chemistry 31 (2010) 455-461
6. PETTERSEN, E.F., GODDARD, T.D., HUANG, C.C., COUCH, G.S., GREENBLATT, D.M., MENG, E.C., and FERRIN, T.E. “UCSF Chimera - A Visualization System for Exploratory Research and Analysis.” J. Comput. Chem. 25(13):1605-1612 (2004).
7. WILDING B, SCHARN D, BÖSE D, BAUM A, SANTORO V, CHETTA P, SCHNITZER R, BOTESTEANU DA, REISER C, KORNIGG S, KNESL P. Discovery of potent and selective HER2 inhibitors with efficacy against HER2 exon 20 insertion-driven tumors, which preserve wild-type EGFR signaling. Nature Cancer. 2022 Jul;3(7):821-36.
8. LIN JH, YAMAZAKI M. Role of P-glycoprotein in pharmacokinetics: clinical implications. Clin Pharmacokinet. 2003;42(1):59-98. doi: 10.2165/00003088-200342010-00003. PMID: 12489979.
9. PERNAS, SONIA; TOLANEY, SARA M. HER2-positive breast cancer: new therapeutic frontiers and overcoming resistance. Therapeutic advances in medical oncology, 2019, 11: 1758835919833519.
10. PRATAMA, Mohammad Rizki Fadhil. Molecular docking of anticancer agents: artemisinin and derivatives as HER2 inhibitor. In: Proceeding of 1st Sari Mulia International Conference on Health and Sciences. 2015.

*Funding: This research was funded by ANCD, grant numbers **20.80009.5007.10** „New, innovative products with outstanding performance in medicine (biopharmaceuticals). The elucidation of the molecular and cellular mechanisms of the action of these new products and the argumentation of their use to make the treatment of some pathologies more efficient”.*

ANALYSIS OF HUMAN URINARY STONES IN REPUBLIC OF MOLDOVA IN 2015-2023 BY INFRARED SPECTROSCOPY

ANALIZA CALCULILOR URINARI UMANI DIN REPUBLICA MOLDOVA ÎN 2015-2023 PRIN SPECTROSCOPIE INFRAROŞIE

Diana SHEPEL, ORCID: 0000-0002-0192-1085
Institute of Chemistry, Moldova State University, Chisinau, the Republic of Moldova,
Artur IESEANU, ORCID:
Novamed Polyvalent Hospital, Chisinau, the Republic of Moldova,
Pavel BANOV, ORCID: 0000-0002-6904-0743
Andrei OPREA, ORCID: 0000-0001-9269-5468
Department of Urology and Surgical Nephrology, Nicolae Testemitanu State University of Medicine and Pharmacy, Chisinau, the Republic of Moldova

CZU: 543.422.2-74:616.62-003.7(478)

e-mail: dianashepel@gmail.com
e-mail: ieseanu.artur@novamed.md
e-mail: pavel.banov@usmf.md
e-mail: opreandrei@gmail.com

The method of Fourier transform infrared attenuated total reflectance (ATR FT-IR) spectroscopy is perspective to use for studying the chemical composition of urinary stones resulting from urolithiasis. 270 urinary stones of patients living in the territory of the Republic of Moldova were investigated. The results of stone composition can provide valuable information for the diagnosis, treatment and recurrence prevention of urolithiasis. The most common are oxalate stones (70%), uric acid (27%), phosphates (23%), struvite (4.9%). Carbonates (0.4%), cystine (1.5%), brushite (1.1%) were only rarely diagnosed. A spectral database of urinary stones of mixed type and in pure form was compiled, the spectra of which were obtained by ATR FT-IR spectroscopy method. The frequencies of absorption of functional groups and anions of chemical components of urinary stones were identified, according to which stones were identified. It has been shown that the IR spectra recorded using the ATR FT-IR accessory can be successfully used to study the composition of urinary stones along with the IR transmission spectra in KBr pellets.

Metoda de spectroscopie în infraroşu cu transformată Fourier cu un accesoriu ATR este promiţătoare pentru studiul compoziţiei chimice a pietrelor urinare formate ca urmare a urolitiazelor. Au fost examinate 270 de calculi urinari. Rezultatele acestor studii pot fi utilizate în viitor pentru a diagnostica cauzele formării de calculi urinari şi urolitiaza. Pietrele urinare apar la bărbaţii şi femeile care locuiesc pe teritoriul Moldovei în vârstă de 18-75 de ani în raport de 1,4: 1. Cele mai frecvente calculi sunt calculii de oxalat (70%), acidul uric (27%), fosfaţii (23%), struvitul (4,9%). Carbonaţii (0,4%), cistina (1,5%) şi brushite (1,1%) sunt rare. A fost compilată o bază de date spectrală de calculi urinari de tip mixt şi în formă pură, ale căror spectre au fost înregistrate folosind accesoriul ATR (reflecţie totală internă atenuată). Au fost identificate

frecvenţele de absorbţie ale grupărilor hidroxil funcţionale şi ale anionilor componentelor chimice ale calculilor urinari, care au fost folosite pentru identificarea acestora. S-a demonstrat că spectrele IR înregistrate folosind accesoriul FT-IR ATR pot fi utilizate cu succes pentru a studia compoziţia pietrelor urinare împreună cu spectrele de transmisie IR ale tabletelor în KBr.

Keywords: *ATR FT-IR spectroscopy, Infrared spectroscopy, Urolithiasis, Urinary stones.*

INTRODUCTION

Urinary lithiasis occupies an important place in the structure of urological diseases with a percentage of 10-40% [1]. Nephrolithiasis has an estimated frequency between 1.0% and 12.0% of the general population causing high disability (approximately 11% of patients with kidney stones) [2]. The high rate of invalidation places nephrolithiasis in third place among urological pathologies after neoplasms and urinary infections [2]. Currently, in the Republic of Moldova, there is an increase in the incidence of urolithiasis, which from 2005 to the present has occupied the first place in the structure of diseases in urological clinics, leaving behind inflammatory pathologies and prostate adenoma. The prevalence of urolithiasis is about 10% in the country's population [2].

Infrared spectroscopy is a modern analytical method for studying the chemical composition of urinary stones. Together with researchers and doctors from medical institutions of the Republic of Moldova, the qualitative chemical compositions of kidney stones from patients suffering from urolithiasis were studied using Fourier transform infrared attenuated total reflectance (ATR FT-IR) spectroscopy method. The composition of kidney stones may indicate a possible etiopathogenic mechanism responsible for their formation.

MATERIALS AND METHOD

The spectra were recorded on IR Fourier spectrometer SPECTRUM 100 (PERKIN ELMER, USA) using an ATR (Attenuated Total Reflectance) accessory. The use of the ATR accessory makes it possible to significantly simplify sample preparation for sample analysis and reduce the time of its analysis. The studied urinary stones were preliminarily grinded in an agate mortar. The powder of the substance was placed on the ZnSe-ATR crystal embedded in the accessory, pressed with a clamping utility and started the measurement. The spectra were recorded in the range 4000 – 650 cm^{-1}. 270 urinary stones obtained from patients of the Department of Urology and Surgical Nephrology (Nicolae Testemitanu State University of Medicine and Pharmacy), the Section of Urology (Timofei Mosneaga Republican Clinical Hospital), Novamed Polyvalent Hospital, IMSP SCM "Holy Trinity" of Chisinau of the Republic of Moldova were investigated. 270 patients (157 men and 113 women, aged 18-75 years) were from different cities and regions of the Republic of Moldova and Transnistria. For interpretation, electronic databases of IR spectra of individual substances, atlases of IR spectra, and other reference and scientific literature on IR spectroscopy were used [3-14].

RESULTS AND DISCUSSIONS

Our research objectives were studying the IR spectra of urinary stones, determination of what type of stones is most common among the population of the Republic of Moldova. The results of the studies were subsequently used to make a diagnosis and prescribe the necessary treatment. Another objective of our research was comparative studying the IR spectra of urinary stones in pure form and as part of complex mixtures using the ATR accessory, identifying which absorption bands correspond to anions and functional groups of urinary stones. Table 1 presents the results of the analysis of the composition of the studied urinary stones. The right column shows the percentage of urinary stones of a certain type. Urinary stones occur in 57.5% of men and 42.5% of women aged 18-75 years, the ratio is 1.4: 1. Oxalate stones are the most common, they account for 70% of stones, both in pure form and in the composition of impurities and constituents of mixed stones. In second place is uric acid and its modifications in the form of uric acid dehydrate and urate in pure form, as well as in the composition of impurities and constituent components of mixed-type stones, they account for 27%. In third place are phosphates 23%, which are found only with impurities or in the composition of stones of a mixed type, in fourth place - struvite - 4.9%, rare carbonates - 0.4%, cystine - 1.5%, brushite - 1.1%. The total % of the above content was not 100%, as the calculations took into account the number of stones with impurities and mixed type (Table 1).

Table 1

The chemical composition of the studied urinary stones of 270 patients of the Republic of Moldova (2015 – 2023).

Chemical composition	%
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$ (whewellite)	21.5
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$ with impurities $Ca_3(PO_4)_2$	9.4
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$ in the composition of mixed stones	14.6
$CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (weddellite)	2.6
$CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ with impurities of other substances	3.8
$CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ in the composition of mixed stones	18.4
$CaC_2O_4 \cdot H_2O + CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	24.0
$CaC_2O_4 \cdot H_2O + CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ with impurities and as part of mixed stones	46.1
Uric acid	16.1
Uric acid in the composition of mixed stones	6.4
Uric acid dehydrate in pure form and as part of mixed stones	2.6
Ammonium urate in pure form and as part of mixed stones	1.9
$Ca_3(PO_4)_2$ with impurities of other substances	5.6
$Ca_3(PO_4)_2$ in the composition of mixed stones	17.6
$CaCO_3$ with impurities of other substances	0.4

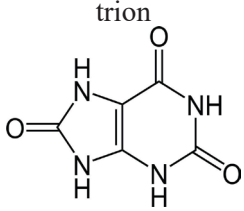
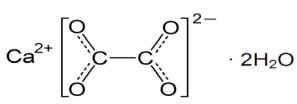
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (struvite) in pure form and with impurities of other substances	1.1
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (struvite) in the composition of mixed stones	3.8
Cystine in pure form and with impurities of phosphates	1.5
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (brushite) in pure form and with impurities of phosphates	1.1

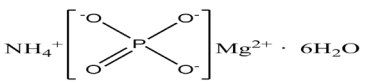
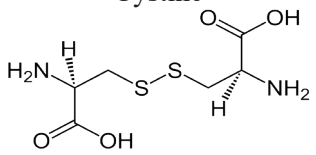
Data in the literature are sometimes given on urinary stones containing phosphate ions in the form of dahlite, apatite, hydroxyapatite, whitlockite [3-5, 7, 8, 10, 13, 14]. At the same time the authors do not give the IR spectra of these substances and give the IR spectra of calcium phosphate mixed with struvite or carbonates, mistakenly believing that they belong to phosphate minerals. In fact, dahlite, apatite, hydroxyapatite and other phosphate minerals have a specific IR spectrum that differs from the usual IR spectrum of calcium phosphate [8, 10, 14].

The conditions for the formation of minerals in nature, obtained synthetically, differ from the conditions for the formation of urinary stones in the kidneys. Therefore, we have no right to confirm that dahlite, apatite, hydroxyapatite are present in the kidneys, since these are geological minerals, and not biological minerals. But according to the results of IR spectroscopy, we can confirm with 100% probability that there were phosphate ions in urinary stones (Table 2). Table 2 shows the correlation of absorption frequencies of urinary stones of different chemical structures by functional groups and anions.

Table 2

Correlation of absorption frequencies of urinary stones of different chemical structures by functional groups and anions

Name and structure of substance	Frequency of absorption bands, cm^{-1}	Functional groups or anions
Uric acid 7,9-dihidro-1H-purin-2,6,8 (3H) – trion 	2989, 2821 1641 1588 1436, 1400, 1348, 1305 1122 778, 742, 704	ν (N-H) ν (N-H), ν (C=O) δ (N-H) δ (N-H) δ (N-H), ν (C-N) ν (C-N) δ (N-H)
Weddellite $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 	3440, 3331 1611 1320 774 (medium and wide for $CaC_2O_4 \cdot$ **$2H_2O$**)	ν (O-H) ν_{as} (C=O), ν_{as} (C-O) ν_s (C=O), ν_s (C-O) δ (O-C=O)

Whewellite $CaC_2O_4 \cdot H_2O$	3431, 3333, 3260, 3064 1611 1314 779 (very strong and narrow for $CaC_2O_4 \cdot$ **H_2O**)	ν (O-H) ν_{as} (C=O), ν_{as} (C-O) ν_s (C=O), ν_s (C-O) δ (O-C=O)
Struvite $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 	2899 1647 1432, 1389 996	ν (O-H), NH_4^+ ν (O-H) ν (NH_4^+) ν (PO_4^{3-})
Calcium phosphate $Ca_3(PO_4)_2$	995-1015 (very strong and wide) 671 (very strong and narrow)	ν (PO_4^{3-}) ν (PO_4^{3-})
Calcium carbonate $CaCO_3$	1391, 871, 711	ν (CO_3^{2-})
Brushite $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	3536, 3480, 3260, 3268, 3163, 1324 1646 1203, 782 1134, 1118, 1057, 985 871	ν (O-H) ν (H-O-H) δ (P-O-H) ν (P-O) ν (P-O-H)
Cystine 	2988, 2915, 2741 2656, 2583 1620, 1578, 845 1620, 1578, 1482,872, 674 1578, 1482, 1403, 1296, 775 1380, 1192, 1124, 872 1336 1296 1088 1267, 1255, 1041 962	ν (NH_2), ν (CH_2) ν_{as} (S-CH_2) ν_{as} (NH_2), δ (N-H) ν_{as} (COO^-) ν (C-C) δ (CH_3) δ (C-H) ν (C-C-N) ν (C-N) ν (N-CH)
Note: ν - stretching vibrations, δ - deformational vibrations		

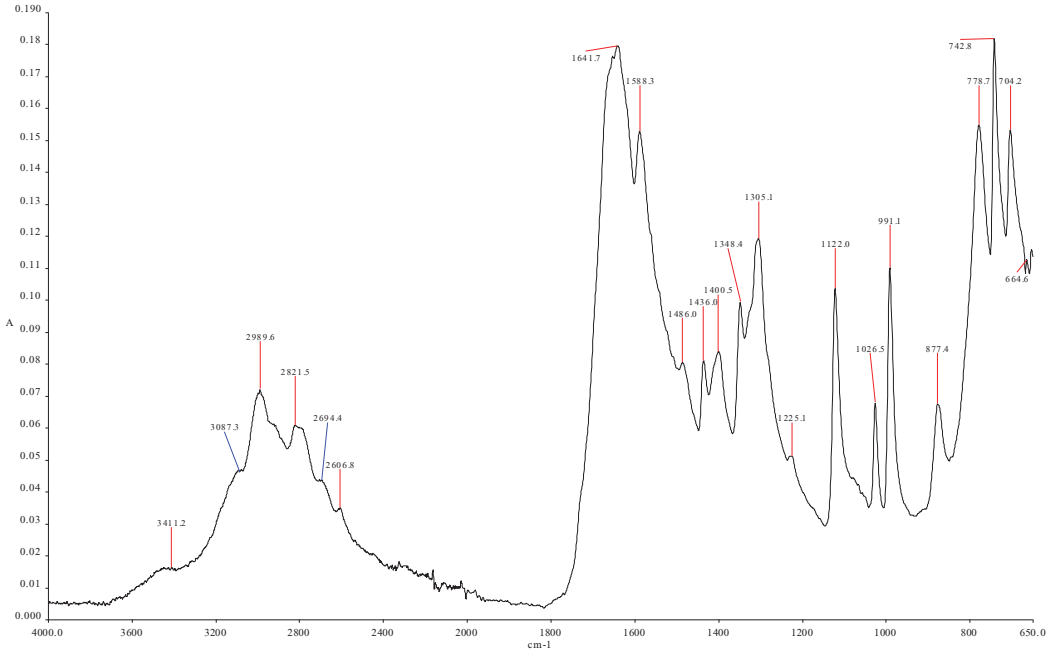


Fig. 1. The IR spectrum of uric acid.

In the IR spectrum of uric acid absorption bands are observed at 2989, 2821, 1641, 1588, 1436, 1400, 1348, 1305, 778, 742, 704 cm^{-1}, corresponding to the stretching and bending vibrations of the N-H imino group, 1641 cm^{-1} - stretching vibrations of the carbonyl group C=O, 1122 cm^{-1} - stretching vibrations of the C-N bond of uric acid (Fig 1., Table 2).

In the IR spectrum of weddellite in the range of 3500 - 3000 cm^{-1} two fitting absorption bands of crystallization water 3440, 3331 cm^{-1} are observed, which form a wide band related to symmetric and asymmetric stretching vibrations of the O-H hydroxyl group. Bands in the region of 1611 and 1314 cm^{-1} correspond to symmetric and asymmetric stretching vibrations of C-O of the oxalate group. Also, the bands in the region of 1611, 1314 cm^{-1} belong to asymmetric and symmetric vibrations of the C=O carbonyl group, the band 779 cm^{-1} belong to the bending vibrations of O-C=O of the oxalate part (Fig 2., Table 2).

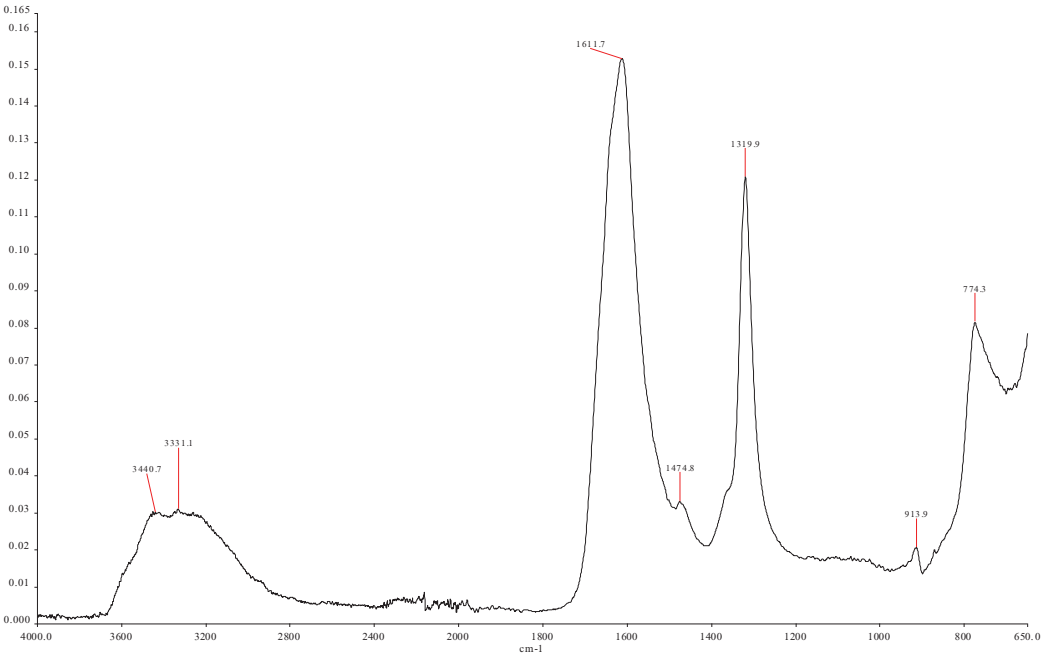


Fig. 2. IR spectrum of weddellite (calcium oxalate dehydrate) $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$

In the IR spectrum of whewellite in the range of 3500 - 3000 cm^{-1} 5 absorption bands of crystallization water 3476, 3434, 3329, 3250, 3053 cm^{-1} are observed, they are related to symmetric and asymmetric stretching vibrations of the O-H hydroxyl group. Bands of 1611 and 1314 cm^{-1} are also observed which correspond to symmetric and asymmetric stretching vibrations of C-O of the oxalate group. Also, the bands in the region of 1611, 1314 cm^{-1} belong to asymmetric and symmetric vibrations of the C=O carbonyl group, and 779 cm^{-1} belong to the bending vibrations of O-C=O of the oxalate part (Fig 3., Table 2).

Despite the fact that whewellite and weddellite differ from each other by only one water molecule, their spectra can be distinguished by the bands of stretching vibrations of crystallization water in the region of 3500 – 3000 cm^{-1}. Whewellite has 5 bands, the intensity of which is less than 2 bands of weddellite 3440, 3331 cm^{-1} (Fig. 2, 3). Also these two oxalates differ in the intensity of the 779 cm^{-1} O-C=O band of the oxalate part, this peak is a strong narrow band for whewellite, and it is a medium and wide band for weddellite (Fig. 2, 3, Table 2).

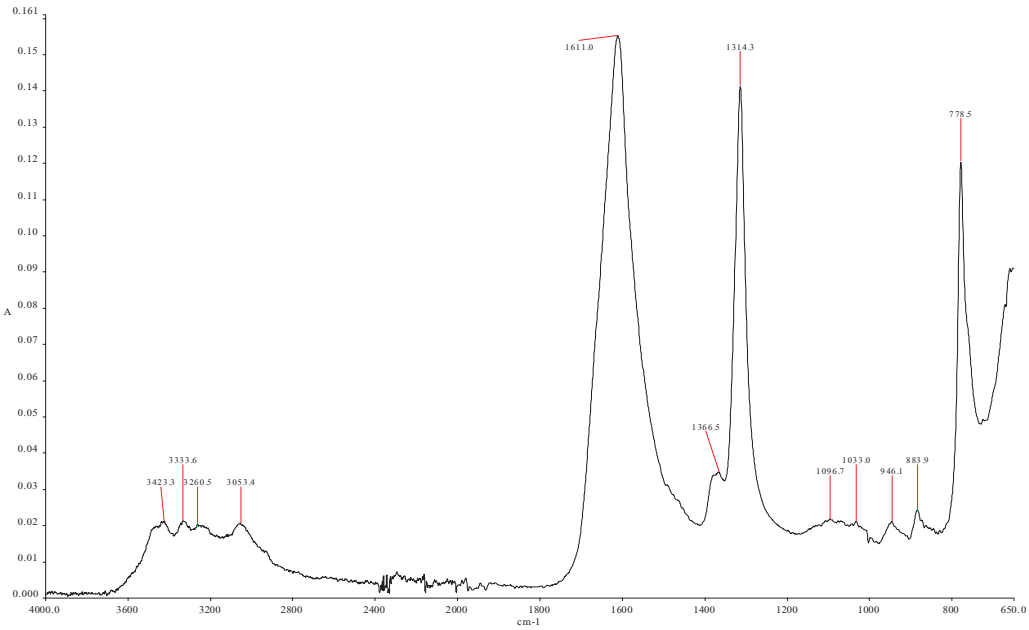


Fig. 3. IR spectrum of whewellite (oxalat de calciu monohidrat) $CaC_2O_4 \cdot H_2O$.

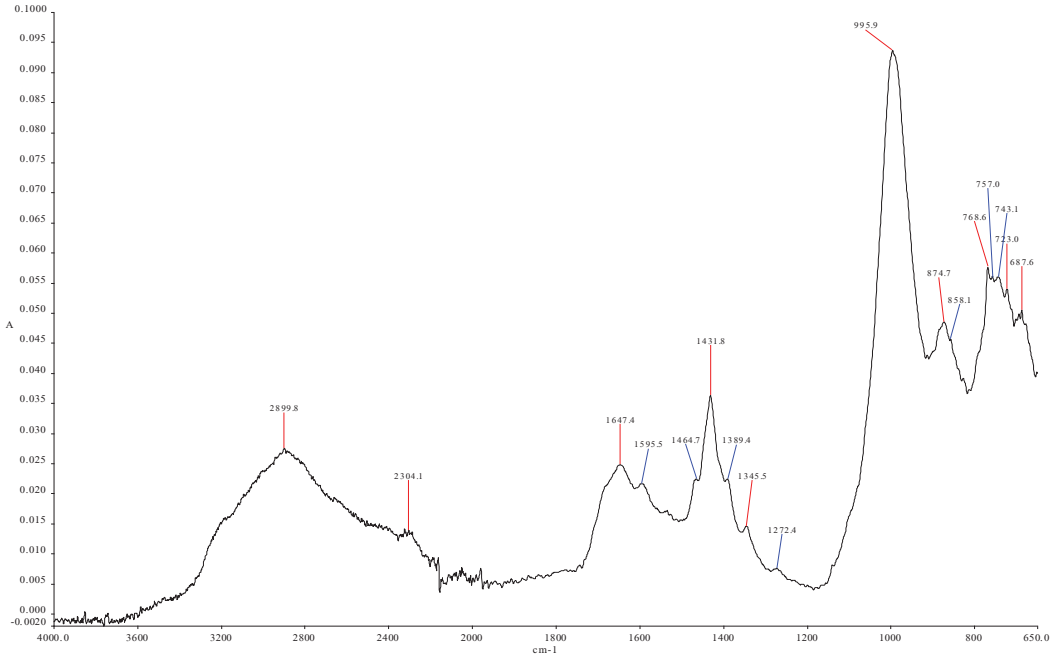


Fig. 4. IR spectrum of struvite (magnesium ammonium phosphate hexahydrate) $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$

In the IR spectrum of struvite the band at 2899 cm^{-1} corresponds to the stretching vibrations of the hydroxyl OH group and the NH^{4+} anion. The band at 1647 cm^{-1} is the stretching vibrations of the OH group of water, the bands at 1432, 1389 cm^{-1} are the vibrations of the NH^{4+} ion, the band at 996 cm^{-1} is the vibrations of the PO_4^{3-} ion. (Fig 4, Table 2).

CONCLUSIONS

The method of Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy is perspective to use for studying the chemical composition of urinary stones resulting from urolithiasis. 270 urinary stones (157 men (57.5%) and 113 women (42.5%), aged 18-75 years, the ratio is 1.4 : 1) of patients living in the territory of the Republic of Moldova were examined. The results of stone composition can provide valuable information for the diagnosis, treatment and recurrence prevention of urolithiasis. The most common are oxalate stones (70%), uric acid (27%), phosphates (23%), struvite (4.9%). Carbonates (0.4%), cystine (1.5%), brushite (1.1%) were only rarely diagnosed. A spectral database of urinary stones of mixed type and in pure form was compiled, the spectra of which were obtained by ATR FT-IR spectroscopy method. The frequencies of absorption of functional groups and anions of chemical components of urinary stones were identified, according to which stones were identified. It has been shown that the IR spectra recorded using the ATR FT-IR accessory can be successfully used to study the composition of urinary stones along with the IR transmission spectra in KBr pellets.

References:

1. TURK, C., KNOLL, T., PETRIK, A. *Guidelines on urolithiasis. European Association of urology*. 2015. ISBN 978-94-92671-19-6. Available: https://d56bochluxqnz.cloudfront.net/documents/full-guideline/EAU-Guidelines-on-Urolithiasis-2023.pdf / [Accessed: 27.09.2023]
2. Ceban, E., et al. Litiaza urinară – o provocare a medicinei contemporane, sub semnul realizărilor ştiinţifice. În: *Revista de Ştiinţă, Inovare, Cultură şi Artă „Akademos”*. 2021. nr.4, vol.63, p.87-100. https://doi.org/10.52673/18570461.21.4-63.11
3. PRIMIANO, A, et al. FT-IR analysis of urinary stones: a helpful tool for clinician comparison with the chemical spot test. In: *Disease Markers*, 2014. vol.2014, p.1-5. https://doi.org/10.1155/2014/176165
4. CLOUTIER, J., et al. Kidney stone analysis: “Give me your stone, I will tell you who you are!”. In: *World journal of urology.* 2015. nr.2, vol.33, p.157-169. https://doi.org/10.1007/s00345-014-1444-9
5. GERVASONI, J., et al. Improvement of Urinary Stones Analysis Combining Morphological Analysis and Infrared Spectroscopy. In: *Journal of Chemistry*. 2018. vol.2018, p.1-7. https://doi.org/10.1155/2018/4621256

6. BARANNYK, K., et al. Complex determination of the identification of urinary stones in patients residents of the industrial region. In: *Grail of Science.* 2023. nr.24, p.669-676. https://doi.org/10.36074/grail-of-science.17.02.2023.123
7. HERMIDA, F. J. Analysis of human urinary stones and gallstones by Fourier transform infrared attenuated total reflectance spectroscopy. In: *Journal of Applied Spectroscopy*. 2021. nr.1, vol.88, p.215-224. https://doi.org/10.1007/s10812-021-01160-0
8. THEOPHANIDES, Th. (Ed.). *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*. InTech, 2012. 526 p. ISBN: 978-953-51-0537-4. Available: https://www.intechopen.com/books/1591 / [Accessed: 27.09.2023]
9. STUART, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications.* United Kingdom: John Wiley & Sons, 2004. 224p. ISBN: 9780470854273. https://doi.org/10.1002/0470011149 . Available: https://www.pharmaresearchlibrary.com/wp-content/uploads/2013/04/Infrared-Spectroscopy-Fundamentals-and-Applications-Barbara-Stuart.pdf / [Accessed: 27.09.2023]
10. MILLER, F., WILKINS, C. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. In: *Analytical Chemistry*. 1952. nr.8, vol.24, p.1253–1294. https://doi.org/10.1021/ac60068a007
11. Spectral Database for Organic Compounds SDBS. Available: https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi / [Accessed: 27.09.2023]
12. Kidney Stones IR spectra. FT IR Infrared Library. Available: http://www.ftir.cz/KID.html / [Accessed: 27.09.2023]
13. KOCADEMIR, M., et al. Structural characterization and vibrational studies of human urinary stones from Istanbul, Turkey. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016. Vol. 160, p.1–7. https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.01.055
14. GRASES, F., SÖHNEL, O., GOMILA, I. Structure and Composition of Non-Infectious Phosphate Calculi Formed in Patients with Low and High Urinary Phosphate Concentrations. In: *Open Journal of Urology*. 2013. nr. 3, p.12-20. http://dx.doi.org/10.4236/oju.2013.31003

Acknowledgement. *This work is a part of the Moldovan State Program (2020-2023) "Study and management of pollution sources to develop recommendations for implementing measures to mitigate the negative impact on environment and human health", Project number: 20.80009.7007.20.*

NOI OPORTUNITATI IN SINTEZA MONASTROL

NEW OPPORTUNITIES IN THE MONASTROL SYNTHESIS

Natalia CIOBANU, 0000-0002-1321-9277
Institute of Chemistry of Moldova, Chisinau, USM

CZU: 542.913:547.781

e-mail: karakuianat@mail.ru, PhD student

Various ratios (from 2:1 to 1 :3) was achieved. Physical state and established catalytic activity of monastrol synthesis. It showed a wide range of pharmacological activities. Recently, there has been a great deal of interest in the importance of dihydropyrimidines. Dihydropyrimidines play important roles in various biological processes in different body structures carrying important information. Currently, the most effective method to synthesize dihydropyrimidines remains the well-studied multicomponent Biginelli reaction. The Biginelli reaction is commonly used to directly produce monastrol and its derivatives and has many advantages over traditional synthetic methods.

Keywords: *3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-(thy)ones, monastrol, catalysis, eutectic mixtures.*

INTRODUCTION

Numărul mare de publicații și brevete pe această temă și această gamă de compuși ai dihidropirimidinelor diferiți nu face decât să confirme acest interes [1]. Una dintre cele mai timpurii utilizări ale dihidropirimidinei a fost protejarea lânii de molii [2,3]. Mai mult, importanța acestor compuși în prezența sistemelor heterociclice cu puncte cheie multifuncționale și potențe farmacologice diferite este scopul studiilor viitoare. Această direcție ar putea fi interesantă pentru industria farmaceutică [4-6].

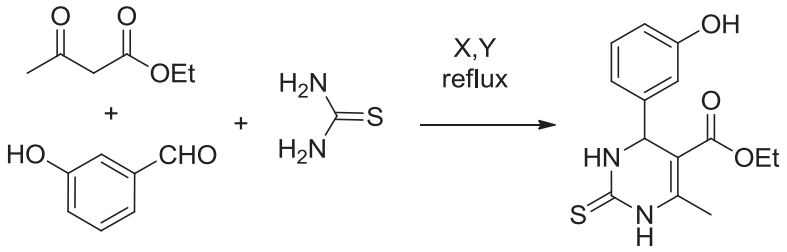
MATERIALS AND METHODS

Pe baza rezultatelor interacțiunii acetoacetatului, tioureei și 3-hidroxibenzaldehidei în prezența și absența diferiților catalizatori eutectici și a diferiților solvent, prin sinteza cu trei component, într-un singur vas, în condiții de reacție Biginelli, puteți obține monastrol [7-9]. Din punct de vedere al mediului, are avantajul de a colecta mulți reactivi într-un singur vaz și de a evita formarea de deșeuri și reziduri datorită curățării în mai multe etape [10].

DISCUSSION AND RESULTS

Un derivat al 3,4-dihidropirimidin-2(1H)-tiona, care se numește 4-(3-hidroxifenil)-6-metil-2-sulfaniliden-3,4-dihidro-1 H-pirimidin-5-carboxilat, este un compus special cu denumirea comună - monastrol **1** si a arătat activități biologice în direcții diferite. Monastrol este un compus polifuncțional. Prezența grupărilor funcționale în molecu-

lă permite diferite modificări chimice. Rolul biologic al monastrolului a atras un mare interes în sinteza acestuia, o sinteză cu trei componente într-un singur vas, bazată pe interacțiunea acetoacetatului, tioureei și 3-hidroxibenzaldehidei, care elimină deșeurile și deșeurile din purificarea în mai multe etape. Este evitat formarea reziduurilor. . Sinteza este catalizată de acizi anorganici, lichide ionice, solvenți eutectici sau sub iradiere cu microunde. (Schema 1) [11-13].



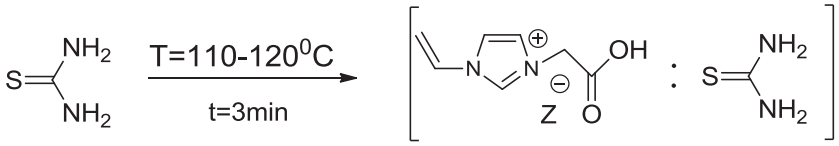
X – catalizator

Y – solvent

1 -monastrol

Scheme 1. Obtinerea monastrolului **1** in sinteza cu conditiile reactiei Biginelli

Din punctul de vedere al „chimiei verzi”, este interesant să se obțină lichide ionice cu diverse grupe active, precum cianoetile, carboxile, etc., iar pe baza acestora să se obțină amestecuri eutectice cu tiouree și să se studieze proprietățile catalitice ale acestora. Este cel mai posibil din punct de vedere ecologic corespunzator cu mediul [13-15]. La fel de important, este faptul, că lichidele ionice și amestecurile eutectice sunt unele substanțe, care conțin structuri biologic active. Sarea **5** prezentată in schema 2, este topită la 103–105°C cu o cantitate echimolară de tiouree. Amestecuri eutectice conservate **2, 3, 4.** Compusul este o masă solidă albicioasă cu Tm=105-110^{0}C [16-21]. S-au obţinut următoarele: hexofluorofosfat de acid 3-vinilimidazolilacetic: Bromură de acid 2,3-vinilimidazolilacetic de tiouree: Clorură de acid 3,3-vinilimidazolilacetic de tiouree: Tiouree **4** Conform Schemei 2 de mai jos:



5: Z- anion: **a** - hexafluorofosfat

в - bromid

c - chlorid

solvent eutectic **2, 3, 4**

Scheme 2. Obtaining eutectic mixtures:

2 - 3-vinyl-imidazolyl acetic acid hexofluorophosphate : thiourea, Z=**a**;

3 - 3-vinyl-imidazolyl acetic acid bromide : thiourea, Z=**в**;

4 - 3-vinyl-imidazolyl acetic acid chlorid : thiourea, Z=**c**.

În dezvoltarea abordării eutectice pe baza de sare **5**, ne-am bazat pe tiouree. Tioureea are un punct de topire între 180°C și 182°C și este utilizată ca reactiv în sinteza monastrolului **1**. Tioureea este cea, în care punctul de topire al materialului rezultat este mult mai mic decât cel al materiei prime. Structura compusului este confirmată prin analiză elementară, date spectrale IR și RMN. Folosind **2,3,4** ca catalizatori, s-a obtinut un material cristalin galben-gri, ale carui constante fizico-chimice (inclusiv Tm = 182-184°C) au indicat formarea monastrolului, cu un randament de 40%. Randamentul maxim al produsului a fost de 79%.

CONCLUSIONS

Catalizatorii joacă un rol fundamental în sinteza Biginelli, în special în dezvoltarea strategiilor de creare a condițiilor catalitice prietenoase cu mediul pentru utilizare ulterioară în industria chimică regenerabilă.

Literature:

1. Kappe, C. 100 years of the biginelli dihydropyrimidine synthesis. In: *Tetrahedron*, 1993, 49. p. 6937.
2. Benworth, B., Hansen, S., Spittle, Brian, Ch., Derrick, P., Zhang, Y., Klein, J., M., Horton, A., Laxmi, A., Zelovich, T., Doherty, B., Gurkan, B., Maginn, E., J., Ragauskas ,A., Dadmun, M., Zawodzinski, T., Baker, G., Tuckerman, M., Savinell, R., Sangoro, J. Deep Eutectic Solvents: In: *A Review of Fundamentals and Applications.* Chem. Rev., 2021, 121, 3. p. 1232-1285.
3. Klein, E., DeBonis, S., Thiede, B. et al. Новые химические инструменты для исследования митотического кинезина человека Eg5. In: *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2007, 15, №19. p. 6474-6488.
4. 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.
5. Deshmukh, M., B., Anbhule, P., V., Jadhav, S., D., Mali, A., R., Jagtap, S., S., Deshmukh, S., A., Indian, J. 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, 46B. p. 1545.
6. Вдовина, С. Мамедов, В. Новые возможности классической реакции Биджинелли. *Успехи химии* , 2008, 77, №12. с. 1091-1128.
7. Dondoni, A., Massi, A., Sabbatini, S. Improved Synthesis and Preparative Scale Resolution for Racemic Monastrol. In: *Tetrahedron Lett*., 2002, 43. p. 5913.
8. Gupta, R., Gupta, A., Paul, S., Kachroo, P., Indian, J. Synthetic Applications for Microwave Synthesis.In: *Heterocyclic Chemistry,* 1995, 34B. p. 151.
9. Нестерова, Е., Грищенко, А. Общая химия с элементами биоорганической

химии. In: *Вісник Дніпропетровського університету «Хімія»,* 2013, 19. с. 66-86.
10. Grover, G., Dzwonczyk, S., McMulltn, D., Normadinam, C., Moreland, S., Cardiovasc, J. Synthesis of New Thiazolopyrimidines Proceeding from 4-Aryl-Substituted 3,4-Dihydropyrimidine-2(1H)-thiones. In: *Pharmacol*., 1995, 26. p. 289.
11. Kundu, S., K., Majee, A., Hajra, A. Zinc iodide: a mild and efficient catalyst for one-pot synthesis of aminoindolizines via sequential A3 coupling/cycloisomerization. In: *Indian J. Chem*., 2009, 48B. p. 408.
12. Ma, J., J., Zang, X., N., Zhou, X., Wang, C., Li, J., Ci., Li, Q. In: *Indian J. Green Method for the Synthesis of Polysubstituted Chromene Derivatives in Ionic Liquids. Chem.*, 2007, 46B. p. 2045.
13. Mayer, T., U. et al. Small molecule inhibitor of mitotic spindle bipolarity identified in a phenotype-based screen. In: *Science*, 1999, 286. p. 971-974.
14. Mizumo, T., Marwanta, E., Matsumi, N., Ohno, N. Allylimidazolium Halides as Novel Room Temperature Ionic Liquids. In: *Chem. Lett*., 2004, 33. p. 1360-1361.
15. Pathak, V., N., Gupta, R., Varshney, B. An efficient, inexpensive ‘Green Chemistry’ route to multicomponent Biginelli condensation catalyzed by $CuCl_2.2H_2O$-HCl. In: *Indian J. Chem*., 2008, 47B. p. 434.
16. Ramatchandiran, R., Sumathi, S., Buvaneswari, G. Synthesis, Structure, and Antiradical Activity of New Methano[1,3]Thiazolo[2,3-d][1,3,5]-Benzoxa-Diazocine Derivatives. In: *Indian. J. Chem*., 2009, 48B, p. 865.
17. Saini, S., Kumar, S., Sandhu J. Past, present and future of the Biginelli reaction: A critical perspective. In: *Indian. J. Chem*., 2007, 46B. p. 1690.
18. Saini, S., Kumar, S., Sandhu, J. Synthesis, structure, and antiradical activity of new methano[1,3]thiazolo[2,3-d][1,3,5]benzoxadiazocine derivatives. In: *Indian. J. Chem*., 2007, 46B. p. 1886.
19. Shahram, E., Shayanfar, A. Deep eutectic solvents for pharmaceutical formulation and drug delivery applications. In: *Pharmaceutical Development and Technology*, 2020, 25 (7). p. 779-796.
20. Wipf, P., Cunningham, V. A solid phase protocol of the biginelli dihydropyrimidine synthesis suitable for combinatorial chemistry. In: *Tetrahedron Lett.,* 1995, 36. p. 7819-7822.
21. Кулаков, И., В., Талипов, С., А., Шульгау, З., Т., Сейлханов, Т., М. Синтез, строение и антирадикальная активность новых производных метано[1,3]-тиазоло-[2,3-d]-[1,3,5]-бензоксадиазоцина. In: *Национальный научный портал Республики Казахстан,* 2014, 10. с. 1604-1613.

Autorii sunt recunoscători Agenției pentru Cercetare și Dezvoltare (ACD) a Republicii Moldova pentru finanțarea acordată în cadrul proiectului de stat 20.80009.5007.17.

ПРИМЕСНАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ТЕЛЛУРИДЕ КАДМИЯ И ФОНОН-ПЛАЗМОННЫЕ ПОВТОРЕНИЯ

IMPURITY PHOTOLUMINESCENCE IN CADMIUM TELLURIDE AND PHONON-PLASMON REPLICAS

Александр КЛЮКАНОВ[1], ORCID: 0000-0002-4175-5261
Александр ВАРЗАРЬ[1], ORCID: 0000-0002-3391-6723
Денис НИКА[2], ORCID: 0000-0002-3082-3118
Серджиу ВАТАВУ[1], ORCID: 0000-0001-7328-126X
[1] НИЛ Физики Полупроводников и Устройств, Молдавский Государственный Университет, Кишинев, Республика Молдова
[2] НИЛ Физики и Инженерии Наноматериалов им. Е.П. Покатилова. Молдавский Государственный университет, Кишинев, Республика Молдова

CZU: 621.315.592

e-mail: alexandr.cliucanov@usm.md
e-mail: alexandru.varzari@usm.md
e-mail: denis.nica@usm.md
e-mail: sergiu.vatavu@usm.md

The photoluminescence (PL) spectra in CdTe is determined by radiative transitions of band to impurity level type, containing a large number of phonon-plasmon replicas, as well as by excitonic PL. The problem of the impurity PL spectra analysis in CdTe, for a wide PL excitation power range, is considered using Green's functions, infinitesimal perturbations and the Fluctuation-Dissipation Theorem taking into account the interaction with coupled phonon-plasmon modes. According to the experimental data, the equidistant structure of replicas with increasing excitation power is preserved, but the distance between satellites in the energy scale decreases. Each n-th satellite is due to emission of a photon, n-bounded LO-phonons, and absorption of the same number of phonon-bounded plasmons. Phonons and plasmons take part in radiative processes in pairs.

Ключевые слова: *плазмоны, примесная люминесценция, фононы, функции Грина*

ВВЕДЕНИЕ

Согласно экспериментальным данным [1] по фотолюминесценции полупроводниковых материалов CdTe в широкой области изменения мощности возбуждающего лазера – 0.01-30 mW – в области примесной люминесценции (1.4 eV) наблюдаются излучательные переходы с большим числом фонон-плазмонных повторений. При низких уровнях возбуждения расстояние между фононными репли-

ками равно энергии LO-фонона – 21 meV, а с ростом уровня возбуждения, когда фононы связываются с плазмонами, эквидистантная структура повторений сохраняется, однако расстояние между ними уменьшается [2].

Проблема спектра излучательных переходов зона-примесь в CdTe рассмотрена в рамках метода корреляционных функций [3,4], инфинитоземальных возмущений и Флуктуационно-Диссипационной Теоремы (ФДТ) [5,6] с учетом взаимодействия возбужденных носителей со связанными фонон-плазмонными модами колебаний. Таким образом, наблюдаемые на эксперименте закономерности спектров люминесценции обусловлены многоквантовыми переходами с излучением нескольких пар связанных фонон-плазмонных квантов колебаний.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Мощность излучения полупроводника прямо пропорциональна произведению энергии фотона на скорость спонтанной излучательной рекомбинации: $W_\omega = \hbar\omega r(\omega)$. В случае фотоэлектронной регистрации фототока сигнал эмиссии света описывается функцией $r(\omega)$. Рассматривается система электронов и ядер, взаимодействующих друг с другом по закону Кулона, в рамках вторичного квантования. Учесть электрон-фононное взаимодействие можно, если ввести зависимость матричных элементов гамильтониана смещений ядер $\vec{U}_n^k$. В приближении Дебая-Валлера согласно формуле Кубо [7] уравнение для скорости примесной излучательной рекомбинации $r(\omega)$ с учетом многоквантовых переходов и использованием обозначений [2] имеет вид [2-7]:

$$r(\omega) = \frac{4e^2 N_I |p_{cv}|^2}{3\hbar\omega n c m^2 \pi} \int_0^\infty dk_c\, k_c^2 n_c (1 - n_v)$$

$$\sum_{\{n\}} F\left(\vec{n}, \vec{k}_c\right) F\left(\vec{n}', \vec{k}_c\right) Re \int_0^\infty dt e^{-i\left(\tilde{\omega} - \frac{\hbar k_c^2}{2m_e}\right)t} \left\langle e^{i\vec{k}_c \cdot \vec{U}_n^k(t)} e^{-i\left(\vec{k}_c \cdot \vec{U}_{n'}^{k'}\right)} \right\rangle \quad (1)$$

Теоретический анализ проблемы примесной люминесценции с учетом многоквантовых процессов сводится к расчету корреляционной функции, введенной в уравнении (1):

$$S\left(\vec{k}_c, t\right) = \left\langle e^{i\vec{k}_c \cdot \vec{U}_n^k(t)} e^{-i\left(\vec{k}_c \cdot \vec{U}_{n'}^{k'}\right)} \right\rangle \quad (2)$$

Корреляционную функцию $S\left(\vec{k}_c, t\right)$ можно представить в виде экспоненты от бесконечного кумулянтного ряда. Этот ряд в представлении квазичастиц обрывается на второй кумулянте:

$$S_Q(k_c, t) = exp\left(-W_{k_c}^k - W_{k_c}^{k'} + W_{nk}^{n'k'}(k_c, t)\right) \quad (3)$$

Функция $W_{nk}^{n'k'}(k_c, t)$ (3) в термодинамическом равновесии усредняется на точной матрице плотности:

$$W_{nn'}^{kk'}(k_c,t) = \langle (k_c \cdot (U_n^k)_t^H)\left(k_c \cdot U_{n'}^{k'}\right)\rangle = \sum_{\{q_1 j_1\}} \left(k_c \cdot e_{qj}^{nk}\right)\left(k_c \cdot e_{q_1 j_1}^{n'k'}\right)\langle B_{qj}(t) B_{q_1 j_1}\rangle \quad (4)$$

Расчет сводится к определению фононной корреляционной функции $B(q,q_1,t) = \langle B_{qj}(t) B_{q_1 j_1}\rangle$, которая должна быть вычислена с учетом поляризации кристалла.

Решая уравнение Гейзенберга с учетом вклада кулоновского взаимодействия и экранирования, с использованием инфинитоземальных возмущений, ФДТ и ПСФ [5,6], фононная корреляционная функция может быть представлена в виде:

$$\sum_{q_1}\langle B_{qj}(t) B_{q_1 j_1}\rangle = \varphi_{qj}(t)\delta_{j_1 j} -$$
$$-\frac{\omega_{qj_1}^{-1/2}}{\omega_{qj}^{1/2}}\frac{S'(0)}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\nu\, \varphi(\nu)\int_0^t dt'\int_0^{t'} dt_1\left(e^{-i\omega_{qj}(t-t')} - e^{i\omega_{qj}(t-t')}\right)\varphi_{qj_1}(t')\left(e^{i\nu(t'-t_1)} - c.c\right) \quad (5)$$

Причинная функция Грина (4,5) сводится к вычислению тройного интеграла (5) с учетом связанных фонон-плазмонных мод колебаний в пределе длинных волн $q \to 0$. Следуя теории Борна-Куня [8], с учетом взаимодействия между собой ядер одной ячейки при $n' = n$, было найдено:

$$W_{nn}^{kk'}(k_c,t) = \sum_j \left(k_c \cdot e_j^{k*}\right)\left(k_c \cdot e_j^{k'}\right)\frac{\hbar\omega_j^{-1}}{2\sqrt{m_k m_{k'}}}\frac{S'(0)}{2\pi\omega_j}F(\omega_j,t)$$

$$F(\omega_{qj_1}) = \frac{2}{\omega_-}C_-\left[f_t(\omega_j+\omega_-) + f_t(\omega_j-\omega_-) - 2f_t(\omega_j)\right] + \quad (6)$$
$$+\frac{2}{\omega_+}C_+\left[f_t(\omega_j+\omega_+) + f_t(\omega_j-\omega_+) - 2f_t(\omega_j)\right]$$

где:

$$C_\pm = \frac{\pi\omega_\pm}{2\varepsilon_\infty}\frac{\omega_T^2-\omega_\pm^2}{\omega_+^2-\omega_-^2};\ \beta = \frac{\hbar\omega_{qj}}{k_B T} \quad (7)$$

Электроны взаимодействуют с продольными плазмоноподобными колебаниями с разностной частотой ω_- и фонононоподобными колебаниями с суммарной частотой ω_+:

$$\omega_\pm^2 = \frac{1}{2}\left(\omega_p^2+\omega_{LO}^2\right) \pm \frac{1}{2}\left(\left(\omega_p^2+\omega_L^2\right)^2 - 4\omega_p^2\omega_{TO}^2\right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Плазменная частота зависит от концентрации электронов n_p.

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n_p e^2}{\varepsilon_0 m^*} \quad (9)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Как следует из уравнения (6) функция $W_{nn}^{kk'}$ зависит от комбинаций частот связанных фононов и плазмонов, которые представлены на рисунке 1 при разных

уровнях возбуждения. Уровень возбуждения определяет концентрацию электронов проводимости n_p и частоту плазменных колебаний ω_p. Следовательно, зависимость от ω_p отражает зависимость частот от мощности возбуждающего флуоресценцию лазера.

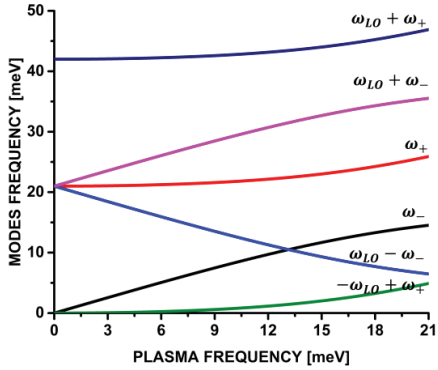


Рис.1. Зависимость частот ω_i от плазменной частоты ω_p при $\varepsilon_\infty/\varepsilon_0 = 0.715$ – CdTe.

Согласно численным расчетам, частота $1-\omega_-$ с ростом уровня возбуждения уменьшается. Следовательно, и расстояние между репликами этой частоты $\omega_n = n(1-\omega_-)$ при $n = 1,2,3\ldots$ также падает с увеличением ω_p и уровня возбуждения в соответствии с экспериментом. Процессы излучения и поглощения пар квантов $1 \mp \omega_-$ и $\omega_+ - 1$ характеризуются константами $z_{1,2,3}$, которые определяются уравнениями:

$$z_1 = \frac{\hbar k_c^2 S'(0)}{12\varepsilon_\infty M_r(\omega_+^2-\omega_-^2)}\frac{(\omega_T^2-\omega_-^2)}{\omega_-(2-\omega_-)}$$
$$z_2 = z_1\frac{2-\omega_-}{2+\omega_-} \qquad (10)$$
$$z_3 = z_1\frac{\omega_+^2-\omega_T^2}{\omega_T^2-\omega_-^2}\frac{\omega_-(2-\omega_-)}{\omega_+(2-\omega_+)}$$

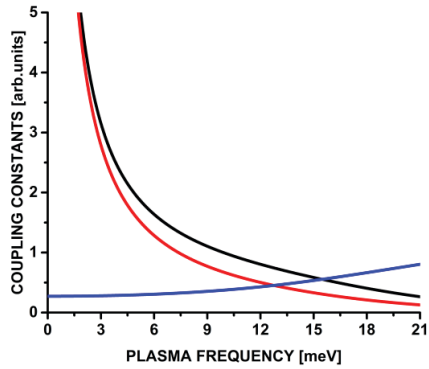


Рис.2. Зависимость констант $z_{1,2,3}$ от частоты плазмона ω_p

Используя полученные результаты, в соответствии с уравнением (6), была найдена форм-функция спектра излучения в общем случае в зависимости от четырех частот пар квантов $1 \mp \omega_-$ и $\omega_+ \mp 1$. Основной вклад вносит частота $\omega_{LO} - \omega_-$. Таким образом форм-функция спектра излучения кристаллов с частично ионной связью определяется уравнением:

$$F_{lm}(\omega, \omega_p) = \sum_{n=0}^{\infty} I_n\left(\frac{\omega_n z}{sh(\beta/2)}\right) \exp\left(\frac{n\beta}{2}\right) \times$$

$$\times \left(1 + exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B T_e}(\omega_n - \mu)\right)\right)^{-1} (\omega_n)^{1/2}(1 + \nu\omega_n)^{-4}\Theta(\omega_n) \qquad (11)$$

Здесь константа $\nu = 2\omega_{LO} m_e a^2/\hbar = \omega_{LO}/\omega_A, a$ – радиус состояния связанной дырки, $\Theta(\omega_n)$ – ступенчатая функция $\Theta(x) = 1, x > 0$ и $\Theta(x) = 0, x < 0$.

Распределение Ферми-Дирака термолизованных электронов в начальном состоянии в зоне проводимости $\left(1 + exp\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B T_e}(\omega_n - \mu)\right)^{-1}$ с учетом закона сохранения энергии $\frac{\hbar k_c^2}{2m_e\omega_{LO}} = \omega_n$ характеризуется при низких температурах уровнем Ферми $\mu = 0.8\omega_p^{4/3}$. Концентрация электронов здесь выражена через частоту плазмона в CdTe. Аргумент функции Бесселя I_n для переходов зона-примесь будет также зависит от частоты перехода, так как $k_c^2 = \omega_n 2m_e\omega_{LO}/\hbar\,, z_{1,2,3} = \tilde{z}_{1,2,3}\omega_{n,m,l}$, в силу закона сохранения энергии.

На рисунке 3 представлены экспериментальные и теоретические спектры излучательной рекомбинации зона-примесь в зависимости от энергии кванта излучения при различных уровнях возбуждения кристалла с использованием уравнения (11). Коротковолновый спад полосы характеризуется распределением Ферми-Дирака. Полуширина реплик зависит от химического потенциала μ.

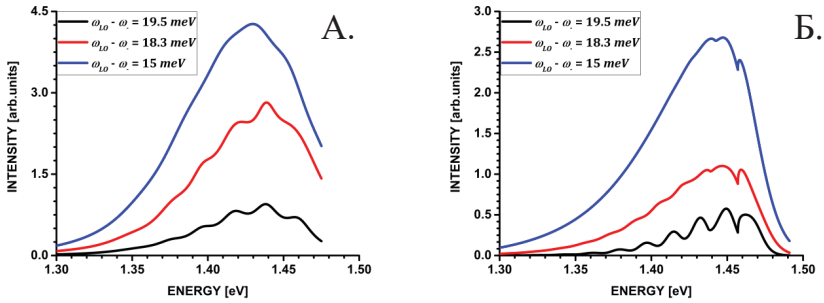


Рис.3. Спектры примесной излучательной рекомбинации в CdTe с ростом уровня возбуждения:
А. Экспериментальные спектры люминесценции при низком ($W = 0.3\ mW$), среднем ($W = 3\ mW$), и высоком ($W = 30\ mW$) уровне возбуждения при температуре $4.7\ K$.
Б. Теоретически рассчитанные форм-функции спектра люминесценции с ростом уровня возбуждения

ВЫВОДЫ

Полученные теоретические результаты согласуются с экспериментальными данными по фотолюминесценции в CdTe [1]. Каждая n-я реплика обусловлена излучением фотона, nn связанных LO-фононов и поглощением такого же числа плазмонов частоты $\omega_$. Фононы и плазмоны учавствуют в излучении парами, то есть процессы излучения и поглощения плазмона в паре не являются независимыми. Не только пары, но и квазичастицы в каждой паре излучаются одновременно, но не последовательно. Пара излучается как один квант. С ростом уровня возбуждения кристалла эквидистантность реплик сохраняется, однако расстояние между ними и их разрешенное число в соответствии с экспериментальными данными уменьшается.

Литература:

1. C. ROTARU, S. VATAVU, C. MERSCHJANN, C. FEREKIDES, V. FEDOROV, T. TYBORSKI, M. CARAMAN, P. GASIN, M. LUX-STEINER, M. RUSU. *Low-temperature Photoluminescence Studies of CdTe Thin Films Deposited on CdS/ZnO/Glass Substrates*. MRS Online Proceedings Library 2013, vol.1538, p.261-267
2. A. VARZARI, A.A. KLYUKANOV, D. NIKA, S. VATAVU. *Multiquantum band-to-impurity optical transitions in CdTe luminescence and phonon-plasmon replicas*. European Materials Research Society Spring Meeting (EMRS-2023) Symposium B – Materials for energy conversion systems: fundamentals, designs, and applications, May 29- June 02, 2023, Strasbourg, France
3. Д. Н. ЗУБАРЕВ. *Неравновесная статистическая термодинамика*. Москва: «Наука», 1971. 415 с. ISBN 999-0014-3172-0-0
4. В.Л. БОНЧ-БРУЕВИЧ, С.В. ТЯБЛИКОВ. *Метод функции Грина в статистической механике*. Государственное издательство физико-математической литературы. Москва: „Наука“, 1961. 312 с. ISBN 210-0013-5939-9-0
5. C. KITTEL. *Introduction to Solid State Physics 8th ed*. New York: Wiley, 2004. 704 p. ISBN 978-0471-4152-6-8
6. P. M. PLATZMANN, P.A. WOLFF. *Waves and Interactions in Solid State Plasmas*. New York: Academic Press, 1973. 304 p. ISBN 978-0126-0777-3-5
7. R. KUBO. *Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems*. Journ. Phys. Soc. Japan. 1957, vol.12, p.570-586
8. M. BORN, K. HUANG. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, 1998. 432 p. ISBN 978-0198-5036-9-9

Данная работа выполнена в рамках проекта Государственной Программы Молдовы: “Materiale și structuri multifuncționale pentru detectarea radiațiilor electromagnetice”. Cifrul: 20.80009.5007.12.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ГЛЮКОНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ КОБАЛЬТ-ВОЛЬФРАМ

INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF GLUCONATE ELECTROLYTE COMPONENTS ON THE ELECTRODEPOSITION OF COBALT-TUNGSTEN ALLOYS

Жанна БОБАНОВА, ORCID:
Владимир ПЕТРЕНКО, ORCID:
Сергей ЮЩЕНКО, ORCID:
Думитру КРОИТОРУ, ORCID:
Институт прикладной физики Государственного Университета Молдовы

CZU: 544.65

e-mail: jana.bobanova@ifa.md
e-mail: woorrr@gmail.com
e-mail: dumitru.croitoru@ifa.md

The electrodeposition and properties of Co-W alloys prepared from concentrated gluconate electrolytes were studied. It was shown that high-quality alloy coatings with a high current efficiency were formed when precursors changed from 0.1M to 0.5M at a ratio of the concentration of the citrate ligand and the fusion-forming components Co^{2+}/WO_4^{2-} (5:1). The leveling ability was determined from the results of profilograph measurements on the samples with a repeating sinusoidal profile. Gluconate electrolytes have better equalizing ability. Smoothing of the profile of the deposited Co-W coatings was observed at sufficiently large deposit thicknesses.

Ключевые слова: *выравнивающая способность; глюконат; Co-W; состав растворов; электроосаждение.*

Сплавы металлов группы железа с тугоплавкими покрытиями перспективны благодаря их функциональным свойствам, среди которых высокая прочность, микротвердость, износо- и коррозионная стойкость. Co-W сплавы, обладающие специфическими магнитными свойствами (последние сохраняются при содержании вольфрама меньше 20 % [1], могут быть использованы в качестве катодного материала для памяти дисков и магнитных пленок [2].

Для сплавов Co-W, наиболее широко распространенных, характерны высокая твердость, которая повышается после термообработки, высокая износостойкость и низкий коэффициент трения о сталь и чугун [3 - 6]. Покрытия отличаются высокими механическими, трибологическими, коррозионностойкими характеристиками. Жаропрочные сплавы Co-W применяют в химическом машиностроении для изготовления аппаратуры с высоким сопротивлением к действию агрессивных сред [7 - 8].

Комплексные электролиты при электроосаждении покрытий позволяют получать функциональные покрытия из сплавов Co-W с разнообразными улучшенными физико-механическими характеристиками [**9**]. В случае индуцированного соосаждения применение комплексных электролитов является необходимым условием.

Комплексные растворы для осаждения сплава Co-W отличаются высокой буферной емкостью, низкой чувствительностью к различным загрязнениям, но часто мало стабильны в работе. Покрытия получаются мелкокристаллическими и более равномерно распределенными по поверхности и имеют низкие внутренние напряжения. Это обусловлено высокой катодной поляризацией, которая в свою очередь зависит от строения комплекса. Осажденные сплавы часто бывают «нанокристаллическими», а малый размер кристаллитов - это значительный фактор, который влияет на физико-механические свойства сплавов.

Недостатком комплексных электролитов является невысокий ВТ и нестабильность электролита Причиной затруднения электрохимического процесса осаждения сплава из комплексных электролитов может быть высокая катодная поляризация, причиной которой являются концентрационные изменения, либо замедленный разряд ионов [10], низкая концентрация компонентов раствора или образование пленки на границе электрод-электролит в процессе восстановления.

Состав электролита, определяющий структуру комплекса влияет на процесс осаждения, поэтому причиной затруднения получения сплавов из комплексных электролитов может также являться присутствие в растворе биядерных комплексов с высокими отрицательными зарядами. В работе [11] отмечается снижение эффективного тока при осаждении Co-W из широко используемого электролита [5], что возможно связано с быстрым изменением содержания комплексов в растворе и с изменением pH, так при pH = 6,2 в растворе преобладают поливольфраматные комплексы, а при pH = 7 возрастает доля WO_4^{2-} и металлических интермедиатов $(WO_4)^{2-}\cdot(Hcit)H^{4-}$, что может быть причиной снижения эффективности тока. Логично предположить, что повышение концентрации прекурсоров и комплексообразователя-лиганда будет ускорять формирование таких комплексов и, как следствие, влиять на эффективность осаждения.

Сплавы вольфрама с металлами группы железа часто осаждают из комплексных низкоконцентрированных цитратных и глюконатных электролитов, в которых вольфрам содержится в виде вольфрамата с низкой концентрацией (~0,05М). Эти электролиты являются более экологически безопасными и дешевыми по сравнению с соединениями хрома (VI), но у них довольно низкая производительность с выходом металла по току меньше 100%. Кроме того, низко концентрированные электролиты нестабильны в процессе работы и требуют довольно частой периодической корректировки электролита солями осаждающихся металлов - прекурсоров.

Состав электролита, pH определяют вид, структуру, устойчивость образующихся комплексов, которые оказывают влияние на поляризацию разряда комплексов и на скорость электроосаждения сплава [5].

При осаждении сплава Co-W из комплексных электролитов, когда на поверхности катода pH прикатодного слоя значительно отличается от его значения в объёме, на поверхности катода может формироваться оксидно-гидроксидная пленка, включающая кобальт и вольфрам в исходном состоянии и промежуточных степенях восстановления, а состав которой определяют условия электролиза, а ее физико-химические свойства могут влиять на скорость электрохимических процессов [12]. Аналогичная катодная пленка образуется при электровосстановлении ионов Cr(VI), которая состоит из соединений хрома низшей валентности, являющихся продуктами промежуточного восстановления. [13].

Особый интерес с точки зрения низкого выхода по току сплавов представляют процессы электровосстановления анионных форм металлов, осаждение которых происходит с выходом по току значительно меньше 100%. К таким процессам следует отнести электровосстановление ионов ReO_4^-, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-} Детальное исследование этих систем с образованием продуктов промежуточных стадий **с** восстановления ионов переходных металлов проведены в работах [14]

При использовании нерастворимых анодов, применяемых в процессах получения сплавов, окисляются органические составляющие комплексных электролитов, в частности цитрат ионы, [15], что нежелательно, т.к. продукты окисления могут служить причиной возникновения внутренних напряжений в осадке, а также других изменений в процессе осаждения.

Использование растворимых анодов для корректирования состава электролита связано с определенными трудностями, так как аноды из металлов группы железа пассивируются в применяемых электролитах и для анодной реакции с ВТ 100% требуют низких плотностей тока. Вольфрамовые аноды также легко пассивируются, особенно в электролитах для получения железо-вольфрамовых сплавов, и для анодной реакции с ВТ 100% требуются средние плотности тока и высокие значения pH в результате существенно изменяется состав электролита. Кроме того, при использовании растворимых анодов технологически достаточно сложно поддерживать стабильность анодных процессов и соответствующую стабильность состава электролита.

В [16] было показано, что при электроосаждении сплавов Co-W из низко концентрированных глюконатных электролитов скорость катодных реакций определяется концентрацией компонентов и pH электролита, а стабильность электролита связана с концентрацией компонентов.

Выполненные исследования изменения работоспособности электролитов при длительной эксплуатации показали, что с увеличением количества пропущенного электричества от 1 А·ч/л до 7 А·ч/л ВТ сплава уменьшается от 70% до 20% и снижается содержание кобальта и вольфрама в растворе при различных pH. (рис. 1).

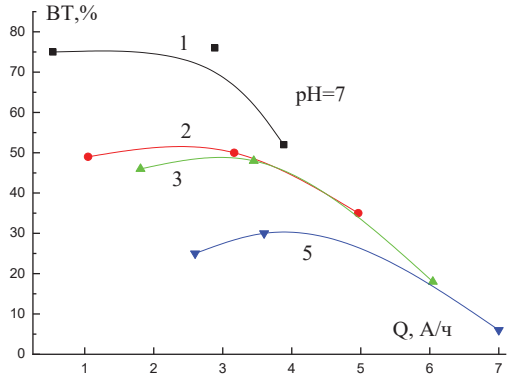


Рис. 1. Изменение ВТ от проработки электролита. Цифрами показаны плотности тока -1, 2, 3 и 5 А/дм^2.

Из вышеизложенного следует, что из низко концентрированных электролитов сплавы кобальт вольфрам осаждаются с выходом по току по току меньше 100 процентов и эти электролиты обладают недостаточной работоспособностью и протекающие электродные процессы оказывают влияние на сложный состав комплексных соединений в электролите. Такой эффект в наибольшей степени проявляется при низкой концентрации компонентов и приводит к значительной нестабильности электролита в течении короткого времени.

Литературные и экспериментальные данные, полученные ранее позволяют предположить, что для повышения стабильности и производительности таких сплавов целесообразно использовать концентрированные глюконатные электролиты, которые обеспечивают высокие плотности тока и получение качественных осадков.

В данной работе осаждение осуществляли из более концентрированных электролитов по сравнению с разбавленными Концентрацию солей кобальта и вольфрама варьировали в пределах от 0,05 до 0,5М при сохранении постоянного или различного соотношения концентраций комплексообразователя глюконата и прокурсоров солей металла

На основе анализа результатов для проведения исследований был выбран pH равный 6,5. Из глюконатных электролитов, содержащих низкую концентрацию 0,05М при этих значениях pH выход по току составлял 80 процентов [20].

Целью было изучить влияние концентрации компонентов глюконатного электролита на скорость осаждения, ВТ, химический и фазовый состав, структуру сплавов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве основного электролита для осаждения Co-W покрытий был выбран наиболее применяемый низко концентрированный глюконатный электролит

(табл. 1, электролит 1) [5]. На основе анализа результатов, полученных в работе [20], для проведения исследований был выбран pH электролита равный ~6,5. Из глюконатного электролита с низкой концентрацией содержащего вольфрамат-иона 0,05M, получены качественные покрытия Co-W при значениях pH = 6,5 и плотности тока 1 А/дм^2, выход по току которых составляет только 80% [20].

Концентрацию прекурсоров – солей осаждаемых металлов Na_2WO_4 и $CoSO_4$, изменяли двумя способами – при постоянном и различном отношении концентрации лиганда к концентрации солей металла.

При первом способе изменяли концентрацию солей Co и W от 0,05M до 0,5M (растворы 1, 2, 3, 4) при постоянной концентрации лиганда – глюконата – 0,55M и остальных компонентов (табл. 1). Отношение C_W/C_{Co} сохранялось эквимолярным 1:1, а соотношение концентраций лиганда и солей металла при этом изменялось в диапазоне 10:1; 5:1; 2:1; 1:1.

При втором способе концентрацию всех компонентов раствора увеличивали от исходной до 10-кратной. В этом случае сохранялось эквимолекулярное соотношение концентраций металлов C_W/C_{Co} - 1:1 и постоянное соотношение лиганд/металл равное 10:1

Таблица 1

Составы глюконатных электролитов для осаждения сплавов Co-W

Состав электролита	Электролит						
	1	2	3	4	5	6	7
	Концентрация компонентов, моль/л						
$CoSO_4 \cdot 7\ H_2O$	0,05	0,1	0,25	0,5	0,1	0,25	0,5
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	0,05	0,1	0,25	0,5	0,1	0,25	0,5
$NaC_6H_{11}O_7$	0,55	0,55	0,55	0,55	1,1	2,7	5,5
H_3BO_3	0,65	0,65	0,65	0,65	1,3	3,25	6,5
NaCl	0,53	0,53	0,53	0,53	1,0	2,55	5,1

Осаждение покрытий проводили в гальваностатических условиях в ячейке с неразделенными анодным и катодным пространствами при температуре 80°C и изменении катодной плотности тока от 1 до 5 А/дм^2. Кислотность поддерживали в интервале pH 6 – 7 путем добавления 10% раствора NaOH.

В качестве анодов использованы графитовые электроды общей площадью 0,24 – 0,48 дм^2. Отношение площади образца (катода) к объему раствора варьировало в пределах 0,2 – 0,4 дм^2/л при среднем объеме электролита в ячейке 0,5л. Толщина осажденных покрытий составляла 20 – 40 мкм. Полученные образцы не подвергали никакой дополнительной обработке и все характеристики покрытий определяли в состоянии после осаждения.

Отношение площадей катода и анода составляло 1:5.

Поверхности подложки перед осаждением предварительно подготавливали по стандартной методике, включая: обезжиривание химическое, травление в растворах кислот с последующей промывкой водой перед каждой стадией обработки [18]

Выход по току (ВТ) сплава определяли гравиметрическим методом после электролиза в предположении, что металл в покрытии находится в полностью восстановленном состоянии. Теоретический прирост массы в результате осаждения рассчитывали по закону Фарадея с учетом электрохимического эквивалента сплава, равного 0,311 мг/Кл и представляющего собой среднее значение электрохимических эквивалентов Co(II) и W(VI). Как показывают расчеты, электрохимический эквивалент исследуемого сплава изменяется не более чем на 1% во всем диапазоне возможного изменения состава сплава.

Оценку шероховатости поверхностей подложки и полученного покрытия проводили с использованием профилографа Surtronic-25 (Taylor-Hobson, Регистрацию профилограмм и их анализ осуществляли с применением программного обеспечения MountainsMap 5.1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

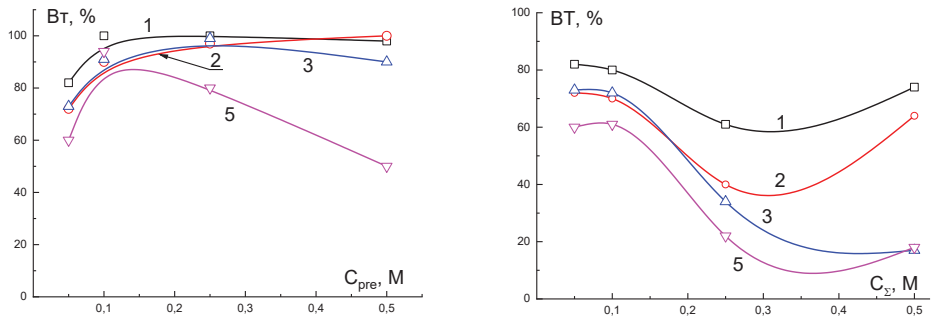
Выход металла по току. Скорость электрохимических и химических реакций на границе электрод-электролит определяется природой лиганда и его концентрацией поскольку от этих факторов в значительной мере зависит прочность образующихся комплексных соединений и скорость восстановления сплавов. С технологической точки зрения важно знать реальную скорость осаждения, необходимую для расчета достигаемой толщины покрытия от плотности тока, учитывающие изменения ВТ.

Скорости осаждения рассчитывали на основе измеренных значений ВТ в соответствии с законом Фарадея:

$$V_i = \frac{\eta C i}{\rho},$$

где η – выход по току, С- электрохимический эквивалент сплава, ρ – плотность металла (сплава), i –плотность тока электроосаждения. Для расчета скоростей осаждения использовано среднее значение плотности покрытий, равное 14 г/см^3.

Осадки сплава с максимальным значением ВТ 95-98 % образуются при повышении концентрации Co и W в растворе до 0,1 – 0,25М и при соотношении C_{Glu}/C_{Pre} в пределах (5:1), что значительно превышает ВТ сплава, полученного из исходного низкоконцентрированного электролита (№ 1). Как уменьшение, так и увеличение концентрации прекурсоров в растворе относительно этой точки приводит к снижению ВТ сплава (рис. 2а, 3).



а б

Рис. 2. ВТ в зависимости от концентрации солей W и Co в растворе при постоянном содержании комплексообразователя (а) и при его пропорциональном увеличении с концентрацией прекурсоров (б). Цифрами показаны плотности тока -1, 2, 3 и 5 А/дм^2

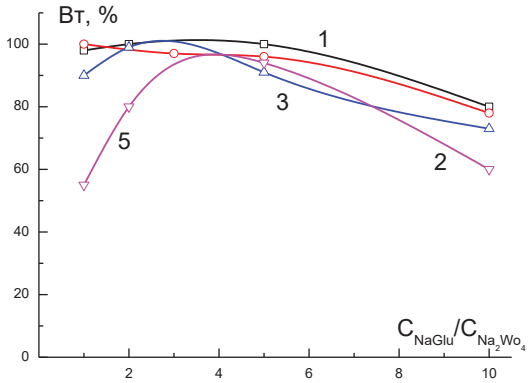
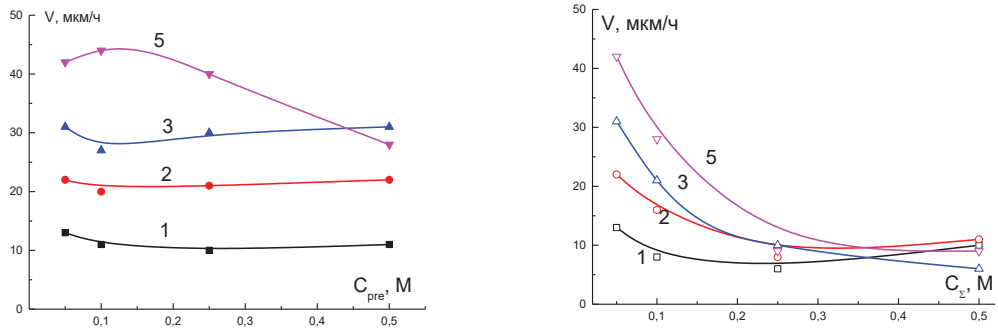


Рис. 3. ВТ при осаждении Co-W в зависимости от изменения отношения концентрации глюконата к концентрации прекурсоров. Цифрами показаны плотности тока -1, 2, 3 и 5 А/дм^2



а б

Рис. 4. Скорость осаждения Co-W сплава из глюконатного электролита при изменении концентрации прекурсоров (а) и всех компонентов (б) Цифрами показаны плотности тока -1, 2, 3 и 5 А/дм^2

С увеличением плотности тока до 3 А/дм^2 при изменении концентрации прекурсоров – солей Co и W от 0,1 М до 0,5 М ВТ незначительно меняется от 98 % до 92 % (Рис 2а), а скорость осаждения сплавов увеличивается от 12 мкм/ч до 30 мкм/ч (относительно электролита № 1 (Рис. 4а), причем содержание вольфрама уменьшается от 23% до 14%. (Рис. 5а).

При плотности тока 5 А/дм^2 происходит резкое снижение ВТ до 60%, связанное с увеличением вклада реакции катодного выделения водорода (Рис 2а, 3), Аналогично уменьшается и скорость осаждения до 28 мкм/ч, а содержание вольфрама уменьшается до 8% (Рис 4а, 5а)

Рассчитанные зависимости скорости осаждения от концентрации прекурсоров практически постоянны для плотностей тока не превышающих 3 А/дм^2, но при более высоких плотностях тока (5 А/дм^2) скорость осаждения резко снижается **(**рис. 4а, 2а**).**

Постоянные значения скорости осаждения и выхода по току сплава при катодной плотности тока 1–2 А/дм^2 и при концентрации вольфрама в растворе в диапазоне от 0,1М до 0,25М являются преимуществом данного электролита, т.к. могут характеризовать стабильность работы ванны в процессе эксплуатации (Рис. 4а).

При повышении концентрации всех компонентов электролита от 0,05М до 0,5М ВТ при осаждении сплава и скорость осаждения понижались и достигали минимальных значений соответственно 60% - 30 % и 6 мкм/ч - 10 мкм/ч при концентрации вольфрамат-ионов 0,25М в растворе, содержание вольфрама повышалось до 25%. (Рис, 5б). Причина снижения ВТ сплава может быть связано не только с интенсификацией парциальной реакции выделения водорода на вольфраме при увеличении его количества в сплаве, но и с образованием полимерных форм вольфрама. Качество покрытия, осажденного из электролита 5 снижается, на поверхности появляются трещины, вероятно из-за роста внутренних напряжений.

Максимальная скорость достигается при относительном уменьшении концентрации глюконата натрия в растворе (отношение $C_{Glu}//C_{Pre}$ = 5:1) и она почти в 3 раза больше, чем скорость осаждения из электролитов с изменением концентрации всех компонентов (отношение C_{Glu}/C_{Pre} =10:1) и при катодной плотности тока 2 А/дм^2 составляет, соответственно, 22 мкм/ч (электролит 3) и 8 мкм/ч (электролит 6). (Рис 4а, 4б)

Стабильность электролита: Сравнение результатов, полученных при одинаковых условиях осаждения показывает, что ВТ и скорость осаждения заметно выше при использовании концентрированного электролита, содержащего 0,25М вольфрамат-иона (электролит 3) (рис. 2, 4). Кроме того, содержание W в покрытии незначительно зависит от содержания W в растворе.

В электролите 3 при пропущенном количестве электричества 10 А·ч/л ВТ снижается на 17%, (92% до 75%), в то время как при осаждении из разбавленного электролита №1 ВТ снижается вдвое (от 60 % до30%) уже при количестве пропущенного электричества 5 А·ч/л (рис. 5) [19].

Таким образом, использование концентрированного глюконатного электролита, содержащего 0,25М прекурсоров обеспечивает получение осадка с высоким выходом по току до 95 - 98 % и соответственно высокой скоростью осаждения в течение существенно большего времени.

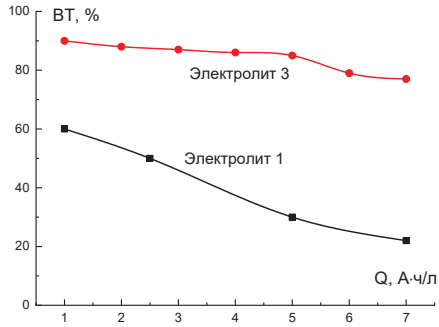
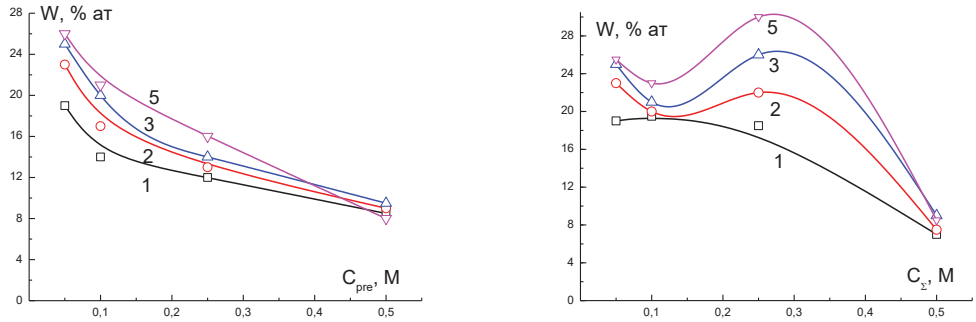


Рис. 5. Изменение выхода по току в зависимости от длительности использования электролита

Состав сплава: Повышение концентрации вольфрамат-ионов при постоянной концентрации лиганда (глюконата натрия) проявляется, в первую очередь, в уменьшении содержания W в покрытии (рис. 5а 6а) с одновременным увеличением ВТ сплава (рис. 2а). Уменьшение соотношения лиганда и металлу от 10:1 до 1:1 приводит к снижению содержания вольфрама в сплаве (рис. 7).

Такое поведение может быть связано с тем, что различное количество прекурсоров и лиганда влияет на ионные равновесия в электролите и состав комплексных форм при различных pH, и определяет состав сплавов и свойства покрытий [19]. Восстановление вольфрама с металлами группы железа в сплав происходит через образование на поверхности электрода, адсорбированного интермедиата [19]



а б

Рис. 6. Изменение содержания W в сплаве Co-W в зависимости от содержания солей W и Co в растворе при постоянной концентрации комплексообразователя (а) и при его пропорциональном увеличении с концентрацией прекурсоров (б). Цифрами показаны плотности тока -1, 2, 3 и 5 А/дм^2

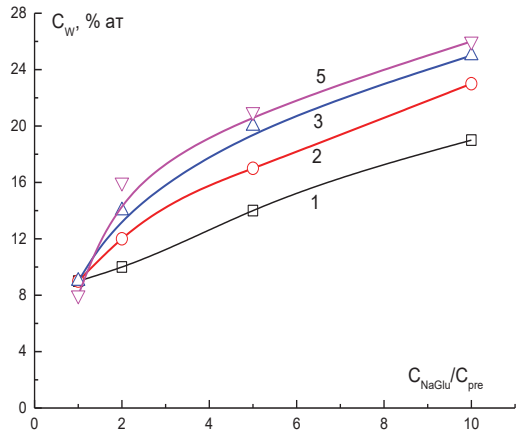


Рис. 7. Содержание W в осадках, полученных из электролитов с различным соотношением концентраций лиганда и прекурсоров при различных плотностях тока.

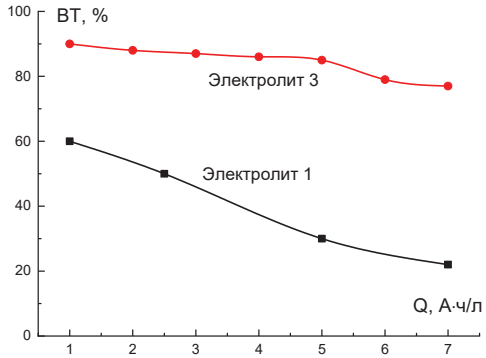


Рис. 8. Изменение выхода по току в зависимости от длительности использования электролита.

Выше отмечено, что наибольший ВТ, который наблюдался при концентрации вольфрамат-иона 0,25М (при отношении C_{Glu}/C_{Pre} = 2:1) вероятно может быть связан с тем, что при включении меньшего количества W в покрытие конкурирующая реакция выделения водорода идет менее интенсивно, что приводит к росту ВТ (рис. 2).

С повышением плотности тока от 1-5 А/дм^2 доля W в сплаве растет. Покрытия, полученные при концентрации вольфрамат-иона 0,05М и плотности тока 5 А/дм^2 содержат 26% вольфрама, то есть на 10%, больше чем при 1 А/дм^2 (16%). Повышение концентрации прекурсоров приводит к уменьшению содержания W при сохранении указанной зависимости от плотности тока (рис. 8а).

Увеличение содержания вольфрамат-иона в электролите 4 до 0,5М и увеличение его концентрации относительно комплексообразователя снижает концентра-

цию W в покрытии до минимального значения 6 - 10 % при всех плотностях тока (рис. 8а).

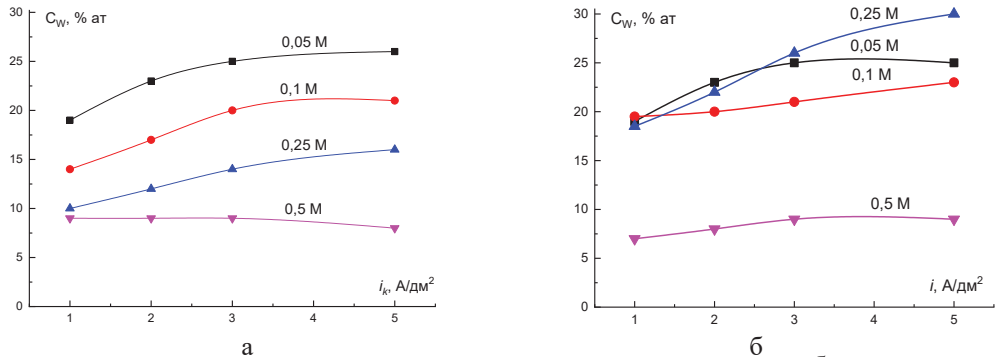


Рис. 8. Влияние плотности тока на содержание W в осадках, полученных из электролитов с различной концентрацией: а – при изменении концентрации прекурсоров б – при изменении концентрации всех компонентов. На рисунке указаны концентрации прекурсоров.

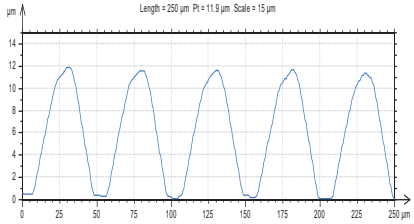
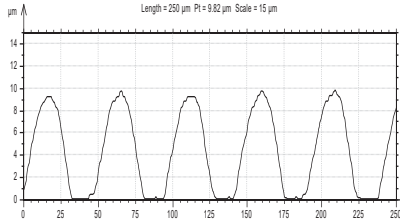
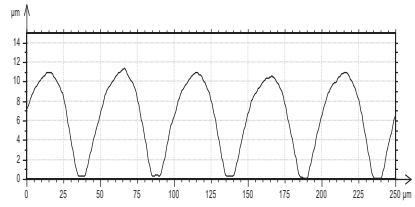
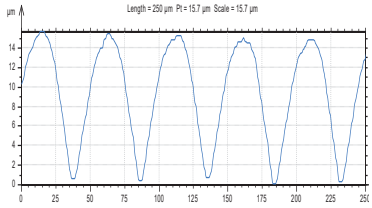
Увеличение концентрации всех компонентов раствора (электролиты 5 - 7) способствует повышению содержания W в покрытии (рис. 6б) и падению ВТ от 77% до 25 % (рис. 2б) для всех плотностей тока. Характерно, что при увеличении концентрации прекурсоров до 0,1 М содержание W изменяется с плотностью тока от ~ 15% до 20%, но стабилизируется при общем увеличении концентрации (ср. рис. 8а и 8б). Еще более выразительный эффект наблюдается при концентрации 0,25М: если при простом увеличении содержания прекурсоров в электролите доля W в сплаве была 10 - 16% в зависимости от плотности тока, то теперь она была от 18% до 30%. Но дальнейшее увеличение концентрации компонентов раствора до 0,5М приводит к тем же результатам, что и при первом варианте изменения состава электролита (рис. 6, 8).

Включение вольфрама в покрытие может быть обусловлено тем, что осаждение металлов группы железа первично и процесс осаждения кобальта лимитируется замедленной стадией переноса заряда, а осаждение вольфрама лимитируется скоростью диффузии, поэтому первоначально идет процесс восстановления кобальта, а восстановление вольфрама в сплав происходит через образование на поверхности электрода, адсорбированного интермедиата [19]. При снижении концентрации глюконата натрия ионов глюконата недостаточно для полного перевода кобальта в глюконатный комплекс, часть ионов кобальта находится в свободной форме и может восстанавливаться на катоде параллельно со стадией восстановления электроактивных компонентов. Соотношение парциальных скоростей осаждения изменяется, и сплав Co-W, полученный в этих условиях, обогащается кобальтом, что, возможно, происходит как за счет увеличения концентрации Co^{2+}, так и за счет уменьшения концентрации глюконата натрия.

Исследование выравнивающих свойств электролитов при соосаждении кобальта и железа с вольфрамом является необходимым условием получения высококачественных гальванических покрытий Высокая выравнивающая способность электролитов – это способность формировать сглаженные по микропрофилю осадки [1]. При осаждении сплавов из цитратных и глюконатных электролитов с образованием комплексных соединений в условиях диффузионных ограничений, реализовываются различные типы микрораспределения, в отличие от процессов осаждения чистого никеля.

Определено, что в процессе электроосаждения Co-W покрытий из разбавленных глюконатных электролитов изменяется характер микрораспределения сплава, в эволюции микропрофиля появляются эффекты положительного (P<0) и отрицательного выравнивания (P>0) На различных участках поверхности катода выравнивающие свойства электролитов меняются от выравнивания на антивыравнивание и одновременно зафиксированы участки равномерного распределения содержания компонентов сплава Co-W в микроуглублениях и микровыступах. При P<0 наблюдается преимущественный рост осадка в канавке по сравнению с микровыступом. Такие значения выравнивающих свойств характерны для разбавленных и концентрированных глюконатных электролитов для осаждения Co-W и Fe-W.

Изменение условий электролиза путем повышения концентрации компонентов металла и плотности тока влияют на выравнивающую способность глюконатных электролитов. При увеличении концентрации солей осаждаемых металлов до 0,25М осадки Co-W сплавов характеризуются однородным химическим составом по микропрофилю, а повышение плотности тока до 5 А/дм^2 способствует тому, что электроосаждение обоих компонентов сплава сплавов Co-W происходит преимущественно на микроуглублениях профиля, что свидетельствует о выравнивающих, свойствах электролита, т.к они прежде всего связаны с преимущественным осаждением на микроуглублениях.

1		
2		

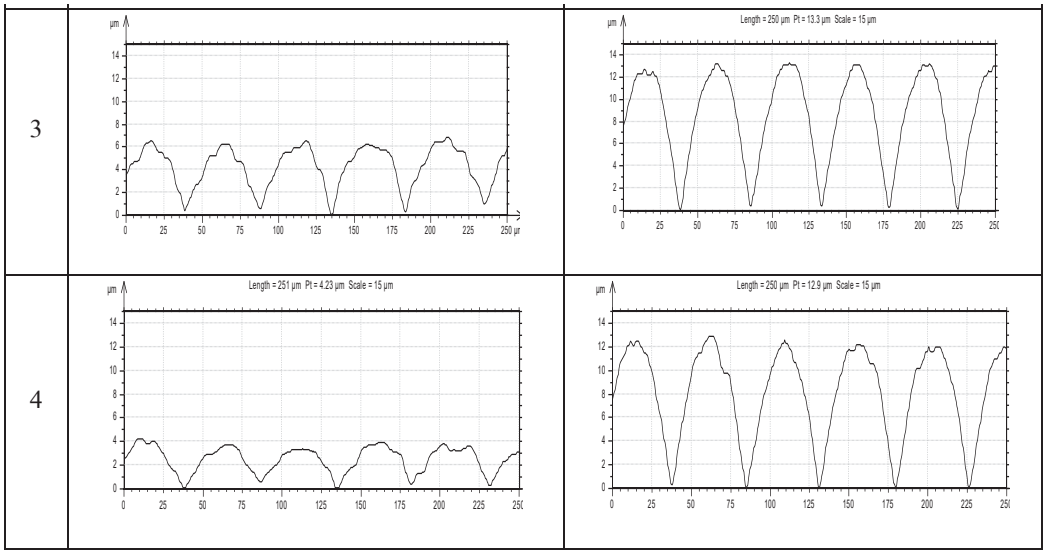


Рис. 9. Динамика изменения высоты профиля при нанесении никеля (a) и Co-W (b). 1. Исходный профиль; 2. 1 слой (толщиной 20мкм); 3. 2 слоя (общая толщина 40мкм); 4. 3 слоя (общая толщина 60 мкм)

Динамика изменения профиля образцов с покрытиями из никеля и кобальт-вольфрамовых сплавов показывает, что при осаждении никеля высота выступов стабильно и достаточно быстро снижается (рис. 9a), что отражается на величине P (рис. 10). В отличие от этого при осаждении сплавов вначале происходит значительное увеличение высоты профиля (рис. 1) и лишь при достаточно толстых покрытиях высоты выступов снижается. Соответственно снижается и величина P (рис. 11).

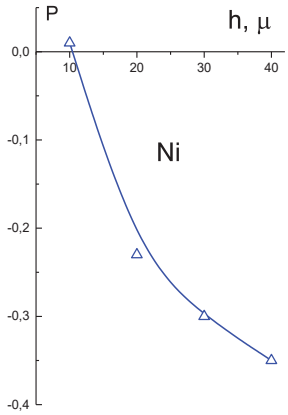
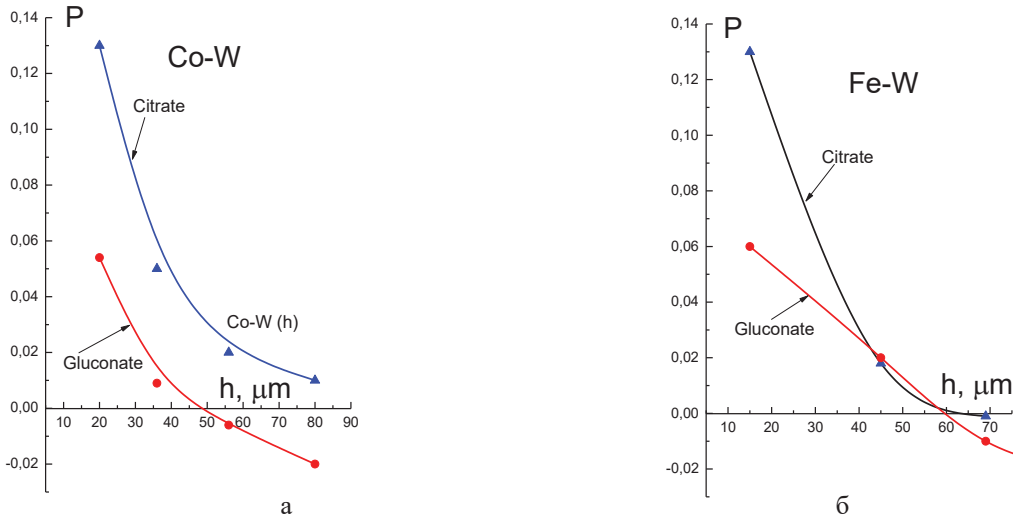


Рис.10. Изменение параметра выравнивания при осаждении никеля из электролита Уоттса при плотности тока 2 А/дм^2

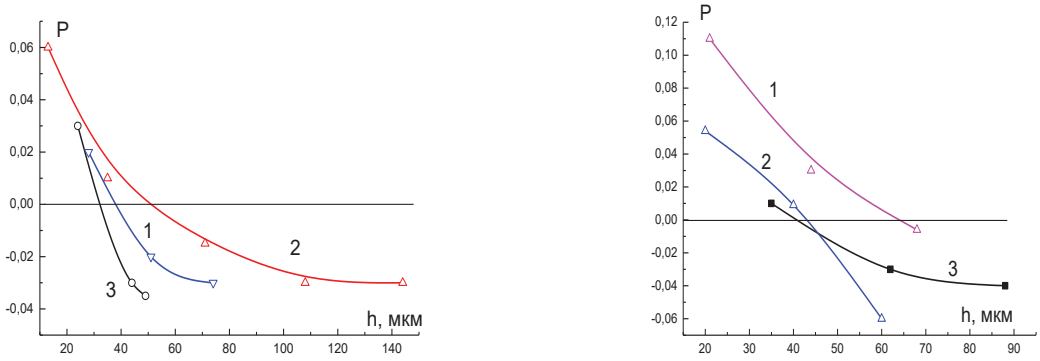


а б

Рис. 11. Параметры выравнивания при осаждении сплавов из глюконатного и цитратного электролитов при плотности тока 2 А/дм^2

При сравнении микровыравнивания разных электролитов видно, что глюконатные электролиты обладают лучшими выравнивающими свойствами, чем цитратные (рис. 2).

Однако во все случаях изменение профиля проходит через этап резкого увеличение высоты профиля. В отличие от этого осаждение никеля происходит с последовательным сглаживанием.



а б

Рис. 12. Изменение параметра выравнивания с толщиной осадка при осаждении из разбавленного (а) и концентрированного (х5) (б) глюконатных электролитов при плотности тока, А/дм^2: 1 – 1; 2– 2; 3 – 5.

Процесс осаждения Fe-W покрытий из цитратных электролитов тормозится, практически не происходит, толщина покрытия колеблется от 4 до 5 мкм для каж-

дого слоя и незначительно увеличивается только на выступах профиля, рассчитанная выравнивающая способность изменяется от+ 0,13 до 0,001. Это вероятно связано с образованием на катоде фазовой пленки, состоящей из гидроксидных соединений металлов, образующихся при подщелачивании приэлектродного слоя в процессе электролиза.

Настоящая работа выполнена в рамках проекта **”Obținerea de noi materiale micro- și nano-structurate prin metode fizico-chimice și elaborarea tehnologiilor pe baza acestora”,** cu cifrul nr.20.80009. 5007.18.

Литература:

1. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Pellicer E., Celis J.-P., Sort J. Structural, Magnetic and Mechanical Properties of Electrodeposited Cobalt- Tungsten Alloys: Intrinsic and Extrinsic Interdependencies. Electrochim. Acta. 2013, 104, 94 - 103.
2. Admon U., Dariel M.P., Grunbam E., Londer J,G. J Appl. Phys. 1987, V.62, P.1943.
3. Capel H., Shipway P.H., Harris S.J., Sliding Behavior of Electrodeposited Cobalt-Tungsten and Cobalt-Tungsten-Iron Alloys. Wear. 2003, 255, 917 - 923
4. Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.L., Cheng M.K. Friction and Sliding Behavior of Electrodeposited Cobalt and Cobalt-Tungsten Alloy Coatings for Replacement of Electrodeposited Chromium. Wear. 2009, 267, 934 - 943.
5. Weston D.P., Harris S.J., Shipway P.H., Weston N.J. Yap G.N. Establishing Relationships between Bath Chemistry, Electrodeposition and Microstructure of Co-W Alloy Coatings Produced from a Gluconate Bath. Electrochim. Acta. 2010, 55, p. 5695 - 5708.
6. Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova J., Sidel’nikova S., Belevskii S., Yapontseva Y., Bersirova O., Kublanovskii V. Tribological and Corrosive Characteristics of Electrochemical Coatings Based on Cobalt and Iron Superalloys. Powder Metall. Met. Ceram. 2009, 48, 419 - 428.
7. Chaferi Z., Raeissi K.,Colozar M.,A.,Edris N. Surf. Coat. Tehn. 2011. V.206, P. 497.
8. Brenner A. Electrodeposition of Alloys. New York: Akademic Pres inc., 1963, p. 660.
9. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. Modern Aspects of Electrochemistry, 2008, 42, p. 191 - 301.
10. Вишомирскис Р.М. Кинетика электроосаждения металлов из комплексных М., 1969 С. 236
11. Цинцару Н.И. Электрохимия, 2016. т. 52, №11, с.1168 - 1175
12. Gorbunova K.M, Lamina L.I., Korolkova N.I, Electchim.Acta, T.15, P.159, 1987.

13. Китаев Ю.П., ТроепольскаяТ.В., Будников Г.К. Промежуточные продукты в электрохимических реакциях Наука, Москва 1982. С.168.
14. Петрий О.А. Фрумкин А.Н., Николаева-Федорович Н.В. ДАН СССР. 128, 1006, 1959.
15. Aravinda C.L., Miralidharan V.S., Mayanna S.M. J of Applied Electro Chemistry, 2000, T30, P.601 - 606
16. Лафорес И., Медведев А.Ж., Кутусо К. и др. Электрохимия 2007. Т.43, № 7, с. 899 - 901
17. Bobanova. Zh. I. Petrenko V. I., Volodina G. F., Croitoru D. M., Dikusar A. I. The Effect of the pH on the Composition and Properties of Co-W Alloys Manufactured from Gluconate Electrolyte Surf. Eng. and Applied Electrochem. 2015. 51(1), pp. 25 - 37
18. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению М., Мир, 1990.
19. Васько А.Г. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев. 1977 .С.17
20. Киш Л. Кинетика электрохимического равновесия металлов. Пер. с англ. М., Мир, 1990, С. 272.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА

MECHANICAL PROPERTIES OF THE CRYSTALS BASED ON THE LEAD CHALCOGENIDES

Дарья ГРАБКО, ORCID: 0000-0002-4319-367X
Валентина НИКОРИЧ, ORCID: 0000-0002-5517-7618
Дарья ТОПАЛ, ORCID: 0000-0003-1960-4747
Ольга ШИКИМАКА, ORCID: 0000-0003-4055-3761
Антонина ГУБАНОВА, ORCID:
Национальный университет Ивана Огиенко, Подольск, Украина
Институт прикладной физики; Госуниверситет Молдовы, Факультет Физики и Инженерии

e-mail: daria.grabco@ifa.md
e-mail: vnicorici@yahoo.com
e-mail: dariatopal2000@mail.ru
e-mail: olga.shikimaka@ifa.usm.md

CZU**621.38 + 539.2**

The mechanical properties of binary chalcogenide compounds (pure and doped) and their solid solutions with a narrow band gap PbTe, $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$, $Pb_{0.8}Cd_{0.2}Te$, $Pb_{0.8}Mn_{0.2}Te$, $Pb_{0.8}Ge_{0.2}Te$ and PbSe were investigated. Using the method of indentation, the hardness and plasticity of the studied crystals was assessed as a function of the applied load in the range (P = 50 – 500) mN. The influence of Ga, Cd, In and B dopants on the deformation and nanomicrohardness of pure PbTe and PbSe crystals was investigated. It has been shown that all lead chalcogenides, both alloyed and ternary compounds, are highly plastic. It has been established that doped lead compounds and ternary semiconductors have higher hardness than the original binary compounds. In general, the microhardness of lead chalcogenides decreases monotonically with load increasing, but this change is no more than 10%. In some crystals, the transition from microindentation to nanoindentation is accompanied by the manifestation of the Indentation Size Effect (ISE). A "direct" ISE was observed on PbSe, PbTe:B and PbTe:Ga crystals, and a "reverse" ISE was observed on PbSe:In and PbSe:Ga crystals.

***Ключевые слова**:* нано-микротвердость, размерный эффект, халькогениды свинца.

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых материалов, обладающих определенными свойствами, необходимыми для той или иной отрасли индустрии является одной из актуальных проблем современного материаловедения. В настоящее время одними из весьма востребованных материалов являются полупроводниковые соединения, которые обладают целым рядом специфических свойств. Благодаря этому они

используются для изготовления диодов, транзисторов, симисторов, датчиков давления, магнитного поля и др. [1-5]. Полупроводниковые материалы отличаются друг от друга широким набором электрических и физических свойств. Они также очень многообразны как по своему составу, так и по кристаллической структуре. Важную группу полупроводниковых материалов представляют соединения типа $A^{IV}B^{VI}$. Так, полупроводниковые соединения PbTe, PbSe и тройные твердые растворы на их основе обладают рядом интересных физических свойств и широко используются в различных областях индустрии и приборостроения [6].

Крупной областью применения халькогенидов свинца являются термоэлектрические устройства. Широко используются халькогениды свинца в инфракрасной технике, что обусловлено узкой шириной запрещенной зоны (Eg=0,19эВ при 0К). Фотосопротивления из солей свинца применяются для обнаружения и измерения инфракрасного излучения и используются в спектроскопах с высокой разрешающей способностью [2].

Халькогениды свинца кристаллизуются в кубической решетке типа NaCl. Элементарная ячейка представляет собой гранецентрированный куб с координационным числом 6 и постоянной решеткой 6,462 Å. Легирование полупроводников группы $A^{IV}B^{VI}$ примесями с переменной валентностью, к которым относятся примеси III группы (In, Ga, Tl) приводит к принципиальной модификации энергетического спектра носителей заряда за счет возникновения в энергетическом спектре глубоких примесных уровней, расположенных как в запрещенной, так и в разрешенных зонах [7]. Легирование твердых растворов галлием может приводить к образованию двух глубоких энергетических уровней. В PbTe эти уровни представляют собой более глубокий уровень E_{Ga1}, расположенный на 70 мэВ ниже дна зоны проводимости, и резонансный уровень E_{Ga}, находящийся на фоне разрешенных состояний в зоне проводимости примерно на 45 мэВ выше E_C. Введение индия в PbTe и другие халькогениды свинца создает различные состояния в зоне проводимости вблизи ее края, химический потенциал стабилизируется в этой части спектра, и поэтому индий оказывает донорное действие. Акцептором индий является в аналоге PbTe – теллуриде олова [8].

Для успешного и длительного применения получаемые полупроводниковые материалы должны быть прочными и износостойкими при различных механических воздействиях. Микро- и наноиндентирование является одним из самых востребованных и незаменимых, наиболее удобных и многообещающих неразрушающих методов для определения множества физических характеристик всевозможных авангардных материалов [9-12]. В связи с этим данная работа посвящена изучению влияния примесей Ga, Cd, B, In на микроструктуру, пластическую деформацию и микротвердость кристаллов PbTe, твердых растворов на основе PbTe и кристаллов PbSe.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Были исследованы механические свойства кристаллов бинарного соединения PbTe и тройных соединений на его основе: $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$, $Pb_{0.8}Mn_{0.2}Te$, $Pb_{0.8}Cd_{0.2}Te$, $Pb_{0.8}Ge_{0.2}Te$ с одинаковым количественным содержанием различных примесей Ga, Cd, In и B, а именно 0,5 ат%. Также были изучены кристаллы PbSe, содержащие примеси III-ей группы (In и Ga) (Табл. 1). Для изучения механических свойств (наномикротвердости и пластичности) был применен метод квазистатического индентирования на приборе ПМТ-3 при трех нагрузках (P=50, 200, 500) мН. Нагрузки были выбраны таким образом, что наименьшая нагрузка, 50 мН, была из области нанонагрузок, наибольшая, 500 мН, – из области микронагрузок, а средняя, 200 мН, – промежуточная между нано- и микро- нагрузками. При каждой нагрузке наносилось по 10 отпечатков; твердость рассчитывалась как среднее арифметическое по известной формуле [9]:

$H = 1854P/d^2$, где P – нагрузка на индентор, d – диагональ отпечатка Виккерса. Погрешность измерений микротвердости составила менее 4%. Микроструктура поверхности исследуемых образцов и отпечатков была изучена на оптическом микроскопе XJL-101 с цифровым мониторингом.

Методом термозонда был изучен тип проводимости исследованных кристаллов. Показано, что чистый PbTe и все остальные кристаллы, за исключением PbTe с добавлением примеси B, имели n-тип проводимости, кристаллы PbTe:B имели p-тип проводимости, который достаточно однородно распределен по всей поверхности исследуемого диска.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены параметры изученных образцов, а также данные их микротвердости при одной и той же нагрузке равной 50 мН. Были изучены три группы образцов:

Табл. 1.

Параметры изучаемых материалов

Группа	**Номер Образца**	**Состав**	**Примесь <ат. %>**	**Микротвердость при P=50 мН, H, ГПа**
	1	PbTe	-	0,54
	2	PbTe	Cd <0,5>	0,639
	3	PbTe	Ga <0,5>	0,654
	4	PbTe	B <0,5>	0,684

	5	$Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$	In <0,5>	0,66
	6	$Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$	Cd <0,5>	0,589
	7	$Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$	Ga <0,5>	0,809
	8	$Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$	Ga <0,5>	0,826
	9	$Pb_{0,8}Mn_{0,2}Te$	Ga <0,5>	0,676
	10	$Pb_{0,8}Cd_{0,2}Te$	Ga <0,5>	0,812
	11	$Pb_{0,8}Ge_{0,2}Te$	Ga <0,5>	0,85
	12	PbSe	-	0,693
	13	PbSe	Ga <0,75>	0,852
	14	PbSe	In<0,5>	0,677

1. Бинарное соединение PbTe без примеси и с различными примесями;

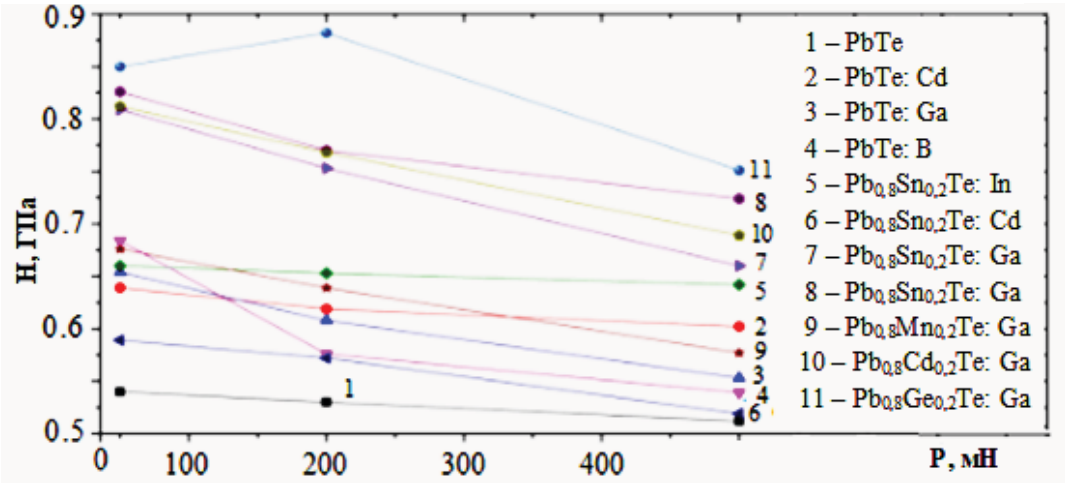
2. Твердые растворы на основе PbTe с добавлением Sn, Mn, Cd и Ge, содержащих разные примеси;

3. Бинарные соединения PbSe, где халькогенид Te, заменен на Se и сравниваются значения микротвердости чистого PbSe, а также содержащего примеси.

Анализ данных таблицы демонстрирует, что введение примесей Ga, Cd, B и In значительно влияет на значения микротвердости. Сравнивая полученные результаты, необходимо отметить, что наибольшее упрочнение вносит примесь Ga (более 0,8 ГПа), независимо от состава. Менее значительное упрочнение наблюдается для твердого раствора с добавлением марганца (0.676 ГПа). Наименьшее упрочнение имеет место при введении кадмия в качестве примеси (0.589 ГПа). На рис 1. представлены зависимости микротвердости от величины нагрузки для всех образцов. Как и ожидалось, кристаллы продемонстрировали различные значения микротвердости, и форма кривых $H(P)$ различна.

Сравнивая ход $H(P)$ для всех исследованных материалов, следует отметить, что кристаллы PbTe (“чистый” (нелегированный) и с примесями) имеют низкое значение микротвердости. Анализ изменения микротвердости для образцов тройных соединений показывает, что в основном микротвердость монотонно уменьшается с ростом нагрузки, но это изменение составляет не более 10%. Исключением является только тройной раствор $Pb_{0.8}Ge_{0.2}Te$:Ga, для которого микротвердость сначала незначительно возрастает, а потом уменьшается.

Рис. 1. Изменение микротвердости в зависимости от нагрузки, приложенной к индентору, для всей серии изучаемых кристаллов PbTe.



На Рис. 2. показана микроструктура отпечатков для трех образцов: PbTe, $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$:In <0,5> и PbSe:In <0.5>. Видно, что отпечатки являются пластичными, без трещин и разрушений, что характерно для соединений свинца [13].

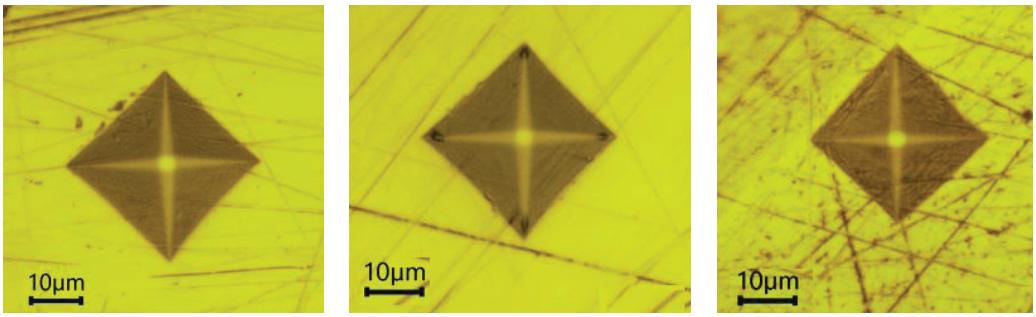


Рис. 2. Вид отпечатков, полученных при индентировании кристаллов с нагрузкой P=500 мН: а – PbTe; б – $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$:In <0,5>; в – PbSe:In <0.5>.

На следующем этапе более детально было изучено влияние различных примесей на величину микротвердости в зависимости от нагрузки. Вначале было оценено как соотносится величина микротвердости для бинарных соединений PbTe и PbSe. Как следует из Рис. 3, микротвердость кристаллов PbSe существенно выше, чем у PbTe. Резко отличается и ход кривых $P(H)$. Кристаллы селенида свинца демонстрируют резкое возрастание твердости в области нанонагрузки (P=50 мН), тогда как ход кривой для PbTe имеет плавный ниспадающий вид.

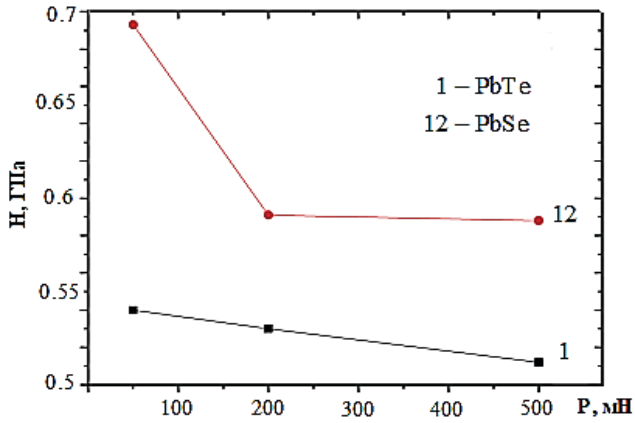
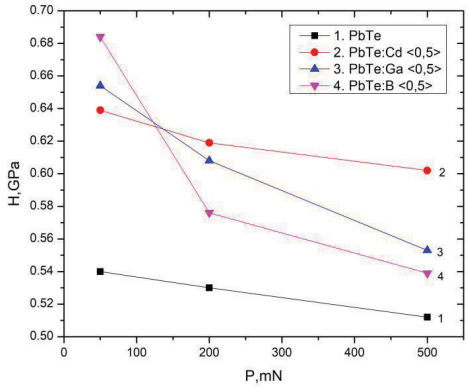
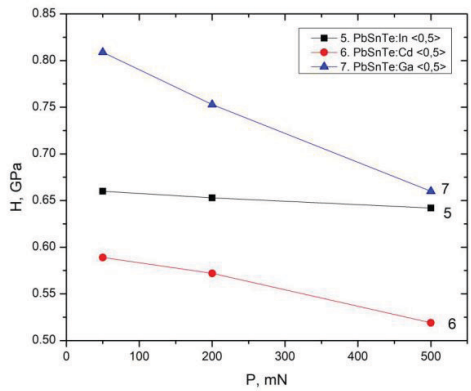


Рис. 3. Изменение микротвердости PbTe и PbSe в зависимости от нагрузки, приложенной к индентору кристаллов PbTe и PbSe.

Далее рассмотрим влияние примесей Cd, Ga и B на микротвердость кристаллов PbTe (Рис.4). Были взяты образцы PbTe с содержанием различной примеси в одном и том же количестве (0.5 ат.%). В зависимости от примеси, практически при всех нагрузках величина твердости различается, но при этом все примеси приводят к упрочнению исходного кристалла PbTe. С увеличением нагрузки ход кривых меняется по-разному. Как следует из Рис. 4, бинарное соединение PbTe (чистое и с примесями Ga, Cd и B) имеет достаточно низкое значение микротвердости (в интервале 0,54 – 0.68 ГПа при 50мН), и зависимости $H(P)$ довольно монотонны (некоторое отличие составляет PbTe:B). С ростом нагрузки микротвердость уменьшается и кривые $H(P)$ сближаются. Так, при 500 мН микротвердость находится в интервале 0.52-0.62 ГПа. С увеличением нагрузки поведение зависимостей $H(P)$ для чистого PbTe и содержащего примеси кадмия и галлия идентично, а именно, микротвердость плавно уменьшается. Микротвердость кристалла PbTe:B имеет резкую ступеньку при увеличении нагрузки от 50 мН до 200 мН и затем зависимость $H(P)$ становится практически параллельной кривой для чистого PbTe.





Введение этих же примесей Cd и Ga в тройное соединение $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ приводит к еще более заметному упрочнению данных кристаллов по сравнению с чистым PbTe (ср. кривые 5-7 на Рис. 5 с кривой 1 на Рис. 4). Так, в пределах нагрузок (50 – 500) мН твердость самого мягкого $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$:Cd<0.5> меняется в интервале (0.58 – 0.54) ГПа, а твердость $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$:In<0.5> колеблется вблизи значения 0.65 ГПа. Более существенно отличается зависимость $H(P)$ для твердого раствора с примесью галлия: во всем интервале приложенных нагрузок твердость $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$:Ga<0.5> резко возросла и составила (0.81 – 0.67) ГПа.

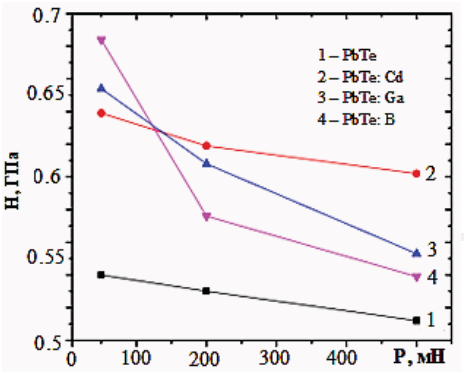


Рис. 4. Зависимость микротвердости кристаллов PbTe от типа примеси при разных нагрузках.

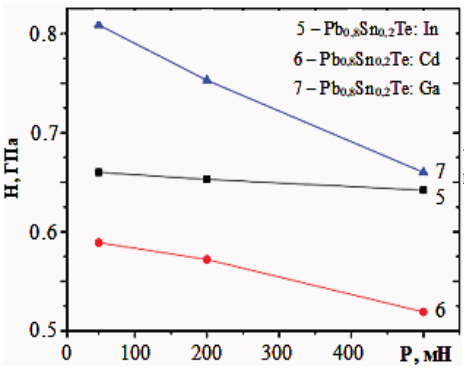


Рис. 5. Изменение микротвердости кристалла Pb0.8Sn0.2Te в зависимости от типа примеси при разных нагрузках.

Легирование примесями сопровождается упрочнением не только кристалла PbTe, но и его аналога, кристалла PbSe. Причем, как и в случае PbTe, Ga вносит гораздо большее упрочнение, чем In. Например, при нагрузке 200 мН твердость в ряду PbSe – PbSe:In<0.5> – PbSe:Ga<0.75> составила, 0.59; 0.68; 0.97 ГПа, соответственно (Рис. 6).

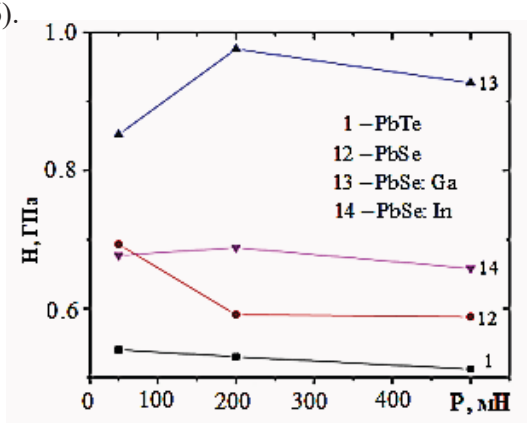


Рис. 6. Зависимость микротвердости кристаллов PbSe от нагрузки для различного типа примесей

Учитывая вышеотмеченные особенности влияния примеси Ga на микротвердость халькогенидов свинца, были рассмотрены зависимости $H(P)$ для различных кристаллов с примесью галлия (Рис.7). Прежде всего отметим, что все соединения, содержащие Ga, демонстрируют более высокие значения твердости, чем чистый (нелегированный) PbTe (0.54 – 0.52) ГПа в интервале тех же нагрузок (50 – 500) мН (см. кривую 1 на Рис. 3). Наиболее низкие значения микротвердости наблюдаются для PbTe:Ga, а также для тройных соединений, содержащих марганец, причем с увеличением нагрузки микротвердость уменьшается незначительно (0.675 >H >0.525).

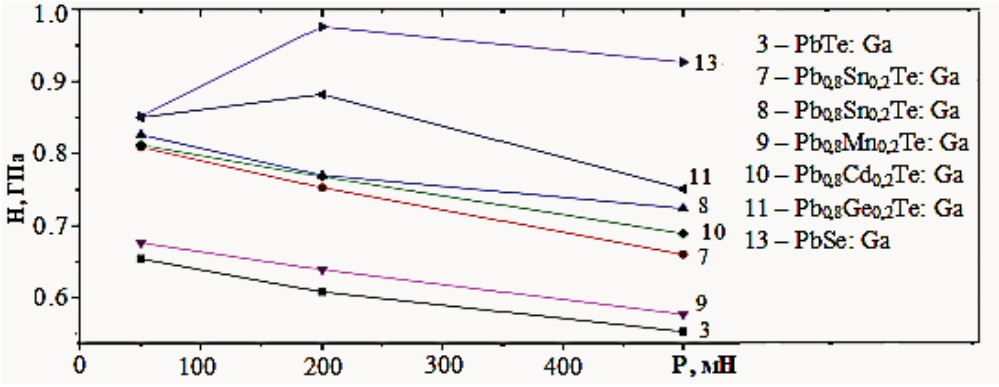


Рис. 7. Зависимость микротвердости от нагрузки кристаллов группы AIVBVI, содержащих примесь Ga.

Добавление в бинарное соединение Sn и Cd несколько увеличивает микротвердость (~18%), с ростом нагрузки она монотонно уменьшается (порядка 10%). Кристаллы $Pb_{0,8}Ge_{0,2}Te$:Ga<0.5>, как и PbSe:Ga<0.75> (кривые 11, 13 на Рис. 7) демонстрируют более сложную зависимость микротвердости от нагрузки с максимумом при P=200 мН.

В результате анализа полученных результатов можно отметить несколько общих закономерностей, которые характеризуют микромеханические свойства кристаллов на основе халькогенидов свинца. Самым характерным общим свойством соединений PbTe, PbSe и тройных полупроводников на их основе является низкая твердость (H=0.52 ГПа – 0.88 ГПа) и высокая пластичность. Наиболее мягким оказался «чистый» (нелегированный) PbTe. При нагрузке P=500 мН его твердость равна 0.52 ГПа. Затем по мере повышения твердости располагаются $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$:Cd, PbTe:B, PbTe:Ga и $Pb_{0,8}Mn_{0,2}Te$:Ga с твердостью в интервале (0.53 – 0.675) ГПа. Твердость этих соединений также, как и чистого PbTe, слабо зависит от нагрузки, монотонно убывая с ее ростом. Следующие два соединения, PbTe:Cd и $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$:In, демонстрируют дальнейший незначительный рост твердости, но при этом величина твердости почти не меняется с изменением нагрузки, колеблясь вблизи значения 0.65 ГПа. Наибольшее возрастание твердости и замет-

ную зависимость от нагрузки проявили тройные соединения с примесью галлия, $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$:Ga (кривые 7, 8 на Рис. 1 и Рис. 7), $Pb_{0,8}Cd_{0,2}Te$:Ga и $Pb_{0,8}Ge_{0,2}Te$:Ga. Их твердость располагается в интервале (0.87 – 0.66) ГПа. Зависимости 7 и 8, полученные на разных образцах для одного и того же типа кристаллов, имеют близкие значения, что подтверждает точность проведенных измерений.

Другим общим свойством следует назвать факт, что легирование примесями бинарных халькогенидов свинца и тройных соединений на их основе сопровождаются увеличением твердости по сравнению с исходными бинарными. При этом различные элементы влияют по-разному на этот эффект. Основываясь на литературных данных [14], можно предположить, что наблюдаемое упрочнение имеет сложную природу и в определенной степени связано с соотношением атомных (или ионных) радиусов свинца и теллура (или селена) с радиусами внедряемых элементов, их валентностью и параметрами решетки.

Как следует из приведенных данных, все рассмотренные образцы проявляют общее свойство, уменьшение величины твердости с увеличением нагрузки на индентор. С одной стороны, из литературы [15] известно, что согласно теоретическим оценкам, при использовании в качестве индентора пирамид Виккерса или Берковича твердость с увеличением глубины внедрения индентора (нагрузки) должна уменьшаться. Действительно, такая закономерность отчетливо проявилась при изучении кристаллов халькогенидов свинца. С другой стороны, существует много гипотез относительно причин увеличения твердости при уменьшении глубины отпечатка (или, соответственно, уменьшения твердости с возрастанием нагрузки) [10]. Среди основных из них можно назвать следующие: влияние внешних вибраций, большая доля упругого восстановления для маленьких отпечатков, влияние включений и границ зерен, наличие «краевого эффекта», т.е. дополнительного изгиба поверхности на краю отпечатка, шероховатость поверхности, отсутствие сил межатомной связи со свободной поверхностью и др. Также, при индентировании различных материалов при уменьшении нагрузки в интервале нанонагрузок (P<100 мН) наблюдается так называемый Размерный Эффект Индентирования (Indentation Size Effect, ISE) [14]. Различают два вида ISE, “прямой” и “обратный”. Прямой ISE объясняется теорией Гао-Никса [16], которая состоит в том, что с уменьшением нагрузки, уменьшается деформируемая зона, и, соответственно, уменьшается вероятность попадания в эту зону дислокаций роста, которые способствуют пластической деформации. Обратный ISE связан с подключением межузельного механизма в процесс пластической деформации [14]. В нашем случае прямой ISE отмечен на трех типах образцов: PbSe, PbTe:B и PbTe:Ga, а обратный – на двух типах PbSe:In, PbSe:Ga.

Таким образом, проведенные исследования по влиянию легирования кристаллов $A^{IV}B^{VI}$ (PbTe и PbSe) различными примесями показали заметную чувствительность микротвердости к типу легирующей примеси. Подобное поведение примесей, вероятнее всего, обусловлено спецификой распределения легирующих атомов в кристаллической решетке теллурида свинца и теллурида селена, что позволяет

модифицировать их кристаллическую структуру и управлять электрофизическими и механическими свойствами данных соединений [1].

ВЫВОДЫ

Соединения типа $A^{IV}B^{VI}$ представляют важную группу полупроводниковых материалов. Кристаллы PbTe, PbSe и тройные полупроводники на их основе обладают рядом интересных физических свойств и широко используются в различных областях индустрии и приборостроения. Крупной областью применения халькогенидов свинца являются термоэлектрические устройства, фотоприемники, лазеры и тензометры. В данной работе изучены механические свойства бинарных соединений PbTe без примеси и с различными примесями; твердых растворов на основе PbTe с добавлением Sn, Mn, Cd, Ge, которые содержат различные примеси; бинарных соединений PbSe без примеси и различными примесями. Кристаллы PbTe и PbSe (“чистые” (нелегированные) и с примесями), а также тройные полупроводники на их основе имеют низкое значение микротвердости. В основном микротвердость монотонно уменьшается с ростом нагрузки, но это изменение составляет не более 10%. В некоторых кристаллах переход от микроиндентирования к наноиндентированию сопровождается проявлением размерного эффекта (эффекта ISE). На кристаллах PbSe, PbTe:B и PbTe:Ga отмечен “прямой ISE” эффект, а на PbSe:In и PbSe:Ga – “обратный ISE” эффект. Введение легирующих примесей в PbTe увеличивает микротвердость материала от 0,54 ГПа до 0,684 ГПа при P=50мН, а в твердых растворах на основе PbTe от 0,589ГПа до 0,85 ГПа. Введение примесей в кристаллы PbSe приводит к еще большему увеличению твердости при всех нагрузках. В целом легирование примесями бинарных халькогенидов свинца и тройные соединения на их основе сопровождаются увеличением твердости по сравнению с исходными бинарными. При этом различные элементы влияют по-разному на этот эффект. Высказано предположение, что наблюдаемое упрочнение имеет сложную природу и в определенной степени связано с соотношением атомных (или ионных) радиусов свинца и теллура (или селена) с радиусами внедряемых элементов, их валентностью и параметрами решетки. ‘

Список литературы:

1. ВОЛКОВ, Б.А., РЯБОВА, Л.И., ХОХЛОВ, Д.Р. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе теллурида свинца. *УФН*, 2002, том 172, вып. 8, 875-906.
2. WAGNER, J.W., Growth and Characterization of Single Crystals of PbTe-SnTe / J.W. Wagner, R.K. Willardson. – *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 1968, vol. 242, №3, p. 366 – 371.
3 РАВИЧ, Ю.И. Монография: *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe*. М.: Наука, 1968. 383с.

4. BESHLIU, V., LUNGU, L., NICORICI, A, NICORICI, V. Yb impurity influence on parameters of PbTe crystals grown from the melt. *Proceedings of International Semiconductor Conference, Sinaia (Romania)* 2000, vol. 1, p. 131 – 134. (https://www.tib.eu/en/search/id/ieee:doi~10.1109%252FSMICND.2000.890203/Yb-impurity-influence-on-parameters-of-PbTe-crystals?cHash=a98c57ac52fc262e4df49056597bc565).
5. ШАРОВ, М.К. Параметр кристаллической решетки твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$. *Вестник Воронежского Госуниверситета, серия: химия, биология, фармация*, 2011, №1, с. 65-68.
6. КОЛЕСНИКОВ, Н.Н. и др. Механические и электрические свойства керамики PbTe. *Деформация и разрушение материалов*, 2010, том 6, с. 31-39.
7. СКИПЕТРОВ, Е.П. Стабилизация уровня Ферми резонансным уровнем галлия в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$. *ФТП*, 2006, том 40, вып.8. с. 922-926.
8. РАВИЧ, Ю.И. Прыжковая проводимость по сильно локализованным примесным состояниям индия в PbTe и твердых растворах на его основе. *ФТП*, 2002, том 36, вып. 1, с. 3-23.
9. БОЯРСКАЯ, Ю С, ГРАБКО, Д.З, КАЦ, М С. *Физика процессов микроиндентирования*, Кишинев, Штиинца, 1986, 294 с.
10. ФЕДОСОВ, С.А., ПЕШЕК, Л. *Определение механических свойств материалов микроиндентированием: современные зарубежные методики.* М.: Физический факультет МГУ, 2004. 100 с.
11. GRABCO, D., SHIKIMAKA, O., HAREA, E. (2008). Translation-rotation plasticity as basic mechanism of plastic deformation in macro-, micro- and nanoindentation processes. *J. Phys. D: Appl. Physics*. 2008, vol. 41, nr. 9, 074016.
12. GRABCO, D. et al. Microstructures Generated in AISI 316L Stainless Steel by Vickers and Berkovich Indentations**.** *MSEA*, 2020, 140597. https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140597
13. БОЯРСКАЯ, Ю.С., МЕЛЕНТЬЕВ, И.И., ГРАБКО, Д.З. О природе анизотропии твердости на грани (001) монокристаллов PbS и CaF2. *Физика*, 1971, том 2, с. 84-88.
14. ГОЛОВИН, Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикрообъемах, тонких поверхностных слоях и пленках (обзор). *ФТТ*, 2008, том 50, вып.12, с. 2113 – 2142.
15. МОЩЕНОК, В.И., БАТЫГИН, Ю.В. Размерный эффект в определении твердости материалов. Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета (ХНАДУ), 2010, том 5, с. 194-199.
16. NIX, W.D., GAO, H. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. *J. Mech. Phys. Sol.* 1998, vol. 46, nr. 3, p. 411-425.

Благодарность. *Работа выполнена при финансовой поддержке Национального агентства по исследованиям и разработкам Республики Молдова в рамках грантов № 20.80009.5007.18 и № 20.80009.5007.12.*

IMPACTUL INTELIGENȚEI ARTIFICIALE ASUPRA PROCESULUI EDUCAȚIONAL

THE IMPACT OF ARTIFICIAL INTELLIGENCE ON THE EDUCATIONAL PROCESS

Olga DARII, ORCID: 0009-0001-2319-8350
Maria BELDIGA, ORCID: 0009-0002-8979-6852
USM, Chișinău, Republica Moldova

CZU: 004.89:378

e-mail: olga.darii@yahoo.com
e-maiș: maria.beldiga@usm.md

This study conducted a thorough content analysis of research investigating the integration of artificial intelligence (AI) in education. Its aim was to uncover trends, challenges, and potential applications of AI in the educational context. The analysed methods encompassed teaching enhancements (concept visualization, digital lesson creation), adaptive learning (smart learning companions, personalized learning systems), and evaluation tools (plagiarism detection). Additionally, a theoretical case study was introduced, proposed for empirical examination. The study also highlighted potential challenges posed by AI in education, including concerns over its inappropriate use, changing educator and student roles, technical barriers, and resistance to change. The findings contribute to a comprehensive understanding of AI in education, bolstering its theoretical basis, fostering collaboration between educators and AI experts, and providing a solid groundwork for empirical case studies.

Cuvinte-cheie: *inteligența artificială, învățare adaptivă, studiu de caz, proces educational, vizualizarea conceptelor*

INTRODUCERE

Utilizarea Inteligenței Artificiale (IA) în viața noastră de zi cu zi este în creștere. IA este prezentă acum în smartphone-urile noastre inteligente, pe site-urile web, în gadgeturile personale și altele. De la îndeplinirea sarcinilor complexe în trecut, la realizarea chiar și a celor mai simple exerciții, putem observa că IA va persista în continuare în viața cotidiană și profesională. Un exemplu paradigmatic al modului în care IA s-a dezvoltat de la introducerea sa la conferința Dartmouth din 1956 este programul «AlphaGo», care a învins unul dintre cei mai buni jucători de Go din lume [1]. Inteligența artificială a devenit prezentă în domenii precum educația, ingineria, medicina, securitatea, retail-ul etc., cu o estimare globală de aproximativ două sute șaptezeci de miliarde de dolari americani până în anul 2027 [2].

Unul dintre domeniile care are un viitor promițător este utilizarea IA în educație, unde există potențialul de a fi aplicată ca soluție pentru unele dintre principalele probleme ale educației prezente [3]. Piața IA în educație a fost estimată la aproximativ 3,68

miliarde de dolari americani până în anul 2023 [4]. Această creștere ar putea fi rezultatul utilizării tot mai frecvente a instrumentelor educaționale alimentate de IA în instituțiile de învățământ în ultimii ani [5]. Cu toate acestea, trebuie menționat că domeniul IA în educație este încă la începuturile revoluției sale, chiar dacă există cercetări pe această temă de aproximativ treizeci de ani și cercetarea nu a fost implementată în totalitate în școli sau universități [6, 7]. Nu este clar nici cum pot educanții să profite de IA pentru a le oferi mai multe oportunități și avantaje pedagogice, în timp ce au un impact semnificativ asupra învățării și predării [7].»

Unul dintre avantajele sau oportunitățile pedagogice mai evidente este prezicerea ratei de succes sau eșec a unui student utilizând IA, dar aceasta poate ridica întrebări etice; alte moduri prin care IA poate influența și afecta educația includ: a) îmbunătățirea abilităților de informare și gândire, b) îmbunătățirea calității și eficienței predării, c) promovarea dezvoltării și construcției resurselor didactice și d) realizarea învățării eficiente și personalizate [8].

Chiar dacă capacitățile IA par promițătoare, este important să înțelegem și că IA are limitele sale. Unele dintre aceste limite includ necesitatea de putere computațională ridicată și resurse, posibila exagerare a poveștilor de succes și dezbaterile despre inteligența autentică a IA [9]. Oamenii joacă un rol important în succesul IA și este benefic dacă suntem bine pregătiți pentru această colaborare [5]. De asemenea, există puține dovezi care să arate cum instrumentele IA dezvoltate pentru educație pot fi utilizate împreună cu teoriile educaționale pentru a consolida și aprofunda sinergia dintre cele două [10]. În cele din urmă, există întrebarea dacă inteligența artificială va înlocui profesorii sau va fi folosită ca instrument pentru a împuternici atât profesorii, cât și elevii [6].

Inteligența artificială în educație are potențialul de a aduce mari beneficii, dar acest lucru depinde de identificarea și valorificarea avantajelor instrumentelor AIED, recunoașterea și atenuarea riscurilor și, posibil, revizuirea fundamentelor de bază ale educației [9].

MATERIAL ȘI METODĂ

Această cercetare este o revizuire sistematică a literaturii, însoțită de un studiu de caz teoretic. O varietate de surse științifice, inclusiv publicații academice, lucrări de conferințe și platforme online de încredere, au fost analizate în detaliu pentru a informa construcția studiului de caz. Constrângerile asociate au inclus absența datelor empirice, caracterul ipotetic al rezultatelor și absența implementării practice. Aceste limitări au fost expuse pentru a oferi context interpretării descoperirilor teoretice ale studiului, pregătind terenul pentru viitoarea concretizare în practică.

În contextul elaborării lucrării au fost analizate cincisprezece metode AI cu perspectiva în educație, dintre care au fost selectate patru, restul fiind eliminate din cauza indisponibilității instrumentelor dezvoltate complet, sau din cauza lipsei accesibilității gratuite a soft-urilor. Informațiile necesare au fost structurate într-o bază de date de tip tabel și au fost sistematizate într-un număr de cinci variabile. Pentru fiecare metodă, au fost colectate date relevante din surse variate, inclusiv studii de cercetare, date academi-

ce și informații de specialitate. Aceste date au fost analizate pentru a evalua impactul fiecărei metode asupra procesului educațional și posibilitatea de implementare a acestora

Tabel 1

Utilizare Tehnologii IA în Educație

ID	Tipul de Tehnologie IA	Scopul Implementării	Beneficii Aduse	Costuri
1	Sisteme de Tutoriale Virtuale	Personalizarea instruirii	Îmbunătățirea ratei de înțelegere a materiei	Ridicate
2	Analiză Predictivă a Performanței Studenților	Identificarea nevoilor individuale	Creșterea eficienței învățării	Moderate
3	Asistenți Virtuali pentru Răspunsuri Rapide	Furnizarea de ajutor instant	Îmbunătățirea angajamentului studenților	Scăzute
4	Sisteme de Recomandare Personalizate	Furnizarea de materiale relevante pentru fiecare student	Creșterea retentiei informației	Moderate
5	Chatbot-uri pentru Îndrumare Academică	Furnizarea de răspunsuri la întrebări frecvente	Economisirea timpului cadrelor didactice	Scăzute
6	Sisteme de Evaluare Automată	Evaluarea eficientă și obiectivă a lucrărilor studenților	Reducerea muncii profesorilor	Moderate
7	Realitate Virtuală în Învățare	Crearea experiențelor de învățare interactive	Îmbunătățirea angajamentului și înțelegerii	Ridicate
8	Jocuri Educaționale cu Inteligență Artificială	Învățare interactivă prin jocuri	Angajare crescută și învățare distractivă	Ridicate
9	Analiză Datelor de Învățare	Extrage insight-uri din datele de învățare	Îmbunătățirea strategiilor didactice	Moderate
10	Realitate Augmentată în Predare	Adaugă elemente interactive în lecții	Creșterea angajamentului studenților	Moderate
11	Vizualizare a Conceptelor	Reprerezentarea vizuală a conceptelor complexe	Îmbunătățirea înțelegerii materiei	Moderate
12	Crearea Lecțiilor Digitale	Elaborarea lecțiilor digitale interactive	Creșterea atractivității învățării	Moderate / Ridicate

13	Companioni Inteligenți pentru Învățare	Asistență personalizată pentru studenți	Sprijin suplimentar în învățare	Moderată
14	Sisteme de Învățare Personalizate	Adaptarea instruirii la stilul și ritmul fiecărui student	Îmbunătățirea performanței individuale	Ridicate
15	Detectare Plagiat	Identificarea lucrărilor cu conținut copiat	Promovarea integrității academice	Scăzute

Din perspectiva economisirii de resurse și posibilității de implementare, au fost selectate metodele pentru predare Vizualizare a Conceptelor, Crearea Lecțiilor Digitale, pentru învățare - Companioni Inteligenți pentru Învățare inclusiv Asistenți Virtuali pentru Răspunsuri Rapide, iar pentru evaluare - Sisteme de Evaluare Automată inclusiv Detectare Plagiat.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Studiul intră în detaliu în privința modului în care IA poate consolida și îmbunătăți modalitățile actuale de predare și învățare, prin exploatarea tehnicilor de «Vizualizarea Conceptelor». Aceste metode de animație AI pot traduce concepte complexe și procese în elemente vizuale și animații interactive, susținând astfel înțelegerea și abordarea de idei abstracte sau tehnice în cadrul învățării automatizării testării software. Prin aplicarea acestor strategii, mediul educațional devine dinamic și captivant, optimizand angajamentul și retenția conceptelor cheie în rândul studenților.

Lecțiile digitale, sprijinite de metoda AI «Crearea Lecțiilor Digitale», pot aduce numeroase beneficii în procesul educațional. Ele permit adaptarea conținutului în funcție de ritmul de învățare al fiecărui student, pot integra evaluări și feedback automat, și facilitează accesul la informații și resurse diverse și actualizate în timp real. Prin utilizarea acestor strategii, mediul educațional devine mai flexibil, accesibil și eficient, facilitând astfel înțelegerea și asimilarea informației pentru elevi și studenți.

Alte avantaje ale metodelor de predare menționate, sunt economisirea de resurse fizice: folosirea mediilor digitale pentru predare și conținut educațional reduce necesitatea de a tipări manuale și materiale didactice tradiționale, economisind hârtie și alte resurse materiale; posibilitatea de actualizare ușoară: conținutul digital poate fi actualizat rapid și ușor atunci când apar noi informații sau descoperiri, fără a fi necesare resurse semnificative; accesibilitate extinsă: lecțiile digitale pot fi distribuite online, permițând unui număr mai mare de studenți să aibă acces la conținut educațional.

Metoda «Companioni Inteligenți pentru Învățare» inclusiv «Asistenți Virtuali pentru Răspunsuri Rapide» facilitează economisirea de timp pentru profesori: companioni inteligenți pot oferi feedback rapid și personalizat studenților, reducând astfel sarcinile repetitive ale profesorilor și permițându-le să se concentreze pe aspecte mai complexe ale predării. De asemenea, companioni inteligenți pot adapta materialele și metodele de învățare la nevoile individuale ale studenților, accelerând procesul de învățare. Nu în

ultimul rând este de menționat avantajul economisirea de resurse umane: un asistent virtual poate răspunde rapid la întrebările studenților 24/7, eliminând necesitatea prezenței fizice a unui profesor sau asistent.

Metoda «Sisteme de Evaluare Automată» și «Detectarea Plagiatului» aduc cu sine o serie de beneficii similare în economisirea de timp pentru cadrele didactice și îmbunătățirea procesului educațional, printr-un feedback eficient și obiectiv, prevenirea și gestionarea a plagiatului, personalizarea instruirii, etc. Sistemele de evaluare automată pot furniza feedback instant și obiectiv asupra lucrărilor studenților, eliminând necesitatea corectării manuale și alocând astfel mai mult timp pentru profesori pentru activități educaționale de înaltă valoare. De asemenea, sistemele de evaluare automată pot oferi o privire detaliată asupra progresului individual al studenților, permițând cadrelor didactice să identifice nevoile specifice ale fiecărui elev și să ofere îndrumare personalizată. Tehnologiile de detectare a plagiatului pot identifica rapid orice indicație de plagiat în lucrările studenților, asigurând astfel integritatea academică și promovând originalitatea învățării.

Metodele AI menționate reprezintă exemple clare de tehnologii care aduc beneficii semnificative în educație, îmbunătățind calitatea învățării și permițând cadrelor didactice să-și eficientizeze timpul și resursele.

Cu toate acestea, este important să menționăm că implementarea eficientă a acestor tehnologii necesită o infrastructură digitală adecvată, formare pentru profesori și studenți și gestionarea datelor personale într-un mod responsabil și în conformitate cu legile privind protecția datelor. De asemenea, trebuie să fie luate în considerare aspectele legate de echitate și accesibilitate pentru a asigura că toți studenții beneficiază de aceste tehnologii învățare.

Studiul de Caz: Metode de Aplicare a IA la Disciplina «Testare Software Automatizată»

În cadrul acestui studiu de caz, ne-am concentrat pe disciplina «Testare Software Automatizată» (TSA) și impactul pe care Inteligența Artificială (IA) îl are asupra procesului educațional în acest domeniu. Am explorat trei metode cheie de aplicare a IA în disciplina TSA și modul în care acestea influențează procesul de învățare, evaluare și predare.

Vizualizarea Conceptelor. Prin introducerea IA în vizualizarea conceptelor complexe, cadrele didactice pot crea materiale de învățare interactive și dinamice, care facilitează înțelegerea profundă a subiectelor. Acest lucru conduce la o îmbunătățire semnificativă a angajamentului și a performanței studenților în procesul de învățare.

Folosirea Inteligenței Artificiale (IA) în Vizualizarea Conceptelor implică generarea vizuală a ideilor și proceselor complexe din Testarea Software Automatizată (TSA). Aceasta ajută studenții să înțeleagă concepte abstracte într-un mediu de învățare vizual captivant și eficient, sporind înțelegerea și retentivele conceptelor. Am aplicat Inteligența Artificială (IA) prin utilizarea platformelor de generare a imaginilor pentru a crea vizualizări captivante ale conceptelor complexe, cum ar fi arhitectura client-server

în aplicațiile web. Acesta este un proces simplificat care a implicat generarea imaginilor folosind tehnologia AI.

În scenariul nostru, un client plasează o comandă într-o cafenea, analog cu cererea către server. Acest request este adus către server de un chelner, iar serverul, asemănat cu bucătăria, procesează cererea și returnează un răspuns. Această abordare a folosit puterea IA pentru a face concepte complexe mai ușor de înțeles și a generat imagini relevante pentru ilustrarea procesului.

Figura 1. Colajul Ilustrat al scenariilor pentru Arhitectura Client-Server cu utilizarea IA
Sursa: https://app.leonardo.ai/ai-generations

Căile de Învățare Personalizate. Utilizând analiza datelor, IA poate identifica lacunele de cunoștințe ale studenților și poate oferi resurse și exerciții personalizate, adaptate nevoilor individuale ale fiecărui student. Acest proces conduce la experiențe de învățare personalizate și eficiente.

Într-o diagramă ilustrativă, studenții sunt clasificați în patru stări distincte:

Neînvățat (stare = 1): Aceasta înseamnă că scorul normalizat al testului studentului este mai mic de 0,6, iar comportamentul său în timpul vizionării unui videoclip indică avans rapid sau sărituri peste secțiuni, ceea ce nu corespunde unui comportament normal de vizionare. În această situație, studentului i se atribuie puncte de cunoștințe corespunzătoare pentru a le revizui.

Nemăiestrit (stare = 2): Această categorie reprezintă situația în care scorul normalizat al testului exercițiilor studentului este mai mic de 0,6, dar întregul videoclip este vizionat fără să avanseze rapid sau sări peste secțiuni. Similar cu starea anterioară, studentului i se atribuie puncte de cunoștințe corespunzătoare pentru a le revizui.

Măiestrit insuficient (stare = 3): În această etapă, scorul normalizat al testului exercițiilor studentului este mai mare de 0,6, dar mai mic de 0,8. Similar cu stările anterioare, studentului i se atribuie puncte de cunoștințe corespunzătoare pentru a le revizui.

Măiestrit (stare = 4): Această stare indică faptul că scorul normalizat al exercițiilor studentului este mai mare de 0,8 și că a învățat majoritatea punctelor de cunoștințe. În acest caz, studentului i se atribuie un nou capitol pentru a fi învățat.

Comportamentele anormale includ derularea rapidă sau săritul peste secțiuni când se urmărește un videoclip, iar comportamentele normale nu implică astfel de operațiuni.

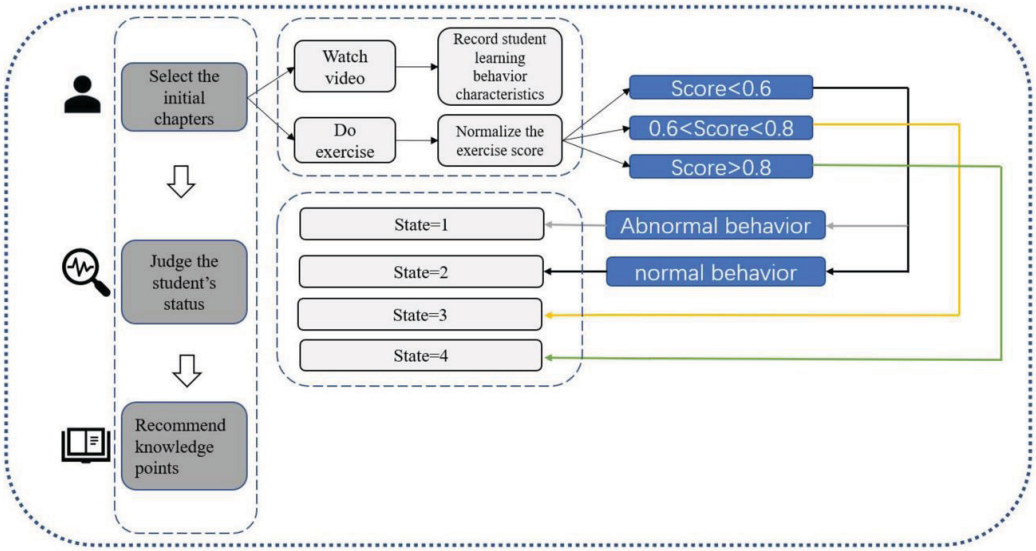


Figura 2. Diagrama de flux a judecății stării elevului. Sursa: www.mdpi.com

Detectarea Plagiatului. Conform statisticilor, oamenii pot identifica textul creat de IA în proporție de doar 52%, ceea ce este doar puțin mai bun decât o ghicire. Totuși, este important să subliniem că utilizarea IA în educație poate avea implicații semnificative, mai ales în ceea ce privește plagiatul. Unii cursanți ar putea să nu considere utilizarea ChatGPT drept fraudă, ci mai degrabă ca pe o unealtă obișnuită, similar cu căutarea pe Google. Această perspectivă poate genera preocupări legate de autenticitatea și originalitatea lucrărilor academice.

Aici intervine necesitatea utilizării metodelor IA antiplagiat. Cu creșterea adoptării IA în educație, devine crucial să implementăm și să dezvoltăm tehnologii și algoritmi care pot detecta și preveni plagiatul. De asemenea, este important să educăm studenții cu privire la etica în cercetare și scrierea academică corectă.

Există diferențe semnificative între soluțiile non-AI (non-inteligentă artificială) și cele AI de combatere a plagiatorismului în ceea ce privește eficiența și capacitatea

de adaptare. Soluțiile non-AI se bazează pe compararea similarității textului cu sursele existente, fiind limitate la conținutul deja cunoscut. Pe de altă parte, soluțiile AI utilizează algoritmi de înțelegere a limbajului natural pentru a detecta nu doar copiile directe, ci și parafrazele sau reformulările. Ele pot învăța și se adapta continuu la noi modele de plagiatorism și pot detecta plagiatorismul în conținutul nou și original. Astfel, soluțiile AI sunt mai avansate și mai eficiente în combaterea plagiatorismului, în special pe măsură ce acesta evoluează în timp.

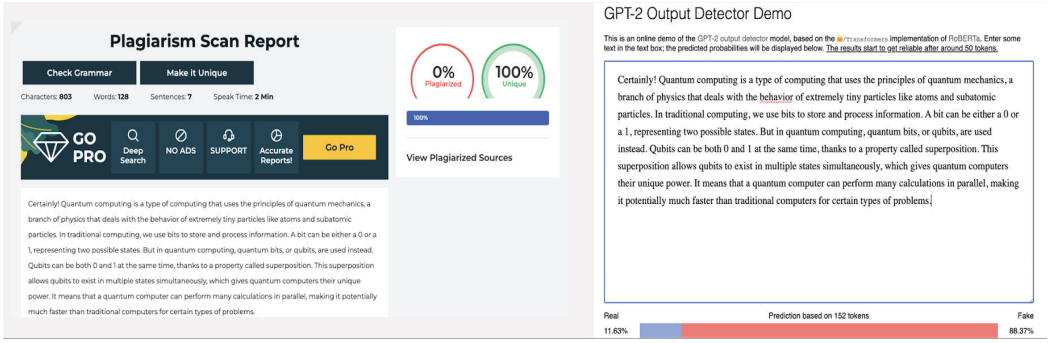


Figura 3. Analiza comparativa a metodelor non-AI si AI de antiplagiat pentru un text generat de AI

Analiza relevă diferențe semnificative în eficacitatea celor două tipuri de soluții de detectare a plagiatorismului. Soluția non-AI a fost incapabilă să identifice nicio formă de plagiatorism în textul analizat, în timp ce soluția bazată pe AI a prezentat o rată semnificativă de detecție, identificând 80% din conținutul analizat ca fiind potențial plagiat. Această discrepanță evidentă subliniază superioritatea abordărilor AI în ceea ce privește identificarea și prevenirea plagiatorismului în contextul studiat.

CONCLUZII

În urma cercetării descrise mai sus putem afirma următoarele:

- Inteligența Artificială (IA) reprezintă un catalizator esențial pentru îmbunătățirea substanțială a procesului educațional în domeniul testării software automatizate;
- Prin furnizarea unei experiențe practice și interactivă, IA dezvoltă competențe și abilități relevante și actuale pentru piața muncii;
- Comprehensiunea profundă a impactului IA asupra predării automatizării testării software și a altor discipline permite adaptarea eficientă a abordărilor didactice și a curriculumului, pregătind studenții pentru excelență într-un domeniu în continuă evoluție;
- Studiul de caz efectuat evidențiază importanța esențială a Inteligenței Artificiale în îmbunătățirea procesului educațional pentru testarea software;
- Utilizarea IA în oferirea experiențelor practice studenților reprezintă un avans semnificativ în eficiența educației;
- Înțelegerea profundă a impactului IA în procesul de predare permite adaptarea

abordărilor didactice și a curriculumului, pregătind studenții pentru excelență în domeniul testării software;

● Când este administrată în mod adecvat de către profesori, IA poate fi implementată cu succes în mediul educațional, aducând beneficii semnificative în procesul de învățare;

Referințe:

1. APETRII Natalia, *Inteligență artificială în învățământ,* Universitatea de Stat din Moldova, Chisinau, 2022
2. *Fortune Business Insights: Market studies and consulting services to global businesses.* Pune, Maharashtra, India ©2011. Disponibil: https://www.fortunebusinessinsights.com/ [Accesat: 20.08.2023]
3. JIANG Bo, *Data-Driven Personalized Learning Path Planning Based on Cognitive Diagnostic Assessments in MOOCs*, Nanjing, 2022
4. *Markets and Markets: Global market research and consulting firm that publishes strategic analysis reports*, Pune, Maharashtra, India ©2011. Disponibil: https://www.marketsandmarkets.com
5. ILKKA Tuomi*, The Impact of Artificial Intelligence on Learning, Teaching, and Education,* Policies for the future*,* Raport Tehnic pentru Comisia Europeana, 2018
6. HOLMES Wayne, *Artificial Intelligence in Education. Promise and Implications for Teaching and Learning*, London, 2019
7. NJOGU Alex, *The use of AI as a tool to support teachers and students in creating and using educational content for higher education,* Aalborg University, Master Thesis Synopsis, Copenhaga, 2023
8. CHUNMENG Weng, *A pedagogical study on promoting students' deep learning through design-based learning,* 2023
9. RUIHONG Jiang, *Understanding, Investigating, and promoting deep learning in language education: A survey on chinese college students' deep learning in the online EFL teaching context,* Tianjing, China, 2022
10. IORDACHE Ion, *Impactul inteligenţei artificiale (IA) în educaţie şi regândirea rolului educaţiei în era digitală,* Romania, 2021 (https://www.geopolitic.ro)

ЕСТЕСТВЕННЫЙ ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В МИКРОПРОВОДЕ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

NATURAL FERROMAGNETIC RESONANCE IN MICROWIRE AND ITS APPLICATION

С.А. БАРАНОВ[1], *ORCID:*
[1] Госуниверситет, Институт прикладной физики, Молдова

УДК 537.624.21, 537.622.4* e-mail: sabaranov07@mail.ru

Теоретически и экспериментально изучен естественный ферромагнитный резонанс (ЕФМР) в литых аморфных магнитных микро и нанопроводах со стеклянной оболочкой. Явление ЕФМР обязано большим остаточным напряжениям, которые возникают в сердечнике микропровода в процессе литья. Эти напряжения вместе с магнитострикцией определяют магнитоупругую анизотропию. Помимо остаточных напряжений, на частоту ЕФМР влияют внешние напряжения, приложенные к микропроводу или к композиту, содержащему последний (так называемый так называемый стресс-эффект (СЭ)).

Зависимость частоты ЕФМР от деформации и внешних напряжений для микропроводов предлагается использовать при дистанционной диагностике в медицине.

Ключевые слова: *литой аморфный микро- и нанопровод в стеклянной оболочке, магнитострикция, естественный ферромагнитный резонанс.*

The natural ferromagnetic resonance (NFMR) in cast glass-coated amorphous magnetic micro and nanowires has been studied theoretically and experimentally. The NFMR reveals large residual stresses appearing in the microwire core in the course of casting. These stresses, together with the magnetostriction, determine the magnetoelastic anisotropy. Beside the residual internal stresses, the NFMR frequency is influenced by external stresses applied to the microwire or to the composite containing the latter (the so-called stress effect).

The dependence of the NFMR frequency on the deformation and external stresses for the microwires is proposed to be used in the distant diagnostics of dangerous deformations in medicine.

Keywords: *cast glass coated amorphous magnetic micro- and nanowire, magnetostriction, natural ferromagnetic resonance.*

ВВЕДЕНИЕ

Технология производства литого аморфного микро- и нанопровода в стеклянной оболочке (ЛАМНСО), изготовленного методом Тейлора-Улитовского представлена, например, в [1-4] (см. ниже). Явление естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР) для литых микро- и нанопроводов с магнитной жилой в стеклянной оболочке (ЛАМНСО) изучено многими научными группами

(основные результаты представлены в работах [3-7]). В последнее время ЕФМР привлекает с точки зрения использования для бесконтактной диагностики деформации удаленных объектов [7]. Это возможно, благодаря стресс-эффекту (СЭ) в ЕФМР. СЭ приводит к изменению частоты ЕФМР при деформации контролируемого объекта и, соответственно, механически связанной с ним магнитной жилы в ЛАМНСО. Изменение частоты ЕФМР может быть обнаружено при помощи высокочастотного приема отраженного сигнала радаром вблизи частоты ЕФМР по его отклонениям от первоначального значения [7]. Предлагаемое здесь дистанционное тестирование позволит осуществлять контроль указанных деформаций и напряжений.

В работе [7] нами предполагалось, что эти объекты могут быть объектами инфраструктуры, а именно: мосты, плотины, дамбы, башни ветреных генераторов, высотные дома и трубы тепловых электростанций, набережные и т.д. Диагностика применима также и к перемещающимся объектам: это автомобили, самолеты, дроны, ракеты и т.д. Всем им могут грозить разрушения вследствие природных, или техногенных, а также и технологических катаклизмов (включая повторные или долговременные воздействия напряжений и деформаций). В настоящее время на данную тему, а именно, на возможность реализации предлагаемого метода контроля нами проведены уже и другие, более подробные исследования. Были проанализированы СЭ конкретно к практическому применению (согласно [7]) в медицине. Исследованы изменения частоты естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР), которые определялись радаром по изменению поглощения электромагнитной волны на объекте с ЛАМНСО. Эти эффекты возникали от приложенных внешних механических напряжений. Экспериментально было исследовано поглощение композитных материалов в виде экранов со встроенными отрезками из ЛАМНСО. Выполнены и теоретические исследования, которые показали, что значительная доля поглощения может быть отнесена и к геометрическому резонансу [3, 4, 7]. Наибольший эффект ожидается также для нанопроводов, когда радиус жилы соизмерим с толщиной скин-слоя.

В научной литературе существуют параллельные исследования по использованию гигантского магнитного импеданса (ГМИ) для измерений подобных СЭ (см., например, [8]). Однако, использование эффекта ГМИ не технологично (этот вопрос уже освещался в [7]) и здесь рассматриваться не будет. Отметим, что влияние СЭ на ГМИ исследовалось и в [9].

Ценность предложенного здесь метода заключена в простоте его осуществления (см. ниже). Микропровод, если его использовать для диагностики напряжений внутри костной системы, должен быть помещен внутри исследуемого объекта. С помощью СВЧ сканирования и анализа сигнала приемного устройства (радара) можно будет определять напряжения и деформацию костного объекта. Чтобы не облучать весь организм СВЧ излучением, ЛАМНСО можно использовать в поглощающих материалах для экранировки остальной части организма.

ТЕХНОЛОГИЯ

Известно, что ЛАМНСО изготовляется модифицированным методом Тейлора-Улитовского (см. [1-4] и рис.1). Напомним, что для изготовления ЛАМНСО металлический сплав (в форме тонкого прутка) помещается в стеклянную трубку, благодаря тому, что он разогревается до плавления стекла, а потом и металла в высокочастотном индукторе (см. рис.1). Часть стеклянной трубки, прилегающая к расплавленному металлу, размягчается, обволакивая металлическую каплю. Из капли вытягивают капилляр, заполняемый жидким металлом из сплава. Металл образует жилу микропровода, а стенки капилляра из силикатного стекла – ее стеклянную оболочку (которая часто служит и изоляцией). В зависимости от состава металлической капли (которая расположена в расплавленном состоянии в микрованне из силикатного стекла) и от скорости литья ЛАМНСО, структура жилы микро- и нанопровода может быть моно- или поликристаллической, аморфной и нанокристаллической (причем, возможно совмещение этих структур в жиле).

Для непрерывности процесса дозаправка капли может производиться с помощью специального приспособления (на рис. 1 оно не указано)

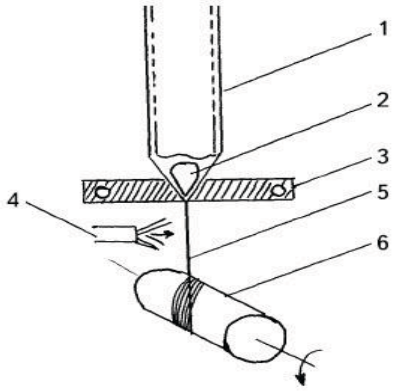


Рис. 1. Процесс литья ЛАМНСО (см. [1-5]).

1. Стеклянная трубка. 2. Капля металла. 3. Индуктор для разогрева капли металла в диапазоне КГц. 4. Вода или масло для закалки ЛАМНСО. 5. Микро- и нанопровод со стеклянным покрытием – называемый ЛАМНСО. 6. Вращающаяся катушка для приема ЛАМНСО.

В [3] получена формула для радиуса микропровода R_g (внешний радиус стеклянной оболочки), который оценивается по формуле:

$$R_C \sim A\eta^{2-k} V_d^k \sigma^{1-k}{}_s, \qquad (1)$$

где k - параметр, зависящий от скорости разливки ($0 < k < 1$); ρ - средняя плотность микропровода; V_d - скорость разливки; σ_s - поверхностное натяжение; η - динамическая вязкость стекла:

$$\eta \sim \eta_0 \exp\{\Delta H/RT + c[\exp(\varepsilon/RT) - 1]\}$$

где $\varepsilon \sim 2 \cdot 10$ кДж / моль, $\Delta H \sim 10^2$ кДж / моль, R - универсальная газовая постоянная, η_0 (начальная вязкость стекла) и c ($c \sim 0{,}4–0{,}9$) - материальные постоянные, $A \sim 1/\rho$.

Формула (1) предполагает следующее асимптотики:

1. Если значение скорости вытягивания микропровода предельно маленькая, то значение R_c велико, и мы получаем формулу

$$R_C \sim \eta^{5/3} V_d^{1/3} \sigma_s^{2/3} \tag{1a}$$

где $k = 1/3$.

2. Если скорость разливки достаточно высока, то для R_c получаем :

$$R_C \sim \eta^{4/3} V_d^{2/3} \sigma_s^{1/3} \tag{1b}$$

где $k = 2/3$.

2. В пределе чрезвычайно высокой скорости разливки, при $k \to 1$, получаем:

$$R_C \sim \eta V_d \tag{1c}$$

Приведенные формулы подтверждены экспериментом.

После получения микропровода простая модель его сечения представлялась так [3]

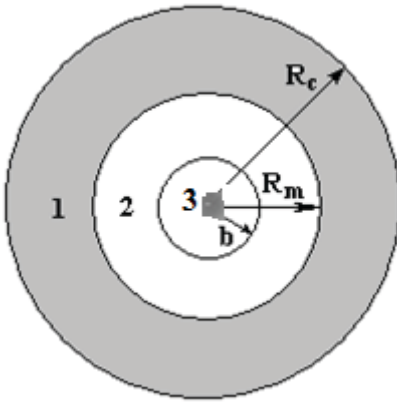


Рис. 2. Схема сечения микропровода.

1- силикатное стекло, 2- область больших упругих напряжений металлической жилы (МЖ), 3 –область, где существенна релаксация МЖ, 4- черное пятно, где неприменима макроскопическая теория в МЖ (но там будет продольный зародыш намагничивания).

Приведем простейшее решение задачи расчета остаточных напряжений (на поверхности между областями 1 и 2) для ЛАМНСО, которое уже рассматривалось, например, в [3].

Формулы для радиальной – $\sigma_{r(0)}$, тангенциальной – $\sigma_{,\varphi(0)}$ и осевой – $\sigma_{z(0)}$ компонент напряжений имеют вид [3]:

$$\sigma_{r(0)} = \sigma_{\varphi(0)} = P = \sigma_m \frac{kx}{\left(\frac{k}{3}+1\right)x + \frac{4}{3}},$$

$$\sigma_{z(0)} = P\frac{(k+1)x+2}{kx+1},$$

$$x = \left(\frac{Rc}{Rm}\right)^2 - 1,$$

$$\sigma_m = \varepsilon E_1, \qquad \varepsilon = (\alpha_1 - \alpha_2)(T^* - T), \tag{2}$$

α_i – коэффициенты термического расширения *(KTP)* металла (*i=1*) и стекла (*i=2*); *T**–температура застывания композита в области контакта металла и стекла (*T**~800–1000 K);

T – температура, при которой проводится эксперимент; R_m – радиус металлической жилы микропровода *($d_m = 2R_m$)*; R_c – внешний радиус стеклянной оболочки микропровода *($D_c = 2\,R_c$)*;

$$k = \frac{E_2}{E_1} \sim (0{,}3 \div 0{,}5),$$

E_i – модули Юнга (металла (*i=1*) и стекла (*i=2*)).

Для упрощения приведенных формул коэффициенты Пуассона для стекла и металла взяты ~ 1/3. Согласно (1) наибольшим напряжением является продольное напряжение:

$$\sigma_{z(0)} \sim (2 \div 3)P,$$

то есть:

$$\sigma_{z(0)} > \sigma_{r,\varphi(0)},$$

а максимум величины *P* определится как:

$$P \rightarrow 0{,}5\sigma_m \sim 10^9 \text{ Па}.$$

При дополнительной продольной деформации, имеющей место в случае, когда микропровод внедрен в твердую матрицу, которая сама деформируется под действием внешних воздействий, в выражение для остаточного осевого натяжения в металлической жиле добавляется член:

$$\sigma_{ez} = \frac{P_0}{S_m(k\ x\ +1)}, \tag{2,a}$$

где P_0 - это приложенная сила к композиту и, соответственно, к жиле микропровода, $S_m = \pi R_m^{\ 2}$ - площадь сечения жилы микропровода, k - отношение модуля Юнга оболочки к модулю Юнга микропровода, x –отношение площади оболочки к площади микропровода (см. (1).

Приведем также формулы для напряжений внутри области 2 (они получены в [3]) :

$$\sigma_r \approx P_1'\left(1-\frac{b_1^2}{r^2}\right),$$

$$\sigma_\varphi \approx P_1'\left(1+\frac{b_1^2}{r^2}\right), \tag{2b}$$

где $$P_1' \approx \frac{P_1}{1-\left(b_1/R_m\right)^2} \approx P_1 \approx P.$$

Эти формулы подтверждаются экспериментально

ПРИМЕНЕНИЕ

Теория НФМР представлена в работах. [3-6]. Для ферромагнитного металлического цилиндра (с малым радиусом R_m), находящегося в ЛАМНСО, глубина скин-слоя определяется:

$$\delta \sim [\omega(\mu\mu_0)_e\Sigma_2]^{-1/2} \sim \delta_0(\mu)_e^{\ -1/2}, \tag{3}$$

где $(\mu\mu_0)_e$ – эффективная высокочастотная магнитная проницаемость, а Σ_2 - электропроводность микропровода, ω - частота СВЧ.

В случае ЛАМНСО относительная высокочастотная магнитная проницаемость может достигать величины $\mu \sim 10^3$ в диапазоне частот $\omega \sim (9 \ldots 10)$ ГГц ; в этом случае δ уменьшается до (1 ... 2) μм.

Известно (см. [3-5]), что если $R_m > \delta$, то общее выражение для частоты ферромагнитного резонанса (ФМР или для ЕФМР) ω равно:

$$(\omega/\gamma)^2 = (H_k + 4\pi M_s)\cdot H_k, \tag{3a}$$

где M_s - намагничивание насыщенности и γ -гиромагнитное отношение [3, 7]. Область анизотропии оценивается, как $H_k \sim 3\ \lambda\sigma/M_s$, где λ - постоянная магнитострикция, и σ - механические напряжения.

Для частоты ФМР и ЕФМР можно получить

$$\omega(GHz) \approx \omega o\left(\frac{0.4x}{0.4x+1}+\frac{\sigma_{ez}}{\sigma_o}\right)^{1/2}, \tag{4}$$

где

$$\omega_o(GHz) \approx 1,5(10^6 \lambda)^{1/2}.$$

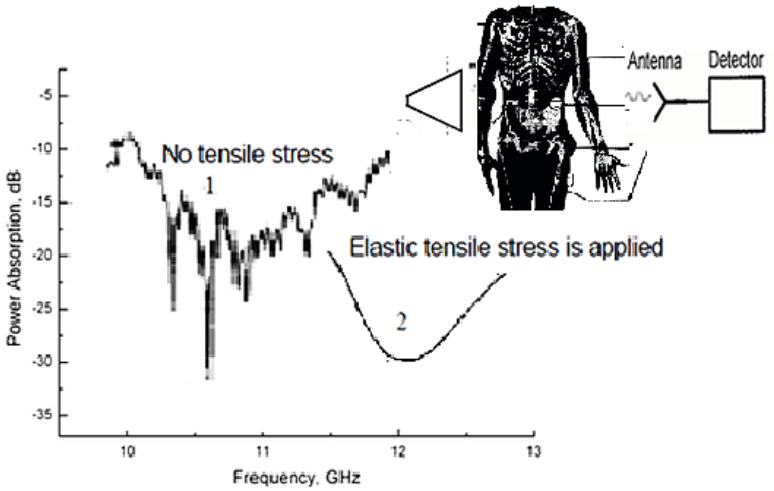


Рис. 3. Частотные зависимости поглощения для образцов композитов с отрезками ЛАМНСО (технология приготовления и измерения образов приведена в [3], а магнитные СВЧ свойства в [7]). Представлены следующие результаты измерений:
1 – Кривая поглощения композита, содержащего отрезки ЛАМНСО для СВЧ частот в пределах от (10 … 12) ГГц для $Fe_{68}C_4B_{16}Si_{10}Mn_2$ (где x ~ 3-5).
2 - Кривая поглощения для СВЧ излучения для данного материала в случае внешнего давления.

На вставке в правом верхнем углу приведен рисунок: схема СВЧ сканирования (с помощью радара), которую можно применять для диагностики напряжений внутри костной системы человека.

ВЫВОДЫ

Приведены (полученные нами ранее [3, 7]) простые аналитические выражения для остаточных напряжений в металлической жиле микро - и нанопровода. Эти остаточные напряжения зависят, например: от отношения внешнего радиуса микро - и нанопровода к радиусу металлической жилы, от отношения модулей Юнга стекла и металла, и от разности коэффициентов термического расширения стекла и металла. Общая теория остаточных напряжений (см., например, [3]) показывает, что остаточные напряжения увеличиваются на поверхности металлической жилы. Это согласуется с изученными нами экспериментальными данными (см., например, [3]). Можно резюмировать, что при изготовлении ЛАМНСО методом Тейлора-Улитовского возникают остаточные напряжения, максимальные значения которых достигаются на поверхности металлической жилы (см. [3-7]) в отличие от прежних теорий (см,, например, [2]).

Для ЛАМНСО частота ЕФМР зависит от остаточных напряжений и приложенных внешних механических напряжений. Явление ЕФМР, которое открыто нами в ЛАМНСО [3, 7], позволяет создавать новые материалы, работающие в области СВЧ с широким диапазоном частот. Существенное свойство ЕФМР в ЛАМНСО характеризуется тем, что в ЛАМНСО существует стресс-эффект (СЭ). Этот СЭ может быть использован для бесконтактной диагностики деформаций в отдаленных объектах. Эти объекты будут периодически сканироваться радаром (с плавающей частотой), чтобы определять отклонения от начальной частоты NFMR. Таким способом можно отследить потенциально опасные деформации и напряжения у любых исследуемых объектов.

Предложенный метод более простой для практической реализации, чем методы работы [8]. Однако ЛАМНСО, если его использовать для диагностики напряжений внутри костной системы, должен быть помещен внутри исследуемого объекта. С помощью СВЧ сканирования и анализа сигнала приемного устройства (радара) можно будет определять напряжения и деформацию костного объекта. Чтобы не облучать весь организм СВЧ излучением, аналогичные материалы с ЛАМНСО можно использовать для экранировки остальной части организма.

Известно, что ЛАМНСО с положительной магнитострикцией обладает прямоугольной петлей гистерезиса с большим скачком Баркгаузена (БСБ), коэрцитивную силу которого можно регулировать как остаточными, так и внешними механическими напряжениями (см., например, [2, 3, 9, 10]). Увеличение остаточных или внешне приложенных продольных напряжений приводит к увеличению коэрцитивной силы. С одной стороны – это служит, на наш взгляд, еще одним доказательством существования продольной магнитной структуры в ЛАМНСО с положительной магнитострикцией, предложенной в [3]. И хотя это экспериментально и теоретически доказано в работах [3, 10], но до сих пор ряд моментов обсуждается и является спорным. Так, например, в работе [11] подробно обследуется магнитная структура микропроводов с других позиций.

Свойством перемагничивания с помощью БСБ обладают различные провода (включая микро- и нанопровода), и магнитная структура их может отличаться от магнитной структуры ЛАМНСО. При этом и возможность длительного существования их в определенном (одном из двух) намагниченном состоянии, и скачкообразный переход из одного намагниченного состояния в другое называют эффектом магнитной бистабильности (по аналогии с подобными эффектами в других разделах физики). Но конкретная доменная структура этих микро- и нанопроводов, как уже отмечено [3], может отличаться друг от друга. Поэтому имеет смысл более широкого теоретического изучения явления бистабильности в магнитных материалах, которое не будет зависеть от конкретной магнитной структуры.

Обычно технология получения бистабильного ферромагнетика (БФ) сводится к формированию в материале резко выраженного градиента магнитного потенциального рельефа, возможного, например, как в ЛАМСО, при наличии квазиод-

ноосной магнитной анизотропии. Тогда оба бистабильных состояния абстрактно можно представить как энергетические уровни системы, разнесенные энергетическим барьером. Ранее БФ получали посредством термической и механической обработки. Так, в частности, была получена широко известная викаллоевая проволока Виганда. В отличие от проволоки Виганда ЛАМСО с положительной магнитострикцией с момента производства является БФ.

Кроме технологии получения ЛАМСО существует технология фирмы «Унитика» (“Unitika Ltd”). Провода, сделанные по технологии «Унитика» (технология называется еще “in rotating water quenching”), обладают другой магнитной структурой [2] и отличными от ЛАМНСО магнитными характеристиками, хотя они также относятся к БФ. Кроме этого, существуют химические и электрохимические методы осаждения нанопроводов и получения наночастиц электроискровым способом. Ряд материалов, полученных по этим технологиям, также могут быть БФ.

Литература:

1. TAYLOR, G. F. A method of drawing metallic filaments and a discussion of their properties and uses. Phys. Rev. 1924, vol. 23, p. 655–660.
2. VAZQUEZ, M.. Soft magnetic wires. Physica B: Condensed Matter. 2001, vol. 299. nr. 3-4, p. 302–313. Доступно: https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00482-3
3. BARANOV, S. A., LARIN , V. S., TORCUNOV, A. V.. Technology, preparation and properties of the cast glass-coated magnetic microwires. Crystals. 2017, vol. 7, nr.136, p. 1 –12. Доступно: doi:10.3390/cryst7060136
4. HUA-XININ PENG, FAXIANG QIN, MANH-HUONG PHAN. Ferromagnetic microwires composites: from sensors to microwave applications. Springler. 2016. 245 p. Доступно: DOI 10.1007/978-3-319-29276-2
5. STAROSTENKO, S. N., ROZANOV, K. N., OSIPOV, A. V. . Microwave properties of composites with glass coated amorphous magnetic microwires. J. Magn. Magn. Mater. 2006, vol. 298 . nr.1, p. 56–64. Доступно: DOI: 10.1016 / j.jmmm.2005.03.004
6. YILIZ F., RAMEEV, B.Z., TARAPOV, S.I., TAGIPOV, L.R., AKTA, B. High-frequency magnetoresonance absorption in amorphous magnetic microwires. J. Magn. Magn.Mater. 2002, vol. 247, p. 222–229. Доступно: DOI 10.1016 S0304-8853(02)00187-7.
7. ADAR, E., YOSHER, A. M., BARANOV, S. A.. Natural ferromagnetic resonance in cast microwires and its application to the safety control of infrastructures. J. Phys Res Appl. 2020, nr. 3, p. 118-122. Доступно: DOI: 10.29328/journal.ijpra.1001028
8. NEMATOV, M. G., ADAM, A. M., PANINA, L.V., YUDANOV, N.A., DZHUMAZODA, A., MORCHENKO, A.T. , MAKHNOVSKY, D. P., QIN,

F.X.. Magnetic anisotropy and stress-magnetoimpedance (S-MI) in current-annealed Co-rich glass-coated microwires with positive magnetostriction J. Magn. Magn. Mater. 2019, vol. 474, p. 296–302. Доступно: DOI 10.1016/j.jmmm.2018.11.042.

9. BUZNIKOV, N.A., KIM, C.O.. Modeling of torsion stress giant magnetoimpedance in amorphous wires with negative magnetostriction // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, vol. 315. nr. 2 , p. 89–94. Доступно: DOI: 10.1016 / j.jmmm.2007.03.186
10. BARANOV, S. A.. A possibility of application of amorphous micro – and nanowires with the Barkhausen effect. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2013, vol. 49, nr. 1, p. 61 –67. Доступно: DOI: 10.3103/S106837551301002X
11. ALEKHINA, IU., KOLESNIKOVA , V., RODIONOVA ,V., ANDREEV, N., PANINA, L, RODIONOVA. V., PEROV. N.. An Indirect Method of Micromagnetic Structure Estimation in Microwires. Nanomaterials. 2021, vol. 11, nr. 274, p.1-16. Доступно: https://doi.org/10.3390/nano11020274

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования проекта (№ 15.817.02.05A) «Физико-химические методы и инженерные аспекты получения новых материалов и поверхностей для многомасштабных технологий»

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ CDSE, ЛЕГИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

LUMINESCENT PROPERTIES OF CDSE NANOPOWDERS DOPED WITH TRANSITION METALS AND RARE-EARTH ELEMENTS

Татьяна ГОГЛИДЗЕ, ORCID: 0000-0002-3727-7412
Наталья НЕДЕОГЛО, ORCID: 0000-0002-1135-4256
Татьяна ЮРЬЕВА, ORCID: 0000-0002-4300-3055
Дмитрий НЕДЕОГЛО, ORCID: 0000-0002-5260-6712
Молдавский Государственный Университет

CZU: 621.315.592

e-mail: t_goglidze@yahoo.com
e-mail: natalia.nedeoglo@usm.md
e-mail: tatiana.iurieva@usm.md
e-mail: dumitru.nedeoglo@usm.md

CdSe nanopowders both undoped and doped with transition metal (Cu, Co, Ni) or rare earth metal (Er) impurities were obtained by method of solvothermal synthesis. The size of nanopowders of cubic and hexagonal modifications was varied between 4.4 and 13.0 nm. Photoluminescence (PL) spectra of the nanopowders were investigated in the wavelength range between 500 and 750 nm at room temperature under excitation with laser radiation of 473 nm. It is found that PL spectra consist of wide bands of complex structure, which correspond to the regions of band-to-band, exciton and impurity emissions. As concentration of doping impurity in CdSe:Co nanocrystals increases, PL intensity first decreases and then again increases.

Ключевые слова: *фотолюминесценция, нанокристалл, примесь, спектр, селенид кадмия.*

ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов управления электрическими и оптическими свойствами селенида кадмия (CdSe) является его легирование путем введения в полупроводник примесных атомов легирующего вещества. Так, легирование селенида кадмия такими примесями, как магний (Mg), ртуть (Hg), индий (In), лантан (La), марганец (Mn), кобальт (Co), европий (Eu) приводит к повышению концентрации носителей тока n- или p-типа [1-7]. При легировании самарием (Sm^{3+}) в спектрах поглощения селенида кадмия наблюдается голубой сдвиг [8]. Увеличение яркости флуоресценции и немонотонные сдвиги энергии Ферми наблюдаются в нанокристаллах CdSe, легированных серебром (Ag) [9], что связано с переходом материала от n- к p-типу. Примесь меди также способствует такому переходу [10, 11]. Кроме того, введение

меди в CdSe приводит к уменьшению интенсивности полосы экситонной фотолюминесценции (ФЛ) при комнатной температуре при 577 нм (2,15 эВ), максимум которой сдвинут в коротковолновую область вследствие квантового размерного эффекта в нанокристаллах, и появлению интенсивной полосы примесной ФЛ в ближней ИК-области с максимумом при 775 нм (1,6 эВ) [12]. В свою очередь, введение эрбия (Er) в структуру CdSe приводит к расщеплению экситонной полосы в спектре люминесценции [13].

Цель настоящей работы заключается в исследовании возможности легирования нанопорошков селенида кадмия примесями переходных металлов и редкоземельных элементов в процессе их синтеза и установлении влияния легирующей примеси на люминесцентные свойства синтезируемых материалов.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения как нелегированных, так и легированных указанными выше примесями ультрадисперсных порошков CdSe использовался сольвотермальный метод синтеза. Химические реакции сольвотермального осаждения осуществлялись в специальных автоклавах, состоящих из фторопластового цилиндра-реактора, в который заливалась реакционная смесь, и герметично закрывающегося металлического кожуха, способных выдержать высокие температуры и давления. В состав реакционной смеси входили следующие основные компоненты: хлорид кадмия, двуокись селена, гидроксид натрия. Стабилизатором служил полиэтиленгликоль. Химическая реакция осаждения селенида кадмия протекала в водно-этанольной среде. Для более эффективного протекания реакции в общий раствор добавлялся окислитель – гидразин-гидрат. Автоклав с реакционной смесью помещался в термостат, нагревался до температуры синтеза (160°C) и при этой температуре выдерживался в течение 23 часов. Легирование селенида кадмия осуществлялось в процессе синтеза. В качестве легирующих добавок были выбраны элементы Er, Cu, Ni, Co, которые вводились в исходную реакционную смесь в виде солей.

Люминесцентные характеристики полученных нанопорошков измерялись при комнатной температуре в интервале длин волн от 450 нм (2,75 эВ) до 750 нм (1,65 эВ). Возбуждение ФЛ осуществлялось с помощью полупроводникового лазера с длиной волны 473 нм (2,62 эВ) и мощностью 200 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры ФЛ при 300К нелегированных нанопорошков CdSe (кривая 1) и порошков, легированных эрбием (кривая 2), медью (кривая 3), никелем (кривая 4) и кобальтом (кривая 5). Количество введённой примеси во всех образцах было одно и то же и составляло примерно 1 мг. Для всех исследованных образцов спектры ФЛ являются однотипными по структуре и представляют собой широкие полосы, охватывающие область длин волн от 500 до 725 нм. Четко выраженные максимумы полос отсутствуют. Максимальные значения интенсивности

излучения $I_{макс}$ и интервалы длин волн $\Delta\lambda_{макс}$, в пределах которых они наблюдаются, приведены в таблице.

Таблица

Средний размер нанокристаллов и основные параметры наблюдаемых полос излучения

Материал	Средний размер нанокристаллов d, нм		Параметры полос ФЛ	
	Структура решетки		$\Delta\lambda_{макс}$, нм	$I_{макс}$, отн.ед.
	гексагональная	кубическая		
CdSe	4,6	7,7	590 – 630	35
CdSe:Er	4,4	13,0	590 – 630	17
CdSe: Cu	7,9	6,5	590 – 625	8
CdSe:Ni	9,9	–	535	4
CdSe:Co	–	–	525; 620	2,5

В таблице также приведены средние размеры нанокристаллов гексагональной и кубической структурной модификации, полученные из анализа наблюдаемой дифракции рентгеновских лучей на исследованных порошках.

Из рис. 1 видно, что характер спектрального распределения интенсивности ФЛ для нанопорошков, легированных эрбием и медью, практически совпадает со спектральным распределением ФЛ для нелегированного нанопорошка. Для всех трех образцов максимальное значение интенсивности излучения сохраняется практически постоянным в интервале длин волн от 590 нм до 625÷630 нм (см. таблицу). Довольно большая полуширина этих полос и наличие перегибов на них как в коротковолновой, так и в длинноволновой области спектра ФЛ является следствием их сложной структуры. В пользу такого предположения свидетельствует структура спектра ФЛ нанопорошков CdSe:Co (рис. 1, кривая 5), который состоит из двух полос с максимумами, локализованными при 525 нм и 620 нм, а также ярко выраженный максимум в короковолновой области спектра ФЛ нанопорошков CdSe:Ni, локализованный в окрестности (525÷530) нм (рис. 1, кривая 4). Локализация максимумов этих полос хорошо коррелирует с перегибами в спектрах широких полос ФЛ нанопорошков CdSe, CdSe:Er и CdSe:Cu.

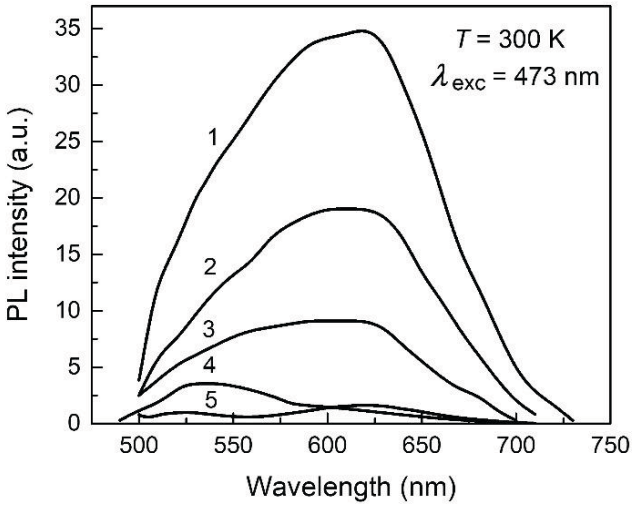


Рис. 1. Спектры ФЛ нанопорошков CdSe, легированных переходными металлами и редкоземельными элементами: 1 – CdSe; 2 – CdSe:Er; 3 – CdSe:Cu; 4 – CdSe:Ni; 5 – CdSe:Co.

Для подтверждения сложной структуры широких полос ФЛ в данной области длин волн было исследовано влияние концентрации легирующей примеси на спектральное распределение интенсивности излучения нанопорошков. В качестве примера на рис. 2 приведены результаты такого исследования для порошков CdSe:Co.

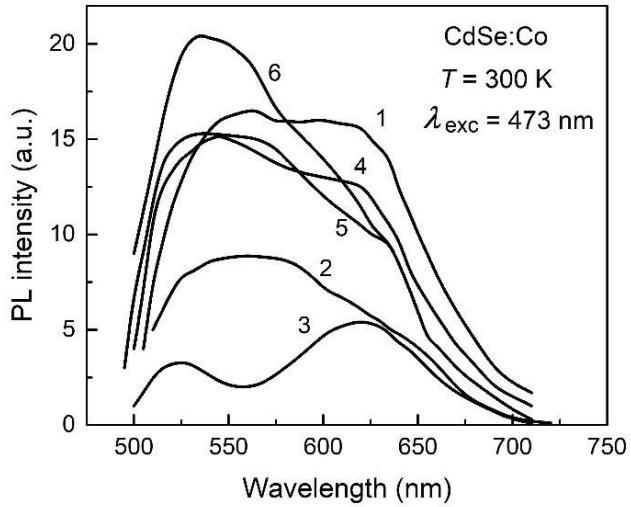


Рис. 2. Спектральное распределение интенсивности ФЛ нанопорошков CdSe:Co. Количество кобальта в легирующем расплаве, мг: 1 – 0; 2 – 1,6; 3 – 4,9; 4 – 8,7; 5 – 11,3; 6 – 17,5.

Из рисунка видно, что интенсивность излучения и характер его спектрального распределения существенно зависят от концентрации легирующей примеси в материале. Спектр ФЛ нелегированного CdSe (рис. 2, кривая 1) представляет собой широкую полосу с почти постоянным значением интенсивности в максимуме (плато) в диапазоне длин волн от 550 нм до 625 нм. Введение минимального количества примеси Co (1,6 мг) в исходную реакционную смесь приводит к резкому уменьшению интенсивности излучения во всем исследованном интервале длин волн и к сужению полосы ФЛ за счет смещения ее длинноволнового спада в коротковолновую область (рис. 2, кривая 2). Увеличение содержания Co в легирующем растворе до 4,9 мг еще сильнее гасит интенсивность излучения, но уже в основном в коротковолновой области спектра ФЛ (рис. 2, кривая 3). При этом спектр ФЛ расщепляется на две полосы: слабую по интенсивности с максимумом при 525 нм и более интенсивную с максимумом при 620 нм. Дальнейшее увеличение концентрации кобальта в легирующем растворе (8,7 мг и 11,3 мг) вновь приводит к резкому возрастанию интенсивности излучения с преобладанием его коротковолновой части, приближающейся к интенсивности излучения нелегированного нанопорошка (рис. 2, кривые 4 и 5). При максимальной концентрации Co в расплаве (17,5 мг) спектр ФЛ сужается. При этом наблюдается единственный максимум в его коротковолновой области при 530 нм с интенсивностью излучения, превышающей интенсивность излучения нелегированного нанопорошка в этой области длин волн.

Определение природы центров свечения и механизмов излучательной рекомбинации, ответственных за наблюдаемые сложные по стуктуре широкие полосы ФЛ, охватывающие области экситонного и примесно-дефектного излучения, весьма затруднительно. Известно, что спектр ФЛ нелегированных нанокристаллов CdSe состоит из экситонной полосы и полосы, связанной с существованием поверхностных дефектов, на которые может идти захват носителей заряда с последующей их рекомбинацией и испусканием света [14]. Не исключено участие межзонных переходов в формировании структуры коротковолновой части спектра [15], а также переходов между размерно-квантованными энергетическими уровнями валентной зоны и зоны проводимости (аналог экситона Ванье-Мотта) [16].

Сложный характер зависимости структуры спектра ФЛ и интенсивности излучения от концентрации легирующей примеси, а именно: концентрационное гашение интенсивности и последующее ее возгорание по мере роста содержания примеси в наночастицах CdSe:Co), требует дополнительного исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены оптимальные технологические параметры получения мелкодисперсных порошков CdSe сольвотермальным методом и их легирования в процессе синтеза переходными металлами и редкоземельными элементами. Получены серии порошков с различным содержанием легирующей примеси. Средний размер нанокристаллов как гексагональной, так и кубической структурной модификации

в составе порошков изменялся в пределах от 4,4 нм до 13 нм. Спектры ФЛ при комнатной температуре в интервале длин волн от 500 нм до 750 нм представляют собой широкие полосы с многочисленными особенностями и перегибами, свидетельствующими об их сложной структуре, однозначная интерпретация природы которых на данный момент времени затруднительна. Легирование нанопорошков примесями переходных металлов (Cu, Co, Ni) и редкоземельным элементом (Er) приводит к гашению интенсивности их излучения в исследованной области длин волн. Установлено, что наиболее сильными гасителями интенсивности излучения являются примеси переходных металлов.

Литература:

1. ZHUNGE, F., LI, X., GAO, X. et al. Synthesis of stable amorphous Cu_2S thin film by successive ion layer adsorption and reaction method. În: Mater. Lett. 2009, vol.63, p.652-654.
2. FAN, S.Q., CAO, R.J., XI, Y.X. et al. CdSe quantum dots as co-sensitizers of organic dyes in solar cells for red-shifted light harvesting. În: Optoelectr. and Adv. Mater., Rapid Commun. 2009, vol.3, p.1027-1033.
3. FANG, B., KIM, M., FAN, S.Q. et al. Facile synthesis of open mesoporous carbon nanofibers with tailored nanostructure as a highly efficient counter electrode in CdSe quantum-dot-sensitized solar cells. În: J. Mater. Chem. 2011, vol.21, p.8742-8748.
4. RAUT, V.S., LOKHANDE, C.D., KILLEDAR, V.V. Studies on effect of pH on structural, optical and morphological properties of chemisynthesized CdSe grains. În: Int. J. Eng. Res. Techn. 2017, vol.10, p.568-572.
5. GIMÉNEZ, S., MORA-SERÓ, I., MACOR, L. et al. Improving the performance of colloidal quantum-dot-sensitized solar cells. În: Nanotechnology, 2009, vol.20, 295204.
6. GRATZEL, M. Photoelectochemical cells. În: Nature 2001, vol.414, p.338-344.
7. GRATZEL, M. Dye-Sensitized Solar Cells. În: J Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Reviews 2003, vol.4, p.145-153.
8. JAGGI, N., RATHEE, N. Samarium^{3+}-doped CdSe quantum dots for improved electro-optical properties. În: Proc. Mater. Today 2019, vol.16, p.201-205.
9. SAHU, A., KANG, M.S., KOMPCH, A. et al. Electronic impurity doping in CdSe nanocrystals. În: Nano Lett. 2012, vol.12, p.2587-2594.
10. FAHRENBRUCH, A.L., BUBE, R.H. Fundamentals of solar cells. N.Y.-L.: Academic Press, 1983. 580 p. ISBN: 9780323145381.
11. PHUC, D.H., TUNG, H.N. The effect of thickness on the performance of CdSe:Cu^{2+}—quantum dot-sensitized solar cells. În: J Appl. Phys. A 2018, vol.124, p.731.

12. ЦЕЛИКОВ, Г.И., ДОРОФЕЕВ, С.Г., ТАНАНАЕВ, П.Н., ТИМОШЕНКО В.Ю. Особенности фотолюминесцентных свойств квантовых точек селенида кадмия с примесью меди. În: ФТП 2011, т.45, с.1219-1222.
13. ЦЕЛИКОВ, Г.И. *Влияние примесей и молекулярного окружения на оптические свойства квантовых точек селенида кадмия*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук, Москва, 2013.
14. BABENTSOV, V. Defects with deep donor and acceptor levels in nanocrystals of CdTe and CdSe. În: Semicond. Phys., Quant. Electron. and Optoelectron. 2006, vol.9, p.94-98.
15. КАЦАБА, А.В., ФЕДЯНИН, В.В., АМБРОЗЕВИЧ, С.А. и др. Характеризация дефектов в коллоидных нанокристаллах CdSe модифицированным методом термостимулированной люминесценции. În: ФТП 2013, т.47, с.1473-1476.
16. БАЧЕРИКОВ, Ю.Ю., ОХРИМЕНКО, О.Б., ОПТАСЮК, С.В. и др. Фотолюминесценция наночастиц CdSe в пористом GaP. În: ФТП 2013, т.47, с.1473-1476.

Данная работа выполнена в рамках проекта Государственной Программы Молдовы: "Materiale şi structuri multifuncţionale pentru detectarea radiaţiilor electromagnetice". Cifrul: 20.80009.5007.12.

НУКЛЕАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ В ЭЛЕКТРОХИМИИ

NUCLEATION NANOPARTICLES IN ELECTROCHEMISTRY

С.А. БАРАНОВ, ORCID:
Госуниверситет, Институт прикладной физики,
г. Кишинев, Молдов

УДК 538:539: 541.124/128:548.9

e-mail: sabaranov07@mail.ru

Показано, что ранее обнаруженные особенности состава и свойств получаемых индуцированным соосаждением электрохимических покрытий из сплавов металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re), включающие нанокристалличность (рентгеноаморфность), макроскопические размерные эффекты микротвердости и коррозионной стойкости, влияние объемной плотности тока на свойства и состав являются следствием фрактальности используемых растворов комплексов (цитратных, глюконатных и др.) в сочетании с интенсивным межфазным обменом. Кинетика нанонуклеации в этом случае ограничивает размеры образующихся зародышей сплава, вследствие чего в образовании покрытий участвуют молекулы воды, приводящие к внедрению в состав твердой фазы оксид-гидрооксидных включений и наводораживанию.

Ключевые слова: *индуцированное соосаждение, сплавы с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re), , металлы подгруппы железа, электроосаждение, фрактальность, фазовые переходы, кинетика нуклеации.*

It is shown that the earlier discovered features of the composition and properties of electrochemical coatings obtained by the induced codeposition from alloys of iron-group metals (W, Mo, Re)—such as nanocrystallinity (X-ray amorphism), macroscopic dimensional effects of microhardness and corrosion resistance, the effect of the volume current density on the properties and composition—are a consequence of the fractality of the solutions of complexes (citrate, gluconate, etc.) in combination with the intensive interfacial exchange. In this case, the kinetics of nano-nucleation limits the size of the resulting alloy nucleus, as a result of which water molecules participate in the formation of coatings, leading to the incorporation of oxidehydroxide inclusions into the solid phase and hydrogenation.

Keywords: *induced codeposition, alloys with refractory metals (W, Mo, Re), iron-group metals, electrodeposition, fractality, phase transitions, nucleation kinetics*

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов индуцированного соосаждения при электроосаждении кобальт-вольфрамовых и железо-вольфрамовых сплавов актуально. Получаемые сплавы могут обладать высокой твердостью, отличной сопротивляемостью к износу и низким коэффициентом трения, которые сопоставимы с аналогичными свойствами хромовых покрытий [1].

Настоящая работа посвящена, в первую очередь, объяснению создания структуры покрытий, получаемых индуцированным соосаждением. Управление, как составом, так и свойствами, определяется механизмом соосаждения, который до настоящего времени является предметом дискуссий [1].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Фрактальные кластеры в современных задачах математической физики часто рассматриваются для изучения явлений, связанных со стохастическим переносом (диффузии, фильтрации, перколяции) в так называемых фрактальных средах. Качественные рассуждения, приводимые ниже, часто будут основываться на идеологии цитированной работы [2]., посвященной данной тематике. Однако в предложенной работе мы будем использовать идеи, связанные с фрактальными кластерами в применении к задаче электрохимической нуклеации т.е. при электроосаждении. Необходимо подчеркнуть, что при этом имеет место фазовый переход – образование новой, в рассматриваемом случае твердой, фазы. из жидкой (раствора).

Результаты экспериментальных исследований и их интерпретация для индуцированного соосаждения, на наш взгляд могут представляться как взаимодействие с участием модели N - размерного фрактального кластера, существующего в растворе. Мы предполагаем, что данный N - размерный фрактальный кластер заключен в объеме реального трехмерного пространства (т.е. во всем объеме электрохимической ячейки или электролитической ванны). О физической обоснованности такого подхода применительно к индуцированному соосаждения говорилось выше. Из эксперимента известно, что получаемые на катоде наночастицы часто имеют вытянутую форму, т.е. могут моделироваться как цилиндры. В пользу этой гипотезы свидетельствует, в частности, форма частиц, получаемых при индуцированном соосаждении Co-W.

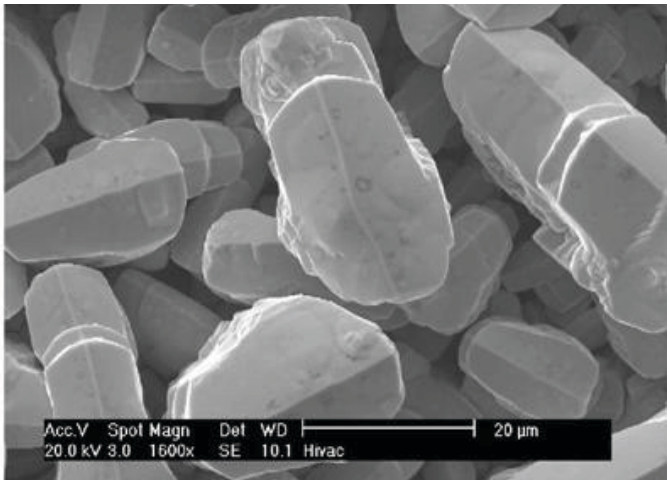


Рис. 1. Морфология частиц, получаемых при электроосаждении Co W .

Отметим также, что ниже задача математически будет формализована так, что реальный химический состав кластера не играет роли для рассматриваемой здесь математической модели. Более того, решение поставленной задачи применимо и в условиях иных фазовых переходов, например, пар-жидкость.

Насколько нам известно, в физической литературе обычно представляют интерес малоразмерные кластеры (по сравнению с размерностью реального пространства), также заключенные в рамки, например, реального трехмерного пространства. В этом случае обоснованно предположить, что если кластер имеет предельно малоразмерную структуру, то в условиях фазового перехода при электроосаждении будут преобладать диффузионные процессы (и существенны дальнодействующие силы, регулирующие эти процессы, что действительно может иметь место и при индуцированном соосаждении)

Если размерность кластера в растворе увеличивается и приближается к геометрическим реальным трехмерным размерностям системы, то диффузионные уравнения могут даже трансформироваться в волновые уравнения. В этом случае процесс нуклеации будет происходить с конечной скоростью распространения фронта кристаллизации.

Главный интерес для нашей задачи электрохимической кинетики, судя по результатам эксперимента, представляет еще более далекий предел роста размерности кластера в растворе электролита. Необходимо подчеркнуть, что в данном случае речь идет об электрохимической кинетике нуклеации, а не электрохимической реакции (переноса заряда и т.д.) В этом смысле стадию нуклеации следует рассматривать, как стадию, следующую после стадии образования ад-частицы на поверхности.

В рассматриваемом приближении размерность фрактального кластера раствора электролита модельно представляется кластером размерности намного большей, чем размерность реального пространства между электродами. В этом случае в образовании наночастиц (при электрохимическом выделении на катоде) большую роль начинают играть процессы, связанные с потенциальной химической энергией, которую можно считать энергией ближнего поля для фрагментов, образующих цилиндрическую наночастицу. Обозначим радиус действия данной силы –D.

Данное утверждение в настоящее время можно доказать только качественно. Из простых соображений определения лимитирующей стадии кинетического процесса, можно считать, что основные кинетические явления не будут определяться дальнодействующими взаимодействиями (электростатической энергией и т. д.) из-за сильной коммуникации между составляющими элементами кластера. Поэтому можно моделировать кинетику процессами, связанными с «ближними полями». Отметим, что эти «ближние поля» существенны в макроскопической модели образованию энергии поверхностного натяжения. Однако, как ранее отмечалось эту энергию поверхностного натяжения для нанообъектов вводить некорректно (нет

понятия поверхности наночастицы), а изучать нанонукдеацию необходимо, исходя из теории Кана-Хилларда-Хилерта [1]. Кинетика нуклеации с учетом фрактальности раствора представлена ниже.

Теория образования наночастиц из фрактального раствора

Представленная ниже теория позволяет обойти трудности классической теории нуклеации (КТН), оперирующей понятиями поверхностной энергии, которой обладает геометрическая поверхность (т.е. поверхность без толщины). КТН даже с учетом того, что поверхностная энергия может иметь размерный фактор, как будет показано ниже, не позволяет правильно найти решение поставленной задачи, но позволяет указать на процесс моделирования в поставленной задаче.

Рассмотрим задачу подробнее. Данная задача анализировалась и было получено уравнение для обобщенной координаты, описывающей состояние частицы из общих принципов вариационной техники Лагранжа-Эйлера, которое позволяет описывать энергетические процессы нанонуклеации. Приведем полученное там уравнение в общем виде в форме [1].:

$$\theta''(\rho)+\left((L-1)/\rho\right)\theta'(\rho)-F\left[(\rho/\delta)\right]=0\,, \qquad (1)$$

где L - размерность выделяемой наночастицы.

Если наночастица – цилиндрическая, то L=2, а именно этот случай рассматривается ниже. F [ρ/δ] – функционал, отвечающий за взаимодействие с ближним полем, ρ – обобщенная координата метрического пространства (которую ниже будем рассматривать как цилиндрическую координату r наночастицы), θ – обобщенная функция, описывающая свойства (или координаты размеров) выделяемых наночастиц (согласно теории Ландау, θ –это параметр порядка, который для кривых поверхностей может быть углом), параметр δ –в нашем случае длина Толмена. Длину Толмена в электрохимии можно рассматривать, как размер, пропорциональный размеру двойного электрического слоя. Дальнейший вычислительный прогресс задачи определяется реальным моделированием функции –F [ρ/δ].

При переходе к фрактальному аналогу (1) будем считать, как это делается в статистической физике, что уравнение (1) справедливо и после усреднения в некоторой области. При этом изменятся значения функции – F [ρ/δ] и параметр длины Толмена.

Линейная теория

Рассмотрим вначале линейную теорию, которая поможет подсказать выбор функции –F [ρ/δ] для фрактальной задачи [2, 3]. Примем в качестве θ – функцию, пропорциональную объемной плотности фрагментов частиц n (x), из которых строится цилиндрическая наночастица. Тогда в линейном приближении для F [ρ/δ]

из (1) можно получить простое уравнение, которое, что важно, аналитически решается:

$$n'' + \frac{n'}{r} - \frac{1}{\delta^2}(n-1) = 0, \tag{2}$$

где r – координата радиуса, выделяемого на катоде наноцилиндра. В нашем выборе уравнения заранее нормирована величина объемной плотности частиц n (*0*) в центре на единицу, что не принципиально, но очень удобно в дальнейшем.

Функция n(x) (введем безразмерную переменную: $x = r/\delta$), вообще говоря, пропорциональна реальной объемной плотности компонент наночастицы, которую обозначим – N(x) (см. ниже)**.**

Используется частное физическое решение (2), которое имеет вид [36]:

$$\mathrm{n(x)} = \mathrm{c}K_0(\mathrm{x}), \tag{3}$$

где K_0(x)– модифицированная функция Бесселя.

Найдем реальную физическую величину, называемую нормированной функцией объемной плотности частиц $N(r/\delta)$.

Для нее граничные условия можно написать:

$$N(r/\delta) \to n(0) \equiv n(R) = 1,$$
$$N(+\infty) \to n(+\infty) = 0. \tag{4}$$

Используя решение (3) и условия (4) получим:

$$N(r/\delta) = \begin{cases} 1, & r \le R, \\ \dfrac{K_0(r/\delta)}{K_0(R/\delta)}, & r > R, \end{cases} \tag{5}$$

что графически представлено на рис. 5.

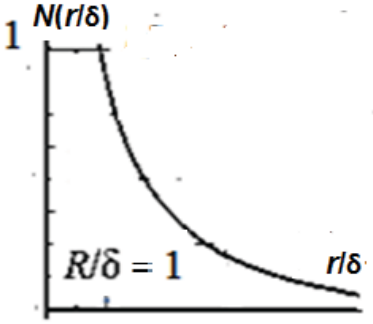


Рис. 2. Качественный вид плотности объемной функции $N(r/\delta)$.

Как следует из графика, можно считать, что возникающий на катоде наноцилиндр достигает термодинамически равновесных размеров R~δ (с относительной объемной плотностью составляющих ее фрагментов, равной единице). Этот равновесный размер ~ δ . Вокруг равновесного размера R ~ δ, существует «атмосфера» из объемной плотности компонент наночастицы (или разряженных фрагментов наночастицы) – $N(r/\delta)$, которая асимптотически приближается к нулю только в пределе $\boldsymbol{r/\delta \to \infty}$, т.к. в данном случае силы не короткодействующие.

Этот модельный результат, физически означает то, что равновесный наноцилиндр (твердая фаза) окружен бесконечной «атмосферой» ее фрагментов. Следовательно, термодинамический рост цилиндрических наночастиц за их равновесными размерами в представленном здесь приближении не ограничен. Этот результат полностью вписывается в схему классической теории нуклеации (КТН).

Отметим также, что для описания зависимости поверхностного натяжения от параметра Толмена δ используется дифференциальное уравнение, которое в литературе называется уравнением Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа (Gibbs-Tolman-Koenig-Buff), или ГТКБ. Очевидно, что представленная здесь линейная теория, основанная. на линейной зависимости плотности от координаты (уравнение (3)) находится в соответствии с теорией ГТКБ [36] и, соответственно, с классической теорией нуклеации.

Нелинейная теория

Переход к фрактальному аналогу дифференциального уравнения (1) делается (как обычно в статистической физике) методом усреднения в некоторой области (порядка или больше радиуса взаимодействия D).

Так как нам не известна аналитика функции – F [ρ/δ], мы вправе предложить простейшую модель ее, такую, чтобы она в пределе совпадала с функцией, применяемой в линейной теории, так как есть соответствие между линейной теорией и КТН обоснована.

Тогда, основываясь на предыдущем уравнении (2), моделировать нелинейное уравнение можно следующим образом:

$$n_1'' + \frac{1}{r} n_1' + \frac{1}{\delta_1^2} \exp\{-n_1\} = 0 , \qquad (6)$$

где $n_1(r)$ – функция, аналогичная функции n (r), но уже для нелинейной задачи.

Выбор функции в виде, $\frac{1}{\delta_1^2} \exp\{-n_1\}$, несомненно, содержит некоторый произвол для моделирования неизвестного функционала F [ρ/δ], Однако, если разложить экспоненту $\frac{1}{\delta_1^2} \exp\{-n_1\}$, то можно получить уравнение (2). Как уже отмечалось выше решение линейного уравнения (2) соответствует теории ГТКБ.

С другой стороны, на наш взгляд, функция – $\frac{1}{\delta_1^{\,2}}\exp\{-n_1\}$ моделирует короткодействующую силу взаимодействия фрагментов, которая возникает в модели N - размерного фрактального кластера, существующего в растворе.

Отметим, что возможны и другие нелинейные модели, рассмотренные, например, в [3, 4]

Физическое решение (с учетом нормировки) представляется в виде

$$n_1 = 2\ln[1 - X_1^{\,2}], \tag{7}$$

где (см. ниже)

$$X_1 = r/(2\sqrt{2}\delta_1).$$

Отметим, что мы выбрали решение, удовлетворяющее условиям:

$$n_1(0) = n_1'(0) = 0 \tag{7a}$$

Кроме граничных условий здесь введено соответствие между радиусом – D и параметром Толмена – δ_1 через интеграл нормировки:

$$\int_0^\infty \frac{2\pi r dr}{1+\left(r^2\right)/\left(8\delta_1^{\,2}\right)} = 8\pi\delta_1^{\,2} = \pi D^2 \quad , \tag{7b}$$

откуда и получено (см. (7)), что

$$D = 2\sqrt{2}\delta_1. \tag{7c}$$

Это означает, что радиус короткодействующей силы взаимодействия фрагментов – D, в данной модели взаимодействия, и длина Толмена связаны представленным здесь соотношением (7c). Коэффициент связи этих величин, естественно, имеет модельный характер, но мы можем утверждать, что по порядку величины $D \sim \delta_1$

Функцию объемной плотности частиц N (аналогичную, введенной ранее в (5) для линейной теории) можно теперь представить в виде:

$$N = 1 + 2\ln[1 - X_1^{\,2}]. \tag{8}$$

Отметим, что никакого аналитического соответствия между решениями (5) и (8) не отмечается. Для убедительности, приведем график решения (8), который представлен на рис. 3.

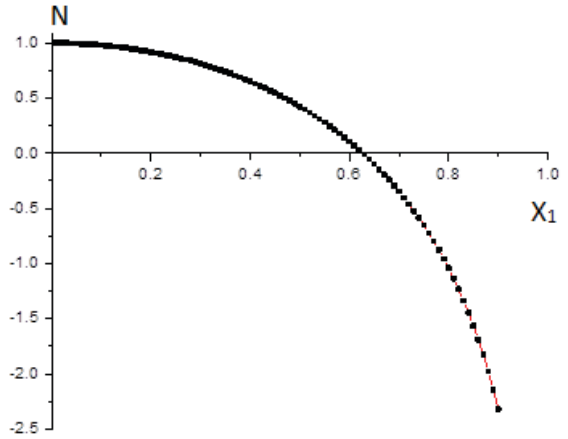


Рис. 3. График функции (8)**,** полученной из решения(6). Физический смысл имеет только решение для *N*, когда эта функция больше или равна нулю.

Различие решений линейной и нелинейной задачи принципиально. В первом случае, как уже отмечалось, термодинамический рост цилиндрических наночастиц за их равновесными размерами (R ~ δ) не ограничен. Этот результат полностью вписывается в схему классической теории нуклеации (КТН). В случае нелинейной (уравнение (6)) рост размеров зародыша принципиально ограничен, что будет обсуждено ниже.

Обсуждение результатов.

В случае классической теории нуклеации (КТН), когда справедлива линейная зависимость плотности от координаты, и в применении к фрактальным системам рост образующейся наночастицы следует классической схеме, в соответствии с которой размеры роста не ограничены. Перевалив хаотически через потенциальный барьер, образующаяся частица новой фазы принципиально не имеет пределов увеличения размера. Дальнейший ее рост не ограничивается в рамках КТН. Физически это обосновано тем, что образовавшийся зародыш окружен фрагментами вещества той же природы, что и зародыш. (рис.2) Аналогом применительно к фазообразованию в системе пар-жидкость будет наличие пересыщенного пара над каплей жидкости. Описывать рост частицы можно кинетическим уравнением.

Две принципиально важных особенности поведения системы нуклеации следует из нелинейной модели ее описания (рис. 3). Первая состоит в принципиальном ограничении размеров зародыша, что очевидно, и является причиной получения нанокристаллических покрытий (рис. 1). Речь идет о так называемом свободном росте зародышей, без влияния соседних растущих кластеров. Это подчеркивает совершенно иную природу найденного ограничения размера в данном нелинейном случае.

Вторая особенность состоит в том, что вследствие ограничения его размеров могут иметь место побочные реакции, включение которых, обусловлено не чисто электрохимическими причинами, например, медленностью какой-либо из стадий, а

физическими, определяющими рост вновь образующейся фазы. Физически это равносильно тому, что в состав “пересыщенного пара” над зародышем входят не только его фрагменты, а иные частицы, из которых наиболее вероятными являются частицы молекул растворителя (воды).

Важно также подчеркнуть, что основной причиной нелинейности и, в частности, экспоненциальной зависимости плотности от координаты (уравнение (6)) должна быть высокая скорость распространения фронта кристаллизации, т.е. скорость электрохимической реакции (плотность тока), а учитывая описанные выше особенности фрактальной системы – объемная плотность тока (ОПТ). Иными словами, мелкокристалличность (нанокристалличность) формируемых покрытий новой фазы, образование при этом наряду с бинарным сплавом Me-W (а также Me-Mo, Me-Re и т.д.), поверхностных композитов, содержащих оксид-гидроксидные включения и абсорбированный водород при высокой плотности тока (высокой ОПТ) оказываются тесно взаимосвязанными, и имеющими одну и ту же природу – высокую скорость распространения фронта кристаллизации. (в пределе – экспоненциальную (уравнение (6)).

На примерах свойств покрытий сплавами Fe-W и Co-W, получаемых из различных электролитов, можно показать, что свойства их определяются, в конечном счете, высокой скоростью распространения фронта кристаллизации. Так, например, в соответствии с результатами работы [26] переход от кристаллических покрытий к нанокристаллическим сплавами Fe-W (Fe-W-H) из цитратного электролита имеет место при увеличении плотности тока электроосаждения (при фиксированной ОПТ) (рис.7). Параллельно при росте плотности тока имеет место увеличение концентрации абсорбированного водорода в 30 раз (табл.) И этот факт не может быть связан с включением побочной электрохимической реакции катодного восстановления водорода, поскольку выход по току электроосаждения сплава в этом пределе изменения плотностей тока практически не изменялся.

Литература:

1. BARANOV, S. A. On the possibility of using the Cahn - Hilliard model to describe electrodeposition of nanostructures. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2017**. vol 53 (2).** p**.** 124 - 136.Доступно: DOI: 10.3103 / S1068375517020028
2. ZEL’DOVVICH, Ya. B., SOKOLOV, D. D. Fractals, similarity, intermediate asymptotics. Sov. Phys. Usp. 1985, vol. **28**, p. 608–616 Доступно: DOI: 10.1070 / PU1985v 028n 07ABEH003873 .
3. BARANOV, S. A. Modeling of micro- and nanocylinder. *J. Anal. Tech. Res.* 2021, vol. **3 (2)**, p. 28 - 38. Доступно: DOI: 10.26502/jatri.020
4. BARANOV, S. A. . On the size dependence of the surface tension for micro- and nanocylinder. *J. Anal. Tech. Res.* 2021, vol. **3 (2)**, p. 39 – 46 Доступно: DOI: 10.26502 / jatri.021

PROPRIETATILE ELECTRONICE A SUPRAFETEI STRATURILOR DE CdS DEPUSE PE SUPORTURI DE ZnO ȘI SnO_2

SURFACE ELECTRONIC PROPERTIES OF CdS THIN FILMS ON ZnO AND SnO_2 SUBSTRATES

Corneliu ROTARU, ORCID: 0000-0003-0787-4379
LCȘ Fizica Semiconductorilor și Dispozitivelor, Facultatea de Fizică și Inginerie, Universitatea de Stat din Moldova, Republica Moldova

CZU: 621.793

e-mail: corneliu.rotaru@usm.md

Electronic properties of the CdS thin films deposited by Close-Spaced Sublimation have been investigated by Kelvin Probe (KP) and Photoelectron Yield Spectroscopy (PYS). The Fermi level position changes between 180 meV and 320 meV below the conduction band minimum for the CdS/AZO heterojunction while the CdS thin films on SnO_2 substrates show degeneration. An influence of the technology aspects on the energetic structure of the CdS nanolayer is shown.

***Cuvinte-cheie**: CdS, ZnO, SnO_2, Sondă Kelvin (KP), Spectroscopie fotoelectronică (PYS),.*

INTRODUCERE

Proprietățile electronice ale suprafețelor filmelor subțiri pentru a fi utilizate într-o structură multistrat influentează esențial alinierea benzilor energetice la interfețele respective si, în consecință, funcționalitatea dispozitivelor [1, 2]. În multe cazuri proprietățile fizice de suprafață ale straturilor subțiri diferă esențial față de volumul materialului (tipul de conductivitate, concentrația de purtător etc.). În acest studiu sunt investigate proprietățile electronice ale suprafeței straturilor de CdS în funcție de tehnologia de preparare pe diferite suporturi astfel ca ZnO și SnO_2 pentru aplicare în fotovoltaică. Lucrul de ieșire, care indică poziția nivelului Fermi, este determinat din masuratori cu utilizarea sondei Kelvin (KP). Energia de ionizare, care definește poziția maximului benzii de valență, este determinată cu ajutorul spectroscopiei fotoelectrice (PYS). Rezultatele masuratorilor sunt aplicate pentru construirea diagramelor de benzi energetice.

EXPERIMENT

Nanostraturi subțiri ale CdS au fost preparate prin metoda CSS pe substraturi TCO (AZO, SnO_2)/sticlă, variind temperatura substratului între 280-460°C și menținând constantă temperatura de evaporare la 630°C, tehnologia CSS fiind prezentată și descrisă în [3]. Masuratorile KP și PYS au fost efectuate în atmosferă de N_2 cu utilizarea aceleiași sonde. Pentru măsuratorile PYS a fost folosită sursa UV cu deuteriu cu spectrul cuprins între 172 nm - 364 nm (7,20 eV - 3,40 eV). Teoria și metoda de analiză sunt descrise în [4].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Rezultatele analizei comune a KP și PYS (Fig. 1 a, b, c) arată o dependență spectrală tipică pentru semiconductori (cu un exponent de putere n=3 [4,5]). Extrapolarea dependențelor respective face posibilă determinarea energiei de ionizare în raport cu nivelul de vid local. Influența temperaturii substratului asupra proprietăților electronice ale suprafeței CdS este prezentată în Fig. 2. În cazul CdS preparat pe ZnO:Al se observă o micșorarea clară și abruptă a lucrului de ieșire cu o valoare de cca. 0,25 eV pe măsură ce temperatura substratului se mărește la 463°C, în timp ce schimbarea substratului cu o structură în bază de SnO_2 determină micșorarea generală a lucrului de ieșire cu mai puțin de aprox. 55 meV (Fig. 2.a). Energia de ionizare crește aproape liniar odată cu creșterea temperaturii substratului pentru cazul CdS/SnO_2, în timp ce în cazul structurii CdS/ZnO:Al se observă o saturație în dependența acesteia de temperatura suportului pentru valori >350°C (Fig. 2. b). Rezultatele obținute demonstrează o influență a temperaturii substratului pentru depunerea de CdS asupra poziției nivelului Fermi și, respectiv, asupra concentrației purtătorilor de sarcină. Poziția nivelului Fermi se schimbă între 180 meV și 320 meV sub minimul benzii de conducție (CBM) pentru CdS în structura CdS/AZO (pentru cea mai înaltă temperatură, poziția nivelului Fermi este 0,026 eV deasupra CBM), în timp ce filmele subțiri CdS pe substraturi SnO_2 prezintă degenerare. Concentrația purtătorilor de sarcină determinată prin considerarea poziției nivelului Fermi demonstrează o creștere liniară odată cu creșterea temperaturii substratului, indiferent de substratul utilizat (Fig. 2. c). Din analiza ulterioară a datelor KP și PYS, și considerând lărgimea benzii interzise a CdS din masuratori optice, au fost propuse diagramele benzilor energetice pentru filmele subțiri CdS în cazul folosirii diferitor substraturi (Fig. 3. a., b.).

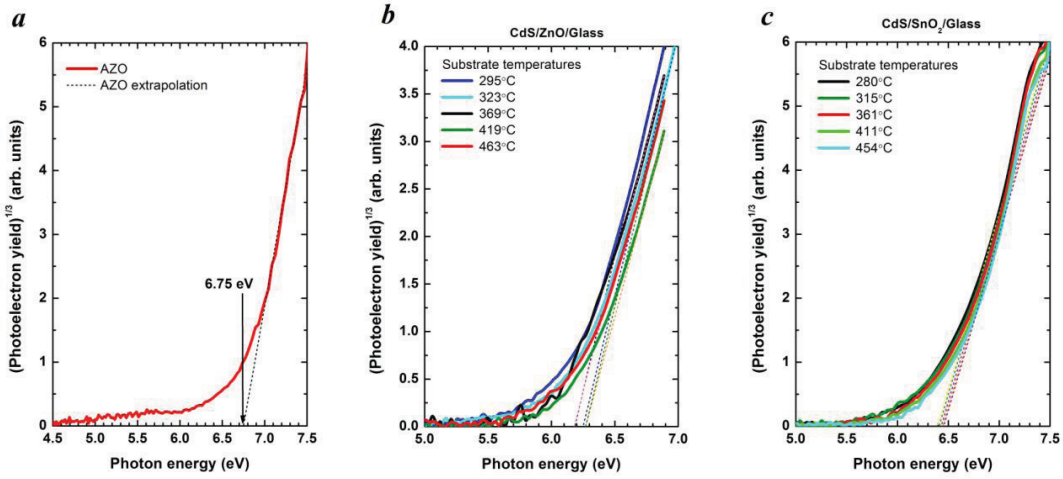


Fig. 1. Dependențele PYS pentru structurile ZnO:Al/Glass (*a*), pentru CdS depus pe ZnO:Al/Glass (*b*) și SnO_2/Glass (*c*) în funcție de temperatura suportului.

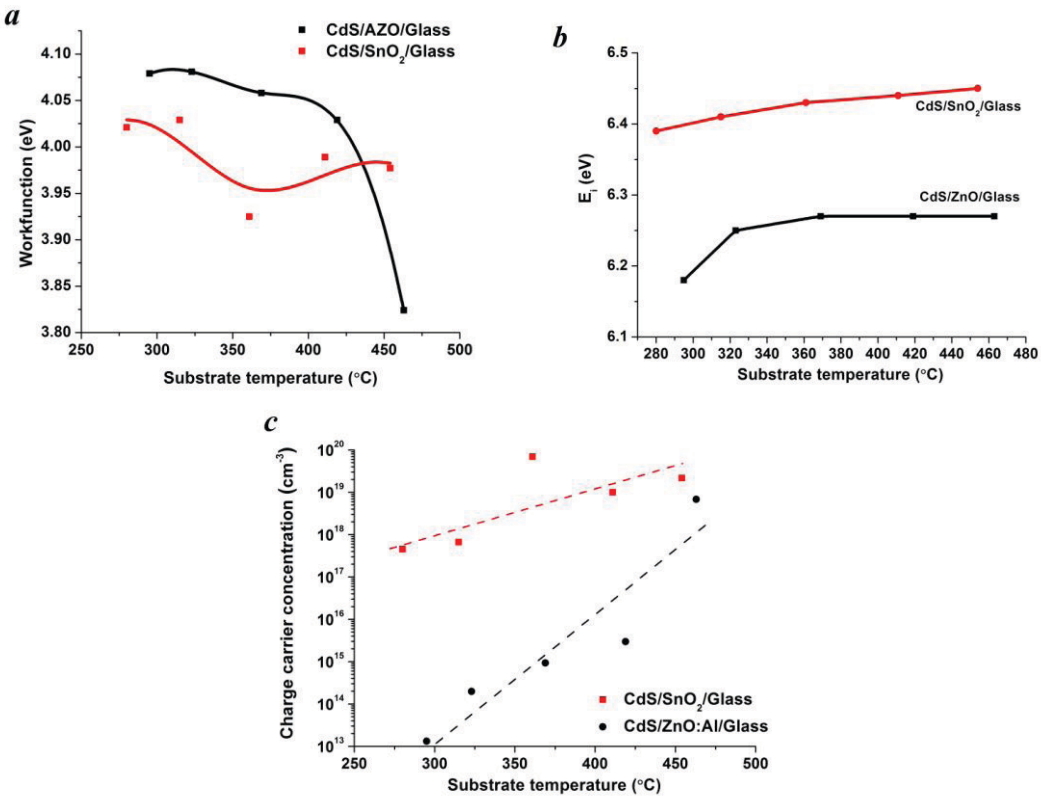


Fig. 2. Lucrul de ieșire (*a*), energia de ionizare (*b*) concentrația purtătorilor de sarcină (*c*) în structurile CdS/ZnO:Al/Glass și CdS/SnO_2/Glass preparate la diferite temepraturi ale suportului.

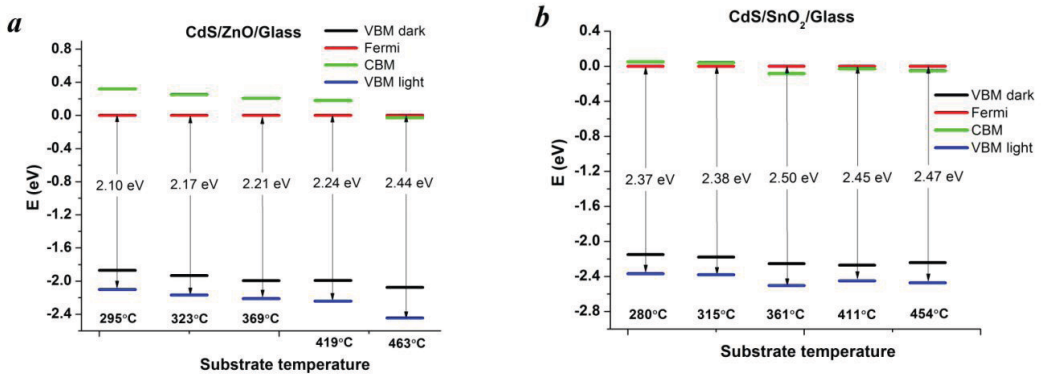


Fig. 3. Diagramele de benzi energetice a nanostraturilor de CdS preparate pe ZnO:Al/Glass (*a*) și SnO_2/Glass (*b*) în funcție de temepratura suportului.

CONCLUZII

Lucrul de ieșire a straturilor de CdS depinde de substratul aplicat si temperatura de depunere. La înlocuirea substratului deZnO:Al cu SnO_2 a fost observată o tendință de micțorare a lucrului de ieșire. O tendință similara a fost observată odată cu mărirea temepraturii suportului. În acelasi timp, mărirea temperaturii substratului rezultă în saturarea energiei de ionizare a CdS depus pe AZO, în timp ce același parametru demonstreaza o dependență liniara pentru starturile de CdS depuse pe SnO_2. Valorile concentrației purtătorilor de sarcină în CdS pot fi variate între $1 \cdot 10^{13}$ - $2 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} și între $7 \cdot 10^{17}$ - $2 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} pentru structuri cu substraturile ZnO:Al și respectiv SnO_2.

Referințe:

1. SZE S., Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed. (Wiley Interscience, New York, 1991).
2. SADEWASSER S., GLATZEL TH., RUSU M., JÄGER-WALDAU A. AND LUX-STEINER M.CH. High-resolution work function imaging of single grains of semiconductor surfaces. In: *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80 (16), pp. 2979-2981.
3. VATAVU S. et al., A comparative study of (ZnO, In_2O_3: SnO_2, SnO_2)/CdS/CdTe/(Cu/)Ni heterojunctions. In: *Thin Solid Films*, 2013, vol.535, pp.244-248. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.105
4. RUSU, M., KODALLE, T., CHOUBRAC, L., BARREAU, N., KAUFMANN, C. A., SCHLATMANN, R., UNOLD, T. Electronic Structure of the CdS/Cu(In,Ga)Se_2 Interface of KF- and RbF-Treated Samples by Kelvin Probe and Photoelectron Yield Spectroscopy. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, vol.13(6), pp. 7745-7755. https://dx.doi.org/10.1021/acsami.0c20976
5. KANE, E. Theory of Photoelectric Emission from Semiconductors. In: *Phys. Rev.*,1962, vol.127, pp. 131-141. https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.131

Articol elaborat în cadrul Proiectului: „Materiale și structuri multifuncționale pentru detectarea radiațiilor electromagnetice”. Cifrul: 20.80009.5007.12

Autorul vine cu mulțumiri dlui dr. conf. univ. Marin RUSU și dlui dr. conf. cerc. Sergiu VATAVU pentru ajutorul în analiza rezultatelor experimentale obținute.

EXCITATION AND PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF THE COORDINATION COMPOUND $[Eu(\mu_2\text{-}OC_2H_5)(btfa)(NO_3)(phen)]_2 \cdot phen$

SPECTRELE DE EXCITARE ŞI DE FOTOLUMINESCENŢĂ ALE COMPUSULUI COORDINATIV [Eu(μ2-OC2H5)(btfa)(NO3)(phen)]2·phen

Vladislav GHENEA[1,2], ORCID: 0009-0009-0850-2244
[1]Institute of Applied Physics, Moldova State University, Chisinau, Moldova
[2]Technical University of Moldova,
Chisinau, Republic of Moldova

CZU: 535.37:543.4

e-mail: ghenea.vladislav@gmail.com

This paper presents experimental results on photoluminescence properties of an europium(III) coordination complex under blue-light excitation. The complex $[Eu(\mu_2\text{-}OC_2H_5)(btfa)(NO_3)(phen)]_2 \cdot phen$ {btfa = benzoyl trifluoroacetone, phen = 1,10-phenantroline} was investigated by registering the emission and excitation spectra of powder samples at room temperature. The emission spectra show metal-centered luminescence bands, which are assigned to internal radiative transitions of the Eu^{3+} ion, $^5D_1 \rightarrow {}^7F_j$ and $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (j = 0–4). Overall, the photoluminescence spectra suggest that the europium ions are situated in a low-symmetry environment.

***Keywords**: blue light; dinuclear coordination compound; Eu(III); photoluminescence.*

Acest articol prezintă rezultatele experimentale privind proprietăţile de fotoluminescenţă ale complexului coordinativ cu europiu(III) sub actiunea unui fascicol de lumină 405 nm. Complexul $[Eu(\mu_2\text{-}OC_2H_5)(btfa)(NO_3)(phen)]_2 \cdot phen$ {btfa = benzoil trifluoroacetona, phen = 1,10-fenantrolină} a fost investigat prin înregistrarea spectrelor de emisie şi excitaţie ale probelor sub formă de pulbere la temperatura camerei. Spectrele de emisie reprezintă benzi de luminescenţă înguste, care sunt atribuite tranziţiilor radiative interne ale ionului Eu^{3+}, $^5D_1 \rightarrow {}^7F_j$ şi $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (j = 0–4). În ansamblu, spectrele de fotoluminescenţă indică că ionii de europiu(III) sunt situaţi într-un mediu cu simetrie joasă.

***Cuvinte-cheie**: compus coordinativ binuclear; Eu(III); lumina albastră; fotoluminescenţă.*

INTRODUCTION

Europium(III) coordination compounds have garnered substantial attention due to their photoluminescence properties, which have practical and scientific significance [1-4]. These Eu(III)-based complexes exhibit vivid red light emission with exceptional colour purity and quantum yield in the visible spectrum. This feature makes them a valuable tool for spectroscopic investigations into the structural aspects and symmetry surrounding the Eu(III) ion within the ligand matrix [5,6]. This study presents experimental findings concerning a europium(III) coordination complex with the chemical

composition $[Eu(\mu_2\text{-}OC_2H_5)(btfa)(NO_3)(phen)]_2 \cdot phen$, where btfa represents benzoyl trifluoroacetone, and phen denotes 1,10-phenantroline.

EXPERIMENTAL DETAILS

The coordination complex $[Eu(\mu_2\text{-}OC_2H_5)(btfa)(NO_3)(phen)]_2 \cdot phen$ was synthesized as previously described [7]. PL emission spectra were recorded with a resolution of 0.0715 nm using different excitation sources with a MDR-23 single emission monochromator and a Hamamatsu photomultiplier module H9319-12 in a photon counting mode. PL spectra were registered with a Thorlabs LD (405 nm, 4.5 mW) as an excitation source. The excitation spectra were registered with a MDR-23 monochromator as an excitation source and a double grating spectrometer DFS-52 for collecting the PL emission. A halogen lamp OSRAM (64623 HLX 12V 100W) was used as a light excitation source. The emission spectra were corrected to account for instrumental spectral sensitivity [8].

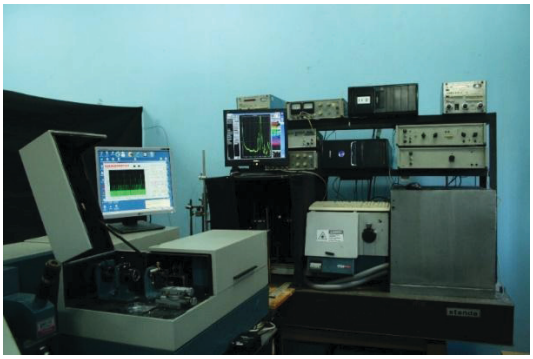


Figure 1. Measurement setup: MDR-23 – single-grating monochromator and, DFS-52 – double-grating monochromator.

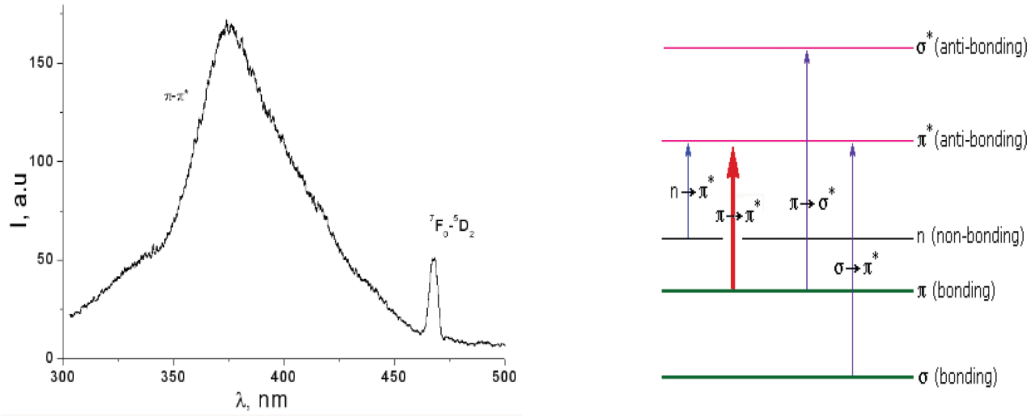
RESULTS AND DISCUSSIONS

The photoluminescence emission spectra were registered at room temperature under excitation of UV laser beam 375 nm or blue-light beam 405 nm. Both the excitation wavelengths were selected within the excitation spectrum of the complex.

The excitation spectrum (Figure 2) shows a broad band between 300 and 460 nm with a maximum at ~375 nm. A sharp, narrow transition at around 464 nm can be attributed to 4f–4f intra-configurational transitions in the Eu^{3+} ion from the $^7F_0$ ground states to the $^5D_2$ state. A weak shoulder at about 395.7 nm is ascribed to transition from the ground state $^7F_0$ to higher states $^5L_6$ [9-10]. The strong broad band in the spectrum with a maximum at 375 nm and a shoulder at ~335 nm can be attributed to the ligand-centered S_0-S_1 (π-π^*) transition of the ligands or with a possible charge transfer (LMCT) [11].

Under UV or blue-light excitation beam the complex exhibits a strong, bright read emission, with the dominant emission band at about 612 nm. These narrow emission bands are ascribed to the internal radiative transitions of the Eu(III) ion, basically from

the fist excited level $^5D_0$ to the ground manifold $^7F_0$. Other very weak transitions, observed at about 540 nm can be ascribed to the radiative transition from the second, short-lived excited state $^5D_1$ to the ground manifold $^7F_0$.



a *b*

Figure 2. (a) Excitation spectrum of the coordination compound; (b) Ilustration of ligand optical transitions.

A wide, very weak emission band can be observed around 450-530 nm, which is associated with the phosphorescence of the ligands matrix (Figures 3,4). A very low intensity of this emission band is a confirmation of high efficiency of the energy transfer from the ligand to the Eu(III) ion. The specific features of the Eu(III) PL emission spectra are their narrow, atomic-like emission bands, along with an ultra-narrow emission band at about 580 nm.

The electric-dipole transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ is a forbidden one, according to ΔJ selection rule of the Judd–Ofelt theory. Its registration in the PL spectrum of the Eu(III) ion is usually associated with J-mixing due to the crystal-field perturbation [12].

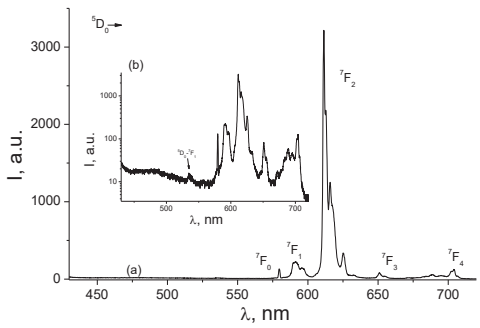


Figure 3. PL spectra of the powder sample measured at 300 K (λ_{ex} = 405 nm).

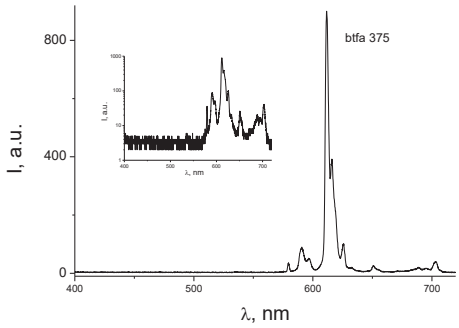
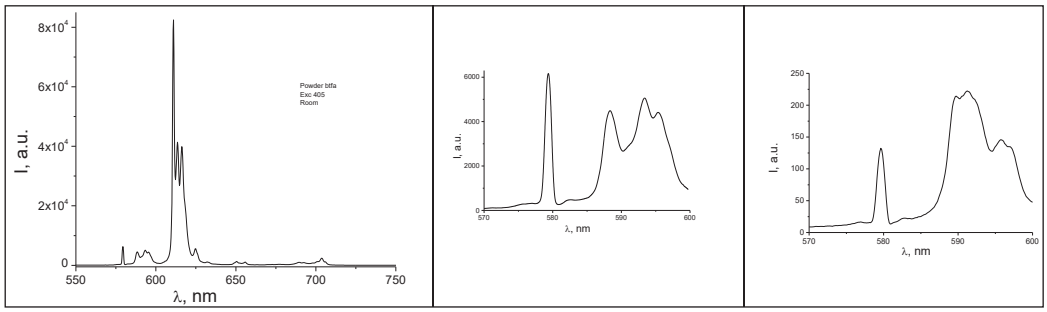


Figure 4. PL spectra of the powder sample measured at 300 K (λ_{ex} = 375 nm).

The dominant emission band of the spectra is related to the electric-dipole allowed transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ at about 612 nm (Figure 5a). This transition is considered a hypersensitive to the symmetry of the Eu^{3+} environment, as far as its pattern depends on the symmetry around the Eu^{3+} ion. The emission band, registered at 585-600 nm refers to the magnetic dipole transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, which is considered as independent on the site symmetry of the Eu^{3+} ion, and therefore is usually is taken as a reference [5]. The asymmetric parameter R, defined as the ratio of integrated intensity of the electric-dipole transition and of the magnetic-dipole transition, $I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$, was found to be equal to 10.6, which indicates on the high polarizability of the ligands around the Eu(III) ion [13].



a *b* *c*

Figure 5. (a,b) PL spectra of the powder sample (λ_{ex} = 405 nm) [7]; (c) Optical transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1}$ from Figures 3,4.

We noticed a minor difference in the PL emission spectra of the sample under the long-time storage. It is about the change of the relative intensities of the transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ and $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (Figure 5). We attribute these changes to some minor structural changes in the complex.

A very weak emission band at 650 nm is related to the forbidden electric-dipole transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$. This transition is forbidden by the Judd–Ofelt theory, and it can only gain intensity because of the J-mixing mechanism [14]. Another weak emission band at ~700 nm is related to the electric-dipole $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ transition. The overall pattern of the PL spectra depends on the site symmetry around the Eu(III) ion, which is explored for evaluation of the site symmetry of the Eu(III) complexes [6].

The photoluminescence emission of the Eu(III) complex is intricately linked to what is known as the “antenna effect”. This phenomenon involves the transfer of energy from the organic ligand to the Eu(III) ion, as illustrated in Figure 6 [15]. When exposed to blue-light radiation, an organic ligand undergoes excitation, from the singlet ground state S_0 to the first excited singlet state S_1. Following a rapid relaxation process, the energy is transferred from the singlet excited state S_1 to the triplet state T_1 and ultimately to the excited levels $^5D_{0,1}$ of the ion emitting states Eu^{3+} [16,17]. The observation of the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition signifies the presence of a low-symmetry complex, as this transition is not observed in other symmetries.

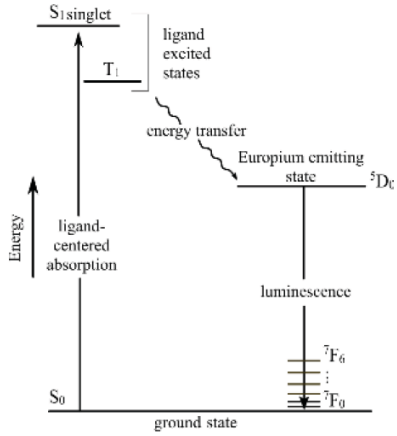


Figure 6. A very schematic illustration of the mechanism of energy transfer from the ligands to the Eu^{3+} ion [17].

CONCLUSIONS

The paper describes experimental results on photoluminescence excitation and emission spectra of the coordination compound $[Eu(\mu_2\text{-}OC_2H_5)(btfa)(NO_3)(phen)]_2 \cdot phen$. Under the blue-light excitation the complex exhibits a strong, bright-red emission with high colour purity. The emission spectra show characteristic metal-centered luminescence bands, which are assigned to internal radiative transitions of the Eu^{3+} ion, $^5D_{0,1} \rightarrow {}^7F_j$ (j = 0–4). Overall, the photoluminescence spectra suggest that the europium ions are situated in a low-symmetry environment. The character of the excitation spectrum of the complex indicates on high efficiency of excitation of the PL emission with cheap blue-light LED sources. The overall specific features on the emission spectra of this compound, along with its PL emission high intensity, indicates on its good potential for practical applications.

References:

1. GUOKUI LIU, BERNARD JACQUIER (Eds.). Spectroscopic properties of rare earths in optical materials. Springer 2005.
2. DEMCHENKO, A.P., Introduction to Fluorescence Sensing, 2nd ed., Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2015; ISBN 978-3-319-20779-7, ISBN 978-3-319-20780-3 (eBook). https://doi.org/10.1007/978-3-319-20780-3.
3. BLASSE, G., GRABMAIER, B.C. Luminescent Materials; Springer. Berlin/ Heidelberg, Germany, 1994.
4. ELISEEVA, S.V.; BUNZLI, J.-C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 189–227.

5. BINNEMANS, K. Review: Interpretation of europium(III) spectra. In: Coord. Chem. Rev. 2015, 295, 1–45.
6. BINNEMANS, K., GORLLER-WALRAND, C. Application of the Eu3+ ion for site symmetry determination. In: J. Rare Earths 1996, 14, 173–180.
7. CULEAC I.P. et al., Nanomaterials 2022, 12, 2788. https://doi.org/10.3390/nano12162788
8. GHENEA V., Photoluminiscence method as a tool for investigation optical properties of coordination compounds with Eu (III) in Conferința Ştiinţifică „Știință și educație: noi abordări și perspective”, Chișinău, Republica Moldova, 24-25 martie 2023, Vol. III – 334. DOI: 10.46727/c.v3.24-25-03-2023.p334-337.
9. P.P.F. da ROSA, Sh. MIYAZAKI, H. SAKAMOTO, Y. KITAGAWA, K. MIYATA, T. AKAMA, M. KOBAYASHI, K. FUSHIMI, K. ONDA, T. TAKETSUGU, Y. HASEGAWA, Coordination geometrical effect on ligand-to-metal charge transfer-dependent energy transfer processes of luminescent Eu(III) complexes. J. Phys. Chem. A, 2021, 125, 209–217. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c09337.
10. P.P. GAWRYSZEWSKA, L. JERZYKIEWICZ, P. SOBOTA, J. LEGENDZIEWICZ, Spectroscopy and structure of Eu(III) complex with N-methylglycine. J. Alloy. Compd., 2000, 300–301, 275–282. DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00721-5.
11. L.F. MARQUES, A. CUIN, G.S.G. de CARVALHO, M.V. dos SANTOS, S.J.L. RIBEIRO, F.C. MACHADO, Energy transfer process in highly photoluminescent binuclear hydrocinnamate of europium, terbium and gadolinium containing 1,10-phenanthroline as ancillary ligand. Inorg. Chim. Acta, 2016, 441, 67–77. DOI: 10.1016/j.ica.2015.11.009.
12. B.R. JUDD, Optical absorption intensities of rare-earth ions. Phys. Rev., 1962, 127, 750–761. DOI: 10.1103/PhysRev.127.750.
13. TANNER, P.A. Lanthanide Luminescence in Solids. In „Lanthanide Luminescence. Photophysical, Analytical and Biological Aspects”; HANNINEN, P., HARMA, H., Eds.; Springer Series on Fluorescence, Methods and Applications; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2011; Volume 7, pp. 203. https://doi.org/10.1007/4243-2010-3.
14. G.S. OFELT, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. J. Chem. Phys., 1962, 37, 511–520. DOI: 10.1063/1.1701366.
15. M.H.V. WERTS, R.T.F. JUKES, J.W. VERHOEVEN, The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu3+ in luminescent lanthanide complexes. Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, 4, 1542–1548. DOI: 10.1039/B107770H
16. JOSEPH R. LAKOWICZ, Principles of Fluorescence. Springer, 2006.
17. GHENEA V., PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF COORDINATION COMPOUND [EU(μ2-OC2H5)(BTFA)(NO3)(PHEN)]2·PHEN in Conferința Tehnico-Ştiinţifică a Studenţilor, Masteranzilor și Doctoranzilor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova, 5-7 aprilie 2023, Vol. II – 154.

RECENT ADVANCES IN ZnSe-BASED DEVICES: FROM UV TO TERAHERTZ APPLICATIONS

PROGRESE RECENTE ÎN ELABORAREA DISPOZITIVELOR PE BAZĂ DE ZnSe: APLICAȚII PENTRU DOMENIUL UV - THZ

Vadim P. SIRKELI, ORCID: 0000-0002-2479-4218
Natalia D. NEDEOGLO, ORCID: 0000-0002-1135-4256
Dmitrii D. NEDEOGLO, ORCID: 0000-0002-5260-6712
Sergiu A. VATAVU, ORCID: 0000-0001-7328-126X
Moldova State University, Chisinau, Moldova
Oktay YILMAZOGLU, ORCID: 0000-0003-0259-1396
Ahid S. HAJO, ORCID: 0000-0002-9403-1216
Sascha PREU, ORCID: 0000-0003-0818-1865
Hans L. HARTNAGEL, ORCID: 0000-0002-1279-3648
Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, Germany
Franko KÜPPERS, ORCID: 0000-0001-5624-7174
Wyant College of Optical Sciences, University of Arizona, Tucson, United States

CZU: 621.315.592

e-mail: vadim.sirkeli@gmail.com
e-mail: nat_nedeoglo@yahoo.com
e-mail: nedeoglo_d@yahoo.com
e-mail: sergiu.vatavu@usm.md
e-mail: oktay.yilmazoglu@tu-darmstadt.de
e-mail: ahid.hajo@tu-darmstadt.de
e-mail: sascha.preu@tu-darmstadt.de
e-mail: hans.hartnagel@tu-darmstadt.de
e-mail: franko.kueppers@optics.arizona.edu

Zinc selenide is a II-VI compound material with wide bandgap. Due to its unique properties like direct wide bandgap, high resistance to intense UV and X-Ray radiation, ZnSe is attractive material for fabrication of many photonic and electronic devices. In this paper we report on recent advances on ZnSe-based optoelectronic devices covering spectral region from ultraviolet to terahertz.

Keywords: *terahertz radiation; quantum cascade lasers; photodetectors, ultraviolet radiation; zinc selenide.*

INTRODUCTION

Zinc selenide is a wide bandgap semiconductor which is attractive for fabrication of many optoelectronic devices, including the ultraviolet (UV) photodetectors, light-

emitting diodes and terhartez emitters due to its large bandgap energy (2.67 eV at 300 K), high electric field strength of breakdown (~ 1 MV/cm), as well as high resistance to intense UV and X-ray radiation [1-4]. Most commercial UV-photodetectors are based on Si or GaAs semiconductors, which require a filter to eliminate visible and infrared light. Moreover, the intense UV radiation induces aging effects in Si-based photodetectors that leads to its degradation. To solve this issue, the bulk high-resistivity ZnSe could be used for fabrication of a stable high-performance UV photodetectors with metal-semiconductor-metal (MSM) structure, as we shown recently [5]. The UV photodetectors based on MSM structures feature a very low capacitance in the fF-range, and thus could operate at high frequencies. Most ZnSe-based UV-photodetectors reported up to now are based on an epitaxial ZnSe active layer grown on a GaAs substrate by molecular beam epitaxy (MBE) or metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) techniques. At intense UV radiation, this thin epitaxial ZnSe layer could be damaged. In this case, a polycrystalline and block-structured ZnSe is a more suitable material for the fabrication of UV MSM photodetectors for intense UV radiation.

Also, zinc selenide could be attractive for fabrication of terahertz sources like resonant tunneling diodes (RTDs) and quantum cascade lasers (QCLs). Among the electron devices, resonant tunnelling diodes (RTDs) are promising as one of the candidates for terahertz wave generation and amplification, for signal detection and frequency mixing, all at room temperature. In the last decade significant progress has been made in the design and fabrication of THz RTDs based on AlGaAs/GaAs, InGaAs/AlAs, InGaAs/InAs and AlGaN/GaN material systems, but all these devices requires low temperature below the temperature of liquid nitrogen. To overcome this issue, II-VI compounds are considered as promising materials for high-power terahertz emitter devices due to the higher breakdown voltages and higher conduction band offset (CBO). For example, single crystals and polycrystalline ZnSe have a breakdown voltage up to 125 kV/cm in comparison with a value of 11 kV/cm for GaAs [6]. Moreover, among II-VI compounds, the ZnBeSe/ZnSe and ZnMgSe/ZnSe materials systems are attractive as promising materials for the fabrication of room-temperature THz RTD devices, due to the fact that this materials creates a type-I bandgap alignment.

In this paper we report on recent progress of development of ZnSe-based optoelectronic devices for spectral region from ultraviolet to terahertz.

METHODS AND EXPERIMENTAL TECHNIQUES

For fabrication ZnSe-based ultravioled photodetectors, high resistivity (~ 10^{12} **Ω** cm) bulk ZnSe crystals grown by the vapour phase method were used. The as-grown undoped ZnSe crystals were cut into pieces, polished mechanically and chemically in a 7% solution of Br-CH_3OH. After that, they were boiled in 40% NaOH and cleaned in acetone and in oxygen plasma. ZnSe-based UV photodetectors could have conventional and interdigital Ni/Au or Cr/Au contacts. Also devices where one of contacts is Ag-nanowire could be fabricated. Sirkeli et al. [3-5] reported on simulation study of room-temperature

Terahertz sources based on zinc selenide. For these simulations study the authors have used nextnano.MSB solver software. This software is based on modified non-equilibrium Green's function (NEGF) method employing the multi-scattering Büttiker probe (MSB) model for calculation of dissipative quantum transport in the multilayered quantum heterostructures. The following scattering mechanisms were taken into account in the MSB model: the electron-longitudinal optical (LO) phonon scattering, electron-electron scattering, electron-longitudinal acoustic (LA) phonon scattering. The LO-phonon energy of ZnSe is assumed to be 32 meV, and for MgSe to be 38 meV, and for $Zn_{1-x}Mg_xSe$ is linearly approximated between respective values of ZnSe and MgSe.

ZNSE-BASED ULRAVIOLET PHOTODETECTORS

The authors [6] reported on fabrication high performance ZnSe-based UV photodetectors with conventional and interdigital Cr/Au Schottky contacts. A maximum value of responsivity of 2.23 A W^{-1} at bias voltage of 15 V for light with a wavelength of 325 nm is found for this device. This value is few times higher than the maximum value of 0.13 A/W at 450 nm reported by Vigue et al. [1] for different types of ZnSe-based photodetectors. A maximum values of detectivity of ~ 9.86×10^{10} cm $Hz^{1/2}$ W^{-1} and photocurrent on/off ratio of 4219 at bias voltage of 15 V were obtained for this device. The measured response times of fabricated UV photodetectors is in the μs-range and is limited by the *RC* time of the measurement system. The UV photodetetctors with Cr/Ni conventional and interdigital contactacts could be attractive for high-speed UV telecommunications and UV-Tomography applications.

ZNSE-BASED TERAHERTZ DEVICES

The promising materials parameters of ZnSe have been exploited for a variety of Terahertz and photonic applications. The MgSe/ZnSe and BeSe/ZnSe material systems have a higher value of CBO of 0.9 eV and 1.5 eV, respectively, in comparison of value of 0.7 eV for AlAs/GaAs [3]. Furthermore, ZnSe crystals doped with transition metals (Mn, Ni, Cr, Fe, V and Co) are promising for fabrication of devices for spintronics, visible and infrared photonic applications [7-10]. In Ref. [3-5] authors we have numerically investigated the quantum transport in ZnBeSe/ZnSe resonant-tunneling diodes (RTDs) and ZnMgSe/ZnSe quantum cascade lasers (QCLs) with fixed and variable barrier heights at temperatures of 150 K and 300 K. The negative differential resistance (NDR) remains up to room temperature in the current-voltage characteristics of the RTD and QCL devices with variable barrier heights. It was established that the values of negative differential conductance (NDC) as compared with the PVR ratio have a strong influence on the frequency and output power performances of the investigated devices. QCLs with variable barrier heights have better frequency and power performance characteristics compared to RTDs and are more beneficial for high power terahertz generation at room temperature. For the best QCL device with 100 cascaded periods the maximum output power of ~ 7 ÷ 9 μW for the operating frequency range from 0.1 THz to ~ 15 THz at room

temperature was achieved. This value is of 4-5 orders of magnitude higher in the QCL structure with variable barrier heights in comparison with the value in the best ZnSe-based RTD devices.

CONCLUSIONS

Thus, recent papers on ZnSe shows significant progress in investigation of its optical and transport properties, as well as it perspective for fabrication high-performance ultraviolet photodetectors and QCL structures, that can be used as high-power terahertz oscillators at room temperature.

References:

1. F. VIGUE, E. TOURNIE, J.-P. FAURIE, “Evaluation of the potential of ZnSe and Zn(Mg)BeSe compounds for ultraviolet photodetection”, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 2001, *37,* 1146. DOI: 10.1109/3.945319
2. SIRKELI, V.P., YILMAZOGLU, O., KÜPPERS, F., HARTNAGEL, H.L. *Effect of p-NiO and n-ZnSe interlayers on the efficiency of p-GaN/n-ZnO light-emitting diode structures*. În: Semicond. Sci. Technol. 2015, vol. 30, no. 6, 065005, doi: 10.1088/0268-1242/30/6/065005
3. SIRKELI, V.P., YILMAZOGLU, O., KÜPPERS, F., HARTNAGEL, H.L., “Room-temperature terahertz emission from ZnSe-based quantum cascade structures: A simulation study”, *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters* **2017**, *11*, 1600423. DOI: 10.1002/pssr.201600423
4. SIRKELI, V.P., YILMAZOGLU, O., ONG, D.S., PREU, S., KÜPPERS, F., HARTNAGEL, H.L. *Resonant Tunneling and Quantum Cascading for Optimum Room-Temperature Generation of THz signals*. În: IEEE Transactions on Electron Devices. 2017, vol. 64, no. 8, pp. 3482-3488, doi: 10.1109/TED.2017.2718541
5. SIRKELI, V.P., YILMAZOGLU, O., PREU, S., KÜPPERS, F., HARTNAGEL, H.L. Proposal for a Monolithic Broadband Terahertz Quantum Cascade Laser Array Tailored to Detection of Explosive Materials. În: *Sens. Lett.* 2018, vol. 16, no. 1, pp 1-7, doi: 10.1166/sl.2018.3919
6. V. P. SIRKELI, O. YILMAZOGLU, A. S. HAJO, N. D. NEDEOGLO, D. D. NEDEOGLO, S. PREU, F. KÜPPERS, H. L. HARTNAGEL, “Enhanced Responsivity of ZnSe-Based Metal–Semiconductor–Metal Near-Ultraviolet Photodetector via Impact Ionization”, *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters* 2018, 1*2*, 1600423. DOI: 10.1002/pssr.201700418
7. N. D. NEDEOGLO, V. P. SIRKELI, D. D. NEDEOGLO, R. LAIHO, E. LÄHDERANTA, “Electron configuration and charge state of electrically active Cu, Ag and Au ions in ZnSe”*, Journal of Physics: Condensed Matter* 2006, *18*, 8113. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2015.10.018

8. V. SIRKELI, I. RADEVICI, K. SUSHKEVICH, H. HUHTINEN, N. NEDEOGLO. D. NEDEOGLO, P. PATURI, "MAGNETIC AND LUMINESCENT PROPERTIES OF NICKEL-DOPED ZNSE CRYSTALS"*, Solid State Sciences* 2015, *50*, pp. 74-80. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2015.10.018
9. N. D. NEDEOGLO. D. D. NEDEOGLO, V. P. SIRKELI, I. M. TIGINYANU, R. LAIHO, E. LÄHDERANTA, "Shallow donor states induced in ZnSe:Au single crystals by lattice deformation"*, J. Appl. Phys.* 2008, *104*, 123717. DOI: 10.1063/1.3050327
10. I. RADEVICI, K. SUSHKEVICH, G. COLIBABA, V. SIRKELI, H. HUHTINEN, N. NEDEOGLO, D. NEDEOGLO, P. PATURI, "Influence of chromium interaction with native and impurity defects on optical and luminescence properties of ZnSe:Cr crystals", *J. Appl. Phys.* 2013, *114*, 203104. DOI: 10.1063/1.4837596

Acknowledgements. *This research work has been carried out in framework of project "Multifunctional materials and structures for electromagnetic radiation detection", No. 20.80009.5007.12, National Agency for Research and Development of Moldova (Program de Stat 2020-2023). V.P.S. also gratefully acknowledges financial support from the Alexander von Humboldt Foundation.*

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПУЛЬСАЦИОННОЙ ТЕПЛОВОЙ ТРУБЫ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

CHARACTERISTICS OF A PULSATING HEAT PIPE UNDER THE INFLUENCE OF AN ELECTRIC FIELD

Олег МОТОРИН, ORCID: 0000-0001-7529-2616
Мирча БОЛОГА, ORCID: 0000-0002-5262-9666
ИПФ, Молдавский государственный университет, Кишинев, Молдова

CZU: 621.565.83 + 537.8

e-mail: motorin@yahoo.com
e-mail: mbologa35@gmail.com

Influence of electric field on thermal resistance of the closed-loop pulsating heat pipe (PHP) has been investigated experimentally. PHP is made from a long capillary copper tube with inner diameter of 1,9 mm and outer diameter of 3,0 mm bent into a planar serpentine with five U-turns filled with n-hexane. High voltage electrodes are located in the evaporation zone. Measurements of temperatures have been performed for range of 5-50 W applied heating power and for range of 5-18 kV DC voltage. At the heat input of 20 W and a voltage of 18 kV, a reduction in the thermal resistance of the PHP by 35% was obtained. A generalization of the obtained experimental data has been carried out. The temperature of the evaporation zone could be controlled within certain limits using the electric field, which can be used for thermostatting.

***Ключевые слова**: тепловые трубы, термическое сопротивление, электрическое поле.*

ВВЕДЕНИЕ

Ускоренный прогресс в создании новой и совершенствовании существующей аппаратуры самого разного назначения приводит к тепловыделениям порядка сотен ватт на квадратный сантиметр, управление которыми традиционными способами становится все более сложной задачей. Этим продиктована острая необходимость разработки высокоэффективных, надежных и малогабаритных систем охлаждения и терморегулирования, основанных на двухфазных переходах. Традиционные тепловые трубы это пассивные теплопередающие устройства, работающие по замкнутому испарительно-конденсационному циклу, в котором сконденсировавшийся пар возвращается в зону испарения капиллярно-пористыми структурами. Одним из прогрессивных видов тепловых труб являются пульсационные тепловые трубы (ПТТ), в которых пористая структура отсутствует. Они предложены в 70-е годы прошлого века [1], но определенное распространение получили после доработки конструкции [2]. Помимо использования в системах охлаждения и терморегулирования [3,4] ПТТ могут применяться и для охлаждения устройств со сложной геометрией или складывающихся устройств [5-7], рекуперации тепла [8-10] и хранения тепловой энергии [11,12]. Конструктивно ПТТ представляют собой параллельные

участки трубки малого диаметра, согнутой серпантинообразно и частично заполненной теплоносителем, одни концы ветвей нагреваются, другие – охлаждаются. При достаточной подводимой тепловой мощности в системе возникает пульсационное движение паровых пузырей и жидкости, вследствие чего происходит интенсивный перенос тепла из зоны нагрева в зону охлаждения.

Одним из основных параметров ПТТ является термическое сопротивление. Имеется значительное количество работ, в которых рассматривалось влияние конструкционных и рабочих параметров на термическое сопротивление ПТТ, среди которых: число витков [13,14], внутренний диаметр трубки [15,16], рабочая жидкость [17,18], степень заполнения теплоносителем [19,20], ориентация в пространстве [20,21]. В то же время обнаружена единственная работа [22], в которой рассматривается воздействие электрического поля на адиабатный участок ПТТ. Известно [23], что электрическое поле оказывает сильное интенсифицирующее влияние на теплообмен при кипении в большом объеме и целью данной работы является исследование влияние электрического поля в зоне нагрева на термическое сопротивление ПТТ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования характеристик ПТТ проводились на экспериментальном стенде (рис. 1).

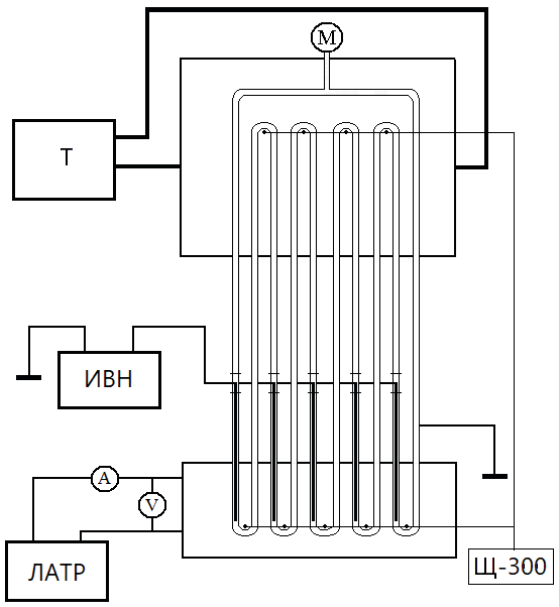


Рис. 1. Схема экспериментального стенда: Т – термостат; М – манометр; ИВН – источник высокого напряжения; А – амперметр; V – вольтметр.

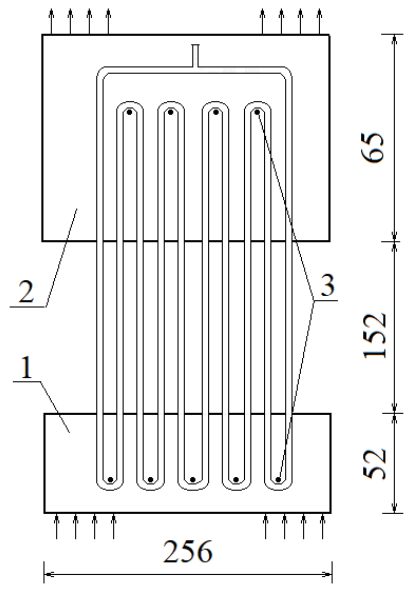


Рис. 2. Схема ПТТ: 1 – зона испарения; 2 – зона конденсации; 3 – термопары.

основные элементы которого следующие: собственно ПТТ, источник высокого напряжения, нагреватель с источником регулируемого напряжения, термостат для поддержания постоянной температуры жидкости, прокачиваемой через холодильник, вакуумный насос для откачки воздуха из ПТТ и измерительная система.

Высокое напряжение варьировалось в пределах 5 – 18 кВ, а подводимая тепловая мощность - в пределах 5-50 Вт. ПТТ содержит пять витков в зоне охлаждения и изготовлена из медной трубки с внутренним 1,9 мм и внешним диаметром 3 мм.

Схема ПТТ показана на рис. 2. Длина зоны нагрева равна 52 мм, адиабатной зоны 152 мм и зоны охлаждения 65 мм. В зоне нагрева ПТТ находятся пять стеклянных вставок длиной 25 мм, выполненных из трубки с внутренним 2,5 мм и внешним диаметром 5 мм (рис. 3). Внутри каждой стеклянной трубки размещен высоковольтный электрод, вторым электродом служил омический нагреватель, намотанный поверх стеклянной трубки. В отдельных экспериментах использовались электроды, установленные внутри медной трубки (рис. 4). В зоне охлаждения ПТТ вмонтирована в алюминиевый блок, в каналах которого циркулирует вода, подаваемая из термостата. В зоне испарения установлено пять термопар, в зоне конденсации четыре термопары, две термопары регистрировали температуру воды на входе и выходе зоны охлаждения и еще две термопары установлены в адиабатной зоне. Для уменьшения теплопотерь все зоны ПТТ тщательно теплоизолированы минеральной ватой. В качестве рабочей жидкости используется *n*-гексан, являющийся диэлектриком с низкой температурой кипения.

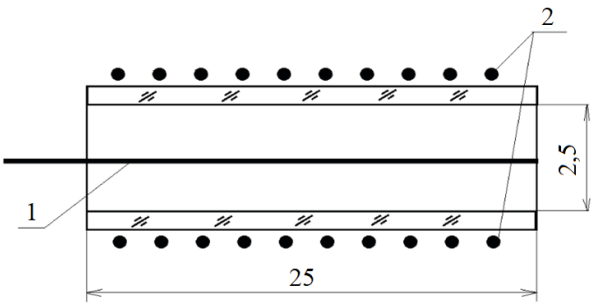


Рис. 3. Схема электрода внутри стеклянной трубки: 1 – медный провод d = 0,4 мм; 2 – омический нагреватель.

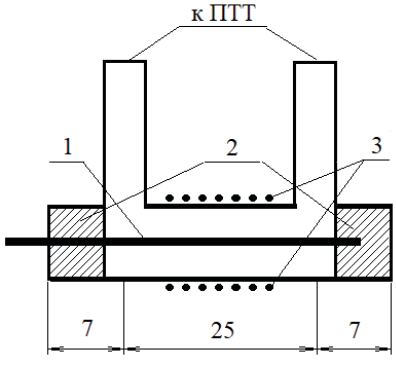


Рис. 4. Схема электрода внутри медной трубки: 1 – медный провод d = 0,4 мм; 2 –диэлектрическая вставка; 3 – омический нагреватель.

Нами исследовалось влияние подводимой тепловой мощности *P* при различных напряжениях *U* на термическое сопротивление *R*, а также динамика зависимости температуры зоны испарения от тепловой нагрузки.

После тщательной промывки ПТТ проводились откачка воздуха и заполне-

ние ПТТ определенным количеством теплоносителя. Затем включалась система охлаждения конденсатора ПТТ и на нагреватели, установленные в зоне испарения, подавалось заданное напряжение. После выхода установки на стационарный режим снимались показания термопар с помощью цифрового вольтамперметра Щ-300.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пусковая (минимально необходимая) тепловая мощность и термическое сопротивление являются основными параметрами, характеризующими работу ПТТ. Динамика изменения температуры зоны испарения в зависимости от подводимой тепловой мощности показана на рис. 5. При мощности 10 Вт температура зоны испарения выходит на стационарное значение и далее не изменяется, что свидетельствует об отсутствии пульсаций теплоносителя. При повышении мощности до 15 Вт температура зоны испарения сначала начинает расти, а затем происходит ее уменьшение вследствие возникновения пульсаций, т.е. выхода ПТТ на рабочий режим. При дальнейшем повышении мощности температура зоны испарения растет, интенсивность пульсаций возрастает, что повышает стабильность работы.

Подача высокого напряжения на электроды при постоянной подводимой мощности приводит к повышению интенсивности теплообмена, вследствие чего температуры зоны испарения снижается (рис. 6).

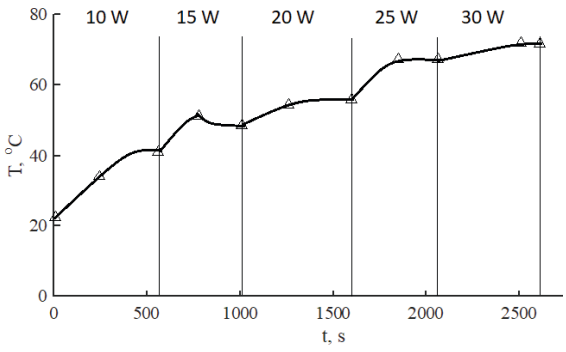


Рис. 5. Зависимость температуры испарителя ПТТ от подводимой тепловой мощности.

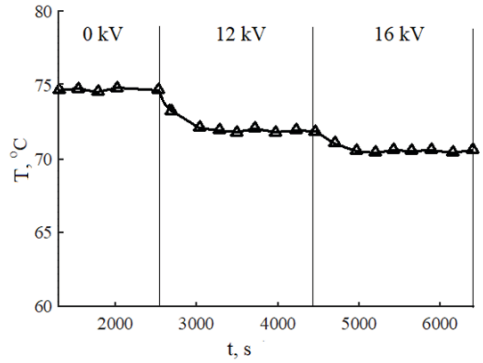


Рис. 6. Зависимость температуры испарителя от напряжения на электродах ЭГД насоса. P = 30 Вт.

Таким образом, появляется возможность с помощью электрического поля можно в некоторых пределах регулировать температуру зоны испарения.

Средние температуры зон испарения и конденсации определялись по формулам $T_e = \sum_{i=1}^{5} T_{e,i} / 5$ и $T_c = \sum_{i=1}^{4} T_{c,i} / 4$, где $T_{e,i}$ и $T_{c,i}$ - показания соответствующих термопар. Термическое сопротивление ПТТ определялось по формуле

$R = (T_e - T_c) / Q_e$, где $Q_e = U \cdot I$ – подводимый тепловой поток, Вт; U – напряжение, В; I – сила тока, А.

На рис. 7 представлены экспериментальные данные и аппроксимирующие кривые зависимости термического сопротивления ПТТ от подаваемой тепловой мощности в отсутствии поля и при напряжениях на электродах 15 кВ и 18 кВ.

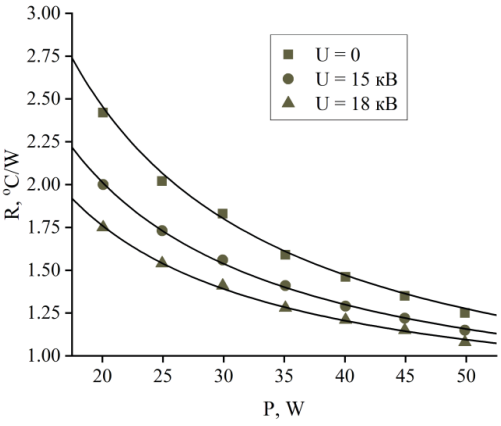


Рис. 7. Зависимость термического сопротивления ПТТ от подводимой мощности при различных напряжениях на электродах; степень заполнения 60%.

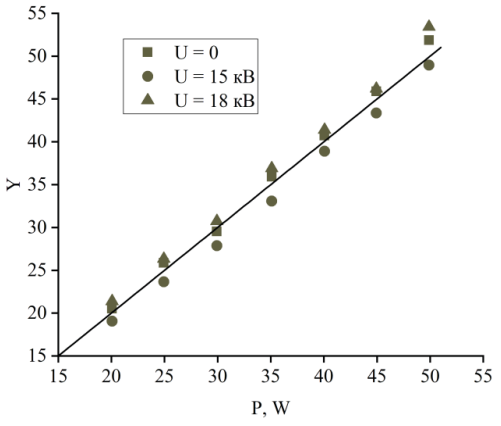


Рис. 8. Обобщенная зависимость $Y(P)$; степень заполнения 60%; жидкость - *n*-гексан.

Как видно из графика, с рост напряжения приводит к уменьшению термического сопротивления, также видно, что при малых значениях P влияние поля сильнее. Обобщение полученных результатов проводилось согласно методике [24, 25]. При обработке данных в виде $R = f(P, U)$ замечено, что примерно с $P = 20$ Вт наши экспериментальные данные, а также данные исследователей [26-30] без электрического поля, хорошо аппроксимируются зависимостями вида $R = \dfrac{a}{P + b}$, где a и b - некоторые постоянные. Отложив по оси ординат выражение $Y \in a / R - b = P$ „ мы вместо нескольких кривых получим биссектрису первого координатного угла. В нашем случае a и b являются функцией от U, тогда с помощью аппроксимации получаем:

$$a = -0,8815U + 39,76; \quad b = 0,0083U + 0,4833.$$

Окончательно получаем

$$Y \in \frac{-0,8815U + 39,76}{R} + 0,0083U + 0,4833 = P.$$

Обобщенная зависимость $Y(P)$ показана на рис. 8.

ВЫВОДЫ

Проведено экспериментальное исследование влияния электрического поля на термическое сопротивление ПТТ при воздействии поля на зону кипения. С увеличением тепловой мощности термическое сопротивление ПТТ снижается; при 20 Вт и напряжении 18 кВ термическое сопротивление ПТТ снижается на 35%. Влияние поле проявляется сильнее при малых значениях тепловой мощности. Использование электрического поля позволяет изменять в определенных пределах температуру зоны испарения.

Проведено обобщение экспериментальных данных путем сведения их к биссектрисе. Результаты представляют интерес в части интенсификации и термостатирования тепломассообменных процессов.

Литература:

1. ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ХОЛОДИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. *Пульсирующая тепловая труба*: А.С. СССР № 504065, Изобретатели: СМИРНОВ, Г.Ф., САВЧЕНКОВ, Г.А. Опубликовано: 25.02.76 Бюллетень № 7.
2. TSENG, C.Y., YANG, K.S., CHIEN, K.H., JENG, M.S., WANG, C.C. Investigation of the performance of pulsating heat pipe subject to uniform/ alternating tube diameters. În: *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2014. V.54, p.85-92. ISSN 0894-1777.
3. JANG, D.S, KIM, D., HONG, S.H., KIM, Y. Comparative thermal performance evaluation between ultrathin flat plate pulsating heat pipe and graphite sheet for mobile electronic devices at various operating conditions. În: *Applied Thermal Engineering*. 2019. nr.149, p.1427–1434.
4. QIAN, N., Fu, Y., ZHANG, Y., CHEN, J., XU, J. Experimental investigation of thermal performance of the oscillating heat pipe for the grinding wheel. În: *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2019. nr.136, p.911–923.
5. MAMELI, M., BESAGNI, G., BANSAL, P.K., MARKIDES, Ch.N. Innovations in pulsating heat pipes: From origins to future perspectives. În: *Applied Thermal Engineering.* 2022. V. 203, 117921. ISSN 1359-4311,
6. LIM, J., KIM, S.J. Fabrication and experimental evaluation of a polymer-based flexible pulsating heat pipe. În: *Energy Conversion Management.* 2018. V. 156, p. 358–364.
7. JUNG, C., LIM, J., KIM, S.J. Fabrication and evaluation of a high-performance flexible pulsating heat pipe hermetically sealed with metal. În: *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2020. V.149, 119180.
8. DENG, Z., ZHENG, Y., LIU, X., ZHU, B., CHEN, Y. Experimental study on thermal performance of an anti-gravity pulsating heat pipe and its application on heat recovery utilization. În: *Applied Thermal Engineering*. 2017. V.125, p.1368–1378.

9. LIU, X., HAN, X., WANG, Z., HAO, G., ZHANG, Z., CHEN, Y. Application of an anti-gravity oscillating heat pipe on enhancement of waste heat recovery. În: *Energy Conversion Management*. 2020. V.205, 112404.
10. LI, Z., SARAFRAZ, M.M., MAZINANI, A., MORIA, H., TLILI, I., ALKANHAL, T.A., GOODARZI, M., SAFAEI, M.R. Operation analysis, response and performance evaluation of a pulsating heat pipe for low temperature heat recovery. În: *Energy Conversion and Management*. 2020. V.222, 113230. ISSN 0196-8904.
11. KHALILMOGHADAM, P., RAJABI-GHAHNAVIEH, A., SHAFII, M.B. A novel energy storage system for latent heat recovery in solar still using phase change material and pulsating heat pipe. În: *Renewable Energy*. 2021. V.163, p. 2115-2127. ISSN 0960-1481.
12. XU, X., ZHANG, X. Finite time thermodynamics analysis and research of pulsating heat pipe cold storage device. În: *Energy Storage and Saving*. 2022. V.1, p. 33–43.
13. JUN, S., KIM, S.J. Comparison of the thermal performances and flow characteristics between closed-loop and closed-end micro pulsating heat pipes. În: *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2016. V.95, p. 890-901.
14. LI, M., LAIFENG, L., XU, D. Effect of number of turns and configurations on the heat transfer performance of helium cryogenic pulsating heat pipe. În: *Cryogenics*. 2018. V.96, p.159-165.
15. LIU, X., SUN, Q., ZHANG. C., WU. L. High-speed visual analysis of fluid flow and heat transfer in oscillating heat pipes with different diameters. În: Applied Sciences. 2016. V.6(11), 321.
16. WU, S., ZHOU, H., YAO, F., DENG, Z., ZHANG, Y., JIANG, S. Experimental study on two-phase flow and thermal performance in pulsating heat pipes. În: *Energy*. 2021. v.174, Issue 3, pp. 113-123.
17. FUMOTO, K., ISHIDA, T., KAWANAMI, T., INAMURA, T. Effect of working fluid in heat, transport characteristics of pulsating heat pipe. În: *Transactions of the JSME* (in Japanese). 2016. V.82, no.834.
18. RATHOD, J., LAKHERA, V., SHUKLA, V. Effect of working fluid, orientation, and cooling mode on thermal performance of miniature flat heat pipe. În: *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*. 2023. v.15(9), 091011.
19. SHI, W., PAN, L. Influence of filling ratio and working fluid thermal properties on starting up and heat transferring performance of closed loop plate oscillating heat pipe with parallel channels. În: *Journal of Thermal Science*. 2017, v. 26(1), p.73-81.
20. LI, M., LI, L., XU, D. Effect of filling ratio and orientation on the performance of a multiple turns helium pulsating heat pipe. În: *Cryogenics*. 2019. v.100, p.62-68. ISSN 0011-2275.

21. NEKRASHEVYCH, I., NIKOLAYEV, V. Pulsating heat pipe simulations: impact of PHP orientation. În: *Microgravity Science and Technology*. 2019. v.31, p. 241-248.
22. CREATINI F., MARCO, P.DI, FILIPPESCHI, S., FIORITI, D., MAMELI, M. Effect of the application of an electric field on the performance of a two-phase loop device: preliminary results. În: *Journal of Physics: Conference Series.* 2015. v.655, 012043.
23. CHERNICA, I.M., BOLOGA, M.K., MOTORIN, O.V., KOZHEVNIKOV, I.V. Enhancement of heat transfer at boiling in electrohydrodynamic flow. În: *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. 2088 012005.
24. ГРОСУ, Ф.П., БОЛОГА, АН.М., ПАУР, Х.-Р., БОЛОГА, М.К., МОТОРИН, О.В. Обобщение таунсендовских вольтамперных характеристик коронного разряда. În: *Электронная обработка материалов.* 2014. Т. 50(4), с. 23-28.
25. БОЛОГА, М.К., ГРОСУ, Ф.П., КОЖЕВНИКОВ, И.В., ПОЛИКАРПОВ, А.А., МОТОРИН, О.В. Теплообмен в тепловой трубе со встроенным электрогидродинамическим насосом. În: *Труды Шестой Российской национальной конференции по теплообмену РНКТ6*. Т.2. – М.: Издательский дом МЭИ, 2014. с. 181-182.
26. ZAMANI, R., KALAN, K. & SHAFII, M.B. Experimental investigation on thermal performance of closed loop pulsating heat pipes with soluble and insoluble binary working fluids and a proposed correlation. În: *Heat Mass Transfer* 55, 375–384 (2019).
27. SHAFII, M.B., ARABNEJAD, S., SABOOHI, Y., JAMSHIDI, H. Experimental investigation of pulsating heat pipes and a proposed correlation. In: *Heat Transfer Engineering*. 2010. V.31, no.10, p. 854-861.
28. LIN, Z., WANG, S., CHEN, J., HUO, J., HU, Y., ZHANG, W. Experimental study on effective range of miniature oscillating heat pipes. In: *Applied Thermal Engineering*. 2011. V.31, no. 5, p. 880-886.
29. PUTRA, N., WINARTA, A., KOESTOER, R.A., PAMITRAN, A.S., HAKIM, I. Heat transfer performance of oscillating heat pipe with ethanol and methanol working fluid with different inclinations for heat recovery application. In: *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*. 2021. V.57(2), p.148–157.
30. WINARTA, A., PUTRA, N., BAKHTIAR, F. Thermal performance of oscillating heat pipe with ethanol/methanol for heat recovery application design. In: *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology*. 2017. v.7, no. 4, p. 1268-1274. ISSN: 2088-5334.

Работа выполнена в рамках проекта ANCD 20.80009.5007.06.

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA CARBOXILAȚILOR HEPTANUCLEARI AI FIERULUI(III) PE BAZĂ DE DERIVAȚI AI DIETANOLAMINEI

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF HEPTANUCLEAR IRON(III) PIVALATE CLUSTERS BASED ON DIETHANOLAMINE DERIVATIVES

Daniel PODGORNÎI, ORCID: 0000-0002-8040-7403
Victor KRAVTSOV, ORCID: 0000-0002-1955-8480
Svetlana BACA, ORCID: 0000-0002-2121-2091
Institutul de Fizică Aplicată al USM,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 544.142.3:548.736:546.72

e-mail: daniel.podgornii@ifa.usm.md
e-mail: victor.kravtsov@ifa.usm.md
e-mail: svetlana.baca@ifa.usm.md

*This study focuses on the synthesis and characterization of heptanuclear iron(III) compounds featuring polyalcoholamine ligands. Ultrasonic treatment of small trinuclear or hexanuclear pivalate clusters and diethanolamine derivatives (R-deaH$_2$, R = CH$_3$ (**1**); CH$_3$C$_6$H$_4$ (**2**)) resulted in two heptanuclear iron(III) clusters with general formula [Fe$_7$O$_2$(piv)$_9$(R-dea)$_3$(H$_2$O)$_3$]. A single-crystal X-ray diffraction analysis shows that clusters **1** and **2** have a disk-like {Fe$_7$O$_3$} core in which the central Fe^{III} atom linked to Fe$^{III}_6$ hexagon by three μ$_3$-O^{2-} groups. Six pivalates and three polyalcoholamine ligands additionally bridge all Fe^{III} atoms. The remaining pivalates and three water molecules completed the coordination sphere of metal atoms. In summary, this study showcases the synthesis and characterization of heptanuclear iron(III) compounds with amine alcohol ligands, offering a deeper understanding of their structural properties, with promising implications for the field of coordination chemistry and advanced materials science.*

Cuvinte-cheie: *analiză röentgen-structurală, aminopolialcooli, carboxilați, clusteri heptanucleari, fier.*

INTRODUCERE

Sistemele magnetice cu un număr impar de atomi de metal reprezintă un interes sporit din cauza posibilei aplicații a acestor compuși ca materiale magnetice de perspectivă. Aceasta se explică prin faptul că frustrarea spinului poate crea un moment magnetic necompensat în sisteme cu un număr impar de atomi metalici. Necompensarea momentelor magnetice în complecși similari rezultă în obținrea unor materiale cu proprietăți magnetice interesante, cum ar fi, sistemele magnetice moleculare (SMM). O clasă aparte de SMM este formată din clusteri ai fierului. Obținerea compușilor cu numere impare de atomi de fier reprezintă o provocare pentru comunitatea științifică, însă aceștea necesită condiții și liganzi speciali care ar permite asamblarea. Această cauză explică numărul

mic de asemnea clusteri, comparativ cu sistemele similare cu număr par de atomi de fier. Pentru o conexiune reușită a centrelor metalice și pentru generarea compușilor cu număr impar de atomi metalici s-au încercat un șir de liganzi, însă aminopolialcoolii rămân a fi liganzi potriviți pentru obținerea acestor sistemelor. În calitate de liganzi sunt utilizați derivați ai dietanolaminei (R-deaH_2) [1–3], trietanolamina (teaH_3) [3-4], N,N,N´,N´-tetrakis(2-hidroxietil)etilenediamina (teedH_4) [4], etc.

Primii clusteri heptanucleari al fierului a fost publicați în 2003 de Winpenny și colegii lui [5]. Acesta reprezintă un cluster pe bază de carboxilați și liganzi fosfonici. Combinînd clusterii trinucleari ai fierului $[Fe_3(\mu_3\text{-}O)(RCO_2)_6L_3]^+$ (R = Me, Ph) cu acidul fenilfosfonic ($C_6H_5PO(OH)_2$) în amestec de piridină și MeCN, în urma reacțiilor s-au obținut doi complecși heptanucleari cu formula $[Fe_7O_2(R\text{-}CO_2)_9(PhPO_3)_4(py)_6]$ (R = Me, Ph). Utilizarea alcanolaminelor și-a demonstrat eficiența în obținerea clusterilor $\{Fe_7\}$. În 2006 Murray și echipa sa obțin și izolează doi clusteri $\{Fe_7\}$ pe bază de acid pivalic [6]. În calitate de aminoalcooli au fost folosiți trietanolamina (teaH_3) și ligandul tripodal 1-[N,N-bis(2-hidroxietil)-amino]-2-propanol (bheapH_3). Acești compuși au fost preparați prin combinarea clusterului trinuclear $[Fe_3O(piv)_6(H_2O)_3](piv)\cdot Hpiv$, a liganzilor respectivi în soluție de MeCN, compușii $[Fe_7O_3(piv)_9(L)_3(H_2O)_3]$ (piv = pivalat, L = bheapH_3 sau teaH_3) au fost izolați prin recristalizarea din amestecul de solvenți CH_2Cl_2/Et_2O. Investigațiile magnetice asupra clusterului pe bază de trietanolamină a demonstrat o stare cu spin fundamental $S = 5/2$ cu $g = 2{,}0$ și $D = 0{,}2 – 0{,}3$ cm^{-1}. În scurt timp au fost publicați clusteri similari în care în rolul de aminoalcooli au fost aleși așa liganzi ca N-butildietanolamina, fenildietanolamina [7], 3-aminopropan-1-ol, 2-hidroximetil piperidina [8], acidul chinic [9], 3-(2-hidroxibenzilidenamino)propan-1,2-diol [10], etc. Lucrarea prezentată descrie obținerea și caracterizarea a doi carboxilați $\{Fe_7\}$ cu formula $[Fe_7O_3(piv)_9(tdea)_3(H_2O)_3]$ (**1**) și $[Fe_7O_3(piv)_9(mdea)_3(H_2O)_3]$ (**2**) (Hpiv = acid pivalic, tdeaH_2 = toluildietanolamină, mdeaH_2 = metildietanolamină).

MATERIALE ȘI METODE

Precursorii metalici $[Fe_3O(piv)_6(H_2O)_3](piv)\cdot 2Hpiv$ (Fe_3piv) și $[Fe_6O_2(OH)_2(piv)_{12}]$ (Fe_6piv) au fost obținuți conform metodelor descrise în literatură [11], aminoalcoolii au fost procurați din surse comerciale fără purificare ulterioară. Sinteza a fost realizată în condiții aerobe. Pentru obținerea compușilor s-a utilizat baia ultrasonoră WiseClean cu frecvența de lucru 42 kHz și puterea maximă de 120 W. Difractogramele au fost înregistrate la difractometrul pe pulbere Rigaku MiniFlex 600 cu radiația CuK_α monocromată la temperatura camerei. Calculele BVS sau fost realizate cu ajutorul softului PLATON. Studiul interacțiunilor intermoleculare s-a studiat cu autorul softului CrystalExplorer 21 [12]

Sinteza compușilor coordinativi

*$[Fe_7O_3(piv)_9(tdea)_3(H_2O)_3]$ (**1**).* 1 mmol de $[Fe_3O(piv)_6(H_2O)_2]piv\cdot 2Hpiv$ (115 mg) și 0,3 mmol tdeaH_2 (58 mg) s-au dizolvat în 10 ml MeCN. Amestecul s-a expus la ultra-

sunet timp de 30 minute, apoi amestecul obținut s-a filtrat, filtratul fiind lăsat la cristalizare. Cristale cafenii ale compusului **1** s-au filtrat și s-au uscat la temperatura camerei.

$[Fe_7O_3(piv)_9(mdea)_3(H_2O)_3]$ (2) La o soluție formată din 0,15 mmol de $[Fe_6O_2(OH)_2(piv)_{12}]$ (242 mg) și 8 ml MeCN s-a adăugat o soluție formată din 0,75 mmol H_2mdea (90 mg) și 2 ml C_7H_8. Amestecul s-a expus la ultrasunet timp de 30 minute, apoi amestecul obținut s-a filtrat, filtratul fiind lăsat la cristalizare. Cristale cafenii ale compusului **2** s-au filtrat și s-au uscat la temperatura camerei.

Analiza röentgen-structurală

Măsurătorile de difracție cu raze X pe momocristal pentru **1** si **2** au fost efectuate la difractometru Xcalibur E echipat cu un detector de zonă CCD și monocromatizat cu grafit, radiația Mo Kα. Poziția atomilor de metal a fost localizată prin metode directe. Atomii rămași au fost găsiți în alternanța seriilor de cicluri având la bază metoda celor mai mici pătrate și hărțile Fourier diferențiale. Toți atomii nonhidrogenici au fost rafinați în aproximarea anizotropă cu matrice completă folosind pachetul software *SHELX* [13]. Atomii de H legați de C au fost poziționați geometric și tratați ca atomi ficși, iar atomii de hidrogen legați de O au fost localizați din harta diferențială Fourier, pozițiile lor fiind restrânse în timpul rafinamentului.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Interacțiunea clusterilor $[Fe_3O(piv)_6(H_2O)_2]piv\cdot 2Hpiv$ și $[Fe_6O_2(OH)_2(piv)_{12}]$ cu toluildietanolamină ($tdeaH_2$) sau metildietanolamină ($mdeaH_2$) a determinat obținerea a doi clusteri heptanucleari $[Fe_7O_3(piv)_9(tdea)_3(H_2O)_3]$ (**1**) și $[Fe_7O_3(piv)_9(mdea)_3(H_2O)_3]$ (**2**) (Fig. 1).

$$[Fe_3O(piv)_6(H_2O)_2]piv\cdot 2Hpiv \xrightarrow[MeCN,\ US]{tdeaH_2} [Fe_7O_3(piv)_9(tdea)_3(H_2O)_3] \quad (1)$$

$$[Fe_6O_2(OH)_2(piv)_{12}] \xrightarrow[MeCN + C_7H_8,\ US]{mdeaH_2} [Fe_7O_3(piv)_9(mdea)_3(H_2O)_3] \quad (2)$$

Fig. 1: Schema obținerii compușilor **1** și **2**

În urma difracției cu raze X pe monocristal s-a demonstrat că compusul **1** cristalizează în singonia triclinică, grupul spațial *P*-1, iar compusul **2** cristalizează în singonia trigonală, grupul spațial *R*3 (Tablelul 1). Nucleul metalic al ambilor compuși conține șapte atomi Fe^{III} conectați prin punți μ_3-O^{2-}, sferele de coordinare fiind completate de șase resturi piv^- ce coordinează bidentat-punte, trei resturi piv^- cu mod monodentat de coordinare, trei liganzi-punte $tdea^{2-}$ (**1**) sau $mdea^{2-}$ (**2**) dublu deprotonați și trei molecule de apă în pozițiile terminale (Fig. 2). Toate centrele metalice sunt hexacoordinate, cu poliedre O_6 sau NO_5 distorsionate.

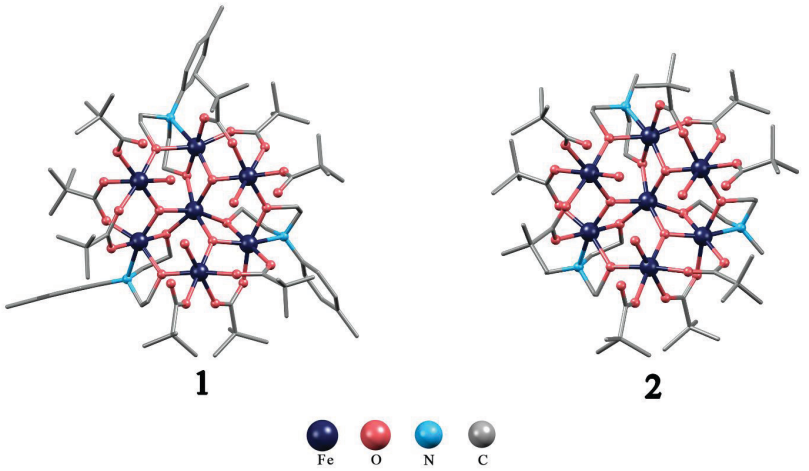


Fig. 2. Structura compușilor **1** și **2**. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru simplitate.

Toți atomii de fier posedă gradul de oxidare +3, determinat în baza calculelor BVS (3.07-3,11 pentru **1** și 3,08-3,11 pentru **2**). Distanțele dintre atomii de fier Fe…Fe în compusul **1** au valori cuprinse între 2,9823(9) – 3,5797(9) Å, iar în compusul **2** aceste valorile se află în intervalul 2,9658(11) – 3,588(2) Å. Lungimile legăturilor Fe–O în ambii compuși se află în intervalul 1,865(5) – 2,083(6) Å, iar lungimile legăturilor Fe–N – 2,227(7) – 2,382(4) Å. Șase atomi metalici periferici formează o antiprismă trigonală cu o singură bază mărginită de atomii Fe1, Fe3 și Fe5 și delimitată de atomul Fe7 care este deplasat cu 0,308 Å de la această bază (**1**). În compusul **2** aceeași bază este mărginită de trei atomi Fe(2) și delimitată de atomul Fe(1) care este deplasat cu 0,335 Å de la această bază (Fig. 3).

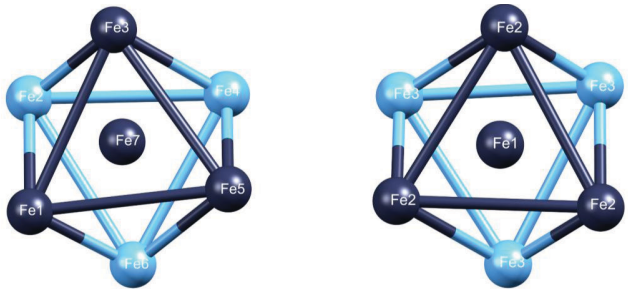


Fig. 3: Reprezentarea schematică a nucleului anorganic $\{Fe_7\}$ în compușii **1** și **2**

În Fig. 4 sunt reprezentate difractogramele pe pulbere XRDP ale compușilor obținuți. Din difractogramele obținute se observă clar că metoda sintetică selectată permite de-a obține același produs în cantități mai mari, fără a influența omogenitatea probei, aceasta fiind important pentru analizele ulterioare.

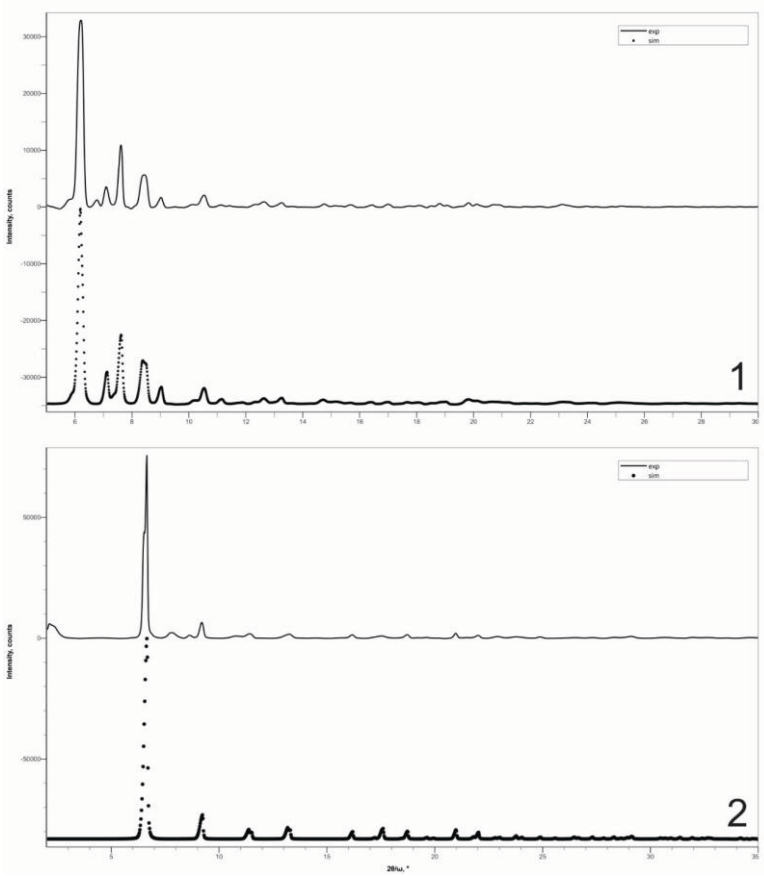


Fig. 4: Difractogramele XRDP ale compușilor obținuți. Cu linie continuă sunt reprezentate datele experimentale obținute de la difractometru pe pulbere, cu linie punctată sunt reprezentate datele simulate în baza structuri obținute pe monocristal.

Analizând suprafețele Hirshfeld s-a determinat distribuția interacțiunilor intermoleculare în acești complecși. Distanța normală (d_{norm}) dintre contactele ce asamblează cristalul se bazează pe distanța dintre cel mai apropiați atomi din interiorul suprafeței (d_i) și din exteriorul ei (d_e). Harta distribuției interacțiunilor pentru **1** are valorile d_{norm} -0,0409; 3,2436, iar harta distribuției interacțiunilor pentru **2** are valorile d_{norm} 0,0427; 1,7828. Ambele hărți sunt prezentate în Fig. 5. Cea mai mare contribuție la asamblarea cristalului o au interacțiunile H…H ce au o abundență de 95,2% în compusul **1** și 96,5% în compusul **2**. Cu toate că compusul **1** conține mai mulți atomi de carbon și hidrogen, raportul C:H = 1:1,7, această valoare este doar puțin mai mică comparativ cu ce din complexul **2**, în care raportul C:H = 1:2, ceea ce influențează abundența mai mare a interacțiunilor H…H în acest complex.

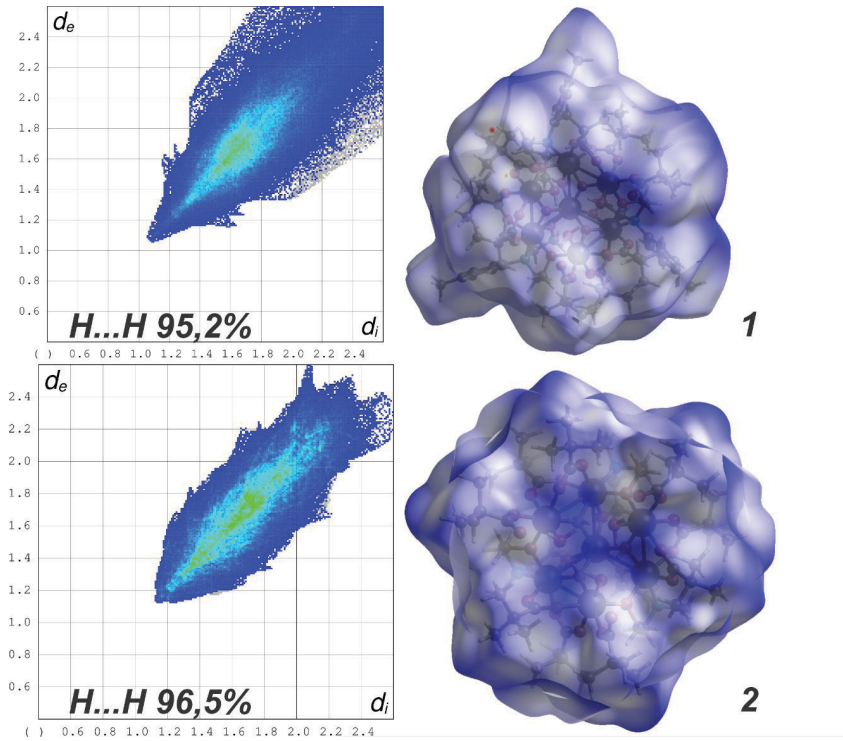


Fig. 5: Reprezentarea tridimensională a suprafețelor Hirshfeld cu ilustrarea abundeței interacțiunilor H...H în hărțile de distribuție.

Tabelul 1

Datele structurale și de rafinament pentru compușii 1 și 2

	1	**2**
Formula moleculară	$C_{78}H_{132}N_3O_{30}Fe_7$	$C_{60}H_{120}N_3O_{30}Fe_7$
Masa molară (g/mol)	1982,81	1754,53
Singonia	Triclinică	Trigonală
Grupul spațial	*P*-1	*R*3
a/Å	12,28428(19)	26,5129(5)
b/Å	15,6151(7)	26,5129(5)
c/Å	28,5817(11)	10,48297(17)
α/°	97,321(4)	90
β/°	97,194(3)	90
γ/°	100,278(3)	120
Volumul/Å^3	5288	6381
R1, wR2 [I>2σ(I)]	0,0674, 0,1897	0,0387, 0,0876
*R*1, *wR*2	0,0926, 0,2082	0,0458, 0,1018

CONCLUZII

Interacțiunea dintre liganzii tridentați mdeaH_2 și tdeaH_2 cu pivalații tri- și hexanucleari ai fierului, în condiții ambientale a dus la obținerea și izolarea a doi cluster heptanucleari $[Fe_7O_3(piv)_9(tdea)_3(H_2O)_3]$ (**1**) și $[Fe_7O_3(piv)_9(mdea)_3(H_2O)_3]$ (**2**). Structura cristalină a fost studiată prin metoda de difracție cu raze X pe monocristal, studiul omeogenității probei s-a studiat cu ajutorul difracției cu raze X pe pulbere. Ambii copmlecși demonstrează o topologie în formă de disc ce completează numărul clusterilor heptanucleari cu topologie similară. S-au studiat interacțiunile moleculare ce determină stabilitatea structurii cristaline ale compușilor obținuți, evidențiind că un impact considerabil în stabilitatea structurilor cristaline îl posedă interacțiunile H…H.

Referințe:

1. BOTEZAT, O. *et al.*, A Spontaneous Condensation Sequence from a $\{Fe_6Dy_3\}$ Wheel to a $\{Fe_7Dy_4\}$ Globe, *Cryst Growth Des*, vol. 19, no. 4, pp. 2097–2103, 2019, ISSN:1528-7483.
2. BOTEZAT, O. LEUSEN, van J., KÖGERLER, P., BACA, S. G. Ultrasound-Assisted Formation of $\{Fe_6Ln/Y_4\}$ Wheel-Shaped Clusters and Condensed $\{Fe_4Ln/Y_2\}$ Aggregates, *Eur J Inorg Chem*, vol. 2019, no. 16, pp. 2236–2244, 2019, ISSN:1099-0682.
3. BOTEZAT, O. LEUSEN, van J., KRAVTSOV, V. Ch., KÖGERLER, P., BACA, S. G. Ultralarge 3d/4f Coordination Wheels: From Carboxylate/Amino Alcohol-Supported $\{Fe_4Ln_2\}$ to $\{Fe_{18}Ln_6\}$ Rings, *Inorg Chem*, vol. 56, no. 4, pp. 1814–1822, 2017, ISSN:0020-1669.
4. BOTEZAT, O. LEUSEN, van J., KÖGERLER, P., BACA, S. G. Tuning the Condensation Degree of $\{Fe^{III}_n\}$ Oxo Clusters via Ligand Metathesis, Temperature, and Solvents, *Inorg Chem*, vol. 57, no. 13, pp. 7904–7913, 2018, ISSN:0020-1669.
5. TOLIS, E. I., HELLIWELL, M., LANGLEY, S., RAFTERY, J., WINPENNY, R. E. P. Synthesis and Characterization of Iron(III) Phosphonate Cage Complexes, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, no. 32, pp. 3804–3808, 2003, ISSN:1433-7851.
6. JONES, L. F. *et al.* Heptanuclear iron(III) triethanolamine clusters exhibiting ‘millennium dome’-like topologies and an octanuclear analogue with ground spin states of S = 5/2 and 0, respectively,” *J Mater Chem*, vol. 16, no. 26, pp. 2690–2697, 2006, ISSN:0959-9428.
7. AKO, A. M. *et al.* Odd-Numbered FeIII Complexes: Synthesis, Molecular Structure, Reactivity, and Magnetic Properties, *Inorg Chem*, vol. 46, no. 3, pp. 756–766, 2007, ISSN:0020-1669.
8. KIZAS, C. M. *et al.* Synthesis, magnetic and spectroscopic characterization

of a new Fe7 cluster with a six-pointed star topology, *Polyhedron*, vol. 64, pp. 280–288, 2013, ISSN:0277-5387.
9. MENELAOU, M. *et al.*, Heptanuclear Antiferromagnetic Fe(III)–d-(-)-Quinato Assemblies with an S = 3/2 Ground State—pH-Specific Synthetic Chemistry, Spectroscopic, Structural, and Magnetic Susceptibility Studies, *Inorg Chem*, vol. 52, no. 24, pp. 13849–13860, 2013, ISSN:0020-1669.
10. YANG, P.-P., KUANG, W.-W., XU, Y., LI, S.-M., HAN, T. An unprecedented zigzag-shaped heptanuclear ferric cluster: synthesis, structure and magnetism, *Inorg Chem Commun*, vol. 46, pp. 187–190, 2014, ISSN:1387-7003.
11. GERBELEU, N. V., BATSANOV, A. S., TIMKO, G. A., STRUCHKOV, I. T., K. IDRICHAN, M., POPOVICI, G. A. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Rus)*, vol. 239, p. 364, 1987, ISSN:0002-3264.
12. SPACKMAN, P. R. *et al.*, CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals, *J Appl Crystallogr*, vol. 54, no. 3, pp. 1006–1011, 2021, ISSN:1600-5767
13. SHELDRICK, G. M. A short history of SHELX, *Acta Crystallogr*. *A*, vol. 64, pp. 112, 2008, ISSN: 2053-2296

Mulţumiri. *Autorii aduc mulţumiri Programului de Stat al R. Moldova (proiect ANCD20.80009.5007.15 ”Implementarea principiilor ingineriei cristalelor şi cristalografiei cu raze X pentru designul şi crearea materialelor hibride organice/anorganice cu proprietaţi avansate fizice şi biologic active funcţionale”).*

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A COMPLEXULUI HETEROMETALIC $\{Co_2La_2\}$ IZOBUTIRAT ÎN BAZA N-BUTILDIETANOLAMINEI

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF A HETEROMETALLIC $\{Co_2La_2\}$ ISOBUTYRATE CLUSTER BASED ON N-BUTYLDIETHANOLAMINE

Dumitru STATI, ORCID: 0000-0002-6449-5300,
Victor KRAVȚOV, ORCID: 0000-0002-1955-8480,
Svetlana BACA, ORCID: 0000-0002-2121-2091
Institutul de Fizica Aplicată al USM,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 539.21

e-mail: dumitru.stati@ifa.usm.md
e-mail: victor.kravtsov@ifa.usm.md
e-mail: svetlana.baca@ifa.usm.md

*A new heterometalic $[Co_2La_2(OH)_2(ib)_4(bdea)_2(NO_3)_2]\cdot 2MeCN$ (**1**) cluster has been synthesized by the reaction of Co(II) isobutyrate (Hib = isobutyric acid) and $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ with N-butyldiethanolamine (H_2bdea) in acetonitrile. Single-crystal X-ray structural analysis reveals that **1** crystallizes with two acetonitrile molecules in the $P2_1/n$ space group of the monoclinic system with a = 14.769(5), b = 9.416(3), c = 19.538(6) Å, β=100.315(3)° and V = 2673.11(15) Å^3. Cluster **1** has a rhombic planar tetranuclear central core $\{Co(III)_2La(III)_2\}$ best described as a „butterfly” motif with the La(III) ions ocupied the „body” positions and the Co(III) ions at the „wing” sites.*

Cuvinte-cheie: *acid carboxilic, compuși coordinativi, ligand aminopolialcool, studiul cu raze X, sinteză.*

INTRODUCERE

Pregătirea și investigarea clusterelor de coordonare homo- și heterometalice Co/Co-Ln rămâne atractivă deoarece acestea reprezintă materiale magnetice de perspectivă pentru diverse aplicații [1]. În plus, astfel de clustere au caracteristici structurale fascinante, în special speciile cu nuclearitate ridicată, ce se evidențiază prin topologii metalice fără precedent [2]. Printre complexele 3d-4f cunoscute se poate menționa grupul din 52 metale $\{Co_{10}Ln_{42}\}$ cu liganzi de acetat, cel mai mare efect magnetocaloric fiind stabilit pentru clusterul cu nucleul $\{Co_{10}Gd_{42}\}$ [2b]. Cea mai promițătoare abordare la crearea clusterelor magnetice metal-organice se bazează pe asamblarea de „blocuri de construcție” moleculare sau „asamblarea de jos în sus”. Ca urmare, clusterele pot fi obținute prin asamblarea unor blocuri de construcție presintetizate adecvate care conțin

metale cu ajutorul liganzilor organici. În acest caz, variația dimensiunii, conectivității, sarcinii și funcționalității (comportament magnetic, spectroscopic și redox) a „blocurilor de construcție" complexe și/sau liganzilor ne permite să atingem proprietățile vizate ale produsului final (în unele cazuri poate fi atins datorită combinării proprietăților elementelor structurale separate).

Recent am raportat compusul de tip cluster de coordonare $[Co^{III}_2Dy^{III}_4(OH)_2(ib)_8(bdea)_2(NO_3)_4(H_2O)_2]\cdot 2MeCN$ care a fost preparat din reacția izobutiratului de cobalt(II) $Co(ib)_2$, cu $Dy(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ și N-butildietanolamină (H_2bdea) în acetonitril [3]. Clusterul obținut are la bază nucleul $\{Co^{III}_2Dy^{III}_4\}$ care prezintă două triunghiuri formate de fragmentele $\{CoDy_2(\mu_3\text{-}OH)\}$, unite prin unul dintre site-uri cu Dy. O astfel de aranjare a atomilor de metal reduce tunelul cuantic al magnetizării și, prin urmare, împinge apariția semnalelor pronunțate defazate la câmpul de polarizare de la zero la 14K. Ca parte a cercetării noastre în curs de elaborare a complexelor heterometalice 3d-4f care conțin cobalt [4,5], a fost sintetizat un nou cluster heterometalic $[Co_2La_2(OH)_2(ib)_4(bdea)_2(NO_3)_2]\cdot 2MeCN$ (**1**) prin reacția dintre Co(II) izobutirat (Hib = acid izobutiric) și $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ cu N-butildietanolamină (H_2bdea) în acetonitril.

MATERIALE ȘI METODĂ

Toate reacțiile au fost efectuate în condiții aerobe. Izobutiratul de cobalt(II) a fost preparat de încălzirea tetrahidratului de acetat de Co(II) în exces de acid izobutiric [6].

*Sinteză $[Co_2La_2(OH)_2(ib)_4(bdea)_2(NO_3)_2]\cdot 2MeCN$ (**1**).* $Co(ib)_2$ (0,100 g, 0,774 mmol) a fost dizolvat în 10 ml de MeCN cu N-butildietanolamină (H_2bdea) (0,080 g, 0,644mmol) și $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ (0,160 g, 1,230 mmol). Soluția de culoare roză-închis a fost refluxată timp de 30 de minute şi apoi filtrată. Amestecul violet a fost plasat într-un flacon și acoperit cu un capac de plastic pentru evaporare lentă. Cristalele violete potrivite pentru studiul cu raze X pe monocristal au fost filtrate dupa 10 zile, spălate cu 10 ml MeCN și uscate la aer. *Randamentul:* 0,0146 g, 42,94%. *Analiza elementală* pentru $C_{34}H_{67}Co_2La_2N_5O_{20}$: Calculat: C, 32.37; H, 5.35; N, 5.55%. Găsit: C, 32.45; H, 5.30; N, 5.42%.

Cristalografie cu raze X. Măsurătorile de difracție cu raze X pe momocristal pentru compusul **1** au fost efectuate la 293 K la difractometru Xcalibur E echipat cu un detector de zonă CCD și monocromatizat cu grafit, radiația Mo Kα. Poziția atomilor de metal a fost localizată prin metode directe. Atomii rămași au fost găsiți în alternanța seriilor de cicluri având la bază metoda celor mai mici pătrate și hărțile Fourier diferențiale. Toți atomii nonhidrogenici au fost rafinați în aproximarea anizotropă cu matrice completă folosind pachetul software SHELX [7]. Atomii de H legați de C au fost poziționați geometric și tratați ca atomi ficși, iar atomii de hidrogen legați de O au fost localizați din harta diferențială Fourier, pozițiile lor fiind restrânse în timpul rafinamentului.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Compusul tetranuclear $[Co_2La_2(OH)_2(ib)_4(bdea)_2(NO_3)_2]\cdot 2MeCN$ (**1**) (Figura 1) se cristalizează cu două molecule de acetonitril pe unitate de cluster în grupul spațial

$P2_1/n$ a sistemului monoclinic în care a = 14.769(5), b = 9.416(3), c = 19.538(6) Å, β = 100.315(3)° și V = 2673.11(15) Å^3. Clusterul **1** rezidă în centrul de inversiune, având astfel simetria moleculară C_i, ca urmare unitatea asimetrică a celulei elementare conține jumătate din cluster, cu un singur ion Co1 și unul Ln1 și o moleculă de solvent MeCN. Clusterul **1** are nucleul central tetranuclear rombic, strict planar, descris cel mai bine ca un motiv „fluture” cu ionii La^{III} ce ocupă pozițiile „corp” și ionii Co^{III} în locurile „aripi” și aparține unei familii mari a clusterelor de carboxilați denumite complexe „fluture” având în vedere asemănarea structurală cu fluturii. Nucleul clusterului este stabilizat de două grupări OH^-, fiecare dintre ele unind doi ioni La^{III} și unul Co^{III} și poate fi văzut și ca două unități de construcție {$CoLa_2(\mu_3$-OH)} în formă de triunghiuri ale metalelor acoperite cu anion OH^- și care împărtășesc doi atomi de Ln comuni. În clusterul din **1** grupările μ_3-OH se deplasează din planul atomilor de metal cu 0,942 Å.

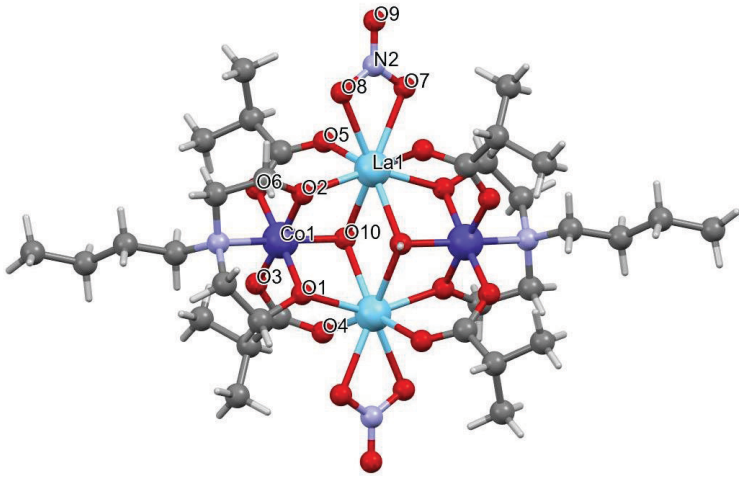


Fig. 1. Structura clusterului $[Co_2La_2(OH)_2(ib)_4(bdea)_2(NO_3)_2]$ în **1**, moleculele de solvent MeCN și grupările dezordonate au fost îndepărtate pentru claritate.

În acest cluster tetranuclear heterometalic stabilizarea periferică a patru centre metalice este asigurată de patru grupări izobutirat și doi co-liganzi $bdea^{2-}$ dublu deprotonați. Ionii de nitrat au completat sfera de coordinare a atomului Ln1. Atomul Co1 este înconjurat de un atom de O din gruparea μ_3-OH, doi atomi de O ce aparțin la doi liganzi de izobutirat cu funcție punte, iar unul de N și doi atomi de O – unui ligand $bdea^{2-}$. Lungimea legăturilor Co−O se încadrează în intervalul 1,881(7)-1,916(6) Å, iar Co−N = 1,967(7) Å (Tabelul 1). Centrul metalic La1 este octacoordonat, antrenați fiind cei doi atomi de O ai grupărilor OH^-, doi atomi de O ai ligandului punte ib^-, doi atomi de O din liganzii $bdea^{2-}$ și doi atomi de O ai unui ion NO_3^- într-un dodecaedru triunghiular distorsionat. Distanțele interatomice La−O sunt în intervalul 2,205(6)–2,428(8) Å (Tabelul 1). Impachetarea clusterului în **1** este reprezentată în Figura 2.

Tabelul 1

Distanțe interatomice (Å) pentru compusul $[Co_2La_2(OH)_2(ib)_4(bdea)_2(NO_3)_2]\cdot 2MeCN$

La1−O2$^{\#1}$	2,205(6)	La1−O10$^{\#1}$	2,328(6)	Co1−O2	1,881(7)
La1−O1	2,234(7)	La1−O10	2,348(6)	Co1−O1	1,893(7)
La1−O5	2,286(8)	La1−O8	2,391(8)	Co1−O3	1,902(7)
La1−O4	2,294(7)	La1−O7	2,428(8)	Co1−O6$^{\#1}$	1,915(8)
Co1−O10$^{\#1}$	1,916(6)	Co1…La1$^{\#1}$	3,189(2)	La1…La1$^{\#1}$	3,936(1)
Co1−N1	1,967(7)	Co1…La1	3,205(2)	Co1…Co1$^{\#1}$	5,038(2)

[1] *Transformările de simetrie folosite pentru a genera atomi echivalenți: #1 −x+1, −y+1, −z*

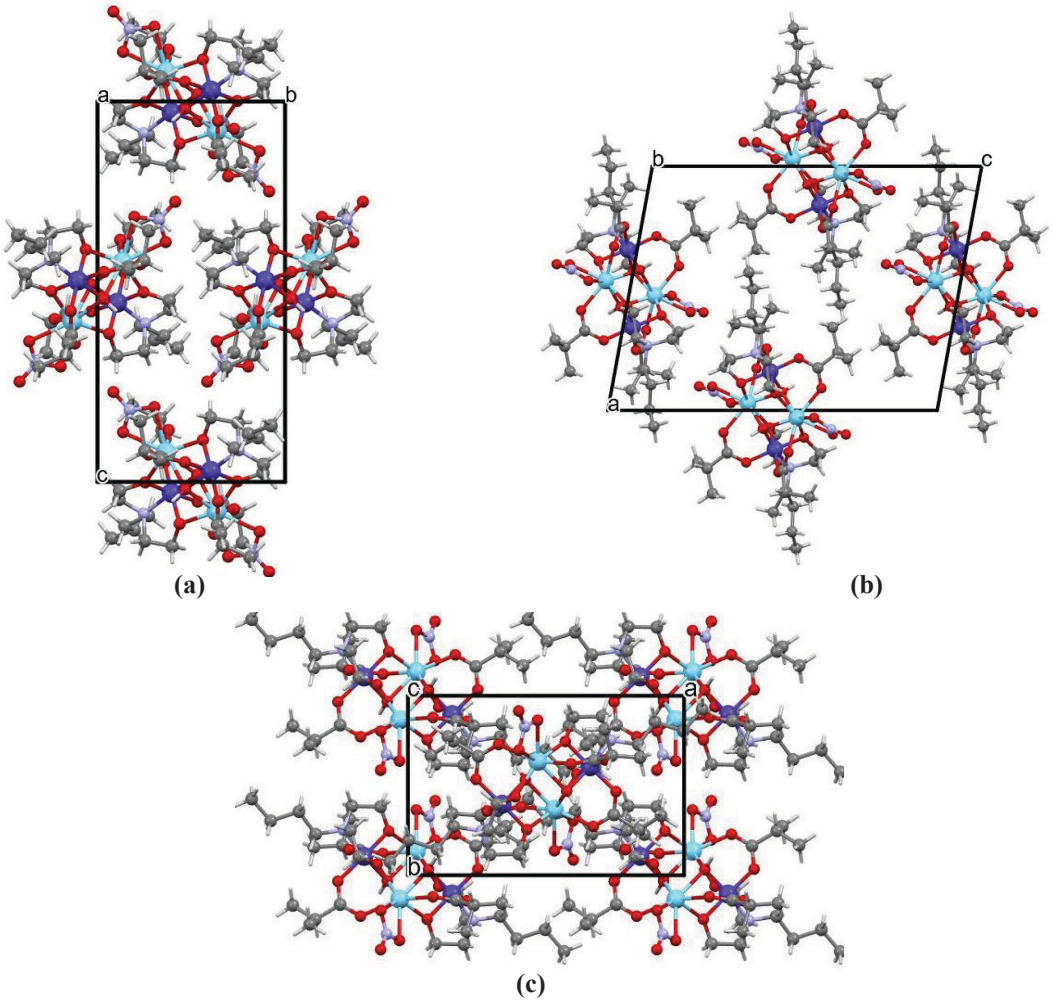


Fig. 2. Impachetarea clusterului în **1** de-a lungul direcției *a* (a), *b* (b) și *c* (c).

CONCLUZIE

În rezumat, reacția dintre $Co(ib)_2$ și $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ cu N-butildietanolamină în mediul MeCN are ca rezultat un cluster heterometalic cu nucleul $\{Co^{III}_2La^{III}_2\}$, separat ca compus cu formula $[Co_2La_2(OH)_2(ib)_4(bdea)_2(NO_3)_2] \cdot 2MeCN$. Cu ajutorul analizei cu raze X s-a determinat structura compusului molecular $[Co_2La_2(OH)_2(ib)_4(bdea)_2(NO_3)_2]$ care poate fi reprezentativa unui „fluture”.

Bibliografie:

1. (a) Papatriantafyllopoulou, C., Moushi, E. E., Christou, G., Tasiopoulos, A. *Filling the gap between the quantum and classical worlds of nanoscale magnetism: giant molecular aggregates based on paramagnetic 3d metal ions.* J. Chem. Soc. Rev. 2016, 45, p.1597. Doi:10.1039/C5CS00590F; (b) Woodruff, D. N., Winpenny, R. E. P., Layfield, R. A. *Lanthanide Single-Molecule Magnets.* Chem. Rev. 2013, 113, p. 5110. Doi:10.1021/cr400018q; (c) Kostakis, G. E.; Perlepes, S. P., Blatov, V. A., Proserpio, D. M., Powell, A. K. *A Database of Topological Representations of Polynuclear Nickel Compounds.* Coord. Chem. Rev. 2012, 256, p.1246. Doi:10.1002/EJIC.201201348; (d) Murrie, M. *Cobalt(ii) single-molecule magnets.* Chem. Soc. Rev. 2010, 39, p.1986. Doi:10.1039/B913279C.
2. (a) Zheng, Y.-Z., Evangelisti, M., Tuna, F., Winpenny, R. E. P. *Mn^{II}–Gd^{III} Phosphonate Cages with a Large Magnetocaloric Effect.* J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, p.1057. Doi:10.1002/chem.201200152; (b) 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. *Review on High-Loading and High-Energy Lithium–Sulfur Batteries.* J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, p. 3314. Doi:10.1002/aenm.201700260.
3. Stati, D., van Leusen, J., Ahmed, N., Kravtsov, V.Ch., Kögerler, P., Baca, S.G. *A $\{Co^{III}_2Dy^{III}_4\}$ Single-Molecule Magnet with an Expanded Core Structure.* Cryst Growth Des. 2023, 23(1), 395—402. Doi:10.1021/acs.cgd.2c01085.
4. Radu, I., Kravtsov, V. C., Krämer, K., Decurtins, S., Liu, S.-X., Reu, O. S., Baca, S. G. *Synthesis, Characterization, and Modeling of Magnetic Properties of a Hexanuclear Amino Alcohol-Supported $\{Co^{II}_2Co^{III}_2Dy^{III}_2\}$ Pivalate Cluster.* J. Phys. Chem. C. 2016, 120(13), p. 7435–7443. Doi: 10.1021/acs.jpcc.6b01378.
5. Radu, I., Kravtsov, V. C., Ostrovsky, S. M., Reu, O. S., Krämer, K., Decurtins, S., Liu S-X., Klokishner S. I., Baca, S. G. *Tetranuclear $\{Co^{II}_2Co^{III}_2\}$, Octanuclear $\{Co^{II}_4Co^{III}_4\}$, and Hexanuclear $\{Co^{III}_3Dy^{III}_3\}$ Pivalate Clusters: Synthesis, Magnetic Characterization, and Theoretical Modeling*. Inorg. Chem. 2017, 56(5), p. 2662–2676. Doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b02827.
6. Malaestean, I. L., Speldrich, M., Ellern, A., Baca, S. G., Kögerler, P. *Heterometallic hexanuclear isobutyrate clusters based on di- and tripodal alcohols.* Polyhedron 2010, 29, p.1990. Doi: 10.1016/j.poly.2010.03.013.

7. Sheldrick, G. M. *A short history of SHELX*. Acta Crystallogr. A 2008, 64, p. 112. Doi:10.1107/s0108767307043930.

Mulţumiri: *Autorii aduc mulţumiri Programului de Stat al R. Moldova (proiect ANCD20.80009.5007.15); D. Stati aduce mulţumire Programului de Burse FMS 2023-2024.*

SINTEZA ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICE A COMPLEXILOR POLIMERICI NOI LUMINESCENȚI $Eu_x(Cht)_{1-x}$

YNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF NEW LUMINESCENT POLYMERIC COMPLEXES $Eu_x(Cht)_{1-x}$

Victor VERLAN, ORCID: 0000-0002-0758-6409
Ion CULEAC, ORCID: 0009-0005-3915-2583
Olga BORDIAN, ORCID:
Ștefan ROBU, ORCID: 0000-0002-9804-5543
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din R. Moldova,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 535.37+678.7

e-mail: vverlan@gmail.com
e-mail: ionculeac@gmail.com
e-mail: bordianolea@gmail.com
e-mail: s.b.robu@mail.ru

Comlexii $Eu_x(Cht)_{1-x}$ pe bază de chitosan (Cht) și europiu trivalent au fost sintezați prin reacție termică directă dintre $Eu((NO)_3)_3\ 6H_2O$ și Cht în soluții de apă distilată și caracterizați prin spectroscopiile IR și fotoluminescență (FL). Vizualizarea microscopică a suprafeței materialului și straturilor subțiri a dezvăluit o omogenitate bună, fără nici o separare de fază. Spectrele de emisie prezentă benzile înguste caracteristice ale ionului Eu^{3+} și banda largă cu maximumul la 480 nm atribuită lui Cht ca gazdă polimerică și ligand a Eu^{3+}. În concluzie, complecșii $Eu_x(Cht)_{1-x}$ pot fi utilizați ca un nou material luminescent pentru aplicarea în medicină, biologie, optoelectronică.

Cuvinte-cheie: *Chitosan, Eu^{3+}, polimeri naturali; fotoluminescență, $Eu_x(Cht)_{1-x}$*

INTRODUCERE

Polimerii de tipul chitosan sunt funcționalizați ca substanțe biologic active și sunt aplicați pe scară largă în domeniul biomedical ca instrumente de diagnosticare și tratament a diferitor boli. Ei pot fi de asemenea grefați polimeric cu medicamente în organismul uman cu diferiți purtători de particule-marcheri. Chitosanul posedă proprietăți fizice și chimice favorabile: precum toxicitate scăzută, biodegradabilitate, biocompatibilitate, proprietăți antioxidante, activitate antimicrobiană, hemocompatibilitate, etc. Cht este solubil în domeniul cu pH acid, dar insolubil în domeniul neutru sau bazic. [1-3]

Extinderea complexului fotoluminescent de chitosan cu ioni trivalenți de Eu(III) prezintă un mare interes pentru diferite aplicații în medicină și biologie [4]. Funcționalizarea biopolimerului necesită dezvoltarea noilor posibilități de aplicare a lui împreună cu ioni de pământuri rare. În lucrare s-a obținut complexele $Eu_x(Cht)_{1-x}$ cu x = 0,25, 0,50 și 0,75 preparați în formă de nanopulbere și straturi subțiri.

SINTEZA LUI $Eu_x(Cht)_{1-x}$

Substanțele chimice chitosanul (Cht) și nitratul de europiu hexahidrat $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ au fost achiziționate de la Sigma-Aldrich.

Principiul metodei de sinteză aplicate aici constă în interacțiunea chitosanului cu ionii de Eu^{3+} la temperatură, prin substituția hidrogenului de la grupa (NH_2 și OH) și formarea legăturei covalente dintre Cht și Eu^{3+}.

S-au obținut aparte soluțiile eqimolare dintre $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.4461 g) și unitatea polimerică a chitosanului (0.161 g) în 150 ml de apă distilată, care au fost agitate în baie cu ultrasunet (42 kHz) la temperatura de 40 ^{0}C timp de 30 min pentru a obține dizolvarea completă. Pentru a obține complexul cu concentrațiile necesare calculate s-au extras din fiecare soluție pregătită cantitatea necesară de soluții cu $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ și Cht și adăugate (amestecate) împreună într-o eprubetă. Sau ales raporturile molare de volum de soluții $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$: Cht 1:1, 1:3 și 3:1.

Soluția mixtă obținută a fost prelucrată timp de 6 ore în baie cu ultrasunet la 70 ^{0}C timp de 6 ore. Materialele obținute după evaporarea apei au fost sedimentate într-un solvent nepolar (hexan). Sedimentele de reacție au fost separate de soluție și apoi spălate cu apă distilată cu alcool etilic (1:2) și uscate la 70 ^{0}C timp de 4 ore în cuptor. În așa mod au fost obținuți în stare solidă de pulbere complecșii $Eu_x(Cht)_{1-x}$ x = 0,25, 0,50 și 0,75. Randamentul la sinteză a complecșilor macromoleculari a fost de cca. 85 %.

Soluțiile rezultante au fost de asemenea turnate pe ceașcă Petri din sticlă, uscate la temperatura camerei până când s-au format pelicule. Filmele au fost formate prin centrifugare sau turnare a soluțiilor pe substrat din sticlă silicată și imediat pus într-o cameră de vid la 55 ^{0}C timp de 4 ore. La temperatură se formează legăturile de coordonare dintre Eu^{3+} și Cht.

Complecșii $Eu_x(Cht)_{1-x}$ sunt dispersabili în apă și la iluminare cu lumina ultravioletă prezintă fotoluminescență cu o bandă de emisie roșie la 616 nm.

SPECTRELE IR A COMPLEXELOR $Eu_x(Cht)_{1-x}$

Pentru a studia interacțiunea dintre chitosan si Eu^{3+} au fost măsurate spectrele IR al complexului $Eu_x(Cht)_{1-x}$ și comparate cu spectrul Cht din literatură (Fig. 1).

Spectrul IR al chitosanului pur cu picul cu intensitatea cea mai puternică la frecvența 1023 cm^{-1} ne arata prezența grupei eterice, banda lată în regiunea 3400-2500 cm^{-1} și picul amprentei digitale 890 cm^{-1} – prezența grupei OH, două picuri în regiunea 3300 cm^{-1} prezența grupei –N-H, picul 2865 cm^{-1} – prezența grupei metin [3].

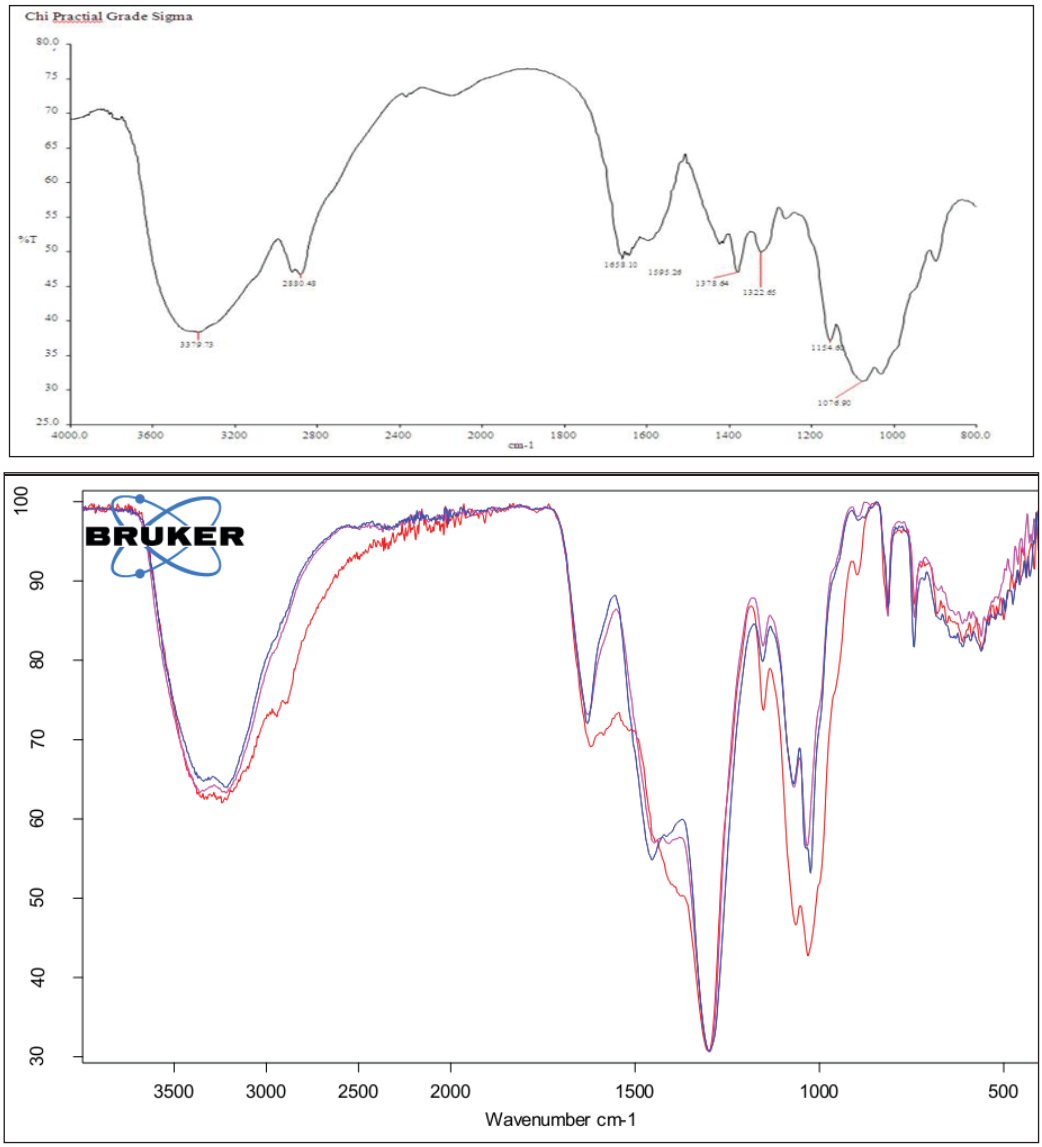


Fig. 1. Spectrele IR al chitosanului (sus) și complexelor $Eu_x(Cht)_{1-x}$ (jos)

Examinarea spectrelor IR a poziției picurilor pentru fiecare complex $Eu_x(Cht)_{1-x}$ au dat posibilitatea de determinat următoarele picuri de absorbție în domeniul infraroșu. Pozițiile maximurilor de absorbție a complexelor, obținute experimental, sunt următoarele:

Complexul cu x = 0.75: 3241,22, 2942,79, 2896,66, 1620,63, 1299,26, 1162,08, 1063,71, 1031,25, 897,67, 816,16, 741,06, 748,06, 680,98, 612,45, 586,74, 559,16, 524,15, 500,03, 472,97, 438,68, 416,17 cm^{-1}.

Complexul cu x = 0.50: 3359,87, 3219,01, 1627,46, 1297,61, 1152,77, 1069,33, 1033,46, 896,57, 814,51, 742,53, 611,46, 580,80, 476,63, 461,53, 446,20, 430,67 $cm^{-1.}$

Complexul cu x = 0.25: 3333,75, +3212,54, 1629,64, 1454,21, 1299,75, 1154,17, 1070,34, 1024,18, 813,72, 743,51, 611,60, 560,99, 495,99, 475,16, 456,72, 439,54, 429,42 cm^{-1}.

Se observă modificări în comparație cu spectrul IR a chitosanului curat si anume: apariția picurilor noi. Au apărut picuri noi în domeniu 3333 - 3360 cm^{-1} și 1454,21, și au dispărut sau s-au micșorat puternic în intensitate picurile 2942,79,, 2896,66, 1163,71, 897,67, 748,06, 680,98, 524,15, 500,03.

Studiul spectrului IR al chitosanului și Eux(Cht)1-x în funcție de raportul x ne indică faptul că în urma complexării cu raportul 1:1, 3:1 și 1:3 se obțin complexe asemănătoare la diferite x, dar intensitatea picurilor este diferită și mai mare decât cea a Cht și, în plus, apar picuri noi iar altele dispar. Cu mărirea concentrației de Eu^{3+} în complex intensitatea picurilor se mărește. Toate acestea indică apariția legăturii chimice a ionului de Eu^{3+} în complexe. Se presupune schimbări și modificări a legăturilor din grupul NH_2-OH în NH_2-O-Eu și ca rezultat formarea conglomeratelor de tipul $Eu_x(Cht)_{1-x}$. Aceste concluzii sunt prezentate pe Fig. 5 la sinteza complexului $Eu_x(Cht)_{1-x}$.

FOTOLUMINESCENȚA COMPLEXELOR $Eu_x(Cht)_{1-x}$

Se observă tendința de creștere a FL (Fig. 2) cu apropierea de proporție 3:1 a complexului și care corespunde părții de stechiometrie în complexul $Eu(Cht)_3$. La excitare cu laserul 405 nm apare un maximum de FL la 480 nm, care se atribuie luminescenței lui chitosan ca ligand în acest conglomerat cu Eu^{3+}. Cu creșterea părții de Cht în complex maximumul de intensitate de FL 480 nm se deplasează spre domeniul IR, care la concentrația de 1-x = 0.75 corespunde optimului intensității de FL și probabil completării legăturii covalente cu Eu^{3+}.

Celelalte benzi de FL sunt atribuite luminescenței caracteristice ionului de Eu(III) cu tranzițiile de tipul $^5D_0 \rightarrow {}^7F_i$ pentru i= 0,1,2,3,4 cu maximurile de FL la 580, 585, 616, 650 și 695 nm. Cea mai intensivă tranziție de luminescență este $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ și este atribuită tranziției dipolului electric a ionului. Luminescența ionului Eu^{3+} din complex este cauzată de absorbția luminii de către Cht ca ligand și transmiterea energiei de absorbție către ionul Eu^{3+}, așa numitul „efect de antenă”. În așa mod are loc transferul de energie excitată din domeniul de lumină UV în domeniul vizibil - roșu.

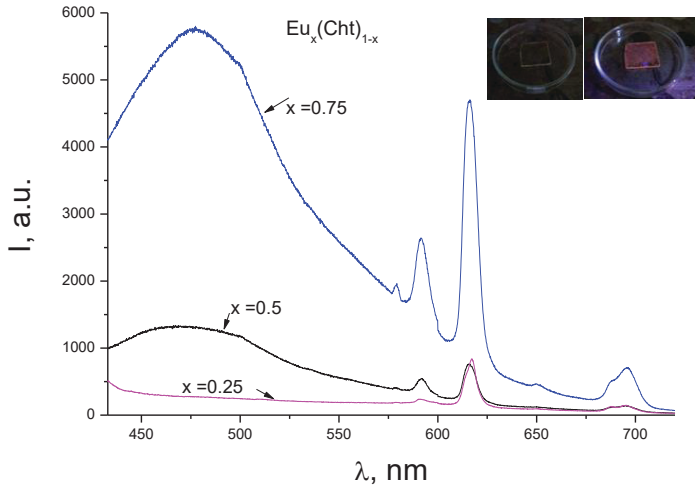


Fig. 2. Spectrele de FL a probelor depuse pe support de sticlă prin metoda casting și imaginele probei la iluminare fără și cu lumina UV

Din analiza spectrelor de FL și IR se propune schema de sinteză a complexului $Eu_x(Cht)_{1-x}$ și formarea legăturilor chimice a lui.

În rezultatul agitării termice dintre $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ și Cht în soluție apoasă se formează ioni de Eu^{3+} și se agită termic legăturile NH_2 și OH de la Cht Eu^{3+}. Ca rezultat, se formează legăturile ciclice de coordinare cu ionul de Eu^{3+}. Schema de formare a legăturilor de coordinare prezentată pe Fig. 5 este analogică schemei propusă de [5] pentru complexul lui Pr3+ cu chitosan.

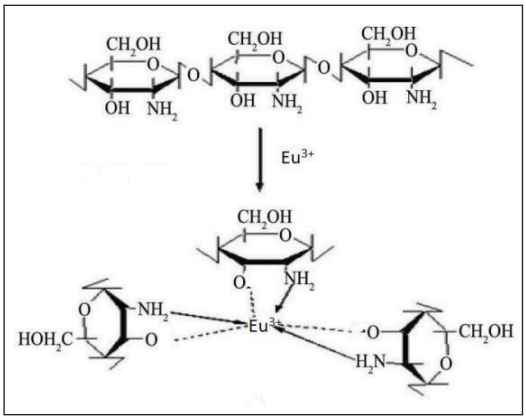


Fig. 5. Schema de sinteză a complex-ului $Eu_x(Cht)_{1-x}$

CONCLUZII

Au fost sintezați complecși $Eu_x(Cht)_{1-x}$ cu proprietăți lminescente pe baza chitosanului modificat. Grefarea covalentă a complexelor a fost realizată prin coordonare între ionii Eu^{3+} și Cht.

Referințe:

1. Wang, J.; Wang, L.; Yu, H.; Abdin, Z.; Chen, Y.; Chen, Q.; Zhou, W.; Zhang, H.; Chen, X. Recent progress on synthesis, property and application of modified

chitosan: An overview. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, *88*, 333–344. [**Google** [1] **Scholar**] [**CrossRef**] [**PubMed**]
2. Izumrudov, V.; Volkova, I.; Grigoryan, E.; Gorshkova, M. Water-soluble nonstoichiometric polyelectrolyte complexes of modified chitosan. *Polym. Sci.* **2011**, *53*, 281–288. [**Google Scholar**] [**CrossRef**]
3. Balaram, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact.*Geosci. Front.* **2019**, *10*, 1285–1303. [**Google Scholar**] [**CrossRef**]
4. Xiao-qi Liu, Xin-xin Zhao,· Yan Liu, Ting Zhang Review on preparation and adsorption properties of chitosan and chitosan composites. . Polymer Bulletin PAPER, https://doi.org/10.1007/s00289-021-03626-9
5. Eny Kusrini, Nofrijon Sofyan, Nyoman Suwartha, Gefin Yesya, Cindy Rianti Priadi. Chitosan-praseodymium complex for adsorption of fluoride ions from water. JOURNAL OF RARE EARTHS, Vol. 33, No. 10, Oct. 2015, P. 1104 https://doi.org/10.1007/s00289-021-03626-9

Acnolegment. *Această lucrare a fost finanțată de ANCD din Republica Moldova din proiectele 20.80009.5007.14 și 22.80013.5007.6BI.*

ВЫСОКОЧАСТОТНОЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ – КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

HIGH-FREQUENCY ELECTROSPARK ALLOYING - AS A WAY TO IMPROVE THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF METALS

Анатолий ПАРАМОНОВ, ORCID: 0009-0005-2513-7112
Владимир ПАРШУТИН, ORCID: 0009-0009-7883-4746
Александр КОВАЛЬ, ORCID: 0009-0007-9582-924x
Institutul de Fizica Aplicată, or. Chșinău, RM

CZU: 621.9.048.4

e-mail: paramonov41@mail.ru
e-mail: vlad.parshutin40@mail.ru
e-mail: sasha.covali@mail.ru

In work, the reasons, which affect quality characteristics of electrospark coatings, are considered. It is shown, that quality characteristics of the deposited layers depend on frequency, porosity and energy of impulses. For improvement of quality of coverings, it is necessary to provide smooth input of energy in a spark gap. It is shown that high-frequency alloying allows receiving coverings with the increased hardness, low roughness and high corrosion resistance in acids, especially in water and saline solution.

Ключевые слова: электроискровое легирование, коррозия, сталь, твердые сплавы.

ВВЕДЕНИЕ

Продолжительная и бесперебойная работа различных машин, станков и механизмов в настоящее время является актуальной задачей с точки зрения экологии и финансовой эффективности. Это можно обеспечить не только изготовлением деталей из материалов с высокими физико-химическими свойствами, но и различными методами модификации рабочих поверхностей.

Известны и альтернативные методы – нанесение защитных и упрочняющих покрытий на рабочие поверхности деталей аппаратов и машин. В результате этого, за счёт изменения физико-механических свойств рабочих поверхностей существенно меняются их характеристики: увеличиваются твёрдость и износостойкость, коррозионностойкость и т.п.

Актуальны и различные способы восстановления изношенных (в допустимых пределах) деталей, а затем и упрочнения восстановленного слоя. Это позволяет существенно экономить финансовые средства, за счёт существенной разницы в цене между новой деталью и восстановленной.

Для восстановления рабочих размеров изношенных деталей используются различные методы: электрохимические, электрофизические, механические и т. д.

Наибольший интерес представляют методы, которые позволяют наносить износостойкие покрытия большой толщины [1-3].

Наиболее известная группа из электрофизических методов обработки – электроэрозионная обработка. В неё входят: электроискровая, электроимпульсная, электроконтактная и анодно-механическая обработки. Электроискровая разделилась на два вида: электроэрозионная размерная обработка и электроискровое легирование (ЭИЛ). В настоящее время именно ЭИЛ является наиболее перспективным методом для упрочнения и восстановления различных металлических поверхностей. В результате обработки наносимое покрытие значительно изменяет свойства обработанной поверхности. Но процесс можно вести так, что при отсутствии изменения размеров детали, свойства поверхности изменяются благодаря её диффузионному обогащению элементами, входящими в состав электрода.

И если физико-механическим свойствам покрытий исследователи уделяют значительное влияние, то коррозионные очень мало изучены. А они очень важны – ведь в основном обрабатывают детали из различных видов стали. Окружающая среда, материал электродов, многократное термоциклическое воздействие происходящие в зоне действия разряда могут значительно изменять коррозионные свойства как в сторону улучшения, так и в сторону ухудшения.

Цель работы – исследование влияния процесса высокочастотного ЭИЛ на физико-химические (в первую очередь коррозионные свойства) обработанных металлических поверхностей.

МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Как было сказано выше пристального внимания коррозии не уделялось, хотя даже в немногочисленных работах [4-9] было показано, что ЭИЛ повышает коррозионную стойкость обработанных деталей.

В последнее время это упущение стремительно наверстывается, особенно за рубежом [10-15]. Например, различные стальные изделия работают не только при высоких нагрузках, но и в агрессивных средах (кислоты, щелочи, морская вода и т. д.). Поэтому необходимо обеспечить не только высокую износостойкость, но и коррозионностойкость рабочих поверхностей. Так, высокотемпературная подшипниковая сталь М50 используется для изготовления высокотемпературных подшипников, которые широко используются в морской промышленности. При высокой твердости М50 неустойчива к коррозии. Повысить её устойчивость удалось при ЭИЛ хромом [10]. Различные углеродистые стали востребованы с автомобильной промышленности – и проблема опять в низкой коррозионной стойкости. К тому же механическая и тепловая обработки (сварка) могут еще больше снизить коррозионную стойкость. ЭИЛ электродами из WC/TiC/Co/Ni позволило значительно уменьшить токи коррозии [11]. При этом было замечено, что увеличение энергии импульсов не всегда приводит к увеличению массопе-

реноса (значительные объемы материала электрода разбрызгивается) и при этом значительно увеличивается коррозионный процесс. Наиболее широко для восстановления и упрочнения используются твердосплавные электроды из карбида титана и карбида вольфрама, как по отдельности, так и вместе (с кобальтовой связкой) в различных пропорциях [12]. Значительное уменьшение коррозии (при увеличении износостойкости) наблюдается при обработке молибденовыми электродами [15].

Тем не менее не все исследователи стараются найти зависимость коррозионных свойств обработанных поверхностей от параметров процесса ЭИЛ, среди которых: частота и энергия импульсов, напряжение, применяемый электрод-инструмент, окружающая среда и материал электродов.

Есть отличие в самом ЭИЛ - за рубежом предпочитают легирование вращающимся электродом, в то время как в СССР и странах соц. лагеря в основном использовали ручные вибраторы или многоэлектродные вращающиеся головки при механизированном легировании. Зачастую ЭИЛ ведут в среде инертных газов (аргон), считая, что они помогают защитить от взаимодействия с атмосферным кислородом и охлаждать электрод от чрезмерного перегрева. Но результаты неоднозначны. Есть работы, указывающие на отсутствие явного положительного эффекта от применения аргона [16, 17]. Существенное влияние оказывает и вращающийся электрод. При его применении необходимы сложные системы для поддержания нужного межэлектродного зазора, только круглые электроды, невозможность смены позиции электрода относительно детали в пространстве в процессе легирования. Несмотря на недостатки применяют его в основном потому, что он обеспечивает значительно меньшую шероховатость и большую равномерность, по сравнению с известными классическими ручными вибраторами.

Как было сказано выше, стремление увеличить толщину получаемого слоя за счет увеличения энергии в импульсе снижает коррозионные свойства покрытия [11]. В работах [18, 19] также замечено, что стремление получить толстые слои работая с большими энергиями ведет к перегреву подлодки и снижает положительные стороны ЭИЛ. Да, увеличением энергии и частоты импульсов заметен рост толщины покрытия, но после 3 мин обработки она начинает уменьшаться [18]. Существенное влияние на формирование покрытия оказывают частота, скважность и форма импульсов. Наблюдается накопление энергии при повышении частоты импульсов – частота импульсов (или их группирование) и пауза между ними задают накопление тепла (рис. 1). Но слишком большие энергии приводят не только к большему массопереносу, а также к пористости и трещинам. Поэтому следует уменьшать энергию при увеличении частоты импульсов. В ходе исследований отмечается, что при применении вибрационной системы для точного расчета энергии идущей на ЭИЛ необходимо чтобы частота импульсов совпадала с частотой вибрации электрода.

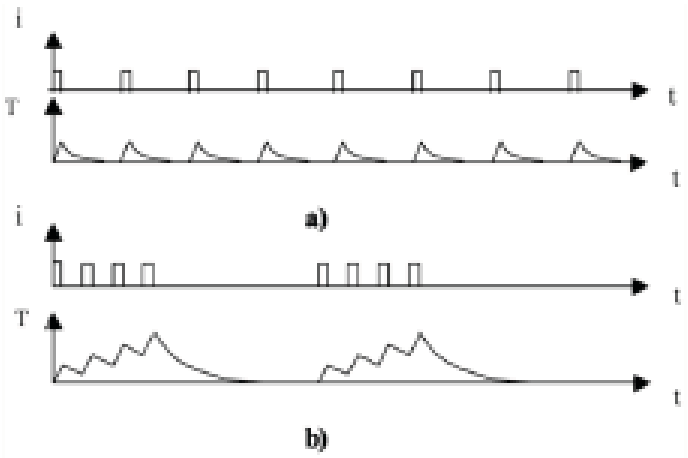


Рис. 1. Влияние имульсов на накопление тепла на детали: а – единичные, б – группами [19].

Но еще с 80-х годов был запатентован ручной высокочастотный вибратор, позволяющий работать на частоте до 2000 Гц (у обычного 100 Гц, иногда до 400 Гц) [20]. Было также показано, что существует возможность и безвибрационного легирования – вибрация возникает при движении электрода по детали за счет микронеровностей на их поверхностях [21, 22]. Работа на высоких частотах существенно улучшает качественные характеристики получаемых покрытий [21], благодаря эффекту накопления тепла в зоне обработки (рис. 2). Использование значительно меньших рабочих емкостей по сравнению с обычным ЭИЛ (8-50 мкФ вместо 200-1000 мкФ) позволяет делает процесс аккумулирования тепла более плавным, что резко снижает пористость и трещинообразование. Необходимо отметить – есть информация об установках, работающих на частотах до 20000 Гц, но на самом деле это частота следования искровых импульсов. При этом сам вибратор работает с частотой до 400-500 Гц. Как было показано в работах [23-25] при отсутствии синхронизации подачи искровых импульсов с положением электрода в пространстве, в реальности из 20000 Гц рабочими будут 500-1500 Гц.

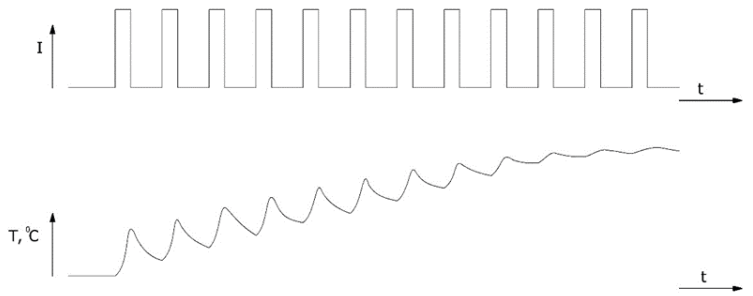


Рис. 2. Накопление тепла в зоне обработки при высокочастотном легировании.

Исследования показали улучшение качественных характеристик (привес, сплошность, шероховатость) при использовании ВЧ вибратора, но отсутствовали данные по коррозии, которым мы теперь и уделяем внимание.

В ходе исследований [26] были выявлены особенности электрохимического и коррозионного поведения легированных поверхностей в кислых, нейтральных и щелочных средах. В качестве подложки использовались образцы из стали Ст. 3. На неё наносили различные покрытия: титан, никель, титан-никель, сплав ТНМ-20. Кроме того, изучались покрытия титана на никеле, никеля на титане и титана на титане, а также поведение чистых металлов. Обработку проводили на установках для электроискрового легирования: универсальной – ПЭЛ-28 и высокочастотной ПЭЛ-2000. Покрытия наносили в один слой толщиной порядка 100 мкм на трех режимах: I – энергия в импульсе 0,028 Дж при частоте 200 Гц; II – энергия в импульсе 0,8-1,2 Дж при частоте 50 Гц; III – энергия в импульсе 0,028 Дж при частоте 1500 Гц. Удельное время легирования составляло для высокочастотного режима 1-1,5 мин/см^2, а для остальных режимов – 2-3 мин/см^2. Качество покрытий при НЧ (левая сторона) и ВЧ легировании (правая сторона) показано на рис. 1.

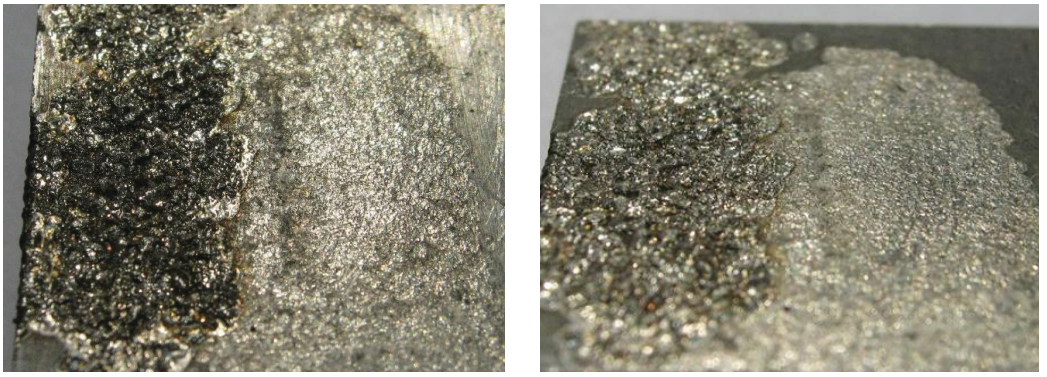


Рис. 1. Покрытие ВК8 на стали Ст.45 при низкочастотном (на рисунке слева) и высокочастотном (на рисунке справа) легировании.

Установлено, что электрохимическое поведение и коррозионная стойкость обусловлены фазовым составом, шероховатостью и пористостью покрытия, а также режимами нанесения. Как видно из табл. 1 при ВЧ легировании значительно снижается скорость коррозии, особенно в воде и 20%NaCl [26]. При этом длительности испытаний в кислотах составляли 15-60 мин., в воде, соли и щелочи – до 15 суток.

Таблица 1.

Влияние состава среды на скорость коррозии металлов и покрытий (г/м²·ч) при комнатной температуре

Металл	H_2SO_4 (48%)	Концентрированная кислота			3об. HCl + 1 об. HNO_3	Вода	20% NaCl	20% NaOH	Модельн. среда 7 г/л NaCl + 7 г/л Na_2SO_4
		H_3PO_4 (85%)	HCl (38%)	HNO_3 (68%)					
Ni	0	0	9,45	424,5	100,5	$1,2\cdot10^{-3}$	$5,9\cdot10^{-3}$	$1,2\cdot10^{-3}$	$3,7\cdot10^{-3}$
Ti	23,6	8,2	16,1	0,2	0,61	$0,15\cdot10^{-3}$	$1,5\cdot10^{-3}$	$4,2\cdot10^{-3}$	$1,1\cdot10^{-3}$
Ст. 3	36,6	1,05	150,5	62,8	139,8	$168\cdot10^{-3}$	$756\cdot10^{-3}$	$5,6\cdot10^{-3}$	$610\cdot10^{-3}$
Ст. 3-Ti (НЧ+ВЧ)	30,1	3,2	40,3	14,4	74,3	$2,45\cdot10^{-3}$	$4,7\cdot10^{-3}$	$3,4\cdot10^{-3}$	$4,1\cdot10^{-3}$
Ст. 3-Ni (ВЧ)	5,5	0,9	47,2	120,7	113,4	$4,4\cdot10^{-3}$	$12,8\cdot10^{-3}$	$3,1\cdot10^{-3}$	$9,2\cdot10^{-3}$
Ст. 3-Ti-Ni (НЧ)	16,7	3,3	48,5	66,4	87,6	$0,8\cdot10^{-3}$	$6,4\cdot10^{-3}$	$4,7\cdot10^{-3}$	$5,1\cdot10^{-3}$

Повышение частоты легирования позволило снизить шероховатость получаемых покрытий и повысить сплошность. Но в кислотах значительное повышение коррозионной стойкости не всегда бывает достижимо из-за включения материала подложки в покрытие.

В связи с этим дальнейшие исследования были направлены на определение фазового и элементного состава покрытий, полученных при легировании титаном никеля и титана, никеля – титаном, стали – сплавами ТНМ-20 и ВК8. Исследовалось и коррозионное поведение покрытий ВК8, ТНМ-20 и Ti-Ni на стали при высокочастотном ЭИЛ [27]. В ходе этого было выявлено, что легирующий материал оказывает существенное влияние на состав покрытия. Так при легировании стали на ВЧ режиме титаном или ВК8 на поверхности полученного покрытия превалирует материал подложки (70-80%), а легировании никелем только до 35%. Обработка стали ТНМ-20, ВК8 и титаном с никелем позволяет уменьшить токи коррозии в 2-4,5 раза, но наиболее предпочтительными с точки зрения снижения коррозионных потерь оказались сплавы ВК-8 и ТНМ-20. Этот результат достигается благодаря не только нанесению коррозионностойких материалов, но и полу-

чению коррозионностойких соединений железа, за счет изменения энергетических параметров искрового промежутка.

Результаты исследований высокочастотного легирования были успешно применены на практике для восстановления и упрочнения различного режущего инструмента (рис. 3).

Рис. 3. Результаты нанесения покрытий Т15К6 и ВК8 на различные детали.

По результатам практических работ были получены патенты [28, 29], в которых отражено, что высокочастотное электроискровое легирование является современным и перспективным способом повышения физико-химических свойств металлических поверхностей.

ВЫВОДЫ

1. В ходе работ выявлено, что качественные характеристики наносимых слоев зависят от частоты, скважность и энергии импульсов.

2. Высокочастотное легирование позволяет обеспечить плавное аккумулирование тепловой энергии импульсов, и тем самым уменьшить пористость и трещинообразование покрытий.

3. Покрытия, нанесенные твердосплавными электродами при высокочастотным ЭИЛ обладают не только повышенной твердостью, низкой шероховатостью, но и высокой коррозионной стойкостью, особенно в воде и солевом растворе.

Литература:

1. Хасуи А., Моригаки О. Наплавка и напыление. М.: Машиностроение, 1985.
2. Леонтьев П. А., Хан М. Г., Чеканов Н. Т. Лазерная поверхностная обработка металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1986.
3. Сборник «Диффузионное насыщение и покрытия на металлах». Киев: Наукова думка, 1977.
4. Лазаренко Н. И. Изменение исходных свойств поверхности катода под действием искровых электрических импульсов, протекающих в газовой среде. Электроискровая обработка металлов. 1957. Вып. 1, с. 70-94.
5. Лазаренко Н. И., Лазаренко Б. Р. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Электронная обработка материалов, 1977, № 3, с. 12-16.
6. Решетников С. М., Вдовин С. Ф. Применение метода электроискровой металлизации для повышения коррозионной стойкости нелегированной стали. Электронная обработка материалов, 1977, № 3, с. 33-37.
7. Чернова Г. П., Томашов Н.Д., Федосеева Т. А. и др. Повышение коррозионной стойкости сплавов нанесением на них покрытий методом электроискрового легирования. Электронная обработка материалов, 1977, № 4, с. 42-46.
8. Касаткин Э. В. и др. Возможность применения электроискрового легирования для создания стойких и эффективных электродов в электрохимических процессах. Электронная обработка материалов, 1978, № 6, с. 28-33.
9. Вдовин С. Ф. и др. Защита от атмосферной коррозии методом электроискрового легирования. Электронная обработка материалов, 1988, № 6, с. 15-17.
10. Cao, G., Zhang, X., Tang, G., et al. Microstructure and corrosion behavior of Cr coating on M50 steel fabricated by electrospark deposition. Journal of Materials Engineering and Performance, 2019. V. 28, № 7, p. 4086-4094.

11. Aghajani, H., Hadavand, E., Peighambardoust, N., et al. Electro spark deposition of WC-TiC-Co-Ni cermet coatings on St52 steel. Surfaces and Interfaces. 2020. V. 18. № 3, 100392.
12. Jiao, Z., Peterkin, S., Felix, L., et al. Surface modification of 304 stainless steel by electro-spark deposition. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018. V. 27, № 9, p. 4799-4809.
13. Korkmaz, K., Investigation and characterization of electrospark deposited chromium carbide-based coating on the steel. Surf. Coat. Technol., 2015. Vol. 272, p. 1–7.
14. Lin, N. M., Li, M. L., Zou, J. J., et al. Study on fabrication and corrosion resistance of Ni-based alloy coating on P110 steel by electro spark deposition, J. Mater. Eng. Perform., 2013. V. 22, № 5, p. 1365–1370.
15. Wang, W., Du, M., Zhang, X., et al. Preparation and properties of Mo coating on H13 steel by electro spark deposition process. Materials 2021. V. 14, 3700. 15 p. https://doi.org/10.3390/ma14133700.
16. Johnson R. N., Sheldon G. L. Advances in the electrospark deposition coating process. Journal of Vacuum Science and Technology A. 1986. № 6, p. 2740-2746.
17. Joyce A. M. Analysis of metallurgically bonded electrospark deposited coatings. Master's diss., University of New Orleans, New Orleans, USA, 2019. 82p.
18. Wang, P., Pan, G., Zhou, Y., Qu, J. and Shao, H. Accelerated Electrospark Deposition and the wear behavior of coatings. Journal of Materials Engineering and Performance, 1997, vol. 6, no. 6, pp. 780-784.
19. Peterkin, S. Electro-spark deposition machine design, physical controls and parameter effects. Master's diss., University of Waterloo, Ontario, Canada, 2016. 130 p.
20. Фурсов, С.П., Парамонов, А.М., Добында, И.В., Семенчук, А.В. Источники питания для электроискрового легирования. Кишинёв, 1983. 144 с.
21. Ливурдов, В. И. и др. Качество поверхностного слоя сталей после электроискрового легирования с использование генератора независимых импульсов. Электронная обработка материалов, 1984, № 4, с. 18-20.
22. Парамонов, А. М. и др. Исследование перспективы использования безвибрационного электроискрового легирования. Электронная обработка материалов, 1997, № 5-6, с. 28-32.
23. Парамонов, А.М., Коваль, А.В. Разработка источников питания для электроискрового легирования с ручным вибрирующим электродом, ЭОМ. 2020, № 1, с. 67-75.
24. Парамонов, А. М., Пасинковский, Е. А., Коваль, А. В. К вопросу расширения частотного диапазона электроискрового легирования. ЭОМ, 2006, № 1, с. 22 – 27.
25. Парамонов, А. М., Пасинковский, Е. А., Коваль, А. В. Временные параме-

тры вибрирующего электрода в условиях электроискрового легирования. ЭОМ, 2006, № 2, с. 9-12.

26. Koval, A. V. Study of corrosion behavior of coatings produced on steel with electrospark alloying using a hand high-frequency vibrator. SEAE 2022, vol. 58, № 2, p. 176-183.
27. Koval, A. V. Peculiarities of formation of phase and elemental composition during electrospark alloying using a manual high-frequency vibrator. SEAE 2023, vol. 59, № 3, p. 271-280.
28. INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ŞTIINŢE A MOLDOVEI. Procedeu de sporire a rezistenţei la coroziune a oţelurilor. Brevet №. 561. Inventatori: Parşutin, Vl., Paramonov, A., Pasincovschii, E., Covali, A., Cernîşeva, N., Şoltoian, N. Publ. 30.11.2012, BOPI nr. 11/12.
29. INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ŞTIINŢE A MOLDOVEI. Procedeu de obținere a acoperirii multistrat prin metoda alierii cu scântei electrice. Brevet №. 685. Inventatori: Parşutin, Vl., Paramonov, A., Covali, A., Agafii, V., Cernîşeva, N. Publ. 31.10.2013, BOPI nr. 10/13.

PARTICULARITĂȚI STRUCTURALE ALE FORMĂRII NANOSTRATURILOR DE CdS PE SUBSTRATURI DE ZnO ȘI SnO_2

SURFACE ELECTRONIC PROPERTIES OF CDS THIN FILMS ON ZNO AND SNO2 SUBSTRATES

Corneliu ROTARU, ORCID: 0000-0003-0787-4379
LCȘ Fizica Semiconductorilor și Dispozitivelor, Facultatea de Fizică și Inginerie,
Universitatea de Stat din Moldova,
Republica Moldova

CZU:

e-maul: corneliu.rotaru@usm.md

CdS is a material whose physical properties with optoelectronic applications are influenced by the preparation technology, especially the type of substrate and its temperatures. CdS thin films were deposited by the CSS method on TCO (AZO, SnO_2)/Glass substrates, varying the substrate temperature between 280-460°C and keeping the evaporation temperature constant at 630°C. Grazing Incidence X-ray Diffraction (GI-XRD) and X-ray Reflectivity (XRR), were used for structural characterizations. The substrate temperature increase (CdS/ZnO:Al/Glass structure) results in decrease of the microstrain values.

***Cuvinte-cheie**: CdS, nanostrat, GI-XRD, XRR.*

INTRODUCERE

CdS este un material pe larg utilizat în celule solare [1] si este de perspectivă pentru aplicare în optoelectronică. [2] Deaceea, în ultimii ani au sporit cercetările proprietăților fizice ale acestuia. În aceasta lucrare este studiată structura straturilor de CdS în dependență de temperatura de depunere pe suporturi de ZnO și SnO_2, care sunt pe larg aplicate în fotovoltaica.

EXPERIMENT

Filmele subțiri de CdS au fost depuse prin metoda CSS pe substraturi TCO (AZO, SnO_2)/sticlă, variind temperatura substratului între 280-460°C și menținând constantă temperatura de evaporare la 630°C (Tabelul 1). Tehnologia CSS utilizată pentru prepararea probelor este descrisă în [3]. Analiza structurală a fost efectuată prin utilizarea difractometrului de raze X cu tub de $Cu_{K\alpha}$ în geometrie de incidență sub unghiuri mici (GI-XRD): intervalul unghiurilor de incidență 0,3-1,0° și în configurația θ-θ și reflectivitatea în raze X (XRR). Analiza difracției de raze X, inclusiv Rietveld refinement, a fost efectuată prin utilizarea software-ului Fullprof Suite [4] și software-ului Malvern PANalytical Highscore [5] prin utilizarea bazei de date ICDD pdf4+ [6].

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Un rezumat al parametrilor tehnologici pentru filmele subțiri de CdS preparate pe diferiți oxizi conductivi transparenți (și anume ZnO:Al și SnO_2, timpul de depunere a fost menținut constant) și proprietățile fizice măsurate sunt prezentate în Tabelul 1. Analiza tablourilor de difracție a razelor X a fost efectuată prin aplicarea teoriilor cunoscute [7, 8, 9, 10, 11] pentru simularea tablourilor de difracție, Rietveld refinement ș.a. Pentru calculrea dimensiunilor nanocristalitelor și microstrain-ului s-a folosit metoda Williamson-Hall [7] modificată pentru funcția de profil Pseudo-Voight [8]

Tabelul 1

Parametri tehnologici nanostraturile CdS depuse pe substraturi ZnO:Al/Glass și SnO_2/Glass

CdS/			
ZnO:Al/Glass (sticlă)		SnO_2/Glass (sticlă)	
T_{substr} (°C)	Grosime (nm)	T_{substr} (°C)	Grosime (nm)
463	61,6	454	78,2
419	48,9	411	68,9
369	28,7	361	99,3
323	27,2	315	50,8
295	28,4	280	28,9
T_{source}=605°C			

1. Analiza difracției de raze X pentru structura CdS/ZnO:Al/Glass. Modelul de difracție de raze X pentru filmele subțiri CdS preparate pe structura ZnO:Al/Glass este influențat de temperatura substratului (Fig. 1 a). Filmele au o structură cubică F-43m (date analogice sunt date în #04-014-0285 [6]), deși substratul are o structură hexagonală aparținând grupului P63m. Se poate observa că cu cât temperatura substratului este mai mare, cu atât intensitatea în tabloul de difracție mai mare (un factor de 20) a maximului (111) pentru CdS. Mărirea temperaturii substratului peste 420°C determină formarea de nanopelicule subțiri cu dimensiunea medie a cristalitelor de aproximativ 4 ori mai mare decât cele de ~290°C (Fig. 2 a). Calculele efectuate pentru microtensiuni (microstrain) împreună cu tablourile de difracție GI-XRD au demonstrat că mărirea temperaturii suportului are ca rezultat formarea unor nanostraturi mai perfecte din punct de vedere structural. Microtensiunile se micșorează pentru întregul interval de temperatură al substratului de cca două ori.

3.2 Analiza difracției de raze X pentru structura CdS/SnO_2/Sticlă. Schimbarea substratului de la ZnO:Al la SnO_2 are ca rezultat modificări majore ale modelului XRD Fig.

1 b. După cum rezultă din analiză (Reitveld refinement), filmele subțiri CdS sunt hexagonale (P 63 mc - analogic cu #01-075-1545 [6]), indiferent de temperatura suportului, deși straturile de SnO_2 sunt de structură tetragonală. Dimensiunile cristalitelor sunt se află în intervalul 7-22 nm și nu prezintă o degradare monotonă ca în cazul precedent, dar au maxim în jur de 360°C (Fig. 2 b). Pe de altă parte, microtensiunile are o valoare minimă pentru această temperatură.

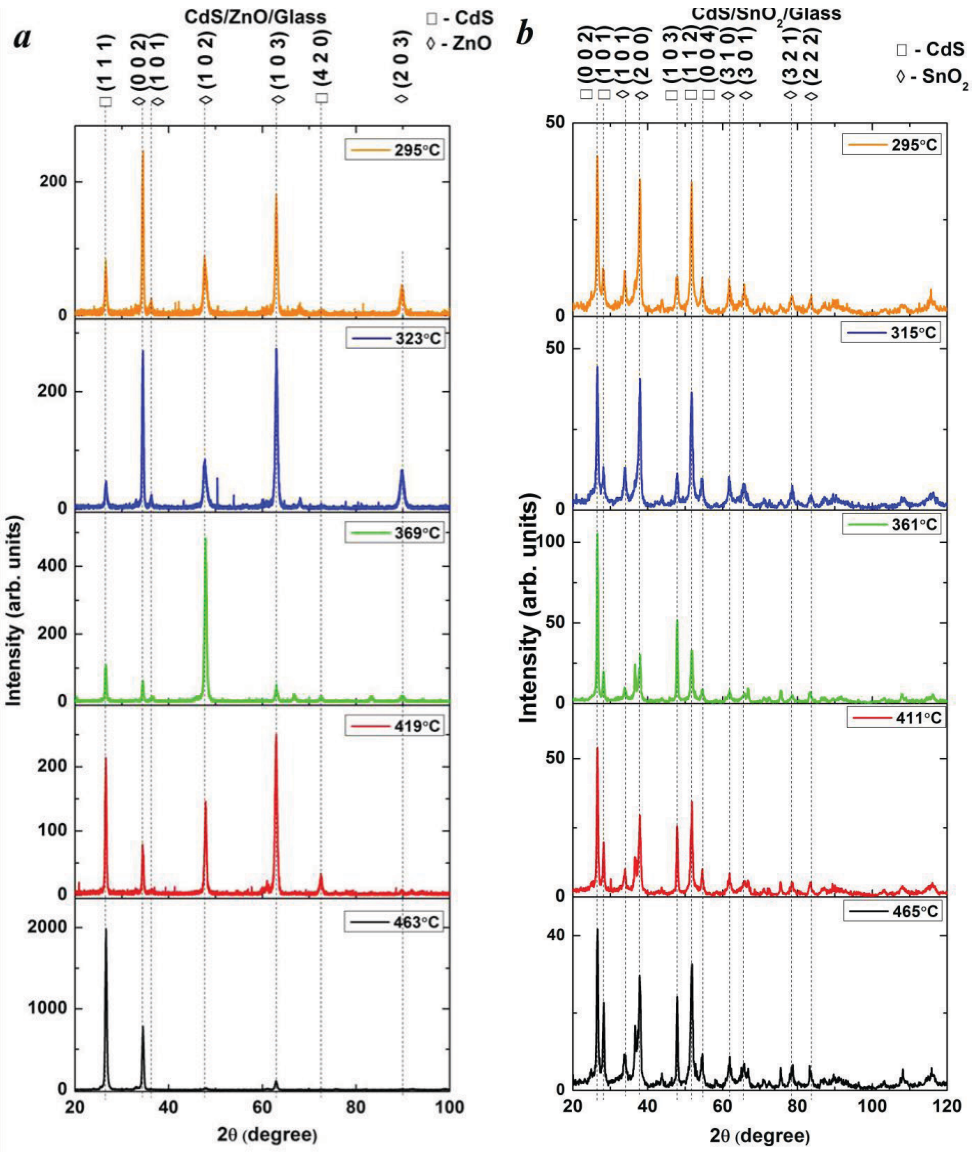


Fig. 1 Tabloul de difracție în geometria GI-XRD (0,3°) pentru nanostraturile de CdS preparate pe suporturi ZnO:Al/Glass (a) și SnO_2/Glass (b) pentru diferite temperaturi ale suportului.

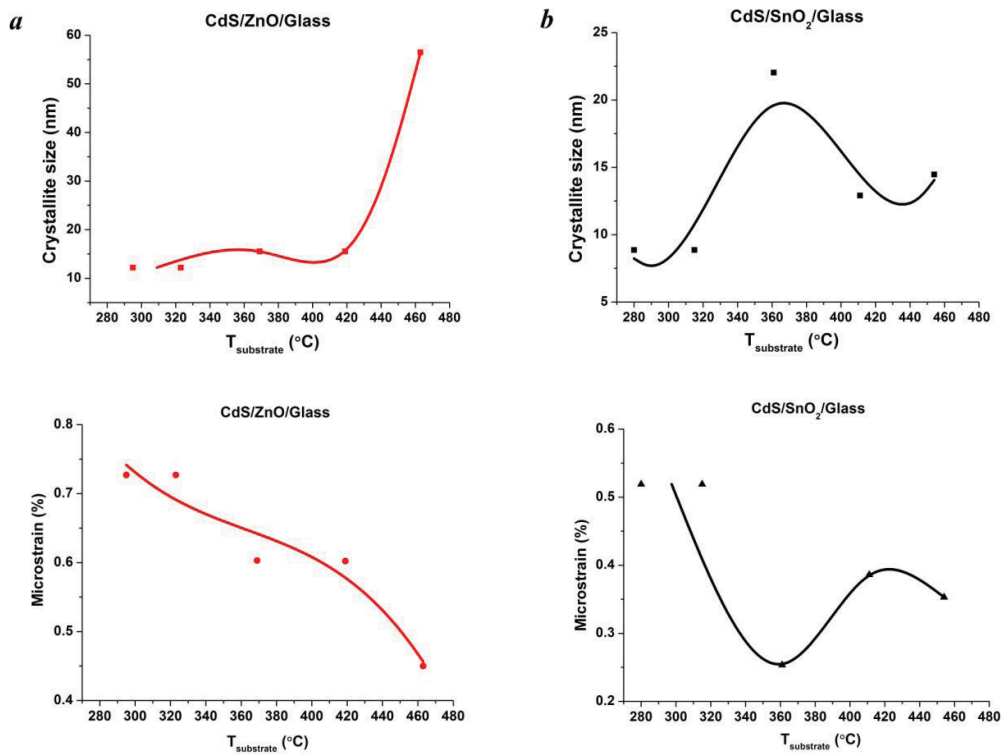


Fig. 2 Dimensiunea medie a cristalitelor și microstrain-ul în nanostraturi de CdS în funcție de temperatura suportului de tip: ZnO:Al/Glass (a) și SnO_2/Glass (b).

CONCLUZII

Condițiile de preparare a nanostraturilor de CdS prin metoda CSS afectează foarte mult proprietățile structurale ale acestora. La mărirea temperaturii suportului (CdS/ZnO:Al/Sticlă) se observă mărirea valorilor medii ale dimensiunilor cristalitelor (55 nm) și micșorarea microtensiunilor (microstrain) în nanofilme. Astfel, a fost stabilit că temperatura optimă de preparare a CdS pe substraturi în bază de SnO_2 este de 360°C.

Referințe:

1. REPINS, I., CONTRERAS, M. A., EGAAS, B., DEHART, C.; SCHARF, J., PERKINS, C. L., TO, B.; NOUFI, R. 19.9%-Efficient ZnO/CdS/$CuInGaSe_2$ Solar Cell with 81.2% Fill Factor. In: *Prog. Photovoltaics*, 2008, vol.16, pp. 235-239.
2. WANG, J., ISSHIKI, M. II–IV Semiconductors for Optoelectronics: CdS, CdSe, CdTe. In: KASAP, S., CAPPER, P. (eds) *Springer Handbook of Electronic and*

Photonic Materials. Springer Handbooks. 2006, Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-0-387-29185-7_34

3. VATAVU S. et al., A comparative study of (ZnO, In_2O_3: SnO_2, SnO_2)/CdS/CdTe/(Cu/)Ni heterojunctions. In: *Thin Solid Films*, 2013, vol.535, pp.244-248. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.105
4. Fullprof Suite software FullProf.2k (Version 7.40 ILL JRC) March, 2021 https://www.ill.eu/sites/fullprof/.
5. PANalytical HighScore Plus Software (Version 4.5 (4.5.0.22741)) Feb, 2016 https://www.malvernpanalytical.com/en/products/category/software/x-ray-diffraction-software/highscore
6. International Centre for Diffraction Data (ICDD) pdf4+ database https://www.icdd.com/, 2023
7. RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. In: J. Appl.Cryst., 1986. vol.2, nr.2, pp. 65-71. http://dx.doi.org/10.1107/S0021889869006558
8. LANGFORD J.L. Accuracy in Powder Diffraction II. In: NIST Spec. Publ., 1992: vol.846, pp.110-126.
9. HILL, R.J., HOWARD, C.J., Quantitative Phase Analysis from Powder Diffraction Data using the Rietveld Method. In: *J. Appl.Cryst*. 1987. vol.20, p.467-474. https://doi.org/10.1107/S0021889887086199
10. SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, Mathematisch-Physikalische Klasse, (1918) 98-100
11. WELZEL, U., LIGOT, J., LAMPARTER, P., VERMEULENB, A.C., MITTEMEIJERA, E.J. Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction. In: *Journal of Applied Crystallography*, 2005, vol.38, pp. 1-29.

Articol elaborat în cadrul Proiectului: „Materiale și structuri multifuncționale pentru detectarea radiațiilor electromagnetice”. Cifrul: 20.80009.5007.12

Autorul vine cu mulțumiri dlui dr. conf. univ. Marin RUSU, dr. conf. cerc. Sergiu VATAVU și dlui asist. univ. Gheorghe GHILEȚCHII pentru ajutorul în analiza rezultatelor experimentale obținute.

ÎNREGISTRAREA IMAGINILOR ÎN RAZE X ALE MICROOBIECTELOR PE STRUCTURI POLIMER/AS-SE-S DOPATE CU Sn, Te ŞI Bi

X-RAY IMAGING OF MICRO-OBJECTS ON POLYMER/AS-SE-S STRUCTURES DOPED WITH Sn, Te, AND Bi

Arcadi CHIRITA, ORCID: 0000-0002-0817-6102
Nadejda NASEDCHINA, ORCID: 0000-0003-1749-7319
Irina MAISTRUC, ORCID: 0000-0001-8580-9666,
Mădălina SANDU, ORCID: 0000-0002-9145-0650,
LCŞ Fizica Semiconductorilor şi Dispozitivelor, Facultatea de Fizică şi Inginerie,
Universitatea de Stat din Moldova,
Republica Moldova

CZU

e-mail: arcadi.chirita@usm.md
e-mail: nadejda.nasedchina@usm.md
e-mail: irina.maistruc@usm.md
e-mail: madalina.sandu@usm.md

Au fost investigate procesele de înregistrare a imaginilor cu raze X pe structuri polimer/ As-Se-S dopate cu staniu, telur şi bismut. A fost demonstrată posibilitatea înregistrării imaginilor microfirelor din wolfram şi staniu în raze X.

Cuvinte-cheie: *Semiconductori calcogenici sticloşi, Imagini în raze X, Termoplastic*

The processes of X-ray image recording on polymer/As-Se-S structures doped with tin, tellurium, and bismuth were investigated. The possibility of recording images of micro-wires made of tungsten and tin in X-ray radiation was demonstrated.

Keywords: *Chalcogenide Glassy Semiconductors, X-ray imagis, Thermoplastic*

INTRODUCERE

Posibilitatea înregistrării imaginilor din domeniul spectrului vizibil prin metoda fototermoplastică şi prin schimbări fotoinduse într-un strat semiconductor fotosensibil, urmată de vizualizarea imaginii „ascunse" prin metoda fototermoplastică este cercetată în lucrarea [1]. Purtătorul pe bază de As-Se-S şi un strat termoplastic BMA-50 permite înregistrarea imagini în regiunea vizibilă a spectrului prin schimbări fotoinduse în stratul As-Se-S sub acţiunea luminii, urmată de developarea termoplastică a imaginii "ascunse" [1]. Dezavantajul acestui purtător este că nu permite înregistrarea imaginilor în raze X. Scopul acestei lucrări este de a înregistra imagini cu raze X ale micro-obiectelor pe structuri polimer/As-Se-S dopate cu Sn, Te şi Bi.

METODICA EXPERIMENTULUI

În Fig.1. este reprezentată schema principală a purtătorului pentru înregistrarea imaginilor în raze X.

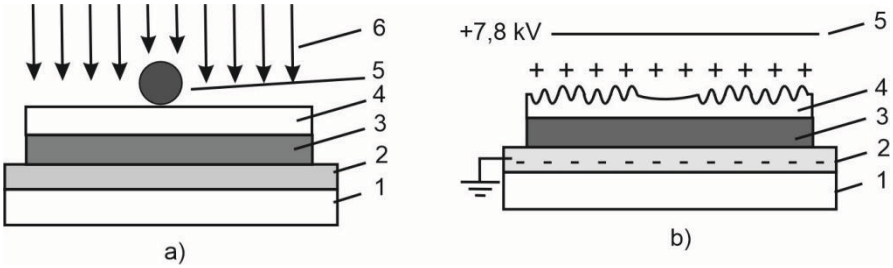


Fig. 1. a) Procedeul de înregistrare imaginilor în raze X, b) Procedeul de vizualizare a imaginilor înregistrate

Un suport de polyetelentereftalat (1), acoperit cu un strat semitransparent și electroconductibil de Cr (2), pe suprafața căruia este depus prin metoda evaporării termice în vid stratul din semiconductorii sistemei As-Se-S dopate cu Sn, Te or Bi (3), care este acoperit cu strat termoplastic din polyepoxypropylcarbazole (4). Obiectul destinat înregistrării (5) se plasează în fața stratului termoplastic și este iradiat cu raze X (6), ce formează o imagine „ascunsă” înregistrată prin modificările fotoinduse în stratul semiconductor sub acțiunea razelor X (Fig.1a). În Fig.1b. este reprezentat procedeul de vizualizare a imaginilor „ascunse” înregistrate. Purtătorul iradiat cu raze X este îndepărtat din zona de iradiere apoi este încălzit până la temperatura de plastificare a termoplasticului. Suprafața termoplastului este încărcată cu ajutorul unui încărcător de înaltă tensiune (5, Fig.1b), ce formează imaginea obiectului înregistrat pe suprafața stratului termoplastic.

REZULTATE EXPERIMENTALE

Studiile au fost efectuate pentru purtători pe baza sistemului As-Se-S dopați cu Sn, Te și Bi. Conținutul atomar de staniu, teluriu și bismut a fost selectate experimental pentru a obține o sensibilitate maximă la raze X. În sistemul As-Se-S dopat cu staniu, cele mai bune rezultate s-au obţinut pentru compoziţia 65at%$(As_2S_3)_{0,985}(SnSe)_{0,015}$:35a t.% As_2Se_3, pentru cei dopaţi cu telur - $(As_2Se_3)_{0,8}(As_2S_3)_{0,188}Te_{0,012}$, iar pentru dopat cu bismut - 67at%$(As_2S_3)_{0,985}(Bi_2Se_3)_{0,015}$:33at.%. În calitate de obiecte pentru înregistrarea imaginilor cu raze X au fost folosite o plasă de alamă din firuri cu diametru de 200 μm, un fir de wolfram cu diametrul de 30 μm și un fir de staniu cu diametrul de 6 μm.

Pentru înregistrarea imaginilor purtătorul se plasează într-o instalație de raze X cu anod de Mo (tensiune 45 kV, curent 40 mA, spectru continiu). La suprafața stratului termoplastic se plasează o plasă din alamă (5, Fig.1a), folosită în calitate de obiect pentru înregistrarea imaginii în raze X. Purtătorul este iradiat de raze X (6, Fig.1a) și o imagine “ascunsă” a obiectului este înregistrată în stratul semiconductor . După developarea termoplastică (Fig. 1b), imaginile înregistrate au fost examinate cu un microscop optic în

lumină reflectată. În Fig. 2 este prezentată imaginea unei plase de alamă înregistrată în raze X pe un purtător bazat pe $(As_2Se_3)_{0,8}(As_2S_3)_{0,188}Te_{0,012}$ cu o grosime de 3,5μm și un strat termoplastic de poliepoxipropilcarbazole cu grosime de 0,6 μm.

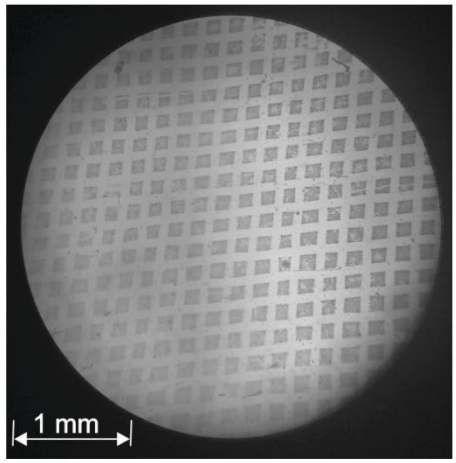


Fig. 2. Imaginea plasei din alamă înregistrată în raze X pe purtătorul pe baza de $(As_2Se_3)_{0,8}(As_2S_3)_{0,188}Te_{0,012}$

La mărirea optică de 1200^X a marginii unuia dintre pătratele grilei (Fig.3), se observă deformarea suprafeței termoplasticului sub în zonele iradiate și absența deformației în zonele neiradiate.

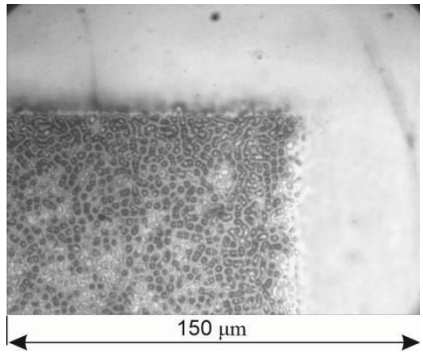


Fig. 3. Imagine mărită a interfeței dintre zonele iradiate și cele neiradiate

Plasa de alamă constă dintr-o sârmă groasă de ~200 μm, care este un obiect destul de mare.

Au fost efectuate studii ce țin de înregistrarea imaginii firului de wolfram cu diametrul de 30 μm. În Fig.4 este prezentată o imagine a firelor de wolfram localizate aleatoriu, imagine înregistrată pe un purtător bazat pe 65at%$(As_2S_3)_{0,985}(SnSe)_{0,015}$:35at.% As_2Se_3

cu o grosime de 1,6 μm și un strat termoplastic de poliepoxipropilcarbazole cu grosimea de 0,6 μm.

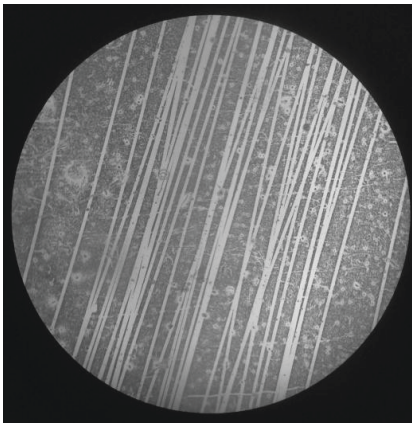


Fig. 4. Imaginea a filamentelor de wolfram cu diametrul de 30 μm înregistrată pe purtător bazat pe 65at%$(As_2S_3)_{0,985}(SnSe)_{0,015}$:35at.% As_2Se_3

Următoarele experimente au fost efectuate folosind fire de diametru mai mic. Fig.5 reprezintă imaginea în raze X a firului de staniu cu diametru de 6 μm, obținută pe purtătorul sistemei poliepoxipropilcarbazole/67at%$(As_2S_3)_{0,985}(Bi_2Se_3)_{0,015}$:33at.% As_2Se_3.

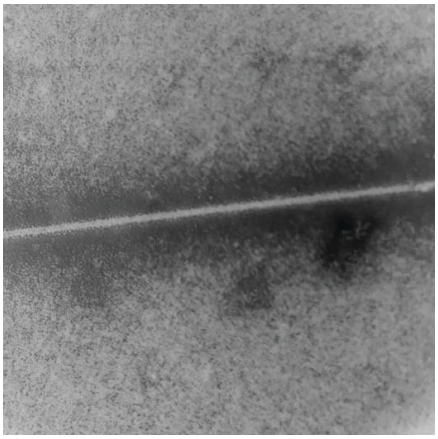


Fig. 5. Imagine în raze X a firului de staniu cu diametrul de 6 μm

Spre deosebire de imaginile cu firul de wolfram cu diametru de 30 μm (Fig.4), imaginea cu raze X a firului de staniu cu diametru de 6 μm nu are aceași contrast. Firul de staniu a fost folosit în calitate de mască pentru toate compozițiile de strat semiconductor (65at%$(As_2S_3)_{0,985}(SnSe)_{0,015}$:35at.% As_2Se_3, $(As_2Se_3)_{0,8}(As_2S_3)_{0,188}Te_{0,012}$ și 67at% $(As_2S_3)_{0,985}(Bi_2Se_3)_{0,015}$:33at.% As_2Se_3). Cu toate acestea, contrastul imaginii nu a depins de dopant (Sn, Te sau Bi).

CONCLUZII

Investigațiile efectuate au evidențiat prezența sensibilității semiconductorilor sticloși, calcogenuri ai sistemului 65at%$(As_2S_3)_{0,985}(SnSe)_{0,015}$:35at.% As_2Se_3, $(As_2Se_3)_{0,8}(As_2S_3)_{0,188}Te_{0,012}$ și 67at%$(As_2S_3)_{0,985}(Bi_2Se_3)_{0,015}$:33at.% As_2Se_3 în razele X în vederea utilizării în imagistică. Deformarea stratului termoplastic în zonele iradiate are loc sub iradiere cu un spectru continiu de tub cu raze X cu anodul de Mo. În această etapă a cercetării, a fost posibilă înregistrarea unei imagini cu raze X a unui fir de staniu cu diametru de 6 μm. Se poate presupune că aceasta nu este rezoluția limită a structurii polimer/As-Se-S. Nu a fost posibil din punct de vedere tehnic să se utilizeze un fascicul de raze X bine colimat în aceste studii. Puterea de rezoluție a structurii poliepoxipropilcarbazole/As-Se-S necesită studii mai detaliat constituind astfel scopul cercetărilor ulterioare.

Referințe:

1. NASTAS, A. et al. Recording Double-Exposure Interferograms on a Photothermoplastic Carrier in Photoinduced and Photothermoplastic Regimes. In: *Technical Physics Letters*. 2009, vol. 35, nr. 4, pp.375-377

Articol elaborat în cadrul proiectului „Materiale și structuri multifuncționale pentru detectarea radiațiilor electromagnetice” cu cifrul 20.80009.5007.12

PARTICULARITĂȚI STRUCTURALE ALE FILMELOR $ZnSnN_2$

STRUCTURAL PECULIARITIES OF $ZnSnN_2$ THIN FILMS

Gheorghe GHILEȚCHII[1], ORCID: 0000-0002-0791-5567
Igor NAROLSCHI[1], ORCID: 0000-0002-8895-0873
Corneliu ROTARU[1], ORCID: 0000-0003-0787-4379
Marin RUSU[1], ORCID: 0000-0002-1429-0219
Sergiu VATAVU[1], ORCID: 0000-0001-7328-126X
[1] LCȘ Fizica Semiconductorilor și Dispozitivelor, Facultatea de Fizică și Inginerie, Universitatea de Stat din Moldova, Republica Moldova

CZU:

e-mail: ghiletchii.gheorghe@usm.md
e-mail: igor.narolschi@usm.md
e-mail: corneliu.rotaru@usm.md
e-mail: marin.rusu@usm.md
e-mail: sergiu.vatavu@usm.md

$ZnSnN_2$ is composed of common non-toxic elements. It exhibits promising optoelectronic properties for application in photoelectric conversion and electromagnetic radiation detection devices. However, the available data on its physical properties are incomplete or contradictory. In this work, we prepare $ZnSnN_2$ thin films and study in detail their structural properties as function of deposition conditions. DC magnetron sputtering was used because it allows the preparation of thin polycrystalline $ZnSnN_2$ films on large areas and it can be easily upscaled. The films were prepared using targets of various atomic [Zn]/[Sn] ratios in nitrogen atmosphere at temperatures ranging from 30 to 300°C. Structural analysis, using Grazing Incidence X-ray Diffraction (GI-XRD) and X-ray Reflectivity (XRR), revealed the formation of polycrystalline $ZnSnN_2$ films with a wurtzite crystal structure. The obtained structural parameters were found to be influenced by the substrate temperature and elemental concentration in the target. These findings will be used for optimization of the manufacturing process for desired film characteristics.

***Cuvinte-cheie**: $ZnSnN_2$, strat subțire, GI-XRD, XRR.*

INTRODUCERE

$ZnSnN_2$ este un material semiconductor care datorită proprietăților sale fizice, inclusiv și a valorii benzii interzise de cca 1,7-1,8 eV [1, 2], este de perspectivă pentru aplicare în optoelectronică. Deaceea, în ultimii ani au sporit cercetările proprietăților optice și electrice. La moment însă, datele publicate asupra proprietatilor fizice sunt incomplete sau controversate. $ZnSnN_2$ se cristalizeaza in două modificații alotropice de tip wurtzite cu rețea cristalină ortorombică. Printre cele mai răspândite metode aplicate pentru obținerea straturilor subțiri de $ZnSnN_2$ sunt MBE [3] și RF sputtering [4].

Eventualele probleme la obținerea straturilor subțiri monofazice sunt stabilitatea de

fază și de fizica defectelor, calitatea și proprietățile fizice ale filmelor s-au dovedit a fi dependente de temperatura suportului.

EXPERIMENT

Straturi subțiri ale materialului cercetat au fost preparate prin metoda DC reactive magnetron sputtering în atmosferă de N_2 (99,9995%). În calitate de suport s-au utilizat sticla. Temperatura suportului a variat între 30°C și 300°C. Țintele reprezintă un aliaj compus din Zn și Sn cu urmatoarele concentrații atomare: $Zn_{0,30}Sn_{0,70}$; $Zn_{0,45}Sn_{0,55}$; $Zn_{0,50}Sn_{0,50}$; $Zn_{0,55}Sn_{0,45}$; $Zn_{0,70}Sn_{0,30}$; $Zn_{0,85}Sn_{0,15}$. Descrierea teoretică a metodei date a fost prezentată anterior [5]. Pentru studiul proprietăților structurale a filmelor s-a utilizat difractometrul de raze X cu anod de Cu ($\lambda_{K\alpha 1}$=1,54060Å, $\lambda_{K\alpha 2}$=1,54439Å) în configurația GI-XRD sub unghiul de incidență ω=0,5° și XRR. Analiza tablourilor de difracție a fost realizată prin metoda Rietveld [6], care constă în minimizarea diferenței dintre intensitatea observată (y_{obsi}) și cea calculată (y_{ci}) în fiecare punct ii al difractogramei prin metoda celor mai mici pătrate. În acest model (y_{ci}) pentru un eșantion compus din n faze este dată de relația:

$$y_{ci} = \sum_{j=1}^{n}\left[s \sum_{hkl} LP(2\theta_{hkl}) p_{hkl} |F_{hkl}|^2 F_{prof}(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) T_{hkl} A \right]_j + y_{bi} \quad (1)$$

unde ss - factorul de scară, $LP(2\theta_{hkl})$ - factorul de polarizare Lorentz (depinde de geometria difractometrului și de modul de măsurare), p_{hkl} - factorul de multiplicitate (ține cont de planele cristalografice echivalente), $F_{hkl} = \sum_{n=1}^{N} f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$ - factorul de structură (este amplitudinea razelor X împrăștiate de N atomi; $f_n f_n$ - factorul atomic de împrăștiere al nn -lui atom; u_n, v_n, w_n- sunt coordonatele atomului exprimate în parametrii rețelei cristaline), $F_{prof}(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$ - funcția de profil a maximului provenit de la reflexia de la planul cu hkl dat, T_{hkl}- factorul de texturare, A - factorul de absorbție, y_{bi}- intensitatea fonului în punctul i.

Funcția Pseudo-Voight (2), care reprezinta o combinație liniară a funcției Lorentz (3) și Gauss (4), s-a utilizat ca funcție de profil dat fiind faptul ca acesta descrie cel mai exact profilul maximului de difracție:

$$pV = I_{hkl}\eta G(x,H) + (1-\eta)L(x,H) \quad (2)$$

$$G(x,H) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (3)$$

$$L(x,H) = \frac{\mathrm{H}}{2\pi} \frac{1}{(x-x_0) + (H/2)^2} \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{H}{2\sqrt{2\ln 2}} \quad (5)$$

unde: H - lățimea maximului la jumate de înălțime; x_0 - poziția maximului, I_{hkl} - intensitatea maximă a picului de difracție. Pentru calculrea dimensiunilor nanocristalitelor și microstrain-ului s-a folosit metoda Williamson-Hall [7] modificată pentru funcția de profil Pseudo-Voight [8].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru a stabili structura cristalină a filmelor au fost simulate tablourile de difracție care corespund rețelei cristaline de tip wurtzite (P 6 3 mc) cu parametrii a=b=3,400 Å; c=5,500 Å; α=β=90°; γ=120° și ortorombică (Pna2$_1$) cu parametrii a=5,900 Å; b=6,800 Å, c=5,54 Å; α=β=γ=90°, conform relației (1) după care au fost comparate cu tablourile de difracție experimentale prin metoda Rietveld. Astfel, analiza structurală a filmelor (Fig. 1 a)) a demonstrat formarea straturilor subțiri policristaline de $ZnSnN_2$ cu structura cristalină hexagonală (P 6 3 mc) cu parametrii rețelei cristaline a=b=3,392 Å; c=5,489 Å; α=β=90°; γ=120° care depind de temperatura suportului și de stoichiometria țintei (Fig. 2) pentru toate țintele utilizate (Fig. 1 b)) și formarea straturilor amorfe la temperatura de 300° C pentru unele ținte (Tab. 1);

Tabelul 1

Rezultatele analizei structurale

$T_{substrat}$ \ Compoziția țintei	$Zn_{0,30}Sn_{0,70}$	$Zn_{0,45}Sn_{0,55}$	$Zn_{0,50}Sn_{0,50}$	$Zn_{0,55}Sn_{0,45}$	$Zn_{0,70}Sn_{0,30}$	$Zn_{0,85}Sn_{0,15}$
36-250	policristalin	policristalin	policristalin	policristalin	policristalin	policristalin
300	policristalin	policristalin	**amorf**	policristalin	**amorf**	**amorf**

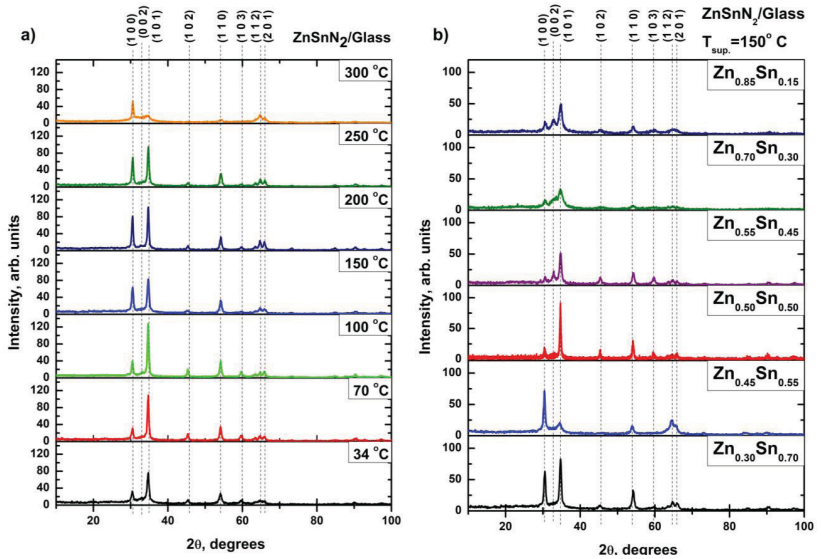


Fig. 1. Tabloul de difracție $ZnSnN_2$/sticlă a) ținta $Zn_{0,30}Sn_{0,70}$; b) în funcție de concentrația atomară de Zn și Sn în țintă

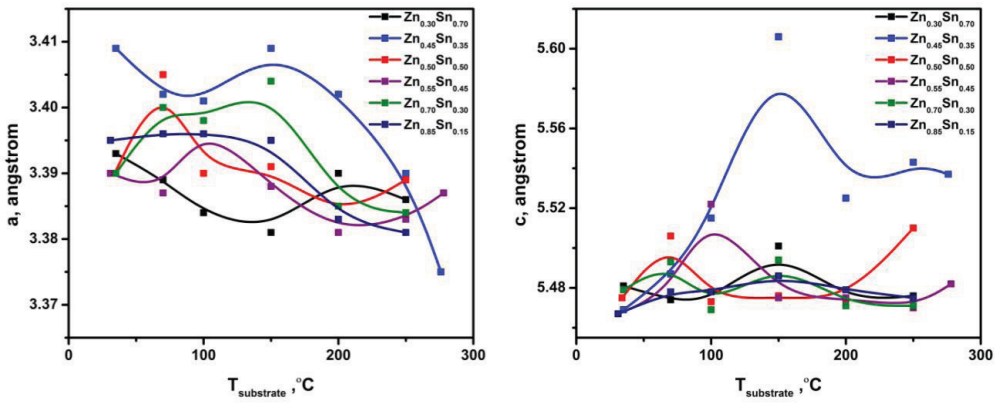


Fig. 2. Parametrii rețelei cristaline în funcție de compoziția țintelor și de temperatura suportului

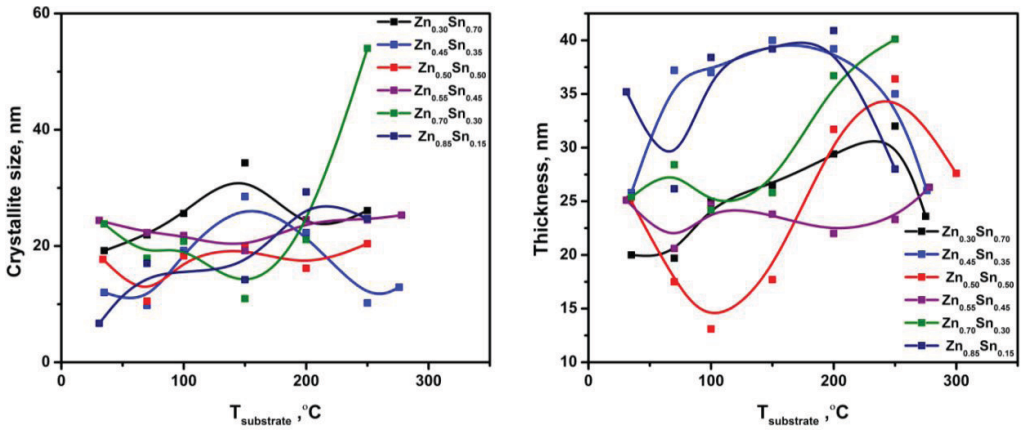


Fig. 3. Dimensiunea cristalitelor și grosimea filmelor $ZnSnN_2$/sticlă în funcție de temperatura suportului

CONCLUZII

În baza măsurătorilor GI-XRD, XRR și aplicării metodelor de analiză Rietveld și Williamson-Hall s-a determinat că prin metoda reactive DC magnetron sputtering pe suportul de sticlă la temperaturile cuprinse între 36° C și 250° C și utilizarea țintelor $Zn_{0,30}Sn_{0,70}$; $Zn_{0,45}Sn_{0,55}$; $Zn_{0,50}Sn_{0,50}$; $Zn_{0,55}Sn_{0,45}$; $Zn_{0,70}Sn_{0,30}$; $Zn_{0,85}Sn_{0,15}$ se obțin straturi subțiri semiconductoare policristaline $ZnSnN_2$ cu structura cristalină de tip wurtzite a căror parametri fizici depind de temperatura suportului și de compoziția țintei. Nu a fost observat formarea altor faze cristaline. Rezultatele obținute pot fi utilizate la ajustarea procesului de creștere pentru obținerea filmelor cu parametrii necesari.

Referințe:

1. PUNYA, A., LAMBRECHT, W.R.L. Band offsets between $ZnGeN_2$, GaN,

ZnO, and $ZnSnN_2$ and their potential impact for solar cells. In: *Phys. Rev. B.*, 2013. vol.88, 075302 6. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.075302

2. QUAYLE, P.C., HE, K., SHAN, J., KASH, K. Sinthesis, lattice structure, and bandgap of $ZnSnN_2$. In: *MRS Communications*, 2013. vol.3, pp.135-138. https://doi.org/10.1557/mrc.2013.19
3. FELDBERG, N., ALDOUS, J.D., STAMPE, P.A., KENNEDY, R.J., VEAL, T.D., DURBIN, S.M. *G*rowth of $ZnSnN_2$ by Molecular Beam Epitaxy. In: *J. Electronic Mat.*, 2014. vol.43, pp. 884-888. https://doi.org/10.1007/s11664-013-2962-8
4. LAHOURCADE, L., CORONEL, N., DELANEY, K., SHUKLA, S., SPALDIN, N., ATWATER, H. Structural and Optoelectronic Characterization of RF Sputtered $ZnSnN_2$. In: *Advanced Materials*, 2013. vol.25, pp.2562-2566. https://doi.org/10.1002/adma.201204718
5. NAROLSCHI, Ig., CLIUCANOV, A., ROTARU, C., RUSU, M., VATAVU, S. Straturi subțiri semiconductoare preparate în sisteme de pulverizare cu magnetron (DC): Teorie vs Experiment (I). In: *Studia Universitatis Moldaviae*. Seria Ştiinţe Exacte şi Economice, 2020. nr.7(137), pp.14-18. ISSN 1857-2073.
6. RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. In: *J. Appl.Cryst.*, 1986. vol.2, nr.2, pp. 65-71. http://dx.doi.org/10.1107/S0021889869006558
7. LANGFORD J.L. Accuracy in Powder Diffraction II. In: *NIST Spec. Publ.*, 1992: vol.846, pp.110-126.
8. HILL, R.J., HOWARD, C.J., Quantitative Phase Analysis from Powder Diffraction Data using the Rietveld Method. In: *J. Appl.Cryst*. 1987. vol.20, p.467-474. https://doi.org/10.1107/S0021889887086199

Articol elaborat în cadrul Proiectului: „Materiale și structuri multifuncționale pentru detectarea radiațiilor electromagnetice”. Cifrul: 20.80009.5007.12

ÎMBUNĂTĂȚIREA CALITĂȚII EXPERIENȚELOR DE REALITATE AUGMENTATĂ ÎN CONTEXTUL DEZVOLTĂRII APLICAȚIILOR

ENHANCING THE QUALITY OF AUGMENTED REALITY (AR) EXPERIENCES IN THE CONTEXT OF APPLICATIONS DEVELOPMENT

Inga ȚIȚCHIEV, ORCID: 0000-0002-0819-0414
Olesea CAFTANATOV, ORCID: 0000-0003-1482-9701
Dan TALAMBUȚA, ORCID: 0009-0008-7742-8597
USM, Institutul de Matematică și Informatică „Vladimir Andrunachievici”, Chișinău, Republica Moldova

CZU: 004.4:37.091

e-mail: inga.titchiev@sti.usm.md
e-mail: olesea.caftanatov@math.md
e-mail: dantalambuta@gmail.com

Rezumat: In this article, we present solutions to enhance augmented experiences based on our two years of developing educational applications. Thus, the purpose of this work is to present the challenges, problems and solutions regarding the improvement of augmented experiences. These were detected including by testing the developed application by the students and providing feedback. The solutions will increase the efficiency and quality of the learning process.

Keywords: *Artefacte, limitări, realitate augmentată.*

INTRODUCERE

Realitatea Augmentată (AR) reprezintă un domeniu al tehnologiei care îmbină lumea fizică cu cea virtuală, oferind utilizatorilor o experiență îmbunătățită și interactivă. Prin această tehnologie inovatoare se completează și se extinde lumea reală prin suprapunerea elementelor virtuale asupra acesteia. Prin intermediul dispozitivelor precum telefoane mobile, ochelari inteligenți sau dispozitive portabile, AR transformă modul în care interacționăm cu mediul înconjurător și oferă utilizatorilor posibilitatea de a vedea și interacționa cu obiecte virtuale, informații sau caracteristici, îmbogățind astfel ceea ce pot percepe în mod natural.

Experiențele de realitate augmentată reprezintă o punte de legătură între ceea ce vedem și ceea ce ne putem imagina, deschizând uși către noi modalități de interacțiune și învățare.

Educația este un domeniu în continuă evoluție, și tehnologiile emergente, cum ar fi realitatea augmentată (AR) [4], au început să redefinească modul în care elevii/studenții învață și interacționează cu informațiile, oferind oportunități inovatoare pentru îmbunătățirea experiențelor de învățare. În acest context, experiențele de realitate

augmentată în educație devin un instrument captivant pentru stimularea curiozității, îmbunătățirea participării și facilitarea înțelegerii conceptelor complexe.

Chiar dacă realitatea augmentată (AR) aduce cu sine o serie de beneficii și posibilități extraordinare pentru educație [2], există și anumite provocări și probleme [1] asociate cu această tehnologie. Nu de fiecare dată rezultatul așteptat este și cel atins, iar îmbunătățirea calității experiențelor de realitate augmentată (AR) în contextul dezvoltării aplicațiilor este un obiectiv esențial pentru a oferi utilizatorilor o experiență captivantă și utilă.

Unele dintre principalele probleme cu care se confruntă experiențele de realitate augmentată sunt enumerate mai jos.

Limitări legate de componenta **hardware**:

1. Multe dispozitive AR, precum telefoanele mobile, pot avea limitări legate de puterea de calcul, ceea ce poate afecta performanța și calitatea experiențelor.

2. Nu toți elevii au acces la dispozitive AR, iar resursele pentru implementarea acestei tehnologii pot fi limitate în anumite medii educaționale.

3. Ochelarii AR și alte dispozitive trebuie să ofere o vizualizare clară și confortabilă pentru a oferi o experiență AR plăcută. Limitările legate de rezoluție, câmpul vizual și calitatea afișajului pot afecta calitatea generală a vizualizării.

4. Pentru a oferi o grafică avansată în experiențele AR, dispozitivele trebuie să aibă capacități de procesare grafică suficiente. Aceasta este o limitare importantă în cazul dispozitivelor mai vechi sau cu specificații hardware mai slabe.

5. Dispozitivele AR trebuie să fie portabile și ușor de manevrat pentru a permite utilizatorilor să experimenteze AR în diverse medii. Limitările legate de dimensiune, greutate și confort pot afecta mobilitatea.

6. Multe aplicații AR depind de conexiunea la internet pentru a accesa și a descărca conținutul relevant. Limitările de conectivitate pot afecta experiența utilizatorului.

7. Lipsa unui standard comun pentru dezvoltarea experiențelor AR poate duce la compatibilitate redusă între diferite dispozitive și platforme AR.

Limitări legate de componenta **software**:

1. Proiectarea conținutului [3] în mod corespunzător este esențială pentru atinge rezultatul scontat, de aceea dezvoltarea de conținut AR educațional necesită expertiză pedagogică.

a. Unele aplicații AR pot suferi din cauza lipsei de conținut relevant și captivant, ceea ce poate afecta atracția utilizatorilor.

b. Pot exista probleme legate de conținutul inadecvat sau nepotrivit, în special în aplicații destinate copiilor sau utilizatorilor sensibili.

2. Interacțiunea utilizatorului:

c. Unele experiențe AR pot avea interfețe complicate sau ineficiente, ceea ce poate duce la frustrare și confuzie pentru utilizatori. Dacă interfața utilizator nu este intuitivă sau nu este bine implementată, utilizatorii pot întâmpina dificultăți în navigarea și interacțiunea cu conținutul AR.

d. Necesitatea unei calibrări precise poate fi o sursă de frustrare pentru utilizatori și poate afecta precizia experiențelor AR.

e. Unele aplicații AR pot întâmpina dificultăți în localizarea precisă a utilizatorului în mediul real, ceea ce poate afecta acuratețea experiențelor AR.

3. Calitatea experienței AR este direct influențată de calitatea conținutului software. Dacă conținutul nu este bine dezvoltat sau nu este optimizat corespunzător, utilizatorii pot întâmpina probleme de performanță și realitatea augmentată poate părea mai puțin impresionantă.

4. Aplicațiile AR pot aduna o cantitate semnificativă de date despre mediul și utilizatorii lor, ceea ce poate provoca probleme privind securitatea și confidențialitatea acestor informații.

5. Anumite aplicații AR pot fi concepute pentru dispozitive specifice, ceea ce poate crea probleme de compatibilitate cu alte dispozitive sau platforme. Aceasta poate limita accesul utilizatorilor la anumite experiențe AR.

Alte limitări

1. Cadrele didactice au nevoie de formare pentru a integra eficient AR în curriculum și pentru a gestiona interacțiunile AR în clasă.

Abordarea și soluționarea acestor provocări și probleme este esențială pentru a asigura succesul și adoptarea pe scară largă a tehnologiei de realitate augmentată.

MATERIAL ȘI METODĂ

Metodele utilizate în procesul de elaborare al acestui articol țin de:

1. Revizuirea cercetărilor existente și a literaturii de specialitate privind limitările AR. Identificarea celor mai recente tendințe în domeniu.

2. Elaborarea și implementarea unui chestionar pentru a înțelege nevoile, așteptările și frustrările utilizatorilor în ceea ce privește experiențele AR. Chestionar aplicat cu studenții USARB, USM și urmează UPSC.

3. Realizarea testelor de performanță pentru a evalua comportamentul aplicațiilor AR dezvoltate în diferite condiții.

4. A fost implementat un proces de dezvoltare iterativă pentru a acoperi și a soluționa pro activ limitările identificate. Au fost aplicate actualizări și îmbunătățiri aplicațiilor dezvoltate [5] în funcție de feedback-ul utilizatorilor.

5. Compararea funcționării aplicațiilor AR dezvoltate pe diferite dispozitive pentru a identifica avantajele și dezavantajele fiecăreia.

6. Au fost create prototipuri pentru a testa soluțiile propuse într-un mediu controlat înainte de a le implementa într-un context mai larg.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru a îmbunătăți calitatea experiențelor de realitate augmentată, pot fi aplicate diverse soluții și tehnologii. Enumerăm câteva sugestii practice:

1. Utilizarea camerelor cu rezoluție înaltă pentru a captura detalii mai fine din mediul real și pentru a spori acuratețea detectării.
2. Dezvoltarea de interfețe naturale, cum ar fi comenzi vocale, gesturi și recunoașterea facială, pentru a facilita o interacțiune mai intuitivă.
3. Integrarea feedback-ului haptic pentru a oferi senzații tactile precise în timpul interacțiunii.
4. Dezvoltarea aplicațiilor AR optimizate pentru dispozitive mobile, pentru a oferi o experiență fără probleme și pentru a facilita utilizarea în mișcare.
5. Implementarea funcționalității care permite mai multor utilizatori să participe și să interacționeze în același mediu AR, facilitând colaborarea în timp real..
6. Implementarea măsurilor de securitate pentru a proteja datele sensibile și a preveni accesul neautorizat.
7. Furnizarea unor opțiuni clare pentru utilizatori pentru a controla ce informații personale sunt colectate și cum sunt utilizate. Asigurarea securității și confidențialității datelor utilizatorilor în contextul colectării de informații despre mediu și comportamentul utilizatorului.
8. Implementarea algoritmilor de recomandare pentru a oferi conținut AR relevant și personalizat în funcție de preferințele și istoricul utilizatorului.
9. Colectarea constantă a feedback-ului utilizatorilor pentru a identifica punctele slabe și a implementa îmbunătățiri continue.
10. Furnizarea de actualizări regulate ale aplicațiilor pentru a adăuga noi funcționalități, a îmbunătăți performanța și a preveni problemele legate de securitate sau de compatibilitate.

Prin aplicarea acestor soluții, poate fi îmbunătățită calitatea experiențelor de realitate augmentată, oferind utilizatorilor o interacțiune mai captivantă și mai eficientă.

CONCLUZII

În această lucrare au fost enumerate provocările, problemele și propuse soluții privind îmbunătățirea experiențelor augmentate în baza experienței acumulate timp de doi ani de dezvoltare a aplicațiilor augmentate pentru educație. Aplicarea soluțiilor propuse va crește eficiența învățării, va contribui la o percepție mai rapidă, ușoară și interactivă a conținutului de studiat.

Referințe:

1. ARDINY, H., KHANMIRZA, E. The role of AR and VR technologies in education developments: Opportunities and challenges., pp. 482-487. DOI: https://doi.org/10.1109/ICRoM.2018.8657615.
2. ALZAHRANI, N. M. ”Augmented Reality: A systematic review of its benefits and challenges in e-learning contexts.” Applied Sciences, 10(16), p. 56-60, 2020.

3. CABERO-ALMENARA, J., ROIG-VILA, R. The motivation of technological scenarios in augmented reality (AR): Results of different experiments., 2019, 9, 2907. DOI: https://doi.org/10.3390/app9142907.
4. S´AEZ-L´OPEZ, J.M., C´OZAR-GUTI´ERREZ, R., GONZ´ALEZ-CALERO, J.A., G´OMEZ CARRASCO, C.J. Augmented reality in higher education: An evaluation program in initial teacher training., 2020, 10, 26. DOI: https://doi.org/10.3390/educsci10020026.
5. TITCHIEV, I., CAFTANATOV, O., IAMANDI V., TALAMBUTA, D., CAGANOVSCHI, D. "An approach to Augmented Reality Classification and an example of its usage for application development with VAK learning styles Markers", Computer Science Journal of Moldova, vol. 31, no. 2(92), Kishinev, 2023, 248-271, ISSN 1561-4042

EFICIENȚA ENERGETICĂ ÎN SISTEMELE MECATRONICE: INTEGRAREA SURSELOR DE ENERGIE REGENERABILĂ ȘI TEHNOLOGII DE STOCARE AVANSATE

ENERGY EFFICIENCY IN MECHATRONIC SYSTEMS: INTEGRATING RENEWABLE ENERGY SOURCES AND ADVANCED STORAGE TECHNOLOGIES

Dorin Mihail DINULESCU, ORCID: 0009-0003-7971-8575
Universitatea POLITEHNICA din Bucureşti

CZU: 620.9:621.319.4:537.533
e-mail: dorinmihail.d@gmail.com

În ultimul timp, schimbările climatice, dar în egală măsură și resursele energetice finite, au atras atenția cercetătorilor. Prin urmare, un rol deosebit de important este acordat eficienței energetice în sistemele mecatronice. În acest fel, cercetătorii speră să realizeze un viitor sustenabil. Articolul de față este concentrat pe identificarea și, în egală măsură, pe analizarea unor soluții inovatoare care privesc îmbunătățirea eficienței energetice în sistemele mecatronice. Aceste realizări sunt posibile integrând sursele de energie regenerabilă și totdată, tehnologiile de stocare avansate, dintre care putem da ca exemplu supercondensatorii și de asemenea, bateriile cu litiu-ion. Utilizând aceste tehnologii, este posibilă optimizarea sistemelor mecatronice, obținându-se astfel performanțe ridicate, dar și reducerea dependenței de sursele tradiționale de energie.
Cuvinte-cheie: *tehnologii de stocare avansate, eficiență energetică, sustenabilitate, sisteme mecatronice, surse regenerabile.*

Recently, climate change, as well as finite energy resources, have garnered the attention of researchers. Consequently, a notably important role is being attributed to energy efficiency within mechatronic systems. Through this approach, researchers aspire to realize a sustainable future. The present article is centered on identifying and, equally importantly, analyzing innovative solutions pertaining to enhancing energy efficiency in mechatronic systems.These accomplishments become feasible by seamlessly integrating renewable energy sources, alongside advanced storage technologies, notable examples being supercapacitors and lithium-ion batteries. By harnessing these technologies, the optimization of mechatronic systems becomes achievable, thereby yielding elevated performance levels and a diminished reliance on conventional energy sources.
Keywords: *advanced storage technologies, energy efficiency, sustainability, mechatronic systems, renewable sources.*

INTRODUCERE

Posibilitatea securizării resurselor energetice tradiționale, dar și modificările climatice, îngrijorează tot mai mult întreaga populație a globului pământesc, ceea ce conduce la necesitatea obținerea unei eficiențe energetice în sistemele mecatronice, pentru construirea unui viitor sustenabil. Totuși, complexitatea sistemelor mecatronice impune

o abordare inovatoare necesară asigurării unei utilizări eficiente a energiei. Această abordare inovatoare are și rolul de a reduce impactul pe care utilizarea energiei ar putea să-l aibă asupra mediului înconjurător [1].

În prezent se fac eforturi pentru ca soluțiile sustenabile să fie identificate și implementate, aspect care reprezintă prezentul stadiu al studiilor efectuate în ceea ce privește eficiența energetică în sistemele mecatronice. Un domeniu intens abordat este acela al integrării surselor de energie regenerabilă și de asemenea, al integrării tehnologiilor de stocare avansate. În acest sens, cercetările sunt centrate pe identificarea unor soluții eficiente din punct de vedere tehnic.

În cuprinsul acestui articol vom încerca o analiză, dar și o evaluare în privința soluțiilor inovatoare identificate în vederea îmbunătățirii eficienței energetice în cadrul sistemelor mecatronice. Tehnologiile de stocare avansată, și în egală măsură integrarea surselor de energie regenerabilă, se află în centrul atenției noastre. Obiectivele specifice propuse sunt următoarele:

1. expunerea abordărilor inovatoare în vederea optimizării sistemelor mecatronice, care conduc către integrarea tehnologiilor de stocare avansate, și deopotrivă, către integrarea surselor de energie regenerabilă.
2. indicarea avantajelor și dezavantajelor folosirii surselor de energie regenerabilă în cadrul sistemelor mecatronice.
3. prezentarea studiilor de caz relevante și analizarea acestora cu scopul evidențierii influenței pe care soluțiile propuse o au asupra performanței sistemelor mecatronice, și asupra eficienței energetice a acestora, în cadrul diferitelor domenii de aplicare.
4. performanțele supercondensatorilor și ale bateriilor litiu-ion vor fi evaluate din punctul de vedere al restricțiilor și al cerințelor sistemelor mecatronice [2].

Scopul abordării obiectivelor enumerate este acela de a identifica modul în care putem contribui la promovarea soluțiilor inovatoare și la dezvoltarea cunoștințelor în privința eficienței energetice în cadrul sistemelor mecatronice. În acest fel, putem oferi perspective viabile pentru asigurarea unui viitor sustenabil din punct de vedere energetic.

Surse de energie regenerabilă pentru sistemele mecatronice

În vederea reducerii efectului energiei asupra mediului înconjurător, dar și în vederea îmbunătățirii eficienței energetice, o abordare sustenabilă și în același timp inovatoare este reprezentată de integrarea surselor de energie regenerabilă în cadrul sistemelor mecatronice [3]. Această tendință se află în centrul atenției cercetătorilor, ca soluție esențială în privința rezolvării problemelor energetice născute în urma existenței unei resurse limitate, dar și a schimbărilor climatice, din ce în ce mai accentuate. Vehiculele electrice reprezintă unul dintre exemplele introducerii surselor de energie regenerabilă în cadrul sistemelor mecatronice. Această alternativă ecologică este considerată mult mai eficientă față de vehiculele cu motor pe combustie internă. Mai mult, în situația în care, pe caroseria vehiculelor electrice s-ar integra panouri solare, s-ar crea surse suplimentare de energie ce pot alimenta sisteme auxiliare. Aceste sisteme auxiliare fac referire la

climatizare și alte asemenea cerințe, ceea ce înseamnă un plus din punctul de vedere al autonomiei vehiculului [4].

Aceleași panouri solare ar putea fi montate pe fațadele sau pe acoperișurile clădirilor, realizându-se astfel integrarea resurselor de energie regenerabilă, ceea ce ar conduce către reducerea consumului de energie. Asemenea clădiri inteligente și-ar putea produce energia necesară funcționării lor în mare parte, devenind independente din punct de vedere energetic. De asemenea, acest concept poate fi integrat și din punctul de vedere al sistemelor de climatizare, de iluminare și de încălzire, reducându-se semnificativ costurile energiei, dar și ale influenței acesteia asupra mediului înconjurător.

La rândul său, industria poate beneficia de introducerea surselor de energie regenerabilă în cadrul sistemelor mecatronice. Domeniul industrial este un mare consumator de energie electrică, motiv pentru care utilizarea unor panouri solare, și de asemenea a altor surse regenerabile cu scopul alimentării sistemelor industriale, poate fi deosebit de eficientă din punctul de vedere al costurilor, dar și al reducerii emisiilor de carbon.

Un alt domeniu în care pot fi folosite cu eficiență sistemele mecatronice este agricultura, în mod deosebit pentru o irigare inteligentă a plantațiilor. Sistemele de irigare și pompele de apă pot fi dotate cu panouri solare, asigurându-se în acest fel o constanță a volumului de apă folosit. Costurile energetice pot fi reduse substanțial și aici, sporindu-se atât producția, cât și contribuția la asigurarea unei agriculturi sustenabile.

Iată cum putem obține beneficii importante atât din punct de vedere ecologic, cât și din punct de vedere energetic, prin introducerea surselor de energie regenerabilă în cadrul sistemelor mecatronice. Tehnologiile și strategiile noi în privința gestionării energiei implementate adecvat, pot conduce către soluții inteligente și deopotrivă sustenabile în privința folosirii sistemelor mecatronice. Prin urmare, eficiența energetică în cadrul sistemelor mecatronice poate fi îmbunătățită, astfel încât să putem obține perspectiva unui viitor sustenabil, în care mediul înconjurător este protejat.

MATERIALE ȘI METODE

Așa cum am precizat și în rândurile anterioare, acest articol are în vedere un număr de două tehnologii avansate de stocare a energiei. Acestea au un rol deosebit de important din punctul de vedere al depășirii cercetărilor care țin de folosirea surselor de energie regenerabilă în cadrul sistemelor mecatronice:

a. Supracondensatorii reprezintă dispozitive care stochează energia. Acestea au o capacitate deosebită de a reține și de a elibera foarte rapid cantități mari de energie. Supracondensatorii au de asemenea capacitatea de încărcare și descărcare mult mai mare comparativ cu bateriile cu litiu-ion, motiv pentru care sunt preferați pentru aplicațiile ce presupun intervale de timp mai mici în vederea încărcării și descărcării repetate. Astfel, în aplicațiile mecatronice, aceste dispozitive pot oferi o putere instantanee și o eficiență semnificativă în privința utilizării energiei, oferind aici ca exemplu echipamentele industriale, roboții sau trenurile cu accelerație rapidă. De-a lungul timpului cercetările au demonstrat că utilizându-se aceste dispozitive concomitent cu bateriile cu litiu-ion, se

poate îmbunătăți performanța sistemelor mecatronice datorită faptului că supracondensatorii vor prelua sarcinile de vârf, ceea ce conduce la reducerea solicitărilor și a uzurii bateriilor, acestea din urmă prelungindu-și durata de viață.

Fig. 1. Diferite tipuri de condensatori

b. Bateriile cu litiu-ion sunt capabile să stocheze o cantitate foarte mare de energie într-un volum destul de mic, ceea ce conduce către capacitatea de a oferi o densitate de energie foarte mare [5]. Un alt avantaj al acestor dispozitive, este acela că perioadele de inactivitate sunt caracterizate prin pierderi de energie minime, ca urmare a unor rate scăzute de auto-descărcare. Bateriile cu litiu-ion sunt deosebit de eficiente din punctul de vedere al alimentării lor constante și fiabile în cadrul sistemelor mecatronice. De pildă smartphonurile și laptopurile beneficiază de o durată de funcționare extinsă datorită bateriilor cu litiu-ion, adăugându-se aici și creșterea eficienței energetice. De asemenea, în cazul vehiculelor electrice, bateriile cu litiu-ion asigură creșterea autonomiei, dar și a performanței, oferind o perspectivă promițătoare din punctul de vedere al unui viitor ecologic. Aceste calități ale bateriilor cu litiu-ion au făcut ca dispozitivele să fie considerate pilon esențial în domeniul tehnologiei ce privește stocarea energiei în cadrul sistemelor mecatronice.

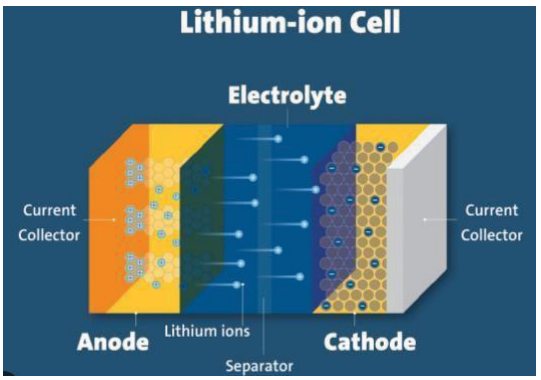


Fig. 2. Schema unei baterii litiu-ion

Prin introducerea tehnologiilor avansate de stocare a energiei în cadrul sistemelor mecatronice, se obțin avantaje reale din punctul de vedere al eficienței energetice a acestora, a sustenabilității, dar și a fiabilității. Așa cum știm și cum am prezentat în rândurile anterioare, domeniul mecatronicii a fost revoluționat de către aceste tehnologii, fapt care a condus către obținerea unor soluții energetice inteligente, utilizate cu un impact minim asupra mediului înconjurător. Consumul de energie reprezintă o cerere din ce în ce mai mare, ca și nevoia de a menține mediul înconjurător în afara oricărui pericol. În acest context, utilizarea unor asemenea tehnologii este esențială pentru îndeplinirea obiectivelor, și a creării unui viitor sustenabil în domeniul sistemelor mecatronice. Din punctul de vedere al mecatronicii, includerea acestor tehnologii este semnificativă pentru ocrotirea mediului înconjurător, și totodată pentru asigurarea durabilității viitorului energetic.

Optimizarea sistemelor mecatronice pentru eficiența energetică

Un aspect semnificativ din punctul de vedere al proiectării și al funcționării sistemelor mecatronice, îl reprezintă eficiența energetică. Aceasta are un rol important în ceea ce privește durabilitatea, sustenabilitatea și fiabilitatea funcționării sistemelor mecatronice. Eficiența energetică poate fi maximizată printr-o abordare integrată, o condiție importantă fiind aceea a alegerii componentelor potrivite și a configurării acestora într-un mod optim pentru asigurarea funcționării sinergice a sistemului [6]. Optimizarea sistemelor mecatronice poate fi obținută cu ajutorul algoritmilor de control avansați. Astfel, se poate răspunde la cerințele aplicațiilor prin utilizarea cu eficiență a fluxului de energie și prin reglarea corespunzătoare a parametrilor. Se obține în acest fel, o funcționare a sistemului la performanțe deosebite, cu pierderi de energie minime.

Maximizarea eficienței energetice poate fi realizată cu ajutorul unor strategii potrivite privind gestionarea energiei. Aceste strategii pot avea în vedere o ajustare corespunzătoare a puterii în raport cu cerințele de încărcare, întreruperea unor componente care nu sunt utilizate, sau îmbunătățirea modului de funcționare a motorului. Consumul de energie poate fi astfel minimizat, obținându-se utilizarea resurselor într-un mod optim.

Identificarea și de asemenea, înlăturarea ineficiențelor existente în cadrul sistemelor mecatronice, se poate realiza cu ajutorul unor tehnologii corespunzătoare în privința monitorizării consumului de energie. Zonele în care există pierderi se pot identifica foarte repede, apelându-se la colectarea și la analizarea datelor privitoare la consumul de energie, putându-se dezvolta totodată soluții caracteristice în vederea optimizării eficienței. Obiectivul care se referă la impactarea cât mai mică asupra mediului înconjurător și totodată la asigurarea unui consum redus de energie, poate fi atins utilizându-se deopotrivă strategii eficiente privind gestionarea energiei, dar și algoritmi avansați în privința acestei gestionări. Gestionarea cât mai eficientă a energiei cu ajutorul sistemelor mecatronice, conduce către un viitor sustenabil.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Integrarea tehnologiilor de stocare avansate în cadrul sistemelor mecatronice și a

surselor de energie regenerabilă, oferă beneficii care pot fi demonstrate cu ajutorul studiilor de caz. Am vorbit, de pildă, în cadrul acestui articol, despre vehiculele electrice, ce au panouri solare integrate în caroserie. Utilizând baterii cu litiu-ion și supracondensatoare în vederea stocării energiei, cercetătorii au obținut o autonomie mai mare și totodată o creștere importantă a eficienței, prin captarea și stocarea suplimentară a energiei provenită din surse regenerabile.

Fig. 3. Imagine futuristica a unui vehicul alimentat cu energie regenerabilă

Un alt caz este acela în care întâlnim conceptul de clădire inteligentă, în care alimentarea sistemelor de iluminat este realizată cu ajutorul unor panouri solare și a unor baterii de stocare, obținându-se climatizarea și încălzirea clădirii [7]. Cercetătorii au reușit să obțină optimizarea utilizării energiei solare conform cerințe și necesităților clădirii, folosind tehnologiile avansate de stocare a energiei. Costurile energetice au fost reduse, dar și emisiile de carbon, respectiva clădire fiind una sustenabilă din punctul de vedere al energiei.

La rândul său, industria a procedat la implementarea tehnologiilor de stocare avansate în domeniul transportului, dar și în domeniul echipamentelor de prelucrare. Captarea și stocarea energiei generate în timpul accelerărilor și în timpuri decelerărilor echipamentelor industriale a fost realizată cu ajutorul supracondensatoarelor. În acest fel, cercetătorii au reușit să reducă consumul de energie, și să obțină o funcționare eficientă și totodată economică a sistemului respectiv.

Toate acestea conduc la ideea că se pot obține avantaje deosebite privind reducerea costurilor energiei, creșterea eficienței energiei dar și reducerea impactului negativ asupra mediului înconjurător, prin folosirea tehnologiilor de stocare avansate în cadrul sistemelor mecatronice și integrarea surselor de energie regenerabilă. Este deosebit de importantă continuarea cercetărilor în acest domeniu. Perspectiva unui viitor sustenabil este susținută de ideea utilizării sistemelor mecatronice, cu rol esențial din acest punct de vedere.

CONCLUZIE

Așadar, eficiența energetică în cadrul sistemelor mecatronice are o importanță covârșitoare pentru viitorul nostru. Utilizarea tehnologiilor de stocare avansate și a surselor de energie regenerabilă asigură sustenabilitatea viitorului nostru, consumul de energie făcându-se într-un mod responsabil. Este de actualitate preocuparea pentru consumul energetic eficient, ca urmare a schimbărilor climatice și a contextului resurselor energetice limitate actuale. Performanțele în domeniul sistemelor mecatronice pot fi optimizate prin abordări inovatoare și integrate. Utilizarea rațională a resurselor reprezintă o prioritate ce poate fi realizată prin reducerea dependenței de resursele tradiționale de energie.

Toate acestea subliniază faptul că identificarea soluțiilor care au la bază sursele regenerabile și tehnologiile avansate de stocare, conduc către obținerea unor beneficii importante într-o multitudine de domenii, amintind aici domeniul vehiculelor electrice, echipamentele industriale, clădirile inteligente, și enumerarea poate continua. Avantajele ecologice, dar și economice ale utilizării acestor tehnologii sunt evidente, adăugând aici și contribuția în privința inovației industriale, dar și a creșterii competitivității.

Subliniem deosebita importanță a colaborării necesare între industrie, comunitatea științifică, și guverne, în vederea dezvoltării și a implementării unor soluții energetice sustenabile, pentru asigurarea așa-zisului „viitor verde“ prin reduceri ale amprentei de carbon, și a unui impact minim asupra mediului înconjurător. Subliniem aici importanța adoptării tehnologiilor de stocare avansate în domeniul mecatronicii și a surselor de energie regenerabilă, ca soluție eficientă a provocărilor ecologice și energetice cu care omenirea se confruntă în prezent.

Referințe:

1. P. SANJEEVIKUMAR, S. PALANISAMY, S. CHENNIAPPAN, J. B. HOLM-NIELSEN.*Artificial Intelligence-based Smart Power System*. In: Wiley, 2023.
2. L. A. KUMAR, S. ANGALAESWARI, T. DEEPA. *Artificial Intelligence Applications in Battery Management Systems and Routing Problems in Electric Vehicles.* In: IGI Global, 2023.
3. G.I. GHEORGHE. *Proceedings of the International Conference of Mechatronics and Cyber- MixMechatronics – 2019*. In: Springer International Publishing, 2019
4. M. DONNO, A. FERRARI, A. SCARPELLI, P. PERLO, A. BOCCA. *Mechatronic system for energy efficiency in bus transport*. In: 2012 Design, Automation & Test in Europe Conference & Exhibition (DATE), IEEE, 2012
5. I.F. GARNER. *Vehicle auxiliary power applications for solar cells*. In: Proc.

of the Eighth International Conference on Automotive Electronics. London, England, 28-31 October 1991, p. 187-191,

6. Y. SHI, C. SHEN, H. FANG, H. LI. *Advanced Control in Marine Mechatronic Systems: A Survey*. In: IEEE/ASME Transactions on Mechatronics, IEEE, 2017. v.22, p.1121 - 1131
7. M.B. BARRON; W.F. POWERS. *The Role of Electronic Controls for Future Automotive Mechatronic Systems*. In: IEEE/ASME Transactions on Mechatronics, IEEE, 1996. v.1, p.80 - 88

ELABORAREA ȘI STUDIUL AEROMATERIALULUI ÎN BAZĂ DE TiO_2 PENTRU APLICAȚII FOTOCATALITICE

FABRICATION AND INVESTIGATION OF TiO_2 AEROMATERIAL FOR PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS

Simon BUSUIOC, ORCID: 0009-0006-2601-4015
Vladimir CIOBANU, ORCID: 0000-0002-4588-2866
Tudor BRANIȘTE, ORCID: 0000-0001-6043-4642
Victor ZALAMAI, ORCID: 0000-0002-1882-2622
Veaceslav URSACHI, ORCID: 0000-0003-4488-850X
Eduard MONAICO, ORCID: 0000-0003-3293-8645
Ion TIGHINEANU, ORCID: 0000-0003-0893-0854
Universitatea Tehnică a Moldovei,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 621.315.592

e-mail: simon.busuioc@mib.utm.md
e-mail: vladimir.ciobanu@cnstm.utm.md
e-mail: tudor.braniste@cnstm.utm.md
e-mail: victor.zalamai@cnstm.utm.md
e-mail: vvursaki@gmail.com
e-mail: eduard.monaico@cnstm.utm.md
e-mail: tiginyanu@gmail.com

We report on the fabrication process of TiO_2-based aeromaterial for environmental applications, such as wastewater treatment or as activated photocatalytic air filters. The TiO_2 aeromaterial is obtained by Atomic Layer Deposition technique with the thickness of 50 nm on a substrate-template consisting of ZnO microtetrapods, followed by the selective chemical etching of the ZnO template. The morphological and optical properties, chemical composition and crystalline quality of the fabricated aeromaterial are investigated. By implementing specific technological steps to enhance the crystalline quality of the TiO_2 aeromaterial, it was possible to obtain materials with either anatase phases or a mixed anatase-rutile phase.

Keywords: *titanium dioxide, aeromaterial, ZnO microtetrapods, photocatalysis, sacrificial template.*

INTRODUCERE

Oxidul de titan (TiO_2) este la moment unul dintre cele mai importante materiale pentru fotocataliză și pigmentare; este de asemenea utilizat pe larg la fabricarea elementelor optice ale echipamentelor de cercetare. Această importanță se datorează benzii

interzise largi de 3.0 - 3.2 eV. La moment, proprietățile optice ale acestui material sub formă de straturi subțiri, nanofire sau nanotuburi este bine cunoscut, ceea ce nu se poate spune despre structurile aero-TiO_2, care s-au dovedit a manifesta proprietăți unice pentru alte materiale, precum GaN [1] sau Ga_2O_3 [2].

TiO_2 poate fi depus sub formă de straturi subțiri pentru îmbunătățirea proprietăților optice ale oglinzilor dielectrice; este utilizat ca degradant al poluanților și în producția de energie regenerabilă. Materialul poate fi crescut sub formă de nanofire cu lungimi de la câțiva micrometri până la centimetri. Nanotuburile din TiO_2, ca exemplu, sunt utilizate pentru fabricarea fotoanozilor celulelor solare sensibilizate cu coloranți [3].

Materialul TiO_2 este întrebuințat pe larg la procesele de fotocataliză [4] din cauza benzii interzise largi, astfel fiind activată doar de excitarea luminii ultraviolete. În prezent se efectuează cercetări asupra acestui material pentru optimizarea procesului de recombinare a perechilor electron-gol. Cea mai răspândită metodă pentru sporirea activității de fotocataliză este doparea cu diferite elemente atât metalice [5], cât și nonmetalice. De exemplu, doparea cu metale precum Al, Cu, Mo sau W duce la îngustarea benzii interzise și, respectiv, la mărirea activității de fotocataliză la iradiere din spectrul vizibil de lumină [6].

MATERIALE ȘI METODE

Obținerea stratului de sacrificiu de ZnO

Rețeaua de sacrificiu din tetrapozi de ZnO a fost fabricată prin procedeul transportului din flacără. Pentru aceasta, microparticule de zinc au fost amestecate cu polimer polivinil butiral, care a fost ulterior supus unui proces termic la temperatura de 800°C, în final obținându-se tetrapozi de ZnO de diferite dimensiuni. Ulterior, tetrapozii din ZnO au fost presați într-o cameră de inox cu mărimea de 24 × 12 mm^2 pentru a pregăti peleți cu grosimea de 2 mm și cu densitatea materialului de 0.5 g/cm^3. Pentru sporirea stabilității mecanice, peleții au fost tratați termic în aer la temperatura de 950°C timp de o oră.

Creșterea ALD a oxidului de titan

Dioxidul de titan a fost depus folosind un reactor ALD Veeco Savannah S200 de la Veeco Instruments Inc. echipat cu o cameră sub formă de disc (diametru de 300 mm, înălțime de 7 mm). $TiCl_4$ a fost folosit ca precursor de Ti, iar apa deionizată (H_2O) a fost folosită ca sursă de oxigen. Azotul de înaltă puritate a fost utilizat în calitate de gaz de transport. Temperatura substratului a fost menținută la 150°C. Impulsul optimizat și timpii de purjare au fost 0.2/120/0.015/120 s pentru un ciclu de depunere ALD de TiO_2 ($TiCl_4/N_2/H_2O/N_2$). S-a constatat că un impuls de 200 ms pentru $TiCl_4$ este suficient pentru a satura suprafața. Datorită reactivității scăzute a $TiCl_4$ cu H_2O, a fost adăugat un timp de expunere de 60 s cu supapele închise, pentru a permite precursorilor să reacționeze complet. Timpul de expunere a fost scurt, iar cel de evacuare – îndelungat, din cauza suprafeței mari. Rata de creștere s-a determinat a fi de 0.16 nm/ciclu. În total s-au aplicat 310 cicluri pentru acoperirea microtetrapozilor de ZnO cu TiO_2.

Corodarea umedă a ZnO

Corodarea stratului de sacrificiu de ZnO a fost efectuată într-o soluție apoasă de acid citric cu concentrația de 0.1 M la temperatura camerei timp de 72 de ore. Corodarea chimică a avut loc înainte de tratamentul termic pentru a obține aero-TiO_2, schimbarea ordinii tehnologice a acestor doi pași duce la formarea în final a compusului aero-Zn_2TiO_4 [7].

Studiul morfologiei, compoziției chimice și structurale

Morfologia probelor a fost analizată cu microscopul electronic FEI-Nova NanoLab 600i DualBeam echipat cu analizatorul EDX Ametek model ELECT PLUS, utilizat la analiza chimică a probelor. Analiza structurală a fost efectuată cu un difractometru de raze X (XRD) de tip Bruker AXS D8 DISCOVER în configurație standard θ – 2θ Bragg–Brentano, cu radiația Cu Kα1 (λ = 0.15406 nm) ce funcționează la o tensiune de 40 kV și la un curent de 40 mA. Datele de difracție au fost colectate în intervalul 20 - 80 ° cu o rezoluție a pasului de 0.025 °.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În Figura 1 sunt prezentate imagini SEM și rezultatele analizei chimice EDX a probelor din aero-TiO_2 obținute în urma corodării chimice umede a substratului de sacrificiu ce constă din microtetrapozi de ZnO și ulterior supuse tratamentului termic în aer timp de o oră. Se poate observa că microtetrapozii goi în interior din TiO_2, cu grosimea pereților de 50 nm, repetă forma tetrapozilor inițiali din ZnO în urma procesării chimice și termice. Analiza EDX a arătat lipsa prezenței de ZnO în interiorul tuburilor formate din TiO_2.

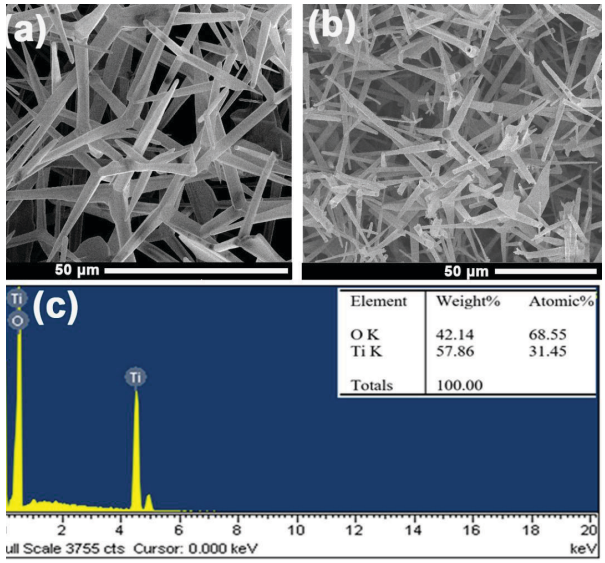


Fig. 1. Imagine SEM a microtetrapozilor inițiali din ZnO (a), aero-TiO_2 (b) și rezultatele analizei chimice EDX a materialului final aero-TiO_2 (c).

În analiza structurală XRD din Figura 2a, curba (1) arată prezența în abundență a ZnO în cazul unei probe ce nu a fost supusă corodării umede a ZnO. Curba (2) arată structura cristalină amorfă obținută după corodarea umedă a stratului de sacrificiu ZnO. După tratamentul termic la 800°C se observă prezența în mare parte a fazei anatas și mai puțin a fazei rutil (Fig. 2b).

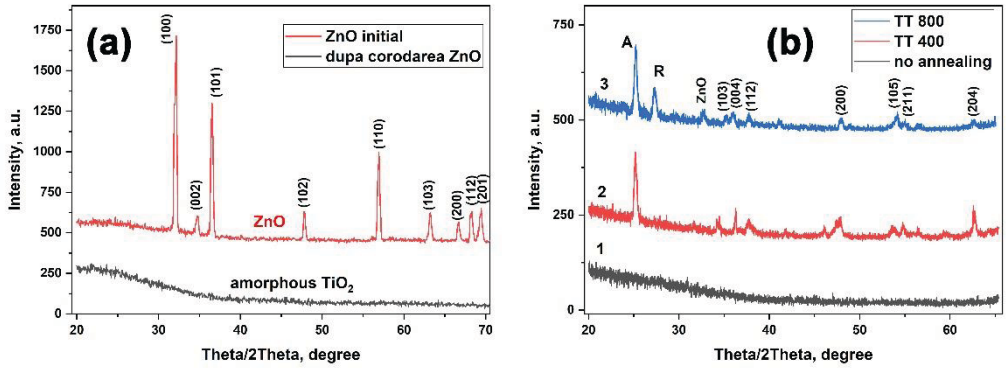


Fig. 2. Analiza XRD a probelor din TiO_2: (a) șablonul inițial de ZnO și proba cu depunere de TiO_2 urmată de corodarea ZnO; (b) probele cu ZnO corodat și tratate termic la 400°C și la 800°C.

Pentru a deduce tipurile de defecte în aeromaterialul elaborat, a fost efectuat studiul fotoluminescenței (FL). În Figura 3 sunt prezentate spectrele FL ale probelor de TiO_2 obținute în urma tratamentului termic la temperatura de 400°C și de 800°C. Spectrele demonstrează emisie luminescentă în diapazonul spectral de la 2.0 până la 3.5 eV, care constă dintr-o bandă de emisie mai intensă la 3.0 eV și o bandă de emisie cu intensitatea mai redusă la aproximativ 2.5 eV. Se poate de asemenea observa că banda de emisie cu energia cuantelor mai mare este mai puternic stinsă decât cea cu energia cuantelor mai mică, atunci când temperatura crește de la 10 K până la 300 K.

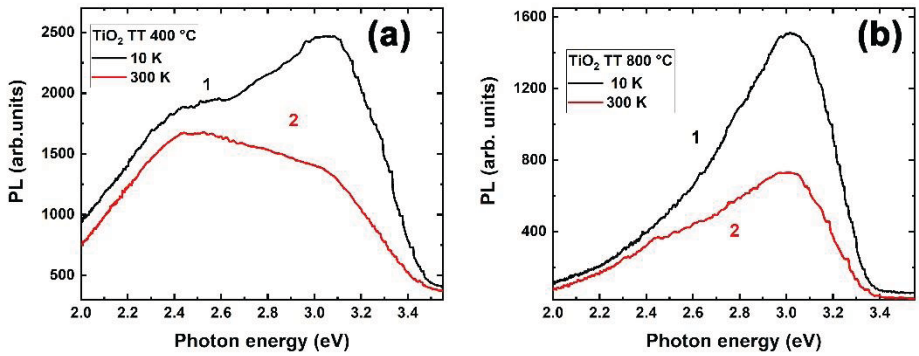


Fig. 3. Spectrele de fotoluminescență măsurate la 10 K (curba 1) și la 300 K (curba 2) ale probelor din TiO_2 tratate termic la 400°C (a) și la 800°C (b) cu corodarea chimică ulterioară.

După cum a fost demonstrat în Figura 2, probele tratate termic la 400°C duc la formarea TiO_2 de tip anatas, banda interzisă a acestuia fiind de 3.2 eV, conform literaturii [8]. Astfel, se poate trage concluzia că banda de emisie de la 3.1 eV provine de la tranzițiile din apropierea benzii interzise. Banda de emisie verde (2.5 eV) este atribuită recombinării excitonilor auto-captați, conform teoriei Toyozawa a autolocalizării [9]. Din cauza benzii energetice indirecte, emisia excitonilor liberi este rar întâlnită. Minimul benzii de conducție se află în punctul Γ al zonei Brillouin, iar maximul benzii de valență este situat în punctul M al zonei Brillouin [9]. Respectiv, purtătorii de sarcină, care ocupă aceste stări în banda de valență și în banda de conducție, nu pot recombina pe cale radiativă fără participarea fononilor [10,11]. Vacanțele de oxigen permit o captare eficientă a purtătorilor de sarcină. Captarea electronilor și golurilor poate avea loc și pe diferite niveluri energetice de suprafață.

CONCLUZII

Rezultatele acestui studiu demonstrează posibilitatea de a fabrica aeromaterial din TiO_2 cu morfologie și structură cristalină controlată. Microtetrapozii inițiali interconectați din ZnO sunt transformați în microtetrapozi goi în interior din TiO_2, în urma depunerii acestuia prin procedeul ALD, urmat de corodarea selectivă a oxidului de zinc. În dependență de condițiile de tratament termic al probelor din TiO_2, se pot obține controlat fazele anatas, sau amestecul de faze anatas-rutil. Spectrele FL au demonstrat prezența vacanțelor de oxigen în material, fiind observate câteva benzi de emisie atribuite acestor defecte. Posibilitatea de elaborare a acestor materiale va permite utilizarea acestora în aplicații fotocatalitice pentru degradarea compușilor organici din apă sau filtre de aer.

Referințe;

1. TIGINYANU, I. *et al.* Self-organized and self-propelled aero-GaN with dual hydrophilic-hydrophobic behaviour. In: *Nano Energy*, 2019, vol. 56, pp. 759–769, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.11.049.
2. BRANIȘTE, T. *et al.* Aero-Ga2O3 nanomaterial electromagnetically transparent from microwaves to terahertz for internet of things applications. In: *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no. 6, pp. 1–10, doi: 10.3390/nano10061047.
3. HOU, X., AITOLA, K. and LUND, P.D. TiO2 nanotubes for dye-sensitized solar cells – A review. In: *Energy Sci. Eng.*, 2021, vol. 9, no. 7, pp. 921–937, doi: https://doi.org/10.1002/ese3.831.
4. CIOBANU, V. and PLESCO, I. TiO2 Nanotubes for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. In: *J. Eng. Sci.*, 2021, vol. XXVIII, no. 1, pp. 23–30.
5. ENACHI, M. *et al.* Photocatalytic properties of TiO2 nanotubes doped with Ag, Au and Pt or covered by Ag, Au and Pt nanodots. In: *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2015, vol. 51, no. 1, pp. 3–8, doi: 10.3103/S1068375515010044.

6. IBRAHIM, N.S., LEAW, W.L., MOHAMAD, D., ALIAS, S.H. and NUR, H. A critical review of metal-doped TiO2 and its structure–physical properties–photocatalytic activity relationship in hydrogen production. In: *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, no. 53, pp. 28553–28565, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.233.
7. CIOBANU, V. *et al.* Aero-TiO_2 Prepared on the Basis of Networks of ZnO Tetrapods. In: *Crystals*, 2022, vol. 12, no. 12, doi: 10.3390/cryst12121753.
8. DETTE, C. *et al.* TiO2 Anatase with a Bandgap in the Visible Region. In: *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, no. 11, pp. 6533–6538, doi: 10.1021/nl503131s.
9. TOYOZAWA, Y. Phonon structures in the spectra of solids. In: *J. Lumin.*, 1970, vol. 1–2, pp. 732–746, doi: https://doi.org/10.1016/0022-2313(70)90086-4.
10. CAVIGLI, L., BOGANI, F., VINATTIERI, A., FASO, V. and BALDI, G. Volume versus surface-mediated recombination in anatase TiO2 nanoparticles. In: *J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 106, no. 5, p. 53516, doi: 10.1063/1.3211291.
11. KNORR, F.J., MERCADO, C.C. and MCHALE, J.L. Trap-State Distributions and Carrier Transport in Pure and Mixed-Phase TiO_2: Influence of Contacting Solvent and Interphasial Electron Transfer. In: *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, no. 33, pp. 12786–12794, doi: 10.1021/jp8039934.

Mulțumiri. *Lucrarea a fost parțial finanțată de către Agenția Națională pentru Cercetare și Dezvoltare în cadrul proiectului din Programul de Stat #20.80009.5007.20.*

DETECTAREA LUMINII UV PE BAZA REȚELELOR DE ZnO

UV LIGHT DETECTION BASED ON ZnO NETWORKS

Rajat NAGPAL, ORCID: 0009-0007-1266-1892*
Cristian LUPAN, ORCID: (0000-0003-2268-6181
Iulia SANDU, ORCID: 0000-0002-2906-7255
Adrian BÎRNAZ, ORCID: 0000-0002-2906-7255
Department of Microelectronics and Biomedical Engineering,
Center for Nanotechnology and Nanosensors,
Technical University of Moldova,
Chisinau, Republic of Moldova

CZU: 551.521.17:661.847.2

e-mail: rajat@doctorat.utm.md
e-mail: cristian.lupan@mib.utm.md
e-mail: iulia.sandu@mib.utm.md
e-mail: adrian.birnaz@mib.utm.md

ZnO network is considered as a good visible blind UV light detector. In this study we report room temperature UV detection analysis at three different wavelengths spread in UV-A and UV-B regions. Studied ZnO network is prepared by one of the most efficient methods: flame transport synthesis. ZnO network between two interdigitated electrodes were irradiated by UV radiation of three different wavelengths as 400nm, 370nm, and 280nm. The result analysis exhibits UV response of ~ 32, 28, and 11 at wavelength 370nm, 280nm, and 400nm, respectively. The UV response characteristics were measured and get analysed in detail with its sensing mechanism, correlating slow regeneration or decay time (~7.9s) to slow exchange of carrier's movement due to trapping of carriers by oxygen ions. The detailed sensing mechanism has been discussed.

Keywords: *UV light detection, ZnO, UV response characteristics.*

INTRODUCTION

ZnO is an excellent material for ultraviolet (UV) detection because of its wide band gap (E_g ~3.7eV at room temperature) and high exciton binding energy. UV photodetectors contribute to distinct fields like environmental monitoring, space exploration, optical communication and flame detection [1–3]. ZnO is one of the excellent photo detective material with ultrahigh electron mobility as high as 60 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ and porous structure which helps in enhancing its photo efficiency [4]. ZnO material provides efficient path for electron transportation due to intrinsic point defects and native defects as an electron donor confirmed by lot of studies [4,5]. Due to slow diffusion or exchange of charge carriers trapped by oxygen in particular driving condition [6]. In this study, we demonstrate fabrication of ZnO network – based device. ZnO network bridging two interdigitated electrodes with separation gap between Au contacts as 0.3 mm. ZnO ne-

twork exhibits excellent UV detection with high photoresponsivity due to lot of crucial factors as a) porous structure with large surface to volume ratio which provides hole trap states and prolongs photocarrier lifetime; b) reduced dimensionality of ZnO network which shortens the transit time [7,8].

UV detector based on ZnO network showed large UV response, when different intensity of UV light with different wavelength at room temperature irradiated on ZnO network surface. This study elucidates that current in ZnO network increases up to several orders upon UV light illumination, depends upon wavelength and intensity of UV light. This room temperature study exhibits about 10^6 orders of photoconductive gain for all three wavelength 400 nm, 370 nm and 280nm studied, UV response at three different wavelengths 400 nm, 370 nm, and 280 nm with response value ~28, 32, and 11 respectively. To demonstrate lucid UV response mechanism with good photo responsivity, excellent photoconductive gain and distinct sensing attributes for each wavelength studied. By comparing, we have determined that optimal wavelength for detection is 370 nm, with obtained response value of ~ 32 and response/recovery time of ~1.3/7.9 s. These results can be used for further adjustment of UV detectors based on ZnO networks. Overall, ZnO network – based device structure exhibits efficient response/recovery rate with high UV response value at biased voltage of 5 V.

MATERIALS AND METHODS

Synthesis of ZnO network

Zinc oxide network were synthesized by the method, developed by Mishra and group [9,10]. In this method, zinc powder (>99%) with extreme purity is heated at 900°C alongside a sacrificial polymer as polyvinyl butyral in ambient atmosphere. Zinc oxide can be burn during the burning process of polymer. After the complete burning of sacrificial polymer into carbon dioxide, due to high vapour pressure of Zn it evaporates and reacts with oxygen to form ZnO. Such a network morphology exhibits excellent performance [11,12].

UV measurement setup

Experimental setup used for UV measurement consists of Keithley 2450 source meter, UV LEDs, Peltier cooler for quick variation of temperature, etc. The whole setup is controlled by Coolterm software. An applied voltage used for making all measurement in different operating condition was set as 5 V.

Sensing properties of ZnO network

UV response (S) was determine using ratio of currents without UV exposure (I_{dark}) and during UV exposure (I_{UV}) [13].

$$S = \frac{I_{UV}}{I_{dark}} \quad (1)$$

This ZnO network-based sensor was tested at room temperature at three different

wavelengths ranging at 400 nm, 370 nm, 280 nm and exhibits response value of ~28, 32, 11 respectively, as presented in Figure 1. This study is illuminated with different optical power as 4.1 µW, 5.6 µW, and 1.6 µW for wavelengths ranging at 400 nm, 370 nm, and 280 nm respectively.

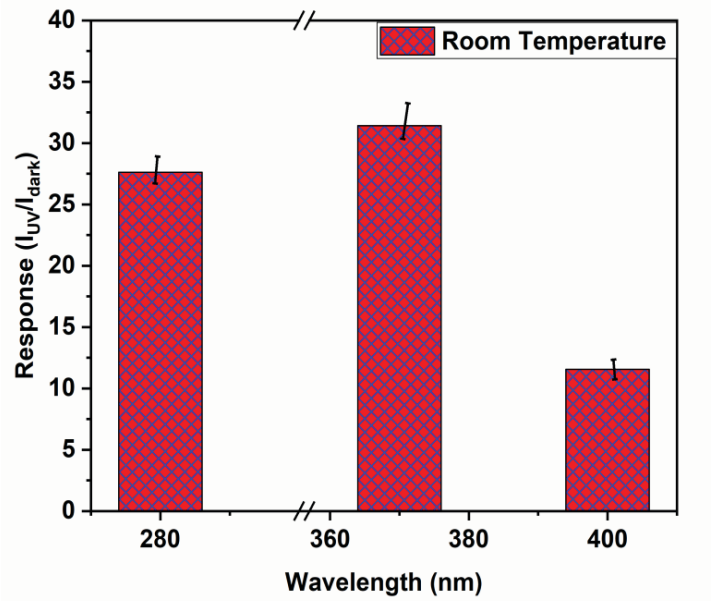


Fig. 1. Comparison of UV response for ZnO network-based sensor, investigated at room temperature (25°C) for different wavelengths.

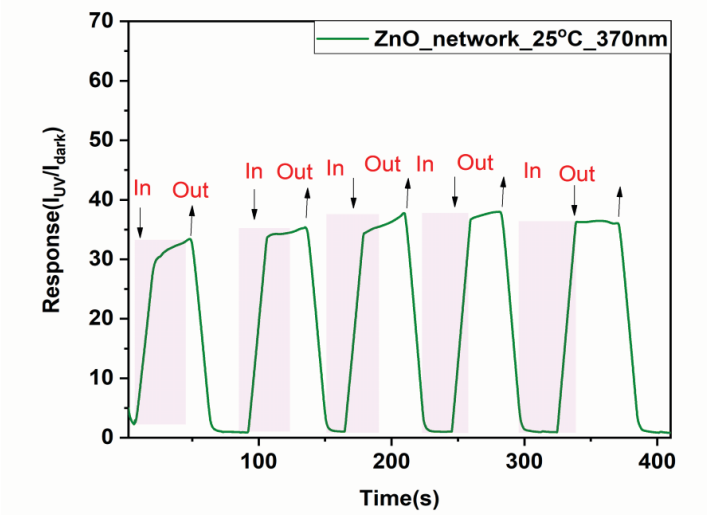


Fig. 2. Dynamic UV response for ZnO network -based sensor structure, investigated at room temperature (25°C) for 370 nm wavelength.

In Figure 2 is presented dynamic response for ZnO network -based sensor, at room temperature, observing a maximum response of ~35. To check repeatability, we applied multiple UV light multiple times, obtaining a similar response. From dynamic response we determined response and recovery time, which are summarized in Figure 3. Response time represents the time it takes for response value to increase from 10% to 90% of the maximum value [13]. Recovery time represent time it takes for the sample to reach 10% from 90% of the maximum value.

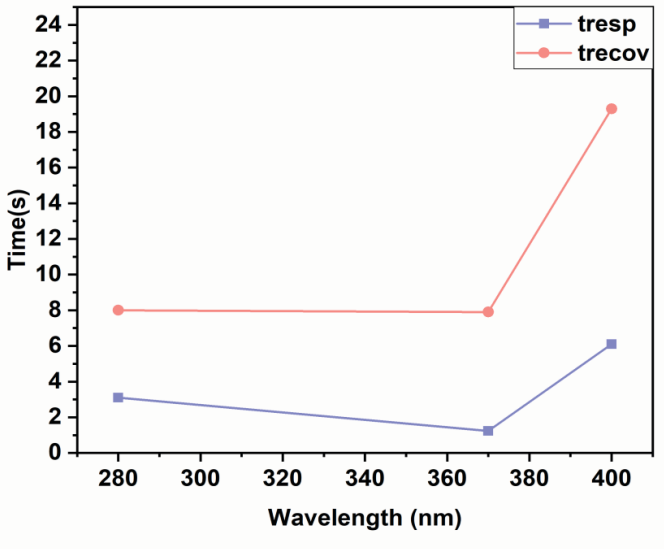


Fig. 3. Response/recovery time at different wavelengths at room temperature.

Overall, UV sensing measurement performed at room temperature shows excellent sensing performance. This studied ZnO network exhibits most efficient UV sensing performance at 370nm with UV response value of ~32 and response/recovery time of ~1.3/7.9 seconds. This recorded response time at 370 nm is about 4-5 times less than as of at 400 nm and response time recorded at 370 nm is about 2-3 times less than as of at 280 nm. Similarly, recovery time recorded at 370 nm is about three times less than as of at 400 nm and about same as of at 280 nm as shown in Figure 3.

This study elucidates dynamic UV response of ZnO network at room temperature exhibits excellent UV sensing performance at 370 nm. This is ascribed as due to the intrinsic property of wurtzite crystal structure of ZnO as 370 nm wavelength is in correspondence to its band gap energy at which effective recombination electron-hole pair occurs. In particular driving conditions, response time can be seen as quick as compared to decay time which shows slow regeneration due to charge carrier trapping by oxygen adsorption in diffusion process [6].

CONCLUSIONS

In summary ZnO network was integrated into an UV sensing device structure, working at room temperature with 5V bias voltage. ZnO UV detection responds efficiently as fast, highly sensitive and selective UV sensor at 370nm wavelength, with a response value of ~32. The effective conductance of ZnO under UV illumination is due to electron hole pair generation.

By applying UV light multiple times, we obtained similar response value, meaning that ZnO networks UV sensing results are repeatable. Response recovery time as ~1.3/7.9 seconds was shortest for 370 nm, which is best UV sensing performance among all the three studied wavelengths.

These results can be used for further optimizing UV detectors based on ZnO networks, by adjusting optimal wavelength, in order to achieve maximum performance.

References:

1. YU, R., WU, W., PAN, C., WANG, Z., DING, Y., WANG, Z.L. Piezo-Phototronic Boolean Logic and Computation Using Photon and Strain Dual-Gated Nanowire Transistors. In: *Adv. Mater.,* 2015, 27 (5), 940–947. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201404589.
2. TENG, F., ZHENG, L., HU, K., CHEN, H., LI, Y., ZHANG, Z., FANG, X. A Surface Oxide Thin Layer of Copper Nanowires Enhanced the UV Selective Response of a ZnO Film Photodetector. In: *J. Mater. Chem., C* 2016, 4 (36), 8416–8421. https://doi.org/10.1039/C6TC02901A.
3. NI, P.-N., SHAN, C.-X., WANG, S.-P., Li, B., ZHANG, Z., ZHAO, D.-X., LIU, L., SHEN, D.-Z. Enhanced Responsivity of Highly Spectrum-Selective Ultraviolet Photodetectors. In: *J. Phys. Chem., C* 2012, 116, 1350–1353. https://doi.org/10.1021/jp210994t.
4. McCLUSKEY, M.D., JOKELA, S.J. Defects in ZnO. In: *J. Appl. Phys.,* 2009, 106 (7), 71101. https://doi.org/10.1063/1.3216464.
5. SELIM, F.A., WEBER, M.H., SOLODOVNIKOV, D., LYNN, K.G. Nature of Native Defects in ZnO. In: *Phys. Rev. Lett.,* 2007, 99 (8), 85502. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.085502.
6. SU, Y.K., PENG, S.M., JI, L.W., WU, C.Z., CHENG, W.B., LIU, C.H. Ultraviolet ZnO Nanorod Photosensors. In: *Langmuir,* 2010, 26 (1), 603–606. https://doi.org/10.1021/la902171j.
7. JIE, J.S., ZHANG, W.J., JIANG, Y., MENG, X.M., LI, Y.Q., LEE, S.T. Photoconductive Characteristics of Single-Crystal CdS Nanoribbons. In: *Nano Lett,* 2006, 6 (9), 1887–1892. https://doi.org/10.1021/nl060867g.
8. MCGLYNN, S.P. Concepts in Photoconductivity and Allied Problems. In: *J. Am. Chem. Soc.,* 1964, 86 (24), 5707. https://doi.org/10.1021/ja01078a086.
9. MISHRA, Y.K., KAPS, S., SCHUCHARDT, A., PAULOWICZ, I., JIN, X.,

GEDAMU, D., WILLE, S., LUPAN, O., ADELUNG, R. Versatile Fabrication of Complex Shaped Metal Oxide Nano-Microstructures and Their Interconnected Networks for Multifunctional Applications. In: *KONA Powder Part. J.,* 2014, 31 (1), 92–110. https://doi.org/10.14356/kona.2014015.

10. MISHRA, Y.K., KAPS, S., SCHUCHARDT, A., PAULOWICZ, I., JIN, X., GEDAMU, D., FREITAG, S., CLAUS, M., WILLE, S., KOVALEV, A., GORB, S.N., ADELUNG, R. Fabrication of Macroscopically Flexible and Highly Porous 3D Semiconductor Networks from Interpenetrating Nanostructures by a Simple Flame Transport Approach. In: *Part. \& Part. Syst. Charact.,* 2013, 30 (9), 775–783. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ppsc.201300197.
11. MISHRA, Y.K., ADELUNG, R. ZnO Tetrapod Materials for Functional Applications. In: *Mater. Today,* 2018, 21 (6), 631–651. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.11.003.
12. RONNING, C., SHANG, N., GERHARDS, I., HOFSÄSS, H., SEIBT, M. Nucleation Mechanism of the Seed of Tetrapod ZnO Nanostructures. In: *J. Appl. Phys.,* 2005, 98. https://doi.org/10.1063/1.1997290.
13. LUPAN, C., MISHRA, A.K., WOLFF, N., DREWES, J., KRÜGER, H., VAHL, A., LUPAN, O., PAUPORTÉ, T., VIANA, B., KIENLE, L., ADELUNG, R., De LEEUW, N.H., HANSEN, S. Nanosensors Based on a Single ZnO:Eu Nanowire for Hydrogen Gas Sensing. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces,* 2022, 14 (36), 41196–41207. https://doi.org/10.1021/acsami.2c10975.

Funding: *Financial support by the project EU-project SENNET "Porous Networks for Gas Sensing", which runs under the Marie Skłodowska-Curie Actions funded by the European Union, under the number 101072845.*

Acknowledgement *Lupan Cristian and Adrian Birnaz gratefully acknowledges Kiel University, Germany and PSL Université, Chimie-ParisTech IRCP, CNRS, Paris, France for internship positions in 20239, especially Professor Adelung team, Professor Faupel team and Professor Pauporte, and TUM for constant support.*

ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ, БИФУРКАЦИОННЫЙ И АСИМПТОТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕШЕНИЙ КУБИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ С ВЕЩЕСТВЕННЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

PARAMETRIC REPRESENTATION, BIFURCATION AND ASYMPTOTIC ANALYSIS OF THE SOLUTIONS OF CUBIC EQUATION WITH REAL COEFFICIENTS

Александр БАРСУК, *ORCID:*
Флорентин ПАЛАДИ, ORCID:

CZU: 517.957 e-mail:

Solutions of a cubic equation with real coefficients are studied. We describe a procedure for reducing an arbitrary cubic equation to a canonical form containing only one parameter. For a cubic equation in canonical form, a bifurcation analysis of solutions to the equation, parametric representations of solutions and their asymptotic analysis are given.

***Keywords**: bifurcation and asymptotic analysis, cubic equation, parametric representations of real and complex solutions.*

ВВЕДЕНИЕ

Многие важные задачи механики деформируемых сред приводят к необходимости построения и анализа решений кубических уравнений. В этой связи достаточно упомянуть о многочисленных задачах, связанных с определением главных осей тензоров напряжений и деформаций. Несмотря на существование классических формул Кардано для решений кубического уравнения, практическое использование этих формул (в особенности при исследовании зависимостей решений от параметров) наталкивается на заметные осложнения, связанные с выделением отдельных непрерывных ветвей решений.

Ниже излагаются регулярные процедуры построения решений кубического уравнения с вещественными коэффициентами, основанные на приведении уравнения к канонической форме, содержащей всего один параметр. Наряду с этим приводится бифуркационный анализ решений и асимптотический анализ зависимостей как вещественных, так и комплексных решений от параметра. Отметим, что построение параметрических представлений вещественных решений кубического уравнения и их бифуркационный анализ обсуждались в [1-4].

2. Формулировка задачи, качественный анализ решений и приведение кубического уравнения к канонической форме

Рассматривается кубическое уравнение общего вида

$$\varepsilon y^3 + a y^2 + b y + c = 0 \tag{2.1}$$

в котором ε, a, b, c – произвольные вещественные коэффициенты (коэффициент ε при старшей степени в (2.1) оставлен с целью сохранения возможности анализа решений сингулярно возмущенного уравнения для которого $|\varepsilon| << 1$. Далее без ограничения общности принимается, что коэффициент $\varepsilon > 0$.

Прежде всего отметим что при $c = 0$ и произвольных значениях коэффициентов ε, a, b $y = 0$ является одним из решений уравнения (2.1), при этом два других решения определяются квадратным уравнением $\varepsilon y^2 + a y + b = 0$. В связи с этим в дальнейшем изложении будем принимать $c \neq 0$. Решения уравнения (2.1) представляют собой некоторые зависимости от коэффициентов уравнения ε, a, b, c т.е. $y = y(\varepsilon, a, b, c)$. Поскольку при $c \neq 0$ $y \neq 0$, то при произвольных изменениях коэффициентов ε, a, b и коэффициента c с сохранением его знака, т.е. значений $c > 0$ или $c < 0$, зависимости $y = y(\varepsilon, a, b, c)$ при указанных изменениях аргументов сохраняют определенный знак. Это общее свойство решений приобретает особо важное значение при исследовании устойчивости решений.

Целью последующего анализа является получение решений уравнения (2.1) в замкнутой аналитической форме и анализ зависимости этих решений от коэффициентов уравнения.

Покажем, что кубическое уравнение общего вида (2.1), зависящее от четырех произвольных параметров ε, a, b, c , всегда без потери общности может быть приведено к кубическому уравнению специальной формы, называемой далее канонической, и содержащему только один параметр.

С этой целью поделим обе части уравнения на $\varepsilon \neq 0$ и перейдем в (2.1) к новой переменной $\tilde{x}$:

$$y = \tilde{x} - \frac{a}{3\varepsilon} \tag{2.2}$$

Относительно $\tilde{x}$ уравнение (2.1) преобразуется к классической приведенной форме, зависящей уже только от двух параметров p и q :

$$\tilde{x}^3 + p\tilde{x} + q = 0, \qquad p = \frac{b}{\varepsilon} - \frac{a^2}{3\varepsilon^2}, \quad q = \frac{c}{\varepsilon} - \frac{ab}{3\varepsilon^2} + \frac{2}{27}\frac{a^3}{\varepsilon^3} \tag{2.3}$$

Наконец, вводим новую переменную x согласно правилу $\tilde{x} = q^{\frac{1}{3}} x$, относительно которой приведенное кубическое уравнение (2.3) принимает окончательный вид:

$$x^3 + \gamma x + 1 = 0, \ \gamma = \frac{p}{q^{\frac{2}{3}}} \tag{2.4}$$

Кубическое уравнение (2.4), в отличие от этого же уравнения в форме (2.1), зависит уже только от одного параметра γ. Поскольку к виду (2.4) может быть приведено любое кубическое уравнение, то (2.4) можно рассматривать в качестве канонической формы кубического уравнения и, таким образом, все качественные особенности поведения решений любого кубического уравнения определяются всего одним параметром γ.

Отметим также отдельно важный случай условий существования трехкратного корня уравнения (2.1). С этой целью обратимся к уравнению (2.3) и введем обозначение $f(x, p, q) = x^3 + px + q$. Для трехкратного корня уравнения (2.3) выполняются соотношения

$$f(x, p, q) = x^3 + px + q = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial x} = 3x^2 + p = 0, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 6x = 0 \qquad (2.5)$$

Из соотношений (2.5) следует, что трехкратным корнем уравнения (2.3) может быть только значение $x = 0$, при условии, что $p = 0$ $q = 0$, или, возвращаясь к исходному уравнению (2.1), приходим к заключению о существовании трехкратного корня уравнения (2.1) и об условиях для его существования:

$$y = -\frac{a}{3\varepsilon}, \quad p = \frac{b}{\varepsilon} - \frac{a^2}{3\varepsilon^2} = 0, \quad q = \frac{c}{\varepsilon} - \frac{ab}{3\varepsilon^2} + \frac{2}{27}\frac{a^3}{\varepsilon^3} = 0 \qquad (2.6)$$

В связи с выполнением условий $p = 0$, $q = 0$ для трехкратного корня в канонической форме (2.4), трехкратные решения исключаются из рассмотрения.

3. Качественный анализ вещественных решений кубического уравнения в канонической форме

В этом разделе без непосредственного обращения к представлениям решений кубического уравнения в аналитической форме и опираясь только на каноническую форму (2.4) приведем детальный качественный анализ решений кубического уравнения. Полученные при этом результаты анализа будут существенно использоваться при непосредственном построении решений уравнения (2.4).

Обозначим через $x_1(\gamma)$, $x_2(\gamma)$ и $x_3(\gamma)$ – решения кубического уравнения (2.4) и отметим, что эти решения представляют собой различные ветви неявно заданной уравнением $F(x,\gamma) \equiv x^3 + \gamma x + 1 = 0$ функции $x(\gamma)$. В соответствии с теоремой о неявно заданной функции, точки бифуркации решений уравнения $F(x,\gamma) = 0$ определяются условиями

$$F(x,\gamma) \equiv x^3 + \gamma x + 1 = 0, \quad \frac{\partial F(x,\gamma)}{\partial x} = 3x^2 + \gamma = 0 \qquad (3.1)$$

представляющими собой систему из двух нелинейных уравнений и имеющей единственное решение:

$$x_* = \frac{1}{\sqrt[3]{2}}, \quad \gamma_* = -\frac{3}{\sqrt[3]{4}} \qquad (3.2)$$

Таким образом, существует единственное значение параметра $\gamma = \gamma_*$ при котором происходит бифуркация решений кубического уравнения и, следовательно, в области значений $\gamma < \gamma_*$ существует одно (или три) вещественных решения, в то время как при $\gamma > \gamma_*$ – соответственно три (или одно) вещественных решения.

Отметим, что поскольку при $\gamma = 0 > \gamma_*$ кубическое уравнение (2.4) имеет единственное вещественное решение $x = -1$, то приходим к заключению, что при $\gamma > \gamma_*$ существует только одно вещественное решение, обозначаемое далее через $x_1(\gamma)$, а при $\gamma < \gamma_*$ – три вещественных решения, обозначаемых всюду ниже через $x_1(\gamma)$, $x_2(\gamma)$ и $x_3(\gamma)$.

Отметим также, что $x = 0$ при любом значении γ не является решением уравнения $F(x,\gamma) = 0$ в (3.1), откуда следует, что зависимости $x_i(\gamma)$ ($i = 1,2,3$) не пересекают ось γ, сохраняют знак и, таким образом, графики каждой из этих зависимостей целиком расположены в одной из полуплоскостей $x > 0$ или $x < 0$ плоскости (x,γ). В частности, в силу сказанного $x_1(\gamma) < 0$ в интервале $-\infty < \gamma < \infty$, в то время как зависимости $x_2(\gamma)$ и $x_3(\gamma)$, имея при бифуркационном значении $\gamma = \gamma_*$ совпадающие положительные значения $x_2(\gamma_*) = x_3(\gamma_*) = \frac{1}{\sqrt[3]{2}} > 0$, являются положительными в интервале $-\infty < \gamma \le \gamma_*$.

Приведем далее качественный и асимптотический анализ поведения зависимостей решений $x_i(\gamma)$ при изменении параметра γ. С этой целью, с использованием формулы для производной от неявно заданной функции, приведем выражения для производных

$$\frac{dx_i(\gamma)}{d\gamma} = -\frac{\partial F / \partial \gamma}{\partial F / \partial x} = -\frac{x_i}{3x_i^2 + \gamma}, \quad i = 1,2,3 \tag{3.3}$$

Отметим, что, в соответствии с (3.1), (3.2), весь интервал изменения параметра $\gamma \in (-\infty, \infty)$ значением $\gamma = \gamma_*$ разбивается на два интервала $(-\infty, \gamma_*)$ и (γ_*, ∞) в каждом из которых производная $\partial F / \partial x$ сохраняет знак. При этом, поскольку для вещественных значений x $\partial F / \partial x = 3x^2 > 0$ при $\gamma = 0 > \gamma_*$, то в интервале (γ_*, ∞) $\partial F / \partial x > 0$, в то время как в интервале $(-\infty, \gamma_*)$ – знак $\partial F / \partial x$ зависит от исследуемой зависимости $x_i(\gamma)$. В частности, для зависимости $x_1(\gamma)$ $\partial F / \partial x$ в ноль не обращается, при этом $\partial F / \partial x > 0$, поскольку при $\gamma = 0 > \gamma_*$ $\partial F / \partial x = 3x^2 > 0$ и с учетом $x_1(\gamma) < 0$ приходим к заключению о монотонном возрастании $x_1(\gamma)$ с ростом параметра γ при $-\infty < \gamma < \infty$. Подобными рассуждениями приходим к выводу о монотонном убывании зависимости $x_2(\gamma)$ и о монотонном возрастании зависимости $x_3(\gamma)$ при изменении параметра γ в интервале $-\infty < \gamma \le \gamma_*$.

Графическое представление решений кубического уравнения в канонической форме, полученное в результате построения графика неявно заданной функции $F(x,\gamma) = 0$ (см. (3.1)), приведено на Рис. 3.1.

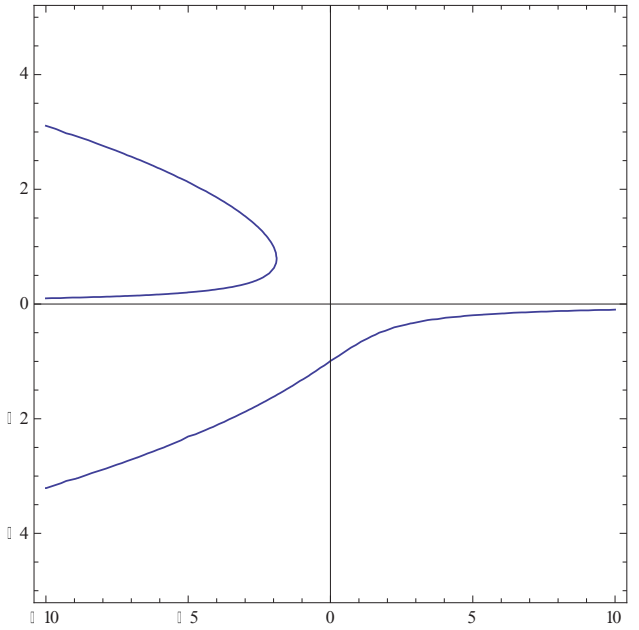


Рис. 3.1. Графическое представление решений кубического уравнения.

Приведем также используемые далее асимптотические представления зависимостей $x_i(\gamma)$ при $|\gamma| >> 1$, , вытекающие непосредственно из анализа уравнения (2.4). Имеем

$$\gamma >> 1: \qquad x_1(\gamma) \approx -\frac{1}{\gamma}, \tag{3.4}$$

$$\gamma \to -\infty: \quad x_1(\gamma) \approx -\sqrt{-\gamma}, \quad x_2(\gamma) \approx \sqrt{-\gamma}, \quad x_3(\gamma) \approx -\frac{1}{\gamma}$$

В справедливости асимптотических выражений (3.4) легко убедиться прямой подстановкой их в кубическое уравнение (2.4).

4. Параметрическое представление вещественных решений кубического уравнения

Для получения параметрических представлений решений кубического уравнения в канонической форме (2.4) разрешим это уравнение относительно параметра γ и представим (2.4) в эквивалентной форме $\gamma = -\frac{1+x^3}{x}$. Вводя в рассмотрение вещественный параметр τ согласно условию $x = \tau$, приходим в результате к параметрическим представлениям для решений уравнения (2.4) в виде

$$x(\tau)=\tau\ ,\ \gamma(\tau)=-\frac{1+\tau^3}{\tau} \tag{4.1}$$

Отметим, что соотношениями (4.1) описываются все вещественные решения уравнения (2.4), при этом каждое из решений определяется соответствующим интервалом изменения параметра τ . В частности, положительные решения $x_2(\gamma)$ и $x_3(\gamma)$ описываются значениями параметра $\tau > 0$, в то время как отрицательного $x_1(\gamma)$ – значениями $\tau < 0$.

В результате приходим к параметрическому представлению для решения $x_1(\gamma)$

$$x_1(\tau)=-\tau\ ,\ \gamma(\tau)=\frac{1-\tau^3}{\tau}\ ,\ \tau > 0 \tag{4.2}$$

(При получении соотношений (4.2) для удобства последующего анализа произведена замена $\tau \to -\tau$). Из соотношений (4.2) следует, что при $\tau = 1$ имеем $\gamma(1)=0$ $x_1(1)=-1$ и таким образом получаем $x_1(\gamma=0)=-1$. Для значений $\tau << 1$ имеем $\gamma(\tau)\approx\frac{1}{\tau} >> 1$ и в соответствии с (4.2) приходим к асимптотическому поведению $x_1(\gamma)$ при $\gamma >> 1$ - $x_1(\gamma)\approx-\frac{1}{\gamma}$. С другой стороны, для значений $\tau >> 1$ справедливо асимптотическое поведение $\gamma(\tau)\approx-\tau^2<0$ и в результате приходим к асимптотическому представлению для решения $x_1(\gamma)$ - $x_1(\gamma)\approx-\sqrt{-\gamma}$ $(-\gamma >> 1)$. .

Наконец, с использованием соотношений (4.2) имеем $\dot{x}_1=-1$, $\dot{\gamma}=-\frac{1}{\tau^2}-2\tau^2$, с учетом которых получаем $\frac{dx_i(\gamma)}{d\gamma}=\frac{\dot{x}_1}{\dot{\gamma}}=\frac{\tau^2}{1+2\tau^4}>0$ и таким образом $x_1(\gamma)$ – монотонно возрастающая функция в интервале $-\infty<\gamma<\infty$.

Приступим теперь к построению и анализу решений $x_2(\gamma)$ и $x_3(\gamma)$. Будем исходить из параметрического представления (4.1) этих решений:

$$x(\tau)=\tau\ ,\ \gamma(\tau)=-\frac{1+\tau^3}{\tau}\ ,\ \tau > 0 \tag{4.3}$$

В соответствии с (3.2), при бифуркационном значении параметра $\gamma_*=-\frac{3}{\sqrt[3]{4}}$ имеем $x_2(\gamma_*)=x_3(\gamma_*)=x_*=\frac{1}{\sqrt[3]{2}}$ и этим значениям соответствует значение па-

раметра $\tau = \tau_* = \frac{1}{\sqrt[3]{2}}$. Отметим, что в точке бифуркации $\frac{\partial x_1(\gamma)}{\partial \gamma} = \frac{\partial x_2(\gamma)}{\partial \gamma} = \infty$.

Таким образом, интервал изменения параметра τ $0 < \tau < \infty$ значением $\tau = \tau_* = \frac{1}{\sqrt[3]{2}}$ разбивается на два интервала $0 < \tau \le \tau_*$ и $\tau_* \le \tau < \infty$ в каждом из которых определяется одна из зависимостей $x_2(\gamma)$ или $x_3(\gamma)$. Для определенности примем что в первом из указанных интервалов определена зависимость $x_2(\gamma)$ и во втором – $x_3(\gamma)$ и таким образом приходим к параметрическим представлениям решений $x_2(\gamma)$ и $x_3(\gamma)$:

$$x_2(\tau) = \tau \ , \ \gamma(\tau) = -\frac{1+\tau^3}{\tau} \ , \ 0 < \tau \le \tau_* \tag{4.3}$$

$$x_3(\tau) = \tau \ , \ \gamma(\tau) = -\frac{1+\tau^3}{\tau} \ , \ \tau_* \le \tau < \infty \tag{4.4}$$

В полной аналогии с вычислениями выполненными при анализе решения $x_1(\gamma)$ после соответствующих вычислений с использованием соотношений (4.3) и (4.4) приходим к асимптотическим представлениям для решений $x_2(\gamma)$, $x_3(\gamma)$:

$$-\gamma >> 1: \qquad x_2(\gamma) \approx -\frac{1}{\gamma} \ , \qquad x_3(\gamma) \approx \sqrt{-\gamma} \tag{4.5}$$

Отметим также, что зависимость $x_2(\gamma)$ монотонно возрастающая, в то время как $x_3(\gamma)$ – монотонно убывающая

5. Параметрическое представление комплексных решений кубического уравнения

Приступая к анализу комплексных решений кубического уравнения в канонической форме (2.4), отметим, что с учетом результатов проведенного анализа решений в предыдущих пунктах комплексные решения существуют для значений $\gamma \ge \gamma_* = -\frac{3}{\sqrt[3]{4}}$. Введем обозначение для комплексного решения $z(\gamma) = r(\gamma) + i\, s(\gamma)$, где $r(\gamma)$ и $s(\gamma)$ – вещественные функции и отметим, что $z^*(\gamma) = r(\gamma) - i\, s(\gamma)$ также является решением уравнения (2.4). Подстановка приведенного выше представления для комплексного решения $z(\gamma)$

в уравнение (2.4) с последующим выделением вещественной и мнимой частей полученного выражения приводит к системе уравнений относительно зависимостей $r(\gamma)$ и $s(\gamma)$:

$$r^3 - 3rs^2 + \gamma r + 1 = 0, \quad \left(3r^2 - s^2 + \gamma\right)s = 0 \tag{5.1}$$

Отметим, что второе из уравнений (5.1) удовлетворяется при $s = 0$ при этом первое уравнение принимает вид $r^3 + \gamma r + 1 = 0$ (при этом $r > 0$) и соответствует обсуждавшимся выше вещественным решениям уравнения (2.4). В связи с этим, в дальнейшем анализе будем принимать $s \neq 0$ и соответственно этому перепишем систему (5.1) в виде:

$$r^3 - 3rs^2 + \gamma r + 1 = 0, \; 3r^2 - s^2 + \gamma = 0 \tag{5.2}$$

Разрешая второе уравнение в (5.2) относительно s^2

$$s^2 = 3r^2 + \gamma \tag{5.3}$$

и последующей подстановки этого выражения в первое уравнение (5.2), приходим к уравнению относительно зависимости $r(\gamma)$:

$$-8r^3 - 2\gamma r + 1 = 0 \;, \; \gamma \geq \gamma_* \tag{5.4}$$

Введем в рассмотрение положительный вещественный параметр $\tau > 0$ и представим с учетом этого уравнение (5.4) в разрешенной относительно параметра γ форме

$$r = \tau \;, \; \gamma = \frac{1 - 8\tau^3}{2\tau}, \; \gamma \geq \gamma_* \tag{5.5}$$

Соотношения (5.5) представляют собой задание зависимости $r(\gamma)$ в параметрической форме. Отметим при этом, что значению $\gamma = \gamma_* = -\frac{3}{\sqrt[3]{4}}$ соответствует значение $\tau = \tau_* = \frac{1}{\sqrt[3]{2}}$, для которых согласно (5.3) $s = 0$. Приведем также интервал изменения параметра $\tau > 0 \;\; 0 < \tau \leq \tau_*$.

Таким образом, приходим к окончательным выражениям для параметрического представления зависимости $r(\gamma)$

$$r = \tau \;, \; \gamma = \frac{1 - 8\tau^3}{2\tau}, \; \gamma \geq \gamma_*, \; 0 < \tau \leq \tau_* \tag{5.5}$$

Для асимптотических значений $\tau << 1$ соотношения (5.5) приобретают вид

$r = \tau$, $\gamma \approx \frac{1}{2\tau}$ и в результате приходим к асимптотическому поведению зависимостей $r(\gamma)$ и с использованием (5.3) $s(\gamma)$ при $\gamma >> 1$

$$r(\gamma) \approx \frac{1}{2\gamma} \ , \quad s(\gamma) \approx \pm\sqrt{\gamma} \ , \ \ \gamma >> 1 \tag{5.6}$$

Непосредственными вычислениями аналогичным выполненным выше можно убедиться, что зависимость $r(\gamma)$ в интервале $\gamma \geq \gamma_*$ монотонно убывающая.

Ссылки:

1. BANICHUK, N., BARSUK, A., JERONEN, J., NEITTAANMAKI, P., TUOVINEN, T. On some bifurcation analysis techniques for continuous systems. In: *Rakenteiden Mekaniikka (Journal of Structural Mechanics),* 2016, vol. 49, no. 2, pp. 52-68.
2. BANICHUK, N., BARSUK, A., JERONEN, J., TUOVINEN, T., NEITTANMAKI, P. *Stability of Axially Moving Materials*. Springer, 2019, 481 p.
3. BARSUK, A.A., PALADI, F. Generalized parametric model for phase transitions in the presence of an intermediate metastable state and its application. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Elsevier, 2017, vol. 487, p. 74-92.
4. BARSUK, A.A., PALADI, F. Parametric representation and bifurcation analysis of the cubic equation solutions with application to the phase transitions. In: *Studia Universitatis Moldaviae.* Seria „Științe Fizice”, 2019, nr. 2 (122), p. 3-6.

Примечание: *Статья разработана в рамках государственной программы (2020-2023) „Tehnologii fizice avansate cu aplicarea UVS în monitorizarea şi modelarea factorilor de mediu”. Шифр 20.80009.7007.05.*

DECELERAREA RELAXĂRII LONGITUDINALE A SPINILOR PROTONILOR ÎN REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ A APEI SUB ACȚIUNEA ULTRASUNETULUI

DECELERATION OF LONGITUDINAL SPIN RELAXATION OF PROTONS IN NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE OF WATER UNDER THE INFLUENCE OF ULTRASOUND

Ion GERU, ORCID: 0000-0003-1320-3889
Academy of Sciences of Moldova, Department of Exact and Engineering Sciences, Chisinau, Moldova

CZU: 539.143.43

e-mail: iongeru11@gmail.com

It is shown that the ultrasound acting on water under ambient conditions causes an increase in the longitudinal spin relaxation time T_1 of the ^1H nuclei measured by means of nuclear spin echo method at low levels of ultrasound irradiation when the cavitation effects can be neglected. This effect is due to ultrasonic heating of the water and, as a consequence, to the increase in the relaxation time T_1 with increasing temperature. In the absence of cavitation effects, at low doses of ultrasonic irradiation, the relaxation time T_1 in the distillated water increases linearly with increasing ultrasound power. In the case of tap water there is a supplementary increase in T_1 with an increasing in ultrasound power P from P = 0 to P = 3.5 W caused by the removal of adsorbed paramagnetic oxygen molecules from water due to ultrasonic heating. It is given a theoretical interpretation of the observed linear increase in T_1 under increasing in P.

***Keywords**: minispec, random motion, spin relaxation, ultrasonic radiation.*

INTRODUCTION

One of the main mechanisms of longitudinal nuclear spin relaxation in liquids is due to random rotational and translational motions of molecules containing nuclear spins with dipole-dipole interactions between them [1]. In the case of proton longitudinal spin relaxation in water, these mechanisms prevail, because there are no effects of interaction between the electric field gradient and the quadrupole moments of the ^1H nuclei that are zero. It is also less significant the mechanism of the longitudinal proton spin relaxation in water due to the small correction term $-\gamma\hbar\boldsymbol{H}\cdot\mathbf{A}\cdot\boldsymbol{I}$ in the Hamiltonian of the interaction of the nuclear spin with the magnetic field [1]. Here A is the tensor of chemical shift; γ, $\hbar$, $\boldsymbol{H}$, and $\boldsymbol{I}$ are the nuclear gyromagnetic ratio, Planck constant, the magnetic field strength, and the spin operator of the ^1H nucleus. Recent advances in nuclear spin relaxation in liquids are given in [2]. In the case of liquids, the interactions of nuclear spins with fluctuating rotations and translations of molecules, these movements are internal, that is, they are not caused by an external action, for example, by an ultrasonic field. In the nuclear magnetic resonance (NMR) and nuclear acoustic resonance (NAR) phenomena, the magnetic component of the electromagnetic field and the acoustic field cause transitions

between nuclear spin levels. In the case of NAR, if the frequency of the acoustic wave is not strictly resonant, then part of its energy will be spent on heating the test sample in the resonant cavity of the NAR spectrometer. As a result, the nuclear spin-lattice relaxation time T_1 increases. This will occur at a large number of non-resonant phonons in an acoustic wave that excite the quantum transitions between nuclear spin levels (in the case of NAR spectrometers of a relatively low-quality factor of the acoustic resonator). Therefore, the experimental data for T_1 obtained in NAR experiments can be somewhat overestimated as compared with the data obtained in NMR experiments. In this regard, it needs to be considered separately a comparative analysis of the experimental data on nuclear spin-lattice relaxation as a whole, obtained by the NMR and NAR methods.

In this paper, here are given the results of an experimentally found increasing in the proton longitudinal spin relaxation time T_1 in tap and distillated water under a $\nu = 22$ kHz non-resonant ultrasound irradiation (the energy of a quantum, $h\nu$, is not equal to the Zeeman splitting of ^1H nuclei spin levels of water molecules) using the Hahn spin echo method. The first experimental data on the effect of ultrasonic radiation on the longitudinal spin relaxation time of ^1H nuclei of water molecules were reported in [3].

THE STUDY OBJECTS AND METHODS

The study objects are the tap and distillated water. The proton longitudinal spin relaxation time of ^1H in the tap and distillated water was measured on the Bruker Analyzer “Minispec” both in the absence and the presence of a 22 KHz ultrasound irradiation. An ultrasonic generator UZG13-01/22 was used as an irradiation source. All measurements were carried out on the Bruker Analyzer “Minispec” at an ambient temperature in the range of ($18\ ^0C < t < 22\ ^0C$). Before measurements, the Analyzer “Minispec” was calibrated using the Solid 0% 82731109 standard. It was used the Application for determining the proton spin-lattice relaxation time T_1 based on the inversion recovery pulse sequences and the subsequent mono- or bi-exponential fitting. Each T_1 measurement lasted 3.84 minutes at a fixed ultrasound power P with an interval of 0.5 hours between measurements. The average values of T_1, both without exposure to ultrasound and at different powers of ultrasonic irradiation, have been found in five (sometimes ten) consecutive measurements of T_1 for each P.

RESULTS AND DISCUTIONS

In the absence of the ultrasonic irradiation at temperature $t = 20\ ^0C$, the value of T_1 in tap water is 3.29 s (Fig. 1), which is 0.16 s less than in distilled water (Fig. 2). This can be due to adsorbed oxygen molecules, leading to a decrease in T_1. The O_2 paramagnetic molecules change the tap water NMR spectrum leading to the enhancement of the proton longitudinal spin relaxation time T_1. Therefore, the linear increase in T_1 with increasing P becomes the same as in the case of distilled water (Fig. 2) only at the ultrasound power $P = 3.5\ W$ and higher (Fig. 1), after the thermal removing of O_2 molecules from tap water. An ultrasonic generator UZG13-01/22 was used as an irradiation source. Figures 1

and 2 show the proton longitudinal spin relaxation time T_1 in tap and distillated water on power of irradiating ultrasound at room temperature.

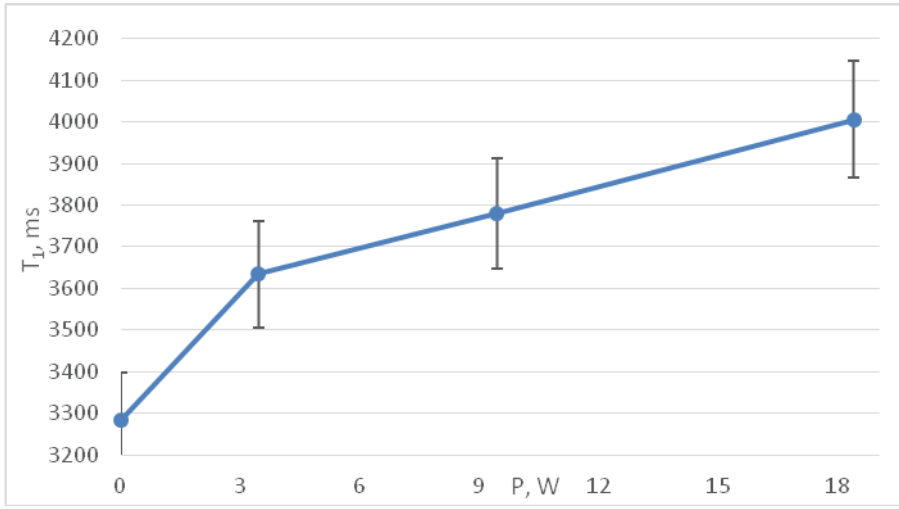


Fig. 1. The proton longitudinal spin relaxation time in tap water vs. the power of irradiating ultrasound.

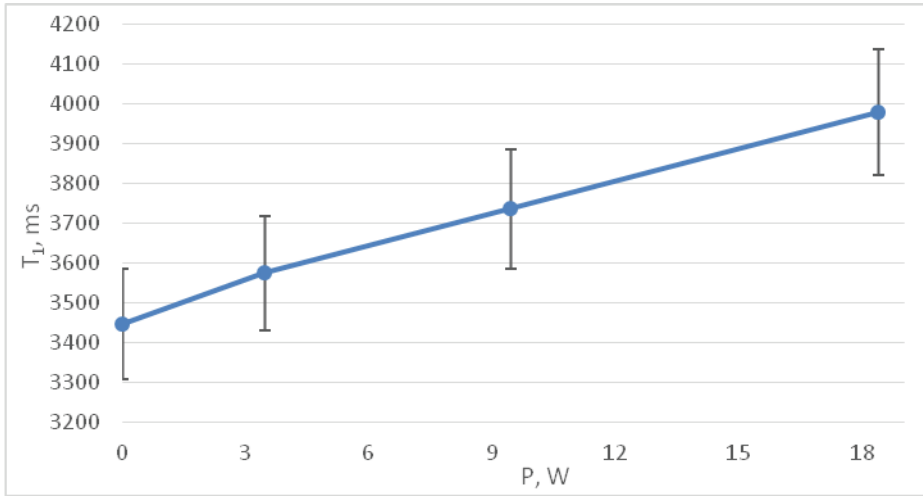


Fig. 2. The proton longitudinal spin relaxation time in distillated water vs. the power of irradiating ultrasound.

According to figures 1 and 2, at low levels of ultrasonic irradiation of both types of water, a linear increase in the proton longitudinal spin relaxation time occurs with increasing the power of ultrasound P from 3.5 W to 18 W for tap water (Fig. 1) and from

0 to 18 *W* for distillated water (Fig. 2). The indicated line segments in figures 1 and 2 are strictly parallel. The increase in T_1 with increasing *P* from 0 to 3.5 *W* for tap water (Fig. 1) is caused by two effects: the release of adsorbed O_2 molecules from the tap water surface under influence of ultrasound and the ultrasound heating of water as a whole.

The change of longitudinal spin relaxation time T_1 of the protons in water molecules upon ultrasonic irradiation is an expected effect, since the water heats up under the action of ultrasound, and the value of T_1 depends on temperature. A more detailed discussion of this effect together with a theoretical interpretation of the linear dependence of the relaxation time T_1 on the ultrasound power at low doses of radiation is given below.

If the correlation time is much shorter than the Larmor period, then the proton spin-lattice relaxation time caused by rotational and, respectively, translational random motions of water molecules is determined by the formulas [1]:

$$(1/T_1)_{\text{rot}} = 2\pi\cdot(\gamma^4\hbar^2a^3/kb^6)\cdot\eta(T)/T, \quad (1)$$

$(1/T_1)_{\text{trans}} = (3\pi/5)\cdot(Nb^6/a^3)\cdot(1/T_1)_{\text{rot}}$, (2) where *N*, $\eta(T)$, *k*, *T*, *a*, and *b* are, respectively, the number of ^1H nuclei in the unit volume, the temperature dependent water dynamic viscosity, the Boltzmann constant, the absolute temperature, the water molecule radius, and the distance between two hydrogen atoms in the water molecule.

The proton longitudinal spin relaxation time, T_1, caused both by rotational and translational motions of water molecules, is determined by the expression

$$1/T_1 = (1/T_1)_{\text{rot}} + (1/T_1)_{\text{trans}}. \quad (3)$$

Substituting (1) and (2) in (3), we find

$$T_1(T) = cf(T), \quad (4)$$

where the function $f(T)$ is

$$f(T) = T/\eta(T) \quad (5)$$

and the constant *c* is given by the formula

$$c = 5kb^6/[2\pi\gamma^4\hbar^2(5a^3+3\pi Nb^6)]. \quad (6)$$

According to (4), the temperature dependence of the proton longitudinal spin relaxation time is determined by the function $f(T)$ from (5). On the other hand, under the action of ultrasound, water is heated. It is easy to understand that at low doses of ultrasonic irradiation, the water temperature will linearly increase with increasing radiation dose, that is, with increasing power of ultrasound. In order to explain the observed at low radiation doses (Figs. 1 and 2) a linear increase in the longitudinal spin relaxation time T_1 with increasing ultrasound power, it is enough to show that $f(T)=T/\eta(T)$ is a linear function of *T*. In this case, a linear increase in water temperature with increasing radiation dose will manifest itself as a linear dependence of T_1 on *P*, when the function $f(T) = T/\eta(T)$ will depend linearly on temperature.

Figure 3 shows the function $f(T)=T/\eta(T)$ built on the basis of experimental data from [4] on a temperature dependence of the dynamic viscosity of water. In [4] there is a table containing the experimental values of the viscosity of water $\eta(T)$ in units of mPa•s determined with high accuracy (up to $10^{-5}10^{-5}$ mPa·s) in a wide temperature range (from 0.01 ^{0}C to 360 ^{0}C). The experimental data given in [4] show how water viscosity changes with temperature at water saturation pressure (which for particle use, gives the same result as atmospheric pressure at temperatures < 100 °C). This circumstance makes it possible to use data on the temperature dependence of the viscosity of water to interpret the slowing down of the proton longitudinal spin relaxation in water under the influence of ultrasonic radiation at atmospheric pressure. As the water temperature T rises above room temperature, which corresponds to the heating of water under the action of ultrasound, the product of the values T and $1/\eta(T)$ increases linearly with increasing temperature (Fig. 3). This corresponds to figures 1 and 2, with the exception of the part of figure 1 associated with a supplementary increase in T_1 with an increase in P from 0 to P = 3.5 W caused by the removal of adsorbed paramagnetic oxygen molecules from tap water due to ultrasonic heating. Thus, the function $f(T)=T/\eta(T)$ repeats the dependence of the proton longitudinal spin relaxation time T_1 on the power of ultrasonic irradiation. In the region of low ultrasonic heating temperatures, when cavitation effects do not appear, the linear increase in T_1 at increasing P (Fig.1 at P ≥≥ 3.5 W and Fig. 2 at P ≥≥ 0) is due to the linear growth of $T/\eta(T)$ with fairly high accuracy at increasing temperature T above room temperature.

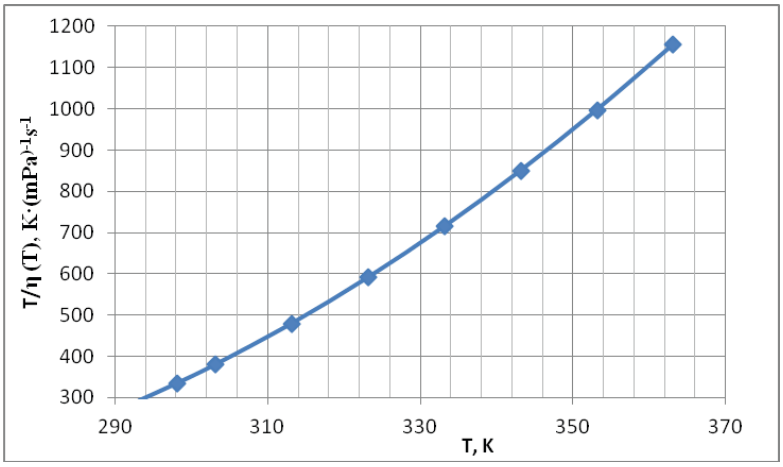


Fig. 3. Temperature dependence of the function $f(T)=T/\eta(T)$ in the temperature range corresponding to a weak heating of water by ultrasound.

Despite the good correlation between theoretical and experimental results, the following two circumstances should be noted. First, in our experiments, the gaseous oxygen dissolved in water was not removed before applying ultrasound to water (this

only applies to tap water, since freshly prepared distilled water did not contain adsorbed oxygen molecules). Since oxygen molecules are paramagnetic, the presence of the oxygen dissolved in water in the resonance cavity led to a decrease in the initial proton longitudinal spin relaxation time equal to 3.4 s (before the action of ultrasound on water). When removing oxygen molecules dissolved in water, which are rapidly relaxing centers, the T_1 value should increase slightly.

The second circumstance is connected with the cluster structure of water. The water molecules have a polar structure and form long-range hydrogen bonds. These bonds are relatively weak. They are constantly breaking and changing on a picosecond (10^{-12} s) time scale. Each water molecule has two hydrogen atoms and, correspondingly, two possible hydrogen bonds. Therefore, the water can form a network of bonds known as a cluster. There is a wide variety of water clusters in their size and structure [5-11]. The tunneling lifetime of water clusters depends on their size and structure.

CONCLUSIONS

The main conclusion that follows from our results is the deceleration of longitudinal spin relaxation of protons in nuclear magnetic resonance of water under influence of a non-resonant ultrasonic radiation. This effect is caused by the ultrasonic heating of the water and leads to a linear increase in the proton longitudinal spin relaxation time T_1 with increasing ultrasound power at low doses of ultrasonic irradiation. For freshly prepared distillated water, which does not contain adsorbed oxygen molecules, the longitudinal proton spin relaxation time T_1 increases linearly with increasing ultrasound power P from 0 to 18 W. For tap water, such a linear dependence occurs with an increase in P from 3.5 W to 18 W. At $P << 3.5$ W there is an additional increase in T_1 due to the removal of adsorbed oxygen molecules from the water surface under the influence of ultrasound.

References:

1. ABRAGAM, A. *The Principles of Nuclear Magnetism,* 1961 (Clarendon Press, Oxford, 1994). 614 p.
2. KOVALEVSKY, J., MALER, L. *Nuclear Spin Relaxations in Liquids: Theory, Experiments, and Applications,* Second Edition, 2019 (CRC Press). 388 p.
3. GERU, I.I. Deceleration of Proton Spin-Lattice Relaxation in Water under Ultrasonic Radiation. In: International Conference *“Magnetic Resonance – Current States and Future Perspectives”* (EPR-75), September 23-27, 2019, Kazan, Russia, Book of Abstracts, p. 40.
4. engineeringtoolbox.com/water-dynamic-kinematic-viscosity-d_596.html
5. CHAPLIN, M.F. Water: its importance to life. In: *Biochem. Mol. Bio. Edu.,* 2001. vol. 29, pp. 54-59.

6. COLE, W.T.S., FELLERS, R.S., VIANT, M.R., SAYKALLY, R.J. Hydrogen bond breaking in the water pentamer: Terahertz VRT spectroscopy of a 20 μm μm libration. In: *J. Chem. Phys,* 2017, vol. 147, pp. 064301/1-064301/7.
7. RAKSHIT, A, YAMAGUCHI, T., ASADA, T., and BANDYOPADHYAY, P. Understanding the structure and hydrogen bonding network of $(H_2O)_{32}$ and $(H_2O)_{33}$: an improved Monte Carlo temperature basin paving (MCTBP) method and quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) analysis. In: *RSC Advances,* 2017, vol. **7**, pp. 18401-18417.
8. WALES, D.J. and OHMINE, I. Structure, dynamics, and thermodynamics of model $(H_2O)_8$ and $(H_2O)_{20}$ clusters. In: J. Chem. Phys, 1993, vol. 98, pp. 7245-7256.
9. LIU, X., LU, W-C., WANG, C.Z. and HO, K.M. Energetic and Fragmentation Stability of Water Clusters $(H2O)_n$, n = 2–30. In: *Chemical Physics Letters*, 2011, vol. 508, pp. 270-275.
10. KAZACHENKO, S. and THAKKAR, A. Improved minima-hopping. TIP4P water clusters, $[H2O]_n$ with n $\leq\leq$ 37, *J. Chem.* In: *Phys. Lett*., 2009. vol. 476, pp. 120-124.
11. VUKICEVIC, D, GRUBESA, T. and GRAOVAC, A. An efficient method to enumerate topologically distinct cluster of hydrogen-bonding in water molecules. In: *Chem. Phys. Lett.,* 2005, vol. 416(4-6), pp. 212-214.

DATE PRELIMINARE PRIVIND UTILIZAREA SPECTROSCOPIEI EDS PENTRU STUDIUL MATERIALULUI TEGULAR DIN PRIMELE SECOLE P. CHR.*

PRELIMINARY DATA REGARDING THE USE OF EDS SPECTROSCOPY FOR THE STUDY OF TILE MATERIAL FROM THE FIRST CENTURIES BC

Sergiu MATVEEV[1], ORCID: 0000-0001-8515-2852
Tudor BRANIȘTE[2], ORCID: 0000-0001-6043-4642
Veaceslav SPRINCEAN[1], ORCID: 0000-0001-6719-7387
[1] Universitatea de Stat din Moldova,
Chișinău, Republica Moldova,
[2] Universitatea Tehnică a Moldovei,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 543.42:902.6

e-mail: sergiu.matveev@usm.md
e-mail: veaceslav.sprincean@usm.md
e-mail: tudor.braniste@cnstm.utm.md

In the mid 20th century near Sobari village (Soroca District, Republic of Moldova) was discovered an archaeological site dated with the 3rd-4th centuries AD identified as a Sântana de Mureş-Černjachov archeological culture site. Its uniqueness compared to other similar sites from the space between Prut and Dniester Rivers is determined by the presence of a stone structure enforced with mortar inside which was found a building with walls built of stone and brick, roof of tiles, glass window and peristyle made of wood pillars set on stone bases. Archaeological research statistic data reveals thousands of pieces of tile material. Besides this complex, within the limits of the site, were also identified several structures made of wood smeared with clay, one of which inside the stone precinct.

The presence of such a complex in the barbarian environment at a distance of around 300 km from the Roman Empire border raised discussion regarding its origin. Several hypothesizes were advanced: according to one the site had been created by people with origins in the provincial Roman environment, according to other this site was an attempt to strengthen the seat of the local leader, other researchers included the site in the category of Roman commercial-craftsman factories etc. The researchers' opinion regarding the origin of the tile material are divided as well, most of whom consider them to be brought from the Empire, while other think they are of local production.

Certain arguments in favor of one or another hypothesis can be obtained through laboratory analysis employing EDS method. Comparative statistic analysis of identified chemical elements allows finding the morphology of the material, structure, matrix texture and porosity degree for each studied group. Various materials found within the archaeological site were sub-

*

ject to the mentioned analysis, such as brick, tile, pantile, burned clay from the precinct mortar and burned clay from the wall of the houses made of wood and clay, also regular tiles found on the ground surface in the Danubian Roman provinces.

***Keywords**: roman era, tegular material, brick, tile, EDX analysis.*

INTRODUCERE

La mijlocul secolului al XX-lea în apropierea satului Sobari (r.-nul Soroca, Republica Moldova) a fost identificat un sit arheologic, datat cu secolele III-IV p. Chr. şi atribuit culturii arheologice Sântana de Mureş-Černjachov[1] (Fig. 1). Originalitatea lui faţă de alte sute de situri similare din spaţiul dintre Prut şi Nistru a fost determinată de prezenţa unei incinte de piatră prinsă cu mortar, în interiorul căreia a fost identificat un edificiu pereţii căruia au fost ridicaţi din piatră şi cărămidă, acoperişul din ţiglă, geam de sticlă şi un peristil din coloane de lemn aşezate pe baze de piatră (Fig. 2). Datele statistice ale cercetărilor arheologice anunţă mii de fragmente de material tegular. Pe lângă acest complex, în limitele sitului au fost identificate şi mai multe construcţii din lemn unse cu lut, una dintre care chiar în interiorul incintei de piatră.

Prezenţa unui astfel de complex în mediul barbar, la o distanţă de cca 300 km de frontiera Imperiului Roman, oraşul Tyras spre sud-est, sau castrul de la Breţcu spre sud-vest, a provocat discuţii aprinse privind originea lui. Au fost propuse mai multe ipoteze: că ar fi fost amenajat de persoane care îşi trăgeau originea din mediul provincial roman sau că e vorba de o încercare de a fortifica sediul conducătorului local fie era inclus în categoria factoriilor comercial-meşteşugăreşti romane etc. Şi originea materialului tegular a împărţit opiniile cercetătorilor, majoritatea considerând ca ar fi fost aduse din Imperiu, dar exista şi părerea că ar fi o producţie locală. Pentru a lămuri aceste probleme s-a decis realizarea unei scanări microscopice a materialului tegular de la Sobari, iar pentru a obţine o imagine generală numărul probelor a fost mărit cu materiale de la încă patru situri din secolele III şi IV p. Chr.

Metoda de analiză

Scanarea electronică a fost efectuată la Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, din cadrul Universității Tehnice a Moldovei, utilizând microscopul electronic VEGA TS 5130**.**

Pentru analiza microstructurii, probele au fost secționate prin rupere pentru a nu influența gradul de porozitate sau forma porilor. Eșantioanele din materiale cu conductibilitatea electrică foarte mică au fost acoperite cu un strat nanometric de Au, utilizând pulverizarea în vid (Cressington 108). Scanarea electronică s-a efectuat la tensiunea de accelerare a electronilor de 20 keV, distanța de lucru 25 mm în vid la presiunea $5*10^{-3}$ Pa. Compoziția chimică a fost efectuată în interiorul microscopului electronic, utilizând modulul adițional de cuantificare a energiei dispersiei razelor X.

[1] Rikman 1970: 180-197; Rikman 1975a: 64-66; Niculiță, Popa 2000: 48-60; Popa 1997: 119-131; Matveev 2014: 263-276.

Avantajele acestei tehnici. Analize rapide elementare de caracteristici mici; cartografiere elementară 2-dimensională; analiza semicantitativă a componentelor şi este nedistructivă.

Rezultate planificate: obţinerea de procent a masei atomice şi a greutăţii diferitor metale şi nemetale prezente în materialul cercetat. Formarea unei baze de date a materialului tegular din mediul roman şi barbar. Aceste date ar putea oferi anumiţi indici despre originea locală sau de import a materialului tegular descoperit la Sobari. Pentru realizarea scopului au fost selecte 14 probe de pe 5 situri arheologice amplasate în limitele spaţiului pruto-nistrean şi ale celor imediat limitrofe. Pentru a obţine rezultate cât mai corecte, fiecare probă a fost supusă la trei scanări.

Eşantionul cercetării

Sobari

Situl investigat de noi, amplasat în partea de nord-est a spaţiului pruto-nistrean, a fost încadrat în experiment cu cinci probe (eşantioanele I-V).

Proba I a constituit-o un fragment de olan (calipter) confecţionat dintr-o pastă de lut bine amestecată, arderea uniformă, culoarea roşietică (Fig. 3).

Proba II a constituit-o un fragment de cărămidă rectangulară, confecţionată dintr-o pastă de lut bine amestecată, arderea uniformă, culoarea cărămizie (Fig. 4). Distincţia acestei piese faţă de alte descoperite întregi sau fragmentar constă în prezenţa unor incizii care prezintă imaginea unui agricultor arând cu plugul tracţionat de vite, a unei cruci şi a mai multor „litere” şi altor semne aplicate prin incizie. Cel mai curând, desenele au fost realizate în diferite perioade de timp, autorul descoperirii din anul 1965 admiţând că cel puţin unele dintre ele ar fi fost realizate de copiii care participau la săpături arheologice.

Proba III a constituit-o un fragment de cărămidă pătrată, confecţionată dintr-o pastă de lut bine amestecată, arderea uniformă, culoarea cărămizie, pe suprafaţa căreia se poate observa un semn asemănător unui „diez” (Fig. 5).

Proba IV a constituit-o un fragment de ţiglă cu marginile uşor îndoite (tip laconic), confecţionată dintr-o pastă de lut bine amestecată, arderea uniformă, culoarea cărămizie, pe suprafaţa căreia, pe marginea îngustă, se poate observa un semn în formă de semicerc (Fig. 6).

Proba V a constituit-o un fragment de lipitură de lut ars, preluat din ruinele unei case tipice culturii Sântana de Mureş-Černjachov amplasate în limitele incintei de piatră şi care în urma cercetării arheologice a fost apreciată drept sincronă sau foarte apropiată cronologic de construcţia de piatră şi cărămidă. Acest fapt a fost confirmat şi de descoperirea în vara acestui an a unei monede de bronz emise sub autoritatea împăratului Constantin cel Mare. Această probă este importantă în calitate de marcher, lutul fiind cu siguranţă de origine locală (Fig. 7). Casa a fost distrusă în urma unui incendiu, iar gradul de vitrificare a unor fragmente indică o temperatură de ardere foarte înaltă, apropiată celei obţinute în cuptoarele romane de confecţionat material tegular.

Barboşi-Tirighina

Situl este amplasat pe un deal în apropierea vărsării r. Siret în Dunăre în limitele oraşului Galaţi (Romania). Cercetările arheologice au demonstrat existenţa în acest loc a unui *castellum* roman construit pe locul unei cetăţi dacice. Aici au fost încartiruite detaşamente ale legiunii I Italica, V Macedonica, flota Clasis Flavia Moesica, Cohorta II Matiacorum şi Cohorta I Hispanorum. Fortificaţia romană a fost amenajată la limita secolelor I şi II p. Chr. şi abandonată la finele secolului III p. Chr.[2] Cercetarea a fost posibilă datorită bunăvoinţei directoriului Muzeului local de Istorie dr. prof. Cristian Căldăraru şi arheologului Costel Ilie, care au oferit spre analiză un fragment de ţiglă şi unul de cărămidă (eşantioanele VI-VII).

Proba VI a constituit-o un fragment de ţiglă cu marginile întoarse la 90° (tip corintic), confecţionată dintr-o pastă de lut bine amestecată, arderea uniformă, culoarea cărămizie (Fig. 8).

Proba VII a constituit-o un fragment de cărămidă, confecţionată dintr-o pastă de lut bine amestecată, arderea uniformă, culoarea cărămizie (Fig. 9).

Tyras

Colonie milesiană din secolul VI-V a. Chr. pe malul limanului Nistrului în cursul inferior al acestuia. Graţie aşezării geografice, putea controla navigaţia şi comerţul pe această arteră importantă pentru comerţ în a doua jumătate a mileniului I a. Chr. – primele secole ale erei creştine. La începutul secolului I a. Chr. este devastat de geţi, pentru ca la mijlocul secolului I p. Chr. să nimerească sub autoritatea Romei (undeva între Nero şi Domiţian). Aici au fost cantonate detaşamente ale legiunilor I Italia, V Macedonica, XI Claudia, Cohortei I Hispanorum Veterana. Această situaţie s-a păstrat până în perioada lui Septimius Severus, când prin 211 garnizoanele romane au părăsit oraşul. După mijlocul secolului III p. Chr. Tyras va fi cucerit de către goţi şi va deveni unul dintre centrele importante controlate de barbari până la finele secolului IV când va fi distrus de către huni. Perioada romană se caracterizează prin dezvoltare economică reflectată în baterea monedei, edificarea mai multor construcţii publice şi reamenajarea oraşului prin preluarea unor tradiţii arhitecturale romane. Săpăturile arheologice au scos în evidenţă ţiglă apropiată atât tipului corintic, cât şi laconic[3]. Pentru cercetare a fost preluat un fragment de cărămidă (eşantionul VIII).

Proba VIII a constituit-o un fragment de cărămidă, confecţionată dintr-o pastă de lut bine amestecată, arderea uniformă, culoarea roşietică-cărămizie (Fig. 10).

Cartal-Aliobrix

Un *castellum* roman din secolele I-III p. Chr. amenajat deasupra unei fortificaţii a triburilor getice de origine nord-tracă în apropierea localităţii Cartal-Orlovka, r-nul Reni (reg. Odesa, Ucraina). Castellumul asigura malul nordic al Dunării, opus oraşului Novio-

[2] Ioniţă 1982, 18-21; Sanie 1994, 157-158.

[3] Furmanskaja 1963, 40-50; Karyshkovskij, Klejman 1985; Son 1993, 58-59, 71-72.

dunum – centru important în sistemul urban al Moesiei Inferioare şi port al flotei romane la Dunărea de Jos. Fortificaţiile au fost amenajate pe un deal care din 3 părţi este delimitat de râu, iar pe a patra a fost amenajat un sistem de fortificaţie. Aici au fost cantonate unităţi ale legiunilor I Italica şi V Macedonica şi marinari ai flotei Flavia Moesica, unităţi care au fost cantonate şi la Tyras[4]. Pentru cercetarea noastră au fost preluate un fragment de ţiglă şi unul de cărămidă (eşantioanele IX-XI). Mulțumim conducerii Muzeului de Arheologie din Odesa, dr. hab. Igor Bruyako, dr. Tatiana Samoylova și dr. Evgenia Redina, pentru posibilitatea de a face o analiza a materialelor de la Tyras și Cartal-Aliobrix.

Proba IX a constituit-o un fragment de ţiglă cu marginile întoarse la 90° (tip corintic), confecţionată dintr-o pastă de lut bine amestecată, arderea uniformă, culoarea cărămizie (Fig. 11).

Proba X a constituit-o un fragment de cărămidă pe suprafaţa căreia mai poate fi urmărita marginea unei ştampile, confecţionată dintr-o pastă de lut bine amestecată cu mici impurităţi de calcar, arderea uniformă, culoarea cărămizie (Fig. 12).

Proba XI a constituit-o un fragment de cărămidă, confecţionată dintr-o pastă de lut bine amestecată cu mai multe impurităţi mici de calcar, arderea uniformă, culoarea roşietică (Fig. 13).

Komarovo

Aşezarea cu populaţie barbară (goţi, traci, sarmaţi, slavi) se află în partea de sud a localităţii cu acelaşi nume din raionul Kelmeţi, regiunea Cernăuţi (Ucraina). Este aşezată pe ambele maluri ale unui pârâu afluent al râului Nistru, ocupând o suprafaţă de cca 20 ha. Cercetările arheologice au scos în evidenţă complexe locative şi gospodăreşti, unele dintre care dotate cu fundament de piatră, cu cărămizi rudimentare în construcţia pereţilor. În limitele aşezării au fost descoperite mai multe cuptoare, unele utilizate la confecţionarea sticlei, situl respectiv fiind recunoscut drept unul dintre centrele de unicat de producţie a sticlei în mediul barbar. Acest fapt este confirmat de descoperirea a peste 1000 de fragmente de sticlă, creuzete, materie primă utilizată la confecţionarea sticlei[5].

Materialul tegular ne-a fost oferit pentru cercetare de către responsabilul de cercetări ale sitului dr. Oleg Petrauscas de la Academia de Ştiinţe a Ucrainei din Kiev. Spre deosebire de piesele de pe siturile anterioare, cărămizile analizate au fost confecţionate dintr-o pastă de calitate proastă în amestec cu şamotă măşcată, având o ardere incompletă şi neuniformă, o culoare care variază de la cafeniu la cenuşiu. După prelevarea probelor de către echipa noastră, o analiză similară au realizat și colegii de la Kiev[6].

Pentru analize au fost selectate trei fragmente (eşantioanele XII-XIV) care aveau o culoare diferită şi se deosebeau după componenţa pastei. După anumite trăsături morfologice şi de ardere se pot identifica similitudini cu ceramica culturii Sântana de Mureş-Černjachov, comunitate care a amenajat situl de la Komarovo.

[4] Golovko, Bondar`, Zaginajlo 1965, 68-80; Rikman 1975b, 199-201; Ioniţă 1982, 30-34.
[5] Smischko 1964, 67-80; Petrauskas 2014a, 87-116; Petrauskas 2014b, 165-183.
[6] Korokhina et al. 2022, 381-412.

Proba XII a constituit-o un fragment de cărămidă, confecţionată dintr-o pastă de lut prost amestecată cu impurităţi de şamotă, arderea uniformă, culoarea cărămizie-cafenie (Fig. 14).

Proba XIII a constituit-o un fragment de cărămidă, confecţionată dintr-o pastă de lut prost amestecată cu impurităţi de şamotă şi anumite minerale, arderea uniformă, culoarea roşietică (Fig. 15).

Proba XIV a constituit-o un fragment de cărămidă, confecţionată dintr-o pastă de lut prost amestecată cu impurităţi de şamotă, arderea uniformă, culoarea cenuşie (Fig. 16).

Rezultatele EDS analizei

Analiza sugerează faptul că argila este compusă în general de doi oxizi: oxidul de aluminiu și oxidul de siliciu, la care se mai adaugă diverse impurităţi. Cel mai des întâlnit component este Oxigenul (O), care apare într-un număr mare de oxizi, urmat de Siliciu (Si). Corespondenţa lor grafică scoate în evidenţă rezultatele de pe siturile de la Sobari şi Komarovo, chiar dacă sunt la poluri opuse (Fig. 17).

Din rândul impurităţilor deosebite se remarcă pentru: Proba I – Fluorul (F); Probele II, VI, VII , VIII, IX, X, XII, XIII, XIV – Wolframul (W); Proba IV – Yterbiul (Yb); Proba V – Cuprul (Cu); Proba X – Manganul (Mn); Proba XI – Fosforul (P); Proba XIII – Disproziul (Dy). La fel se remarcă prin apariţie relativ permanentă Titaniul (Ti).

Pentru analiza statistică de bază a fost selectat ca element component aluminiul (Al) şi ca impuritate am luat fierul (Fe). Pe baza graficului făcut cu media de Al putem spune cu o anumită probabilitate ca argila utilizata în 10 probe are plus minus aceeaşi concentraţie de aluminiu. De asemenea aceste probe au şi concentraţia de fier foarte vecină (Fig. 18).

Comentarii istorice

Din rândul probelor analizate în evidenţă clară sunt rezultatele obţinute pentru situl de la Komarovo (XII-XIV), confirmând ipoteza înaintată în urma analizei vizuale de fabricare barbară a pieselor. Din ele cea mai aproape de majoritatea rezultatelor se află proba XIV, care şi la exterior are caracteristici de ardere într-un cuptor cu două camere, tehnologie preluată de chernjachovieni de la romani şi folosită la confecţionarea ceramicii cenuşii. Rezultatele obţinute pentru situl Sobari nu ies tare în evidenţă faţă de cele din siturile romane, chiar daca fragmentul preluat din casa de lut se amplasează la o extremă faţa de celelalte probe, fiind în acelaşi timp şi singurul care are cupru (Cu) în componenţă. Astfel, concluzia prealabilă formulată în urma analizei datelor oferite de EDS este că materialul tegular de la situl Sobari nu se deosebește prin anumite trăsături ale componenţei fizico-chimice de alte piese similare din siturile locuite de romani; deci, originea lui nu doar tipologică, dar şi de producţie s-ar regăsi în lumea provincial-romană.

CONCLUZII

Utilizând metoda EDS pot fi obţinute prin analize de laborator anumite argumente în favoarea unor sau altor ipoteze. Însă metoda respectivă necesită o atenţie deosebită, dat fiind faptul că datele obţinute sunt foarte disipate. Analiza statistică comparativă a elementelor chimice identificate permite stabilirea granulometriei materialului, structurii, texturii matricei, precum și a gradului de porozitate pentru fiecare grup studiat.

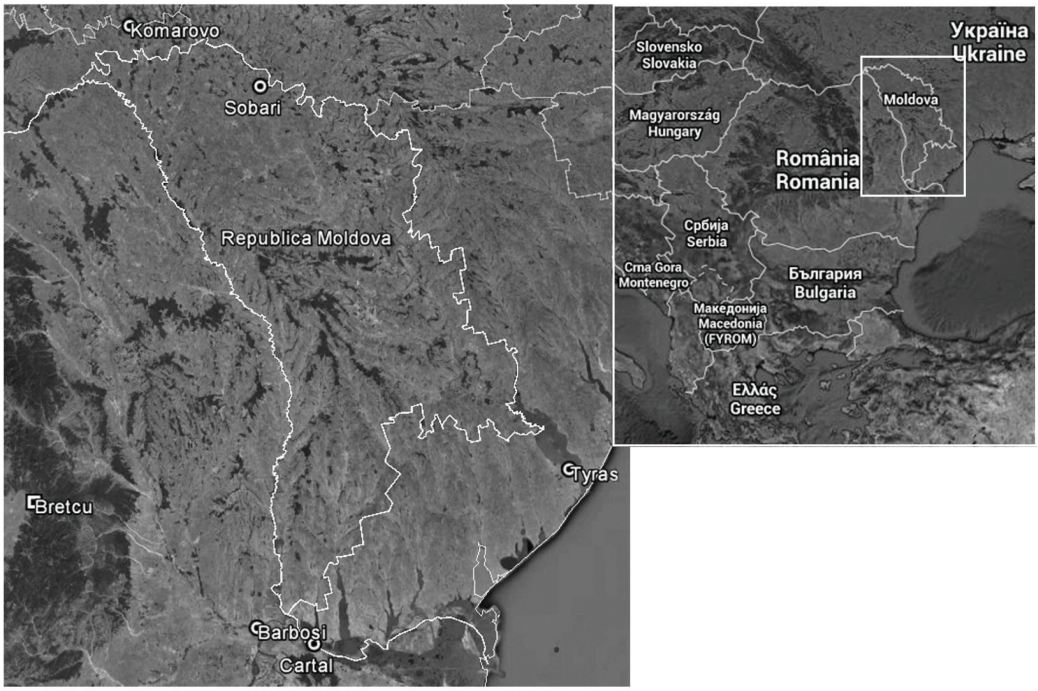


Fig. 1. Siturile arheologice cu material tegular studiat prin metoda EDS.

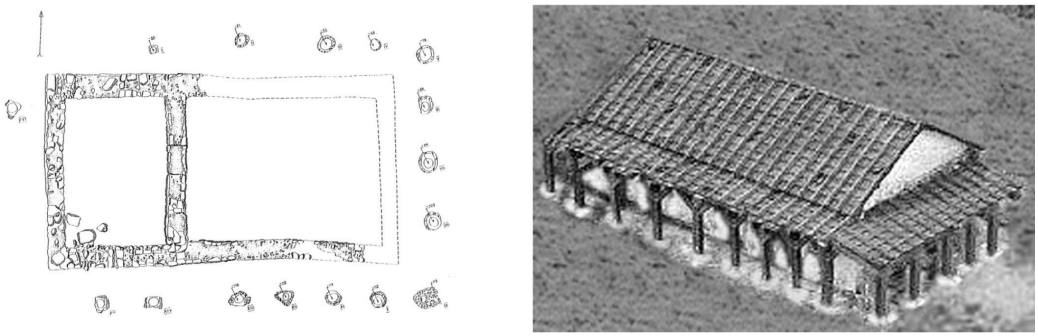
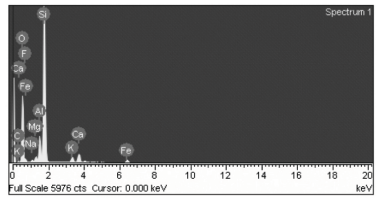
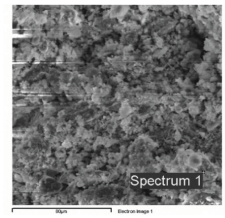
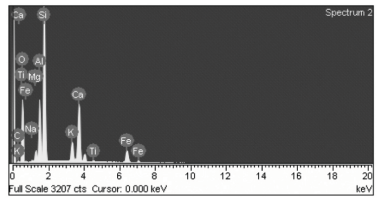
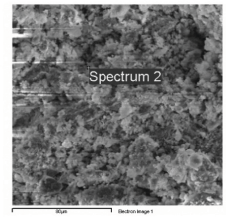


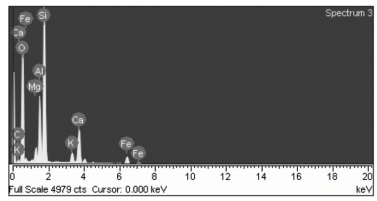
Fig. 2. Planul construcţiei de la Sobari (după Popa 1997) și o variantă de reconstrucție (S. Matveev).

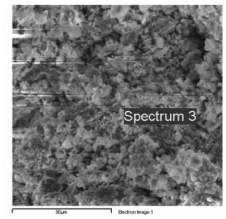






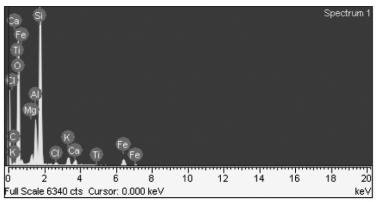


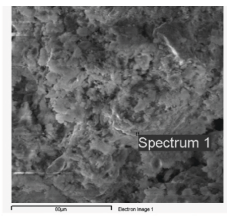


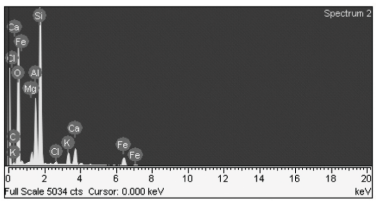


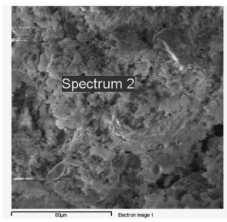
Sample	I					
Spectrum	1		2		3	
	W	A	W	A	W	A
C	4.34	7.23	3.85	3.85	3.85	6.38
O	46.64	58.32	52.94	52.94	52.94	65.93
F	3.49	3.67	0	0	0	0
Na	0.55	0.47	0	0	0	0
Mg	0.81	0.67	1.81	1.81	1.81	1.49
Al	4.57	3.39	7.67	7.67	7.67	5.66
Si	32.13	22.89	20.35	20.35	20.35	14.44
P	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0
K	1.61	0.82	1.97	1.97	1.97	1.01
Ca	3.09	1.54	7.28	7.28	7.28	3.62
Ti	0	0	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0
Fe	2.77	0.99	4.13	4.13	4.13	1.47
Yb	0	0	0	0	0	0
Cu	0	0	0	0	0	0
Dy	0	0	0	0	0	0
W	0	0	0	0	0	0

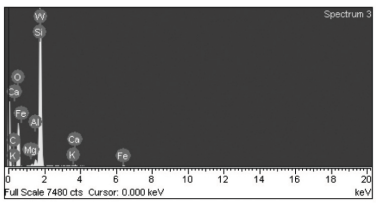
Fig. 3. Eşantionul I, rezultatele analizei unui olan de la Sobari.

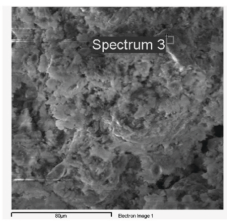






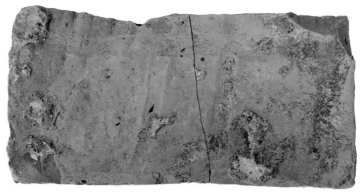


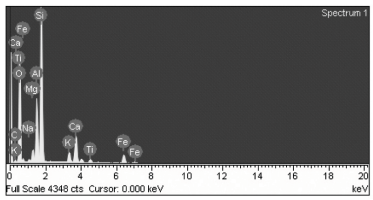


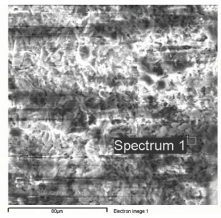


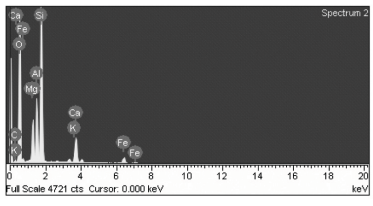
Sample	II					
Spectrum	1		2		3	
	W	A	W	A	W	A
C	2.49	4.32	4.17	6.88	02.88	04.88
O	45.53	59.32	52.83	65.51	59.45	75.53
F	0	0	0	0	0	0
Na	0	0	0	0	0	0
Mg	0.49	0.42	1.53	1.25	1.63	1.37
Al	1.37	1.06	8.09	5.95	6.79	5.12
Si	45.43	33.71	21.57	15.24	26.52	19.20
P	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0.36	0.20	0.37	0.21
K	0.40	0.21	2.50	1.27	1.82	0.95
Ca	0.52	0.27	3.80	1.88	1.33	0.68
Ti	0	0	0	0	0.31	0.13
Mn	0	0	0	0	0	0
Fe	0.96	0.36	5.15	1.83	4.65	1.69
Yb	0	0	0	0	0	0
Cu	0	0	0	0	0	0
Dy	0	0	0	0	0	0
W	2.80	0.32	0	0	0	0

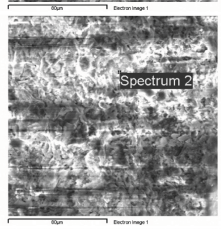
Fig. 4. Eşantionul II, rezultatele analizei unei cărămizi rectangulare de la Sobari.

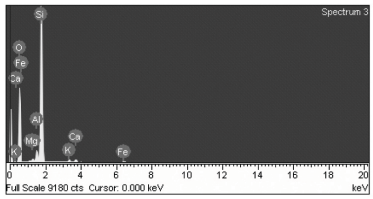


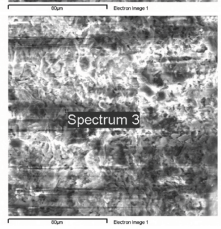






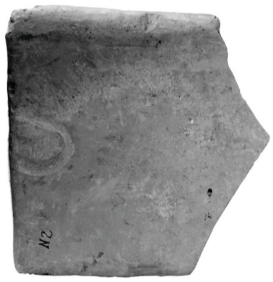


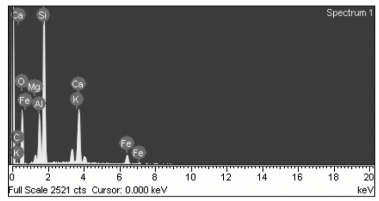


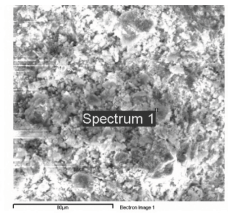


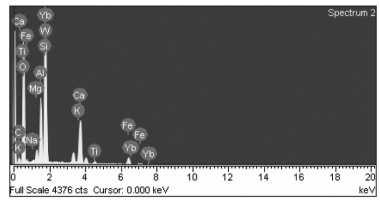
Sample	III					
Spectrum	1		2		3	
	W	A	W	A	W	A
C	1.49	2.57	2.55	4.17	0	0
O	50.68	65.71	55.33	67.89	55.34	69.06
F	0	0	0	0	0	0
Na	0.49	0.44	0	0	0	0
Mg	1.67	1.43	5.33	4.30	0.71	0.59
Al	8.23	6.33	7.60	5.53	2.35	1.74
Si	22.68	16.75	20.29	14.18	38.09	27.08
P	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0
K	1.96	1.04	0.49	0.25	0.91	0.47
Ca	6.29	3.26	5.30	2.59	1.02	0.51
Ti	0.97	0.42	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0
Fe	5.53	2.06	3.12	1.10	1.58	0.56
Yb	0	0	0	0	0	0
Cu	0	0	0	0	0	0
Dy	0	0	0	0	0	0
W	0	0	0	0	0	0

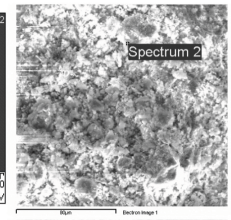
Fig. 5. Eșantionul III, rezultatele analizei unei cărămizi pătrate de la Sobari.

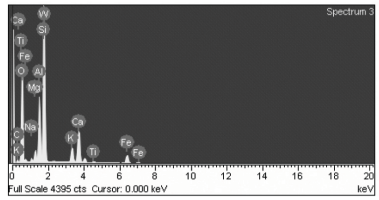


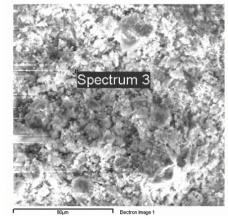






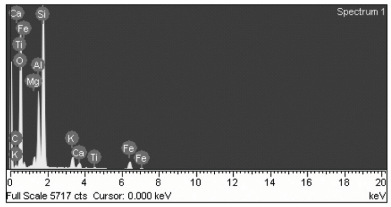


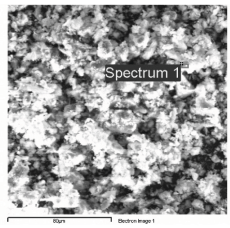


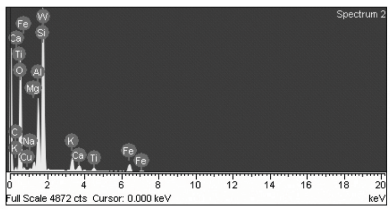


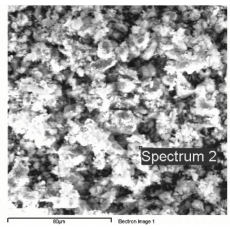
Sample	IV					
Spectrum	1		2		3	
	W	A	W	A	W	A
C	1.62	3.04	3.84	6.49	1.01	1.80
O	40.37	56.88	52.46	66.63	48.94	65.39
F	0	0	0	0	0	0
Na	0	0	0.34	0.30	0.54	0.51
Mg	1.20	1.12	1.43	1.19	1.43	1.26
Al	7.22	6.03	6.73	5.07	8.21	6.51
Si	25.09	20.14	18.09	13.09	21.78	16.58
P	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0
K	3.42	1.97	1.89	0.98	3.02	1.65
Ca	14.57	8.19	8.87	4.50	7.62	4.06
Ti	0	0	0.65	0.27	0.35	0.16
Mn	0	0	0	0	0	0
Fe	6.51	2.63	3.31	1.20	4.76	1.82
Yb	0	0	0.16	0.02	0	0
Cu	0	0	0	0	0	0
Dy	0	0	0	0	0	0
W	0	0	2.24	0.25	2.33	0.27

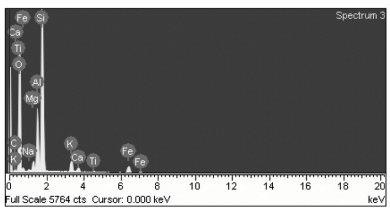
Fig. 6. Eșantionul IV, rezultatele analizei unei țigle de la Sobari.

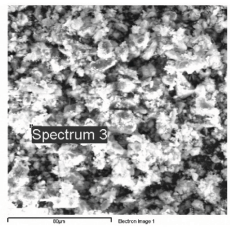






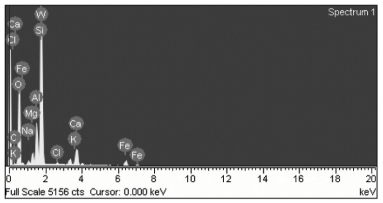


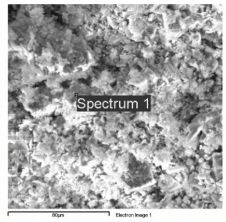


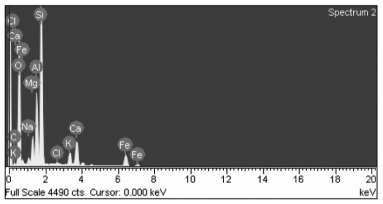


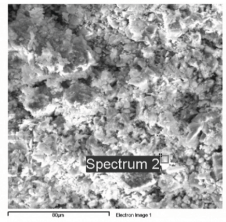
Sample	V					
Spectrum	1		2		3	
	W	A	W	A	W	A
C	3.56	5.81	4.34	7.36	3.61	5.90
O	55.09	67.37	49.47	63.00	54.25	66.51
F	0	0	0	0	0	0
Na	0	0	0.28	0.25	0.39	0.34
Mg	1.38	1.11	1.12	0.94	1.39	1.12
Al	9.13	6.62	9.29	7.02	8.18	5.95
Si	22.43	15.63	23.12	16.78	24.00	16.76
P	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0
K	2.21	1.11	2.63	1.37	2.58	1.30
Ca	1.21	0.59	1.35	0.68	1.11	0.54
Ti	0.35	0.14	1.03	0.44	0.29	0.12
Mn	0	0	0	0	0	0
Fe	4.63	1.62	4.92	1.79	4.19	1.47
Yb	0	0	0	0	0	0
Cu	0	0	0.51	0.16	0	0
Dy	0	0	0	0	0	0
W	0	0	1.95	0.22	0	0

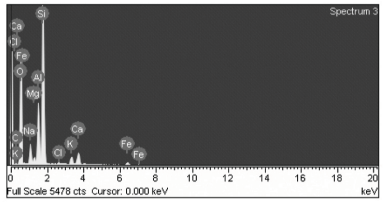
Fig. 7. Eşantionul V, rezultatele analizei unei bucăţi de lut ars de la o casă din nuiele unsă cu lut de la Sobari.

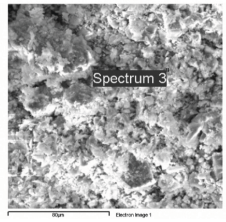






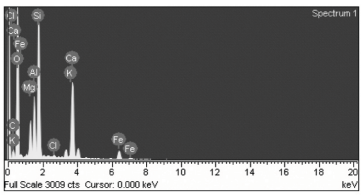


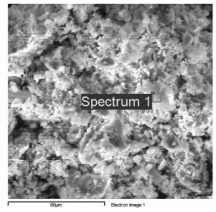


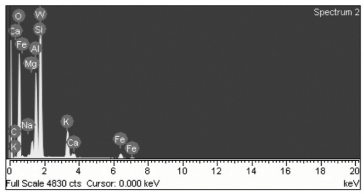


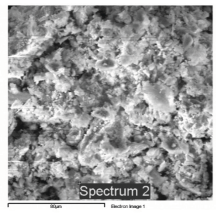
Sample	VI					
Spectrum	1		2		3	
	W	A	W	A	W	A
C	4.05	6.91	1.65	2.84	1.11	1.86
O	48.60	62.17	49.95	64.61	51.58	64.91
F	0	0	0	0	0	0
Na	0.78	0.70	1.38	1.24	4.20	3.68
Mg	1.85	1.56	3.43	2.92	1.04	0.86
Al	6.09	4.62	8.53	6.55	8.73	6.51
Si	26.07	19.00	20.90	15.40	26.25	18.81
P	0	0	0	0	0	0
Cl	0.45	0.26	0.31	0.18	0.35	0.20
K	1.44	0.75	2.45	1.30	1.93	0.99
Ca	4.77	2.44	5.06	2.61	3.09	1.55
Ti	0	0	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0
Fe	3.72	1.36	6.34	2.35	1.74	0.63
Yb	0	0	0	0	0	0
Cu	0	0	0	0	0	0
Dy	0	0	0	0	0	0
W	2.18	0.24	0	0	0	0

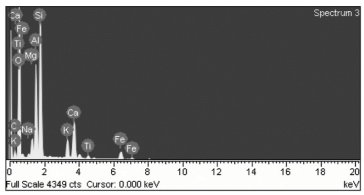
Fig. 8. Eşantionul VI, rezultatele analizei unei ţigle de la Barboşi-Tirighina.

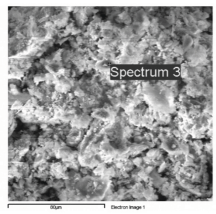






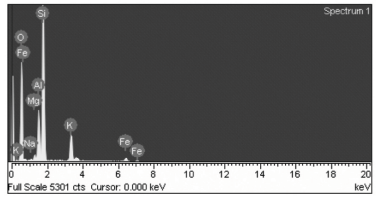


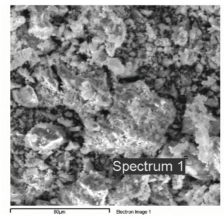


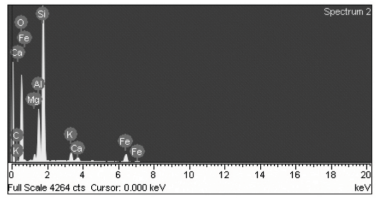


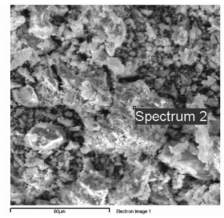
Sample	VII					
Spectrum	1		2		3	
	W	A	W	A	W	A
C	5.36	8.79	2.24	3.86	4.70	7.68
O	53.81	66.27	48.99	63.37	54.40	66.71
F	0	0	0	0	0	0
Na	0	0	0.55	0.49	0.41	0.35
Mg	3.77	3.06	2.17	1.85	1.95	1.57
Al	5.49	4.01	11.13	8.53	9.14	6.65
Si	13.64	9.57	22.85	16.84	15.39	10.75
P	0	0	0	0	0	0
Cl	0.27	0.15	0	0	0	0
K	1.11	0.56	6.02	3.19	2.82	1.41
Ca	12.60	6.19	0.89	0.46	6.58	3.22
Ti	0	0	0	0	0.80	0.33
Mg	0	0	0	0	0	0
Fe	3.96	1.40	3.22	1.19	3.82	1.34
Yb	0	0	0	0	0	0
Cu	0	0	0	0	0	0
Dy	0	0	0	0	0	0
W	0	0	1.94	0.22	0	0

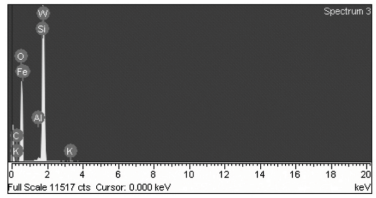
Fig. 9. Eșantionul VII, rezultatele analizei unei cărămizi rectangulare de la Barboși-Tirighina.

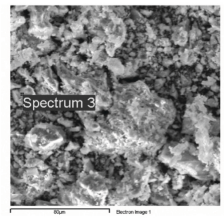






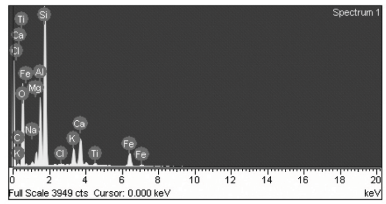


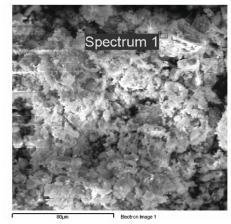


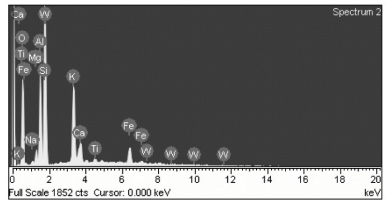


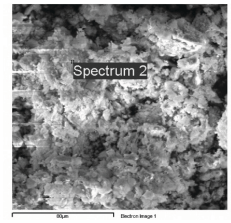
Sample	VIII					
Spectrum	1		2		3	
	W	A	W	A	W	A
C	0	0	3.26	5.55	1.49	2.41
O	53.89	68.51	48.31	61.77	58.00	70.62
F	0	0	0	0	0	0
Na	0.36	0.32	0	0	0	0
Mg	0.79	0.67	1.22	1.02	0	0
Al	7.73	5.82	8.48	6.43	0.55	0.39
Si	27.81	20.14	29.04	21.15	37.77	26.20
P	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0
K	7.10	3.69	2.46	1.29	0.18	0.09
Ca	0	0	0.99	0.50	0	0
Ti	0	0	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0
Fe	2.32	0.84	6.24	2.29	0.29	0.10
Yb	0	0	0	0	0	0
Cu	0	0	0	0	0	0
Dy	0	0	0	0	0	0
W	0	0	0	0	1.75	0.18

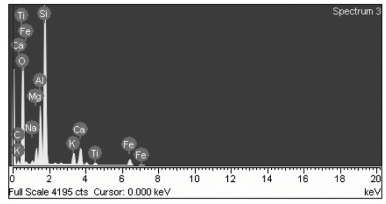
Fig. 10. Eșantionul VIII, rezultatele analizei unei cărămizi de la Tyras.

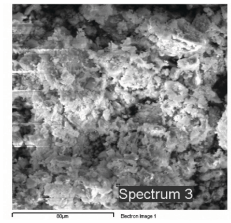






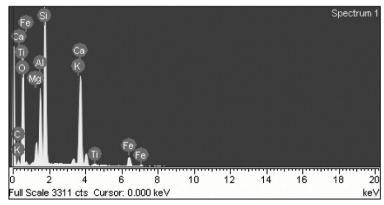


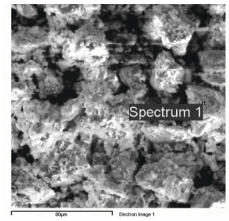


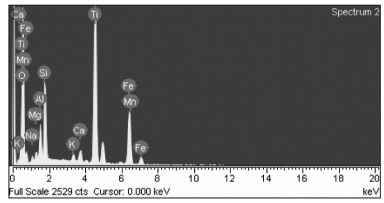


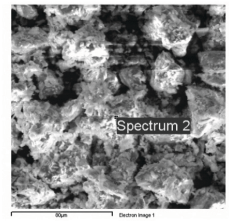
Sample	IX					
Spectrum	1		2		3	
	W	A	W	A	W	A
C	03.79	07.24	0	0	6.23	10.15
O	45.76	65.61	40.98	60.13	50.73	62.10
F	0	0	0	0	0	0
Na	0.86	0.85	0.64	0.66	0.74	0.63
Mg	2.14	2.02	1.51	1.45	2.10	1.69
Al	9.37	7.97	9.55	8.31	7.20	5.23
Si	25.10	20.50	18.10	15.12	22.18	15.46
P	0	0	0	0	0	0
Cl	0.27	0.18	0	0	0	0
K	3.61	2.12	13.33	8.00	2.39	1.19
Ca	6.78	3.88	3.59	2.11	3.94	1.93
Ti	0.87	0.42	0.98	0.48	0.72	0.29
Mn	0	0	0	0	0	0
Fe	9.04	3.71	7.84	3.29	3.77	1.32
Yb	0	0	0	0	0	0
Cu	0	0	0	0	0	0
Dy	0	0	0	0	0	0
W	0	0	3.48	0.44	0	0

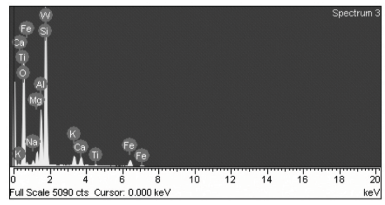
Fig. 11. Eşantionul IX, rezultatele analizei unei ţigle de la Cartal-Aliobrix.

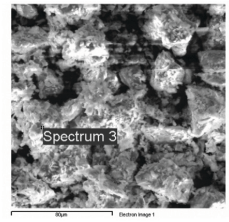






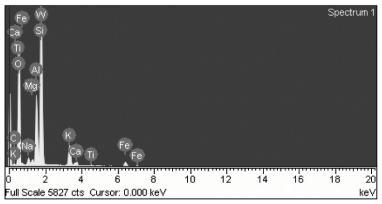


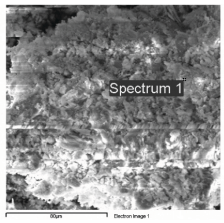


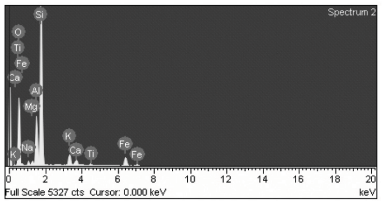


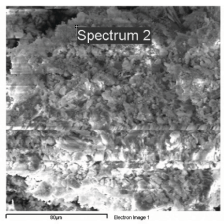
Sample	X					
Spectrum	1		2		3	
	W	A	W	A	W	A
C	4.81	8.21	0	0	0	0
O	48.89	62.68	47.27	70.94	52.15	67.91
F	0	0	0	0	0	0
Na	0	0	0.61	0.64	0.95	0.86
Mg	2.25	1.90	0.74	0.73	2.13	1.82
Al	7.21	5.48	2.54	2.26	7.96	6.15
Si	16.25	11.87	5.51	4.71	25.21	18.70
P	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0
K	0.71	0.37	0.56	0.34	2.28	1.22
Ca	15.00	7.67	1.26	0.76	2.26	1.17
Ti	0.33	0.14	24.72	12.39	0.47	0.20
Mn	0	0	0.47	0.20	0	0
Fe	4.56	1.68	16.31	7.01	4.69	1.75
Yb	0	0	0	0	0	0
Cu	0	0	0	0	0	0
Dy	0	0	0	0	0	0
W	0	0	0	0	1.90	0.22

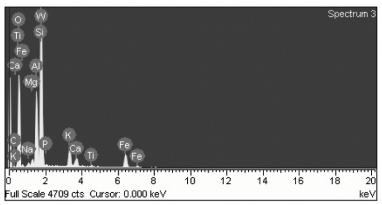
Fig. 12. Eşantionul X, rezultatele analizei unei cărămizi ştampilate de la Cartal-Aliobrix.

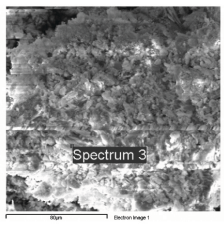






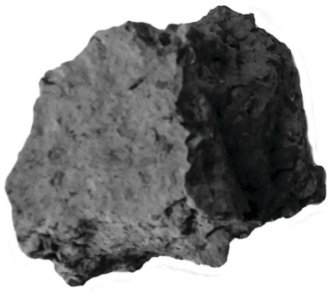


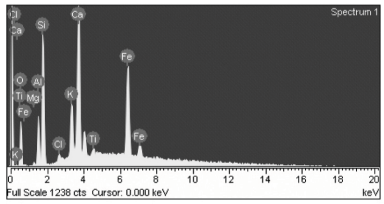


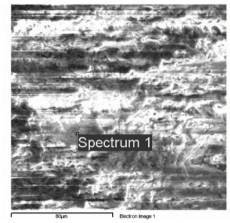


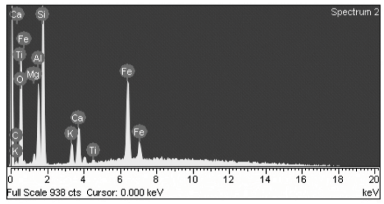
Sample	XI					
Spectrum	1		2		3	
	W	A	W	A	W	A
C	00.51	00.87	0	0	0.87	1.60
O	54.12	69.80	44.43	60.54	45.01	61.83
F	0	0	0	0	0	0
Na	1.54	1.38	1.19	1.13	0.84	0.80
Mg	0.69	0.59	0.72	0.64	1.03	0.93
Al	9.12	6.98	8.63	6.98	10.15	8.27
Si	24.18	17.77	31.84	24.71	24.29	19.00
P	0	0	0	0	0.43	0.31
Cl	0	0	0	0	0	0
K	4.69	2.47	3.43	1.91	3.94	2.21
Ca	0.92	0.47	1.58	0.86	2.12	1.16
Ti	0.29	0.13	0.61	0.28	0.57	0.26
Mn	0	0	0	0	0	0
Fe	2.84	1.05	7.57	2.95	8.58	3.38
Yb	0	0	0	0	0	0
Cu	0	0	0	0	0	0
Dy	0	0	0	0	0	0
W	2.11	0.24	0	0	2.17	0.26

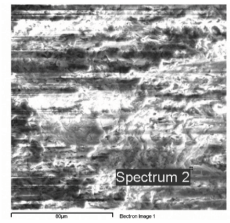
Fig. 13. Eşantionul XI, rezultatele analizei unei cărămizi de la Cartal-Aliobrix.

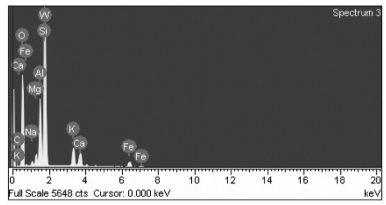


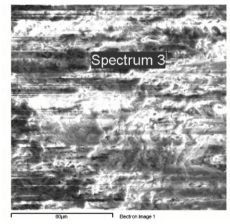






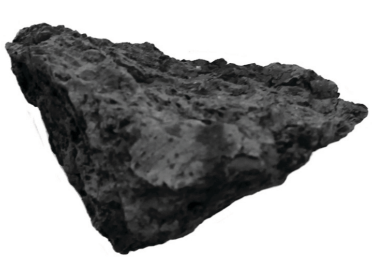


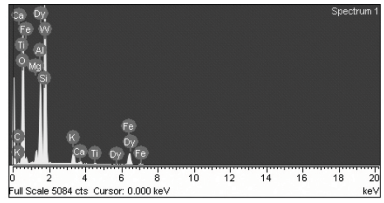


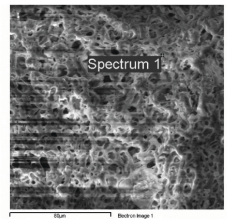


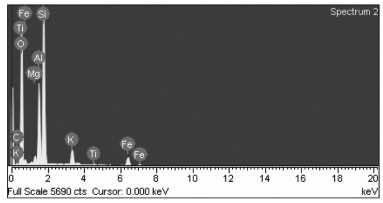
Sample	XII					
Spectrum	1		2		3	
	W	A	W	A	W	A
C	0	0	00.27	00.59	2.09	3.66
O	19.63	38.63	33.42	55.16	47.53	62.55
F	0	0	0	0	0	0
Na	0	0	0	0	0.87	0.80
Mg	0.32	0.41	1.22	1.32	1.62	1.40
Al	4.23	4.93	7.76	7.59	9.05	7.06
Si	12.07	13.52	16.07	15.11	24.79	18.58
P	0	0	0	0	0	0
Cl	0.80	0.71	0	0	0	0
K	6.48	5.21	2.72	1.84	4.45	2.40
Ca	20.88	16.40	5.61	3.69	3.50	1.84
Ti	1.31	0.86	0.68	0.37	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0
Fe	34.29	19.33	32.79	15.51	3.87	1.46
Yb	0	0	0	0	0	0
Cu	0	0	0	0	0	0
Dy	0	0	0	0	0	0
W	0	0	0	0	2.24	0.26

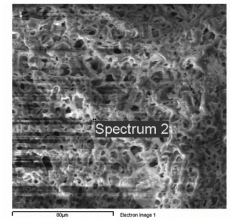
Fig. 14. Eşantionul XII, rezultatele analizei unei cărămizi de la Komarovo.

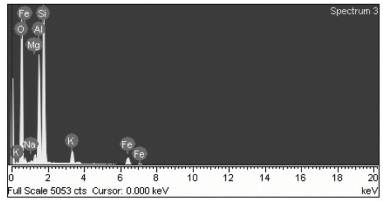


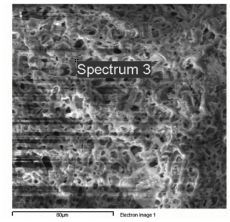






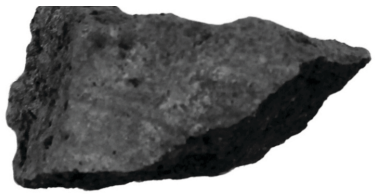


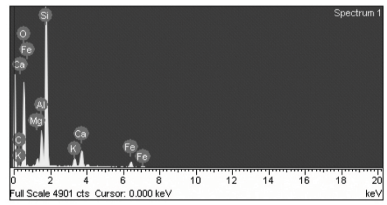


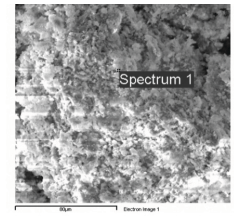


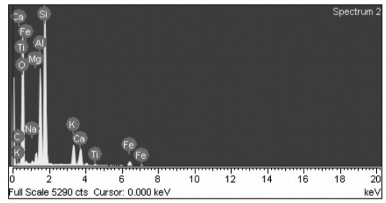
Sample	XIII					
Spectrum	1		2		3	
	W	A	W	A	W	A
C	1.33	2.32	2.48	4.10	0	0
O	51.28	67.02	54.33	67.49	54.91	69.27
F	0	0	0	0	0	0
Na	0	0	0	0	0.36	0.31
Mg	1.68	1.45	0.94	0.77	0.95	0.78
Al	10.66	8.26	10.18	7.50	13.37	10.00
Si	22.12	16.47	23.36	16.53	23.04	16.55
P	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0
K	2.29	1.23	3.23	1.64	2.66	1.37
Ca	0.45	0.24	0	0	0	0
Ti	0.36	0.16	0.40	0.17	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0
Fe	6.61	2.48	5.07	1.80	4.72	1.70
Yb	0	0	0	0	0	0
Cu	0	0	0	0	0	0
Dy	1.19	0.15	0	0	0	0
W	2.01	0.23	0	0	0	0

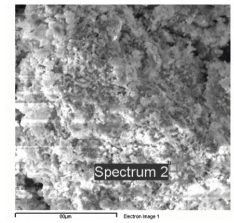
Fig. 15. Eşantionul XIII, rezultatele analizei unei cărămizi de la Komarovo.

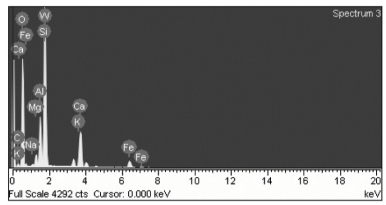


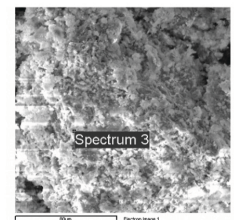












Sample	XIV					
Spectrum	1		2		3	
	W	A	W	A	W	A
C	2.74	4.64	1.19	1.99	5.09	8.56
O	50.46	64.20	54.47	68.34	50.81	64.18
F	0	0	0	0	0	0
Na	0	0	0.56	0.49	0.35	0.31
Mg	1.30	1.09	1.34	1.10	1.52	1.27
Al	5.66	4.27	11.01	8.19	5.98	4.48
Si	28.32	20.53	20.99	15.00	20.44	14.70
P	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0
K	2.08	1.08	3.90	2.00	1.36	0.71
Ca	5.19	2.64	3.54	1.77	8.19	4.13
Ti	0	0	0.33	0.14	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0
Fe	4.25	1.55	2.67	0.96	3.90	1.41
Yb	0	0	0	0	0	0
Cu	0	0	0	0	0	0
Dy	0	0	0	0	0	0
W	0	0	0	0	2.35	0.26

Fig. 16. Eşantionul XIV, rezultatele analizei unei cărămizi de la Komarovo.

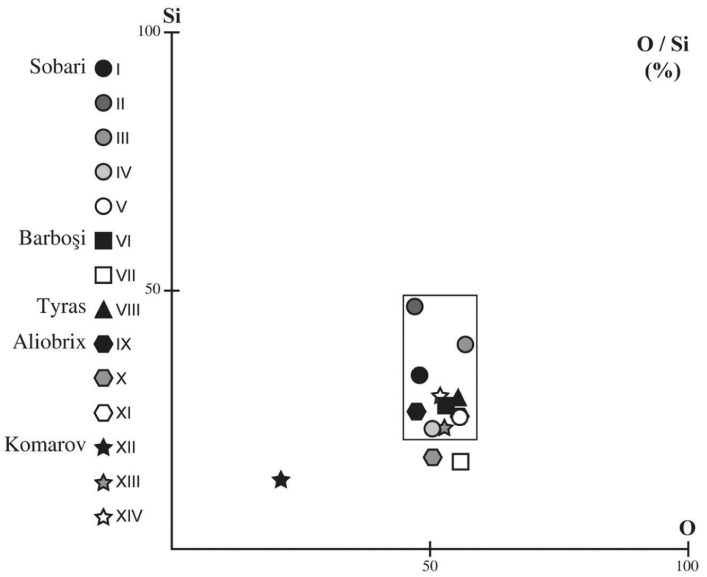


Fig. 17. Raportul dintre siliciu şi oxigen în probe.

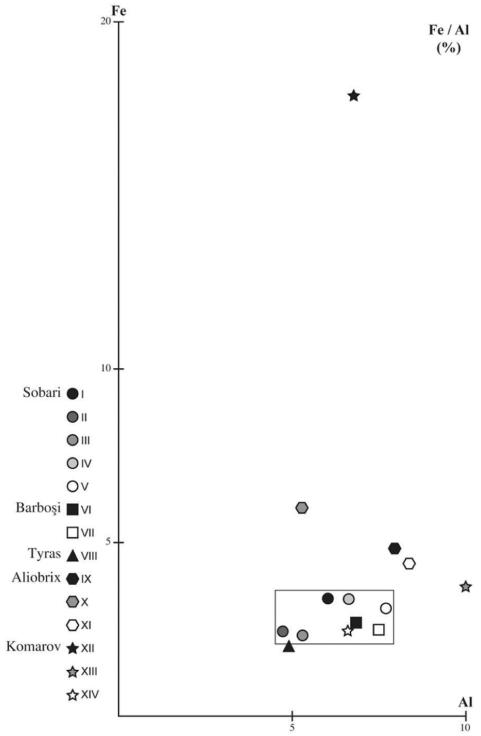


Fig. 18. Raportul dintre fier şi aluminiu în probe.

Bibliografie:

1. GOLOVKO, I.D., BONDAR, R.D., ZAGINAJLO, A.G. Archeologicheskie issledovanija u s. Orlovka Bolgradskogo rajona Odesskoj oblasti. V: *Kratkie soobschenija Odesskogo Gosudarstvennogo archeologicheskogo Muzeja,* 1963*,* s. 68–80.
2. FURMANSKAJA, A.I. *Antichnyj gorod Tira.* Moskva, 1963.
3. IONIŢĂ, I. *Din istoria şi civilizaţia dacilor liberi*. Iaşi, 1982.
4. KARYSHKOVSKIJ, P.O., KLEJMAN, I.B. *Drevnij gorod Tira.* Kiev, 1985.
5. KOROKHINA et al. The First Archaeometric Characterization of the Late Roman Period Bricks in the Dniester River Basi in Comparison with Early Medieval Material. In: *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de la Universidad de Granada*, 2022, 32, pp. 381–412.
6. MATVEEV, S. Istoricul cercetărilor arheologice ale sitului de la Sobari (r. Soroca). În: *Acta Terrae Fogarasiensis,* III, 2014, pp. 263–276.
7. NICULIŢĂ, I., POPA, A. *Prezenţă romană în zona nord-vest pontică*. Chişinău, 2000.
8. PETRAUSKAS, O.V. Komariv - ein Werkstattzentrum barbarischen Europas aus spätrömischer Zeit (Forschungsgeschichte, einige Ergebnisse und mögliche Perspektiven). In: *Ephemeris Napocensis,* 2014, XXIV, pp. 87–116.
9. PETRAUSKAS, O.V. Dejaki pidsumki doslidzhen` kompleksu pam`jatok pizn`orimskogo chasu bilja s. Komariv. In: *Oium, 2014,* 4, pp. 165–183.
10. POPA, Al. Die Siedlung Sobari, Kr. Soroca (Republik Moldau). *Germania,* 1997, 75, pp. 119–131.
11. RIKMAN, E.A. Poselenie pervych stoletij nashej ery Sobar` v Moldavii. V: *Sovetskaja archeologija,* 1970, 2, s. 180–197.
12. RIKMAN, E.A. *Archeologicheskaja karta Moldavskoj SSR. Vypusk 5: Pamjatniki sarmatov i plemen Chernyachovskoj kul`tury*. Kishinev, 1975.
13. RIKMAN, E.A. *Etnicheskaja istorija naselenija Podnestrov`ja i prilegajuschego Podunav`ja v pervych vekah nashej ery*. Moskva, 1975.
14. SANIE, S. Barboşi. În: *Enciclopedia arheologiei şi istoriei vechi a României.* Bucureşti, 1994, pp. 157–158.
15. SON, N.A. *Tira rimskogo vremeni.* Kiev, 1993.
16. SMISCHKO, M.Ju. Poselennja III–IV st. n.e. iz slidamy sklyanogo vyrobnycztva bilja s. Komariv Cherniveczkoj oblasti. In: *Materialy i doslidzhennja z arheologii Prykarpattja ta Volyni, 1964,* 5, pp. 67–80.

Notă: *Cercetare realizată în cadrul proiectului 20.80009.1606.14 „Patrimoniul arheologic din epoca fierului în regiunea Nistrului Mijlociu şi bazinul râului Cogâlnic: cercetare interdisciplinară şi valorificare ştiinţifică”.*

UTILIZAREA TEHNOLOGIILOR AVANSATE BAZATE PE APLICAREA DRONELOR ÎN EVALUAREA AGROCENOZELOR

THE USE OF ADVANCED TECHNOLOGIES BASED ON THE APPLICATION OF DRONES IN THE EVALUATION OF AGROCENOSES

Ana BÎRSAN, ORCID: 0000-0003-1696-080X
Veaceslav SPRINCEAN, ORCID: 0000-0001-6719-7387
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 623.746-519:63

e-mail**:** anabirsan@yahoo.com
e-mail: sprincean@gmail.com

Advanced UVA-based technologies have been used to monitor small-scale agricultural fields in the private sector. The Normalized Difference Vegetation Index (NDVI) analysis, with a decisive role in ensuring plant productivity, was carried out with the help of multispectral cameras. Multispectral sensors have been shown to be effective in the phenotyping of some agricultural crops, in establishing the physiological state of plants, depending on the development phase, highlighting the density of plants and the presence of weeds, but also in identifying some problems in the field, caused by the improper processing of land, demonstrating opportunities for their use in monitoring agricultural fields and improving the quality of agroecosystem services.

Keywords: *Unmanned Aerial Vehicles, agricultural crops, vegetation indices, NDVI.*

INTRODUCERE

Actualmente, managementul terenurilor agricole necesită introducerea unor tehnologii avansate și a unor utilaje performante, pentru eficientizarea procesului agricol și a serviciilor agroecosistemice. Numeroase studii au evidențiat posibilitățile de utilizare a UAV în agricultura inteligentă [1-5]. Astfel, în agricultura de precizie, dronele echipate cu utilaj optoelectronic de înaltă rezoluție asigură supravegherea rapidă, neinvazivă a culturilor, fără perturbarea suprafețelor survolate, reprezentând un instrument eficient în capturarea, procesarea, analiza imaginilor și obținerea datelor cu privire la dinamica creșterii și dezvoltării plantelor, dar și la starea lor fiziologică pe întreaga durată a perioadei de vegetație. S-a stabilit că, în comparație cu alte instrumente, dronele prezintă avantaje semnificative datorită capacității de a furniza rapid date mai detaliate, cu rezoluție temporală, spațială și spectrală mai mare și de o mai înaltă precizie despre starea agrocenozelor decât cele oferite de sateliți [2,6]. Astfel, dronele pot zbura la altitudini joase pentru a oferi imagini aeriene cu ultra-rezoluție spațială care permite detectarea detaliilor fine ale vegetației. Zborurile pot fi programate cu mare flexibilitate în funcție de momentele critice impuse de dinamica vegetației în timp. Pe drone pot fi instalați diverși senzori și sisteme de percepție în spectrul vizibil, infraroșu, termic. De asemenea, UAV-urile sunt un instrument rentabil pentru obținerea de date 3D ale plantelor, cu rezoluție spațială ridicată, care nu pot fi obținute cu platforme aeriene, satelitare sau cu dispoziti-

vele de la sol și alte sisteme tradiționale de teledetecție. În plus, imaginile digitale bazate pe UAV pot completa datele colectate prin lucrul manual pe teren, care este adesea anevoios și, uneori, oferă informații inconsistente și subiective.

Spre deosebire de platformele aeriene convenționale, UAV-urile pot nu doar reduce cheltuielile operaționale, dar și pot contribui la predicția și soluționarea unor probleme locale concrete, făcând posibilă distingerea unor suprafețe, a unor indivizi și chiar a unor organe de plante afectate de diverși factori abiotici sau biotici. În practică, s-a stabilit că dronele sunt mult mai flexibile și mai ușoare în exploatare. De asemenea, ele pot prelua imagini de înaltă calitate și de înaltă rezoluție în zilele înnorate [4,7]. Din aceste considerente, imaginile aeriene colectate cu drone sunt din ce în ce mai frecvent utilizate ca un instrument important pentru monitorizarea vegetației și a ecosistemelor [8,7].

Astăzi, aparatele de zbor fără pilot la bord vin în ajutorul fermierilor la supravegherea culturilor extinse, dar și la inspecția și analiza culturilor la scară mică, mai ales în cazul culturilor sezoniere, atunci când acestea se află în etapele critice și orice eroare în monitorizarea plantelor în aceste etape poate duce la compromiterea întregii recolte. Utilizând dronele, fermierii economisesc timp și resurse pentru a primi o înregistrare rapidă și precisă a daunelor, în timp real. Aceste informații sunt cruciale pentru a anticipa posibile probleme și pentru a lua decizii prompte, eficiente în cazul anumitor hazarduri naturale.

Metodologia studiului

Observațiile cu ajutorul dronelor asupra agrocenozelor luate în studiu (satul Işnovăți, raionul Criuleni) au fost efectuate în vara anului 2023, în luna iunie, perioadă în care culturile agricole examinate (grâul, porumbul și lucerna) se aflau în diverse faze de creștere și dezvoltare.

Analiza multispectrală s-a realizat cu ajutorul aparatului de zbor DJI Phantom 4 Multispectral (P4M), care este un sistem compus dintr-o dronă (UAV), utilizată pentru activități de aerofotografiere și filmări aeriene pretabile pentru prelucrarea de date, în vederea obținerii de informații legate de creșterea si sănătatea plantelor, monitorizarea mediului etc. P4M include un modul Kinematic în timp real (RTK) complet integrat, care oferă utilizatorilor informații cu un nivel de precizie centimetric, în timp real. De asemenea, el include un modul de Sistem Global de Navigație prin Satelit (GNSS) redundant, datorita căruia este posibila menținerea stabilității zborului în locuri cu semnal slab. Drona se adaptează oricărui flux de lucru și se poate conecta în mai multe moduri: conectare la stația mobilă

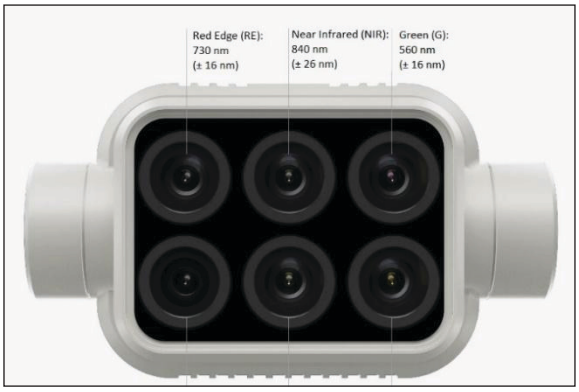


Fig. 1. Camera multispectrală

D-RTK 2 (asemenea unui sistem baza-rover), conectare prin protocol NTRIP (Rețeaua de transport RTCM prin Internet Protocol) sau sistemul național „Moldpos”. Conexiunea se poate realiza prin 4G (USB dongle), Wi-Fi, OcuSync sau LAN, ceea ce garantează o transmisie de date stabila și neîntreruptă. Serviciul TimeSync sincronizează continuu controlerul de zbor, camera și modulul RTK, pentru a beneficia la maxim de modulele de poziționare ale P4M. P4M include o camera cu 6 senzori 1/2.9” CMOS ce include și RGB. Fiecare cameră are 2.08 MP (Albastru, Verde, Roșu, Roșu-apropiat, Infraroșu-apropiat și RGB). Parametrii camerei sunt: (Red Edge (RE): 730 nm (± 16 nm); Near Infrared (NIR): 840 nm (± 26 nm); Green (G): 560 nm (± 16 nm); Visible Light (RGB); Red (R): 650 nm (±16nm); Blue (B): 450nm (±16nm).

Un senzor spectral de soare integrat pe partea de sus a dronei captează radiația solară, maximizând acuratețea și consistența colectării datelor în diferite momente ale zilei. Combinate cu datele post-procesate, aceste informații permit obținerea celor mai precise valori NDVI (Normalized Difference Vegetation Index).

Cu sistemul DJI TimeSync putem obține date precise de poziție și măsurători precise la nivel centimetric, în timp real, pentru fiecare dintre cele șase camere. Sistemul TimeSync aliniază continuu controlerul de zbor, camerele RGB și NB și modulul RTK pentru a se asigura că fiecare fotografie utilizează metadatele cele mai precise și fixează datele de poziție în centrul CMOS. Toate camerele au trecut printr-un proces de calibrare riguros care măsoară distorsiunea radială și tangențială a lentilei. Parametrii de distorsiune sunt stocați în metadatele fiecărei imagini, astfel încât software-ul (**Pix4Dmapper)** de post-procesare poate fi personalizat pentru fiecare utilizator.

PIX4Dmapper este un software specializat în procesarea datelor din imagini aeriene sau terestre pentru a crea hărți 2D și modele 3D precise. Acest software are o gamă largă de aplicații, inclusiv în agricultură. PIX4Dmapper poate fi utilizat în cercetare și agricultură urmând anumiți pași. Utilizând drone sau camere montate pe sol, putem captura imagini aeriene sau terestre ale câmpurilor agricole. PIX4Dmapper procesează aceste imagini pentru a crea hărți detaliate ale culturilor, permițând fermierilor și cercetătorilor să monitorizeze starea și sănătatea plantelor în timp real. Prin analiza imaginilor aeriene obținute cu ajutorul dronelor și procesarea lor cu PIX4Dmapper putem evalua eficiența sistemelor de irigație și putem identifica zonele care necesită irigare sau ajustări ale distribuției de apă. PIX4Dmapper ajută la detectarea precoce a bolilor și dăunătorilor în culturi prin analiza imaginilor, ceea ce permite să se intervină rapid pentru a preveni răspândirea acestora și pentru a reduce pierderile de recoltă. Software-ul poate fi folosit pentru a crea hărți topografice detaliate ale terenurilor agricole, ceea ce poate ajuta la planificarea infrastructurii, precum sistemele de drenaj sau drumurile agricole. PIX4Dmapper oferă informații despre starea culturilor, densitatea plantelor și alți indicatori-cheie. Aceste date ajută la luarea deciziilor mai bune privind momentul optim pentru recoltare și pentru estimarea cantității de recoltă. Prin crearea unor hărți detaliate ale terenului agricol și monitorizarea schimbărilor de-a lungul timpului, PIX4Dmapper ajută la gestionarea resurselor naturale, cum ar fi solul și apa, într-un mod mai sustenabil.

PIX4Dmapper este doar unul dintre numeroasele instrumente disponibile pentru agricultură de precizie. Combinat cu alte tehnologii, cum ar fi dronele, senzorii, GPS-ul și analitica datelor, acest software ajută agricultorii și cercetătorii să îmbunătățească eficiența și să reducă impactul negativ asupra mediului.

PIX4Dmapper poate fi utilizat pentru a obține NDVI din imagini multispectrale sau RGB. NDVI (Normalized Difference Vegetation Index) este un indicator folosit în agricultură și monitorizarea mediului pentru a evalua sănătatea și vigurozitatea vegetației pe baza datelor captate sau transmise de la senzori multispectrali, precum imaginile obținute de la drone sau sateliți.

Modalitatea de obținere a NDVI-iului cu ajutorul PIX4Dmapper constă în efectuarea unor anumiți pași. Înainte de a putea obține NDVI, au fost colectate imagini multispectrale și imagini RGB cu ajutorul dronei DJI Phantom cu aparat multispectral și alte dispozitive echipate cu senzori corespunzători. Senzorii multispectrali sunt capabili să capteze informații în spectrul vizibil și în spectrul infraroșu apropiat, necesare pentru calcularea NDVI. După colectarea imaginilor, ele au fost importate în software-ul PIX4Dmapper. Cu ajutorul PIX4Dmapper am procesat imaginile pentru a crea o hartă și un mozaic cu rezoluție înaltă a terenului. În acest proces, software-ul a efectuat corecții pentru distorsiuni și alinierea imaginilor. După procesarea inițială, s-a trecut la calcularea NDVI, unde PIX4Dmapper ne permite să efectuăm acest lucru folosind imaginile multispectrale corespunzătoare. NDVI s-a calculat conform formulei [9]:

$$NDVI = (NIR - Red) / (NIR + Red),$$

unde: NIR (Near-Infrared) reprezintă valoarea din spectrul infraroșu apropiat;

Red reprezintă valoarea din spectrul roșu.

Este de menționat că PIX4Dmapper este doar unul dintre numeroasele instrumente software disponibile pentru procesarea datelor multispectrale și calcularea NDVI.

Rezultate și discuții

Structura vegetației este caracterizată prin poziția, orientarea, mărimea și forma elementelor de vegetație, iar estimarea numărului de plante și a densității acestora este deosebit de importantă pentru gestionarea producției, mai ales la începutul sezonului [10], deoarece la această etapă informațiile exacte cu privire la starea câmpului oferă o șansă de a identifica problemele câmpului și de a corecta la timp greșelile, pentru a nu compromite viitoarea recoltă.

Drona P4M, utilizată de noi ca instrument de lucru, este o dronă cu poziționare de înaltă precizie și prezintă o opțiune excelentă pentru această activitate. Prelevând imagini cu o rezoluția înaltă, la circa 50 de metri înălțime, drona a permis vizualizarea arhitecturii câmpului, evidențierea suprafețelor acoperite cu vegetație și identificarea structurii vegetației.

Platforma alimentată cu softuri inteligente a permis, de asemenea, elaborarea unui model digital de altitudine (DEM) în Agisoft Metashape (Fig. 2 (a)), care a implicat

procesarea imaginilor aeriene pentru a genera o reprezentare 3D a terenului, DEM-ul oferind informații valoroase despre topografia zonei studiate. De asemenea, în baza imaginilor colectate a fost creat un ortomozaic (Fig. 2 (b)) și a fost posibilă marcarea problemelor pe teren, care nu au fost vizibile sau au fost greu de descoperit prin metodele tradiționale.

Hărțile ortomozaice de înaltă precizie sunt utile în cartografie, topografie, agricultură și în alte domenii. Astfel, după ce s-a generat modelul 3D, utilizând funcția “Build Orthomosaic” din meniul “Workflow”, a fost creată harta ortomozaică, Pentru a elabora harta, în fereastra de configurare s-au setat parametrii de rezoluție, proiecție și extindere. După generarea hărții ortomozaice, din fereastra de vizualizare a rezultatelor, utilizând funcția “Export”, aceasta a fost exportată în formatul dorit (de obicei, format raster, cum ar fi TIFF sau JPEG).

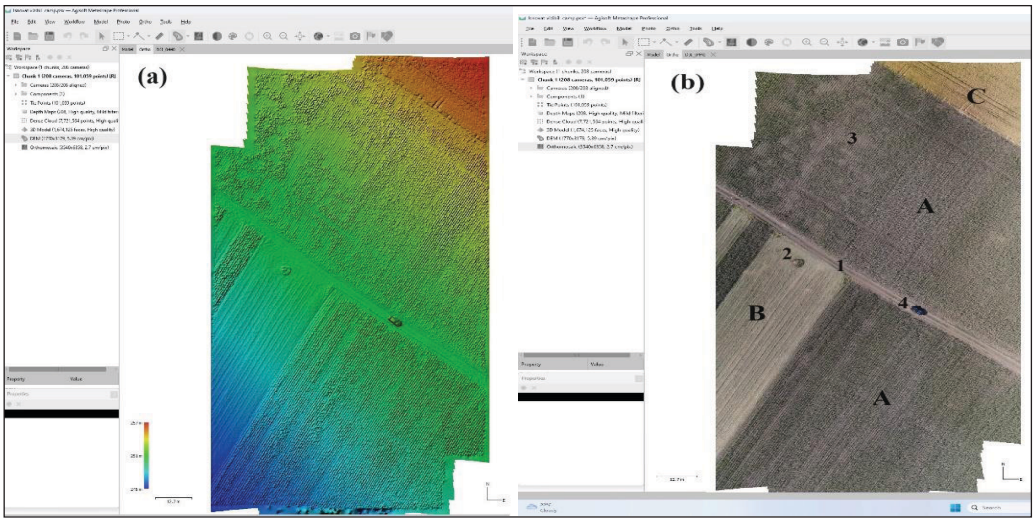


Fig. 2. (a) – model DEM; (b) – model ortomozaic

Cu ajutorul dronei, pe suprafața studiată a fost pusă în evidență prezența a trei specii de plante cultivate: **A –** *Zea mays* (porumb), **B** – *Medicago sativa* (lucernă) și **C** – Triticum (grâu), dar au fost identificate și alte elemente din teren: suprafețe în care lipsea vegetația – drum (**1**), prezența unei groape de gunoi (**2**), sectoare cu densitate mică a plantelor (**3**), autovehicol (**4**), iar în lanul de grâu a fost ușor de identificat impactul tehnicii agricole (a roților de tractor) asupra plantelor. Astfel, monitorizarea câmpului cu drone poate fi utilizată pentru a caracteriza starea de sănătate a plantelor, a solului și a condițiilor câmpului, dronele oferind cartografii precise ale terenului.

De menționat că identificarea plantelor cu ajutorul dronei necesită o rezoluție bună, care depinde de obiectiv, acesta fiind ales și ținându-se cont de particularitățile morfologice ale plantelor. Practicienii subliniază că rezoluția ideală în calculul precis al plantelor

de porumb, floarea soarelui, sfeclă de zahăr și de alte culturi este de 0,8 cm pe pixel sau mai puțin. Bunăoară, pentru numărarea precisă a plantelor de porumb acestea trebuie să fie suficient de mari, pentru a fi văzute din aer. Plantele ar trebui să aibă aproximativ 3-7 frunze bine dezvoltate (stadiile de vegetație V3-V7), dar pentru a distinge plantele și a estima densitatea, frunzele nu trebuie să fie poziționate prea aproape una de cealaltă. Menționăm că metoda de teledetecție utilizată de noi a făcut posibilă fenotiparea culturilor agricole din terenul examinat. Ea a permis distingerea clară a plantelor de porumb de cele de grâu (Fig. 3).

Fig. 3. Fenotiparea unor culturir agricole cu ajutorul UAV
A – porumb; **B** – grâu

Numeroase studii au demonstrat că randamentul culturilor agricole poate fi prezis prin corelarea parametrilor fiziologici ai plantei cu indicii de vegetație, selectați experimental (empiric) și calculați pentru valori ale reflectanței la diferite lungimi de undă. Este cunoscut faptul că reflecția spectrală a vegetației este dependentă de capacitatea pigmenților clorofilieni de a absorbi selectiv razele solare pentru a realiza procesul de fotosinteză. Deoarece pigmenții clorofilieni prezintă maxime de absorbție în spectrele albastru și roșu și nu absorb în spectrele verde și infraroșu apropiat, reflectanțele în benzile de verde, roșu și infraroșu apropiat sunt utilizate pe scară largă pentru studiul vegetației [1-5].

Imaginile multispectrale pot oferi informații precise despre diferențele subtile dintre culturile sănătoase și cele nesănătoase, care pot fi omise cu ochiul liber. De exemplu, culturile stresate vor reflecta mai puțină lumină în infraroșu apropiat în comparație cu culturile sănătoase. Această diferență nu poate fi detectată întotdeauna de ochiul uman. Cercetările efectuate de noi, axate pe analiza particularităților spectrale ale vegetației, au pus în evidență parcele de teren cu plante sănătoase și porțiuni de teren în care starea plantelor este mai precară (Fig. 4 (a)), dar și suprafețe de teren în care lipseau plantele. Astfel, în lanul de porumb au fost identificate sectoare cu o densitate mai mică a plan-

telor, ca rezultat al numărului mai mic de plante pe rând, care nu au răsărit sau nu au crescut (Fig. 4 (b)).

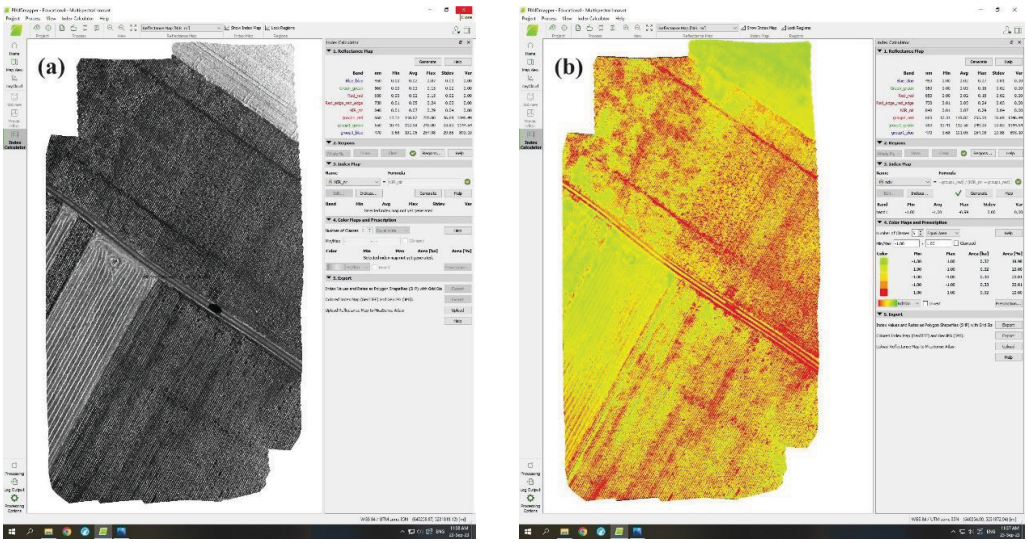


Fig. 4. (a) Model NIR; (b) Model NDVI

Fenotiparea obținută cu ajutorul aparatelor UAV include, dar nu se limitează doar la aprecierea trăsăturilor morfologice. Parametrii fiziologici: conținutul de clorofilă, activitatea fotosintetică, cantitatea de substanțe minerale și de apă din plante pot fi cuantificați neinvaziv prin măsurarea variațiilor în reflectanță spectrală [5], oferind informații fundamentale pentru aprecierea stării normale a plantelor, dar și cu referire la amplitudinea răspunsului plantelor la stresul abiotic/biotic. Subliniem că, deși în această perioadă a verii lucerna era proaspăt cosită, iar grâul era la etapa de maturitate, NDVI-ul plantelor de lucernă și de grâu a fost mai înalt decât al plantelor de porumb. În același timp, plantele localizate lângă porțiunile goale din lanul de porumb au avut un NDVI mai mic, ceea ce indică asupra existenței unor probleme ale solului pe terenul examinat. Astfel, harta NDVI generată ne-a permis să identificăm zonele cu vegetație sănătoasă, precum și eventualele probleme sau stresuri ale plantelor. Aceste informații sunt extrem de necesare pentru planificarea și realizarea corectă a lucrărilor agricole, precum și pentru predicția randamentului agroecosistemelor.

Deoarece dronele zboară aproape de suprafața câmpurilor, o altă problemă identificată cu ajutorul acestui instrument a fost detectarea buruienilor pe anumite suprafețe neprelucrate (Fig. 5).

Fig. 5. Imagine prelevată cu aparatul multispectral înzestrat cu camera RGB *(câmp îmburuienat)*

Pentru practicile agricole identificarea la timp a buruienilor este extrem de importantă, deoarece buruienile concurează cu culturile agricole pentru resursele solului, reducând astfel randamentul culturilor. Nefiind extirpate la momentul potrivit, ele formează un număr mare de semințe care germinează în sezonul următor, crescând problema concurenței buruieni-cultură. Astfel, examinarea câmpului cu ajutorul dronei a permis avertizarea proprietarilor de pământ cu privire la necesitatea efectuării lucrărilor agricole corespunzătoare, demonstrând încă o dată că atunci când dronele sunt combinate cu senzori acestea devin platforme de detectare pentru a aduna informațiile actualizate necesare pentru monitorizarea vegetației și a ecosistemelor [11], ajutând utilizatorii finali (fermierii, consilierii și organele administrației publice) în procesul decizional de gestionare a agroecosistemelor.

CONCLUZII

Dezvoltarea recentă a UAV, numite drone, pune la dispoziție instrumente eficiente pentru supravegherea aeriană a culturilor agricole și efectuarea lucrărilor necesare, iar utilizarea imagisticii hiper/multispectrale permite obținerea unor rezultate științifice valoroase, de precizie înaltă cu referire la sănătatea plantelor.

Dronele înzestrate cu softuri inteligente oferă posibilitatea controlului neinvaziv nu numai asupra stării de sănătate nu doar a plantelor, dar și a solului, creând astfel contexte favorabile de sporire a recoltelor și de obținere a producției de calitate înaltă.

Referințe:

1. BERNARD, J-Ph. Indices de teledetection et agronomie. Application de la télédétection pour la réalisation de diagnostics agronomiques sur peuplement végétal. 2016. 16 p. https://opera-connaissances.chambres-agriculture.fr/doc_num.php?explnum_id=145896

2. BERNI, J. A. J., ZARCO-TEJADA, P. J., SUAREZ, L., FERERES, E. Thermal and narrowband multispectral remote sensing for vegetation monitoring from an unmanned aerial vehicle // *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 2009, vol. 47, no. 3, pp. 722-738.
3. BÎRSAN, A., SPRINCEAN, V., GANEA, I. Oportunități de utilizare în practică a tehnologiilor inteligente în evaluarea unor variabile biologice // Studia Universitatis Moldaviae (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii), 2023, numărul 1(171), pp. 53 - 64. ISSN 1814-3237 /ISSNe 1857-498X
4. DE CASTRO, A.I., SHI, Y., MAJA, J.M., PEÑA, J.M. UAVs for Vegetation Monitoring: Overview and Recent Scientific Contributions. *Remote Sensing*. 2021; 13(11):2139. https://doi.org/10.3390/rs13112139
5. HASSAN, M.A, YANG, M., RASHEED, A., TIAN, X., REYNOLDS, M., XIA, X., XIAO, Y., HE, Z. Quantifying senescence in bread wheat using multispectral imaging from an unmanned aerial vehicle and QTL mapping. In: Plant Physiol. 2021. Nr.187(4), p. 2623-2636. doi: 10.1093/plphys/kiab431.
6. PEÑA, J.M., TORRES-SÁNCHEZ, J., SERRANO-PÉREZ, A., DE CASTRO, A.I., LÓPEZ-GRANADOS, F. Quantifying Efficacy and Limits of Unmanned Aerial Vehicle (UAV) Technology for Weed Seedling Detection as Affected by Sensor Resolution. *Sensors* 2015, *15*, 5609-5626. https://doi.org/10.3390/s150305609
7. MANFREDA, S., MCCABE, M.F., MILLER, P.E., LUCAS, R., PAJUELO MADRIGAL, V., MALLINIS, G., BEN DOR, E., HELMAN, D., ESTES, L., CIRAOLO, G. et al. On the Use of Unmanned Aerial Systems for Environmental Monitoring. *Remote Sens.* 2018, *10*, 641. https://doi.org/10.3390/rs10040641
8. ANDERSON, K., GASTON, K. J. Lightweight unmanned aerial vehicles will revolutionize spatial ecology. Frontiers in Ecology and the Environment, 2013, vol. 11, pp. 138–146.
9. ROUSE, J.W., HAAS, R.H., SCHELL, J.A., DEERING, D.W. Monitoring Vegetation Systems in the Great Plains with ERTS (Earth Resources Technology Satellite). Proceedings of 3rd Earth Resources Technology Satellite Symposium, Greenbelt, 1973, 10-14 December, SP-351, p. 309-317.
10. TORRES-SÁNCHEZ, J., PEÑA, J.M., DE CASTRO, A.I., LÓPEZ-GRANADOS, F. Multi-temporal mapping of the vegetation fraction in early-season wheat fields using images from UAV //*Calculator. Electron. Agric.* 2014 , *103* , 104–113.
11. SALAMÍ, E., BARRADO, C., PASTOR, E. UAV Flight Experiments Applied to the Remote Sensing of Vegetated Areas. *Remote Sens.* 2014, *6*, 11051-11081. https://doi.org/10.3390/rs61111051

Notă: *Articol elaborat în cadrul proiectului din Programul de Stat (2020-2023) „Tehnologii fizice avansate cu aplicarea UVS în monitorizarea și modelarea factorilor de mediu”. Cifrul 20.80009.7007.05.*

UTILIZAREA ANALIZEI PREDICTIVE A DATELOR MARI ÎN SISTEME INFORMAȚIONALE DE MANAGEMENT ÎN EDUCAȚIE

USING BIG DATA PREDICTIVE ANALYTICS IN EDUCATION MANAGEMENT INFORMATION SYSTEMS

Victor CIOBU, ORCID: 0009-0000-2623-9608
Universitatea de Stat din Moldova
Natalia ENI, ORCID: 0009-0003-2879-0630
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 004.6-022.59:005:378

e-mail: vciobu@gmail.com
e-mail: nataeni@gmail.com

The education landscape is experiencing a transformation through the integration of Big Data predictive analytics into Education Management Information Systems. This abstract explores the implications and benefits of this integration.

By applying predictive analytics to educational data, institutions can achieve several key objectives. Firstly, personalized learning becomes a reality as the system tailors educational content and strategies to the individual needs of each student. This results in improved student engagement and academic outcomes.

Furthermore, early identification of students at risk of academic failure becomes possible through predictive analytics. These students can receive timely interventions, reducing dropout rates and improving overall educational success.

Predictive analytics also can assist in resource allocation by optimizing the distribution of resources, both human and material, according to the actual needs of the educational system. This leads to cost savings and a more efficient use of available resources. In conclusion, the integration of Big Data predictive analytics into Education Management Information Systems will have the potential to revolutionize education by enhancing personalized learning, reducing academic failures, optimizing resource allocation, and continuously improving educational programs.

Cuvinte-cheie: *analiză predictivă, baze de date mari (Big Data), Data Mining, tendințe educaționale, SIME, EMIS.*

Explorarea bazelor de date mari și analiza lor predictivă sunt procese esențiale pentru a obține informații valoroase și a lua decizii bine fundamentate în diverse domenii, cum ar fi educație, afaceri, știință, guvernare, sănătate etc.

Explorarea bazelor de date mari implică colectarea, curățarea, transformarea și vizualizarea datelor pentru a înțelege mai bine informațiile pe care le conțin. Aceasta poate implica:

- **Colectarea datelor:** Colectarea și importul datelor din surse variate, cum ar fi baze de date relevate, fișiere, surse web sau rețele sociale.

- **Curățarea datelor:** Eliminarea datelor lipsă, incoerente sau redundante pentru a asigura calitatea datelor.
- **Transformarea datelor:** Pregătirea datelor pentru analiză prin transformarea lor într-un format potrivit și omogen pentru aplicarea de tehnici de clasificare sau modelare.
- **Vizualizarea datelor:** Utilizarea graficelor și a altor metode simple umane de vizualizare pentru a interpreta datele și pentru a descoperi modele sau tendințe.

Analiza predictivă folosește modele statistice, algoritmi de învățare automată și alte tehnici pentru a anticipa evenimente viitoare sau pentru a face estimări bazate pe datele disponibile. Acest proces implică:

- **Selectarea caracteristicilor:** Alegerea atributelor relevante din datele disponibile care pot influența evenimentul sau comportamentul viitor.
- **Crearea de modele:** Dezvoltarea și învățarea modelelor predictive în baza datelor reale colectate. Aceste modele pot fi de tip rețea neuronală, regresie, clasificare sau alte tipuri de modele.
- **Evaluarea modelelor:** Măsurarea performanței modelelor predictive prin intermediul metricilor, precum F1-score, precizia, recuperarea sau alte metode de evaluare.

F1-score se calculează astfel [1]:

$$F1\text{-}score = \frac{2 \cdot (\text{Precizie} \cdot \text{Recuperare})}{\text{Precizie} + \text{Recuperare}} \quad (1)$$

- **Implementarea și utilizarea modelelor:** Punerea în aplicare a modelelor predictive în cadrul organizației pentru a lua decizii sau a face previziuni [2].

Analiza predictivă poate fi folosită pentru o gamă variată de aplicații, cum ar fi previziuni de evaluări ale cunoștințelor, gestionarea riscurilor, personalizarea activităților educaționale, optimizarea proceselor de învățământ, luarea deciziilor și altele.

Pentru a realiza explorarea bazelor de date mari și analiza predictivă, este important de avut abilități în domeniul statisticilor, programării și cunoștințe în domeniul învățării automate. De asemenea, este nevoie de instrumente și tehnologii, cum ar fi limbaje de programare specializate precum ”R”, biblioteci de analiză de date, baze de date mari și platforme Cloud pentru stocarea și procesarea datelor.

Studiu de caz privind implementarea bazelor de date mari și analiza predictivă în sistemul educațional al Republicii Moldova

Utilizarea analizei predictive a datelor mari în sistemele informaționale de management în educație este o abordare modernă care ar aduce beneficii semnificative în gestionarea și îmbunătățirea proceselor educaționale [3].

Sistemul educațional al Republicii Moldova, la nivel național, operează cu baze de date mari ce conțin următoarele entități informaționale: instituția de învățământ, copil/elev/student/cursant, angajat al instituției de învățământ, subdiviziuni structurale (clase, grupe etc.) ale instituției de învățământ, organ local de specialitate în do-

meniul învățământului secundar, angajat al organului local de specialitate în domeniul învățământului, calificarea angajatului, utilizator al sistemului [4, art. 27].

Etapa de colectare a datelor este realizată de către instituțiile de învățământ în cadrul sistemului informațional de management în educație (SIME) [4], care reprezintă totalitatea infrastructurii și resurselor informaționale, normelor juridice și structurilor organizatorice destinate pentru asigurarea activității autorităților administrației publice centrale și locale în domeniul învățământului. SIME este parte componentă a resurselor informaționale de stat ale Republicii Moldova pe segmentul „Evidența automatizată a resurselor asigurării sociale, deservirii medicale, educației și științei".

Etapa de curățare a datelor – calitatea datelor este asigurată prin realizarea modulelor specifice pentru fiecare nivel de învățământ, astfel ca informația primară să fie introdusă și verificată nemijlocit de gestionarii acestor date: SIME IET – pentru instituții de educație timpurie, SIME general – pentru instituții de învățământ primar, gimnazial și liceal, SIME ÎPT – pentru instituții de învățământ profesional tehnic.

Etapa de transformare și pregătire a datelor este realizată de către softuri specializate în cadrul Centrului Tehnologii Informaționale și Comunicaționale în Educație.

Etapa de vizualizare a datelor este asigurată prin modulul informațional Portalul public de date educaționale **(https://www.sime.md).**

Pentru consolidarea capacităților de predicție a sistemului informațional de management în educație urmează de parcurs următoarele etape:

Selectarea caracteristicilor obiectelor informaționale menționate relevante din datele SIME disponibile pentru modelarea comportamentului viitor.

Elaborarea modelelor de predicție și învățarea lor în baza datelor SIME. Tipurile acestor modele pot fi diferite, dar cel mai probabil se va alege tipul rețea neuronală, ca cel mai dezvoltat și răspândit până în prezent.

Evaluarea modelelor se va face prin intermediul metricilor F1-score, după formula (1) în baza de date SIME, care se păstrează în starturi istorice pentru fiecare an de studii.

Implementarea și utilizarea modelelor predictive va necesita investiții considerabile pentru domeniul educațional la nivel național, însă implementarea unui astfel de sistem informațional va aduce o serie de avantaje semnificative pentru toți actorii implicați: instituțiile de învățământ, elevi, angajați, părinți, utilizatori [5], cum ar fi:

Îmbunătățirea performanței academice: Un sistem informațional predictiv poate monitoriza progresul elevilor în timp real, identificând posibile dificultăți sau întârzieri în învățare. Aceasta va oferi profesorilor oportunitatea de a interveni în mod prompt și de a furniza suport suplimentar, ceea ce poate duce la îmbunătățirea rezultatelor academice.

Personalizarea învățării: Prin analizarea datelor, un sistem predictiv poate ajuta la identificarea stilurilor individuale de învățare și la recomandarea conținutului educațional adaptat la nevoile fiecărui elev. Aceasta va duce la o învățare mai eficientă și la creșterea implicării.

Reducerea ratei de abandon școlar: Sistemele informaționale predictive pot detecta elevii care sunt în pericol de a părăsi școala sau instituția de învățământ profesional tehnică și poate ajuta la implementarea măsurilor de intervenție timpurie pentru a-i păstra în sistemul de învățământ.

Planificarea resurselor: Prin analiza datelor, instituțiile de învățământ pot face prognoze privind cererea de resurse, cum ar fi învățători, profesori, materiale didactice sau spații de clasă, pentru a gestiona mai eficient bugetul și resursele.

Creșterea satisfacției studenților: Furnizarea de servicii educaționale personalizate și de calitate poate contribui la satisfacția elevilor, ceea ce poate influența pozitiv retenția acestora în instituție.

Monitorizarea și evaluarea eficienței programelor educaționale: Sistemele informaționale predictive pot ajuta la evaluarea performanței programelor educaționale și la identificarea celor care funcționează cel mai bine, ceea ce poate contribui la îmbunătățirea calității învățământului.

Optimizarea proceselor administrative: Un sistem informațional predictiv poate ajuta la eficientizarea proceselor administrative, cum ar fi gestionarea resurselor umane, planificarea cursurilor și administrarea fondurilor.

Luarea deciziilor informate: Instituțiile de învățământ pot lua decizii bazate pe date concrete și previziuni, ceea ce duce la o gestionare mai eficientă a resurselor și la îmbunătățirea calității serviciilor educaționale.

Monitorizarea progresului și evaluarea programelor de incluziune: Sistemele informaționale predictive pot fi folosite pentru a monitoriza eficacitatea programelor de incluziune și pentru a evalua impactul acestora asupra elevilor. Aceasta permite ajustarea programelor pentru a obține rezultate mai bune.

La implementarea unui sistem informațional predictiv în domeniul educației este important să se asigure protecția datelor cu caracter personal atunci când se colectează și se analizează datele copiilor/elevilor/studenților și ale personalului.

În concluzie, utilizarea analizei predictive a datelor mari în sistemele informaționale de management în educație are potențialul de a revoluționa procesele de învățare și administrare în instituțiile de învățământ. Această abordare va permite instituțiilor să ofere intervenții personalizate, să îmbunătățească performanțele academice și să optimizeze resursele disponibile pentru a sprijini cu succes procesul de educație.

Referințe:

1. CHICCO, D., JURMAN, G. The advantages of the Matthews correlation coefficient (MCC) over F1 score and accuracy in binary classification evaluation. In: *BMC Genomics,* 2020, 21 (1): 6-1–6-13. doi:10.1186/s12864-019-6413-7. PMC 6941312. PMID 31898477.
2. PIRYONESI, S., Madeh, El-DIRABY, Tamer E. Data Analytics in Asset Mana-

gement: Cost-Effective Prediction of the Pavement Condition Index. In: *Journal of Infrastructure Systems,* 2020, 26 (1): 04019036.

3. PALADI, F., CIOBU, V., ENI, N., PRIMAC, V. *Procesarea datelor. Studii de caz*. Chișinău: CEP USM, 2016, p. 119.
4. Hotărârea Guvernului Republicii Moldova cu privire la aprobarea Conceptului Sistemului informațional de management în educație, nr. 601din 12.08.2020. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*, 2020, nr. 212-220, art. 746.
5. ENI, N., PALADI, F., CIOBU, V. Compararea modelelor de individualizare a sistemelor hipermedia adaptive în baza sistemului informațional de management în educație. În: Rezumate ale comunicărilor la Conferinţa ştiinţifică naţională cu participare internaţională *„Integrare prin Cercetare şi Inovare”.* Seria „Științe ale naturii și exacte”, 08−09 noiembrie 2018, Chisinau: CEP USM, 2018, pp. 249−252.

COLECTAREA MICROPARTICULELOR SOLIDE DIN ATMOSFERA PENTRU CERCETAREA PROCESELOR DE POLUARE A AERULUI

COLLECTION OF SOLID MICROPARTICLES FROM THE ATMOSPHERE TO RESEARCH THE AIR POLLUTION PROCESSES

Arcadi CHIRIȚA, ORCID: 0000-0002-0817-6102
Veaceslav SPRINCEAN, ORCID: 0000-0001-6719-7387
Florentin PALADI, ORCID: 0000-0001-8099-9413
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 535.3.082.5:551.51:502.3

e-mail: arcadi.chirita@usm.md
e-mail: sprincean@gmail.com
e-mail: fpaladi@yahoo.com

A new method for collecting solid particles polluting the atmosphere has been developed. The advantages of the proposed method make it possible to collect particulate matter from automobile exhaust polluting the atmosphere in real time using drones. Examination of collected particles can be done using various techniques without changing the shape, composition, or location of the particles. These studies show the possibility of microparticles collecting from the atmosphere and studying them using optical microscopy, atomic force microscopy, and microfluorescence.

Keywords: *environmental monitoring, PM-pollution, AFM, FLIM.*

INTRODUCERE

Cercetările efectuate se referă la identificarea factorilor care poluează atmosfera. Colectarea particulelor solide de poluanți din atmosferă poate fi utilizată pentru monitorizarea calității mediului. În lucrarea [1] este propus un procedeu pentru manipularea electrostatică a contactului dintre gaze și particule solide, unde forțele electrostatice creează o mișcare alternativă a particulelor, care îmbunătățește contactul gazului cu particulele solide și se produce un transfer ameliorat de căldură și masă. Acest procedeu face posibilă colectarea particulelor solide din aer sub acțiunea câmpului electrostatic, dar dezavantajul metodei constă în faptul că ea nu permite colectarea particulelor fine în suspensie din atmosferă. În lucrarea [2] a fost propusă o metodă pentru colectarea micro- și nanoparticulelor din atmosferă, folosind filtre speciale. În metoda propusă, un set de filtre speciale este utilizat pentru a capta particulele cu dimensiunea de 2,5 microni din atmosferă, cu transferul ulterior al particulelor colectate pe suprafața unei plachete de siliciu monocristalin, folosind tehnologia ultrasonică. Plasarea unor astfel de particule pe suprafața unei plachete de siliciu monocristalin este necesară pentru studiul acestor

particule de poluanți prin metodele AFM (*Atomic Force Microscopy – Microscopia de forță atomică*) și EDAX (*Energy-dispersive X-ray Spectroscopy – Spectroscopia de raze X cu dispersie energetică*). Dezavantajul metodei respective constă în faptul că acesta nu permite depunerea particulelor de la nano- la micro-dimensiuni pe suprafața siliciului monocristalin direct din aer pentru studiul particulelor de poluanți prin metodele AFM, EDAX și prin microfluorescență.

În această lucrare sunt prezentate rezultatele elaborării metodei și a dispozitivului pentru colectarea particulelor solide din atmosfera cu ajutorul dronelor și cercetarea particulelor colectate cu ajutorul microscopiei optice, microscopiei de forță atomică și prin microfluorescență.

Metodica experimentului

Pentru colectarea particulelor solide din atmosfera cu ajutorul dronelor a fost elaborat un dispozitiv compact. În Figura1 este prezentată schema dispozitivului pentru colectarea microparticulelor solide din atmosferă [3].

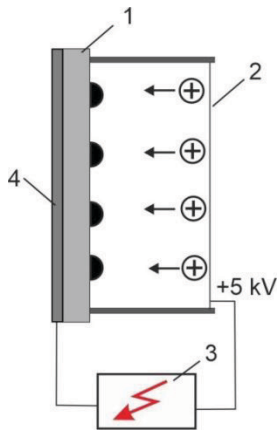


Fig.1. Reprezentarea schematică a dispozitivului de colectare a poluanților din atmosferă.

O placă de substrat (monocristal de siliciu, quarz, sticlă) (1) este instalată într-un cadru dielectric. Un filament de wolfram (2), cu diametrul de 30 μm, este montat pe suporturi dielectrice la o distanță de 10 mm de la suprafața plachetei de substrat (1). Când sursa de înaltă tensiune (3) este conectată, un potențial pozitiv de +5 kV este aplicat filamentului de wolfram (2). Electrodul plăcii conductoare de cupru (4), ca electrod negativ al sursei de înaltă tensiune (3), este plasat pe partea inversă a substratului (1). Particulele solide din aer sunt încărcate pozitiv de electrodul de înaltă tensiune (2) și sunt colectate pe suprafața plachetei de substrat (1).

În continuare vom examina cazul când într-un cadru dielectric este instalată placheta de siliciu monocristalin (1) cu dimensiunea de 20x20 mm (Fig. 1). Vom conecta sursa

de înaltă tensiune (3) și vom aplica potențialul pozitiv de +5 kV filamentului de wolfram. Particulele solide din aer devin încărcate pozitiv și, sub acțiunea câmpului electrostatic dintre filamentul de wolfram (3) și placheta (1), sunt atrase către placheta de siliciu monocristalin și colectate pe suprafața siliciului monocristalin (1). După deconectarea sursei de înaltă tensiune (3), placheta de siliciu monocristalin (1) este îndepărtată din cadrul dielectric. Placheta de siliciu este plasată în microscopul optic, AFM, EDAX, FLIM (*Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy – Microscopia imagistică cu fluorescență pe parcursul timpului vieții*) sau alt dispozitiv de cercetare [4,5].

Rezultate experimentale

Particulele au fost colectate în aproprierea străzii Al.Mateevici din Chișinău cu o circulație intensă a autovehiculelor.

a) Examinarea particulelor colectate cu ajutorul microscopului optic

În stadiul inițial, plachetele de siliciu monocristalin sunt îndepărtate din dispozitiv (Fig. 1) și particulele colectate sunt examinate folosind un microscop optic. În Figura 2 sunt prezentate imagini obținute ale particulelor solide folosind un microscop optic cu mărirea de 1200^{X}.

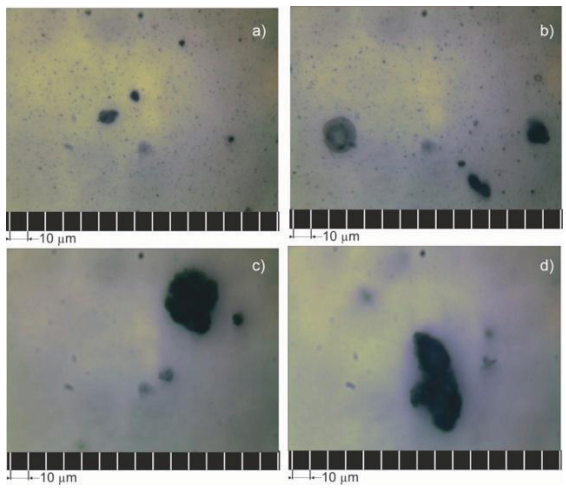


Fig. 2. Imagini ale particulelor solide colectate din atmosferă cu ajutorul metodei propuse.

După cum se poate observa din Figura 2, este posibil să se determine destul de exact dimensiunea particulelor, forma și densitatea lor de pe suprafața plachetei.

b) Examinarea particulelor colectate cu ajutorul microscopului de forță atomică (AFM)

Unul dintre avantajele importante ale metodei propuse este că aceleași probe pot fi examinate folosind AFM fără nicio prelucrare suplimentară. Locațiile care urmează să fie examinate folosind AFM au fost selectate pe baza examinării microparticulelor

folosind microscopul optic (Fig. 2). Microscopia optică permite evaluarea nu doar a dimensiunii particulelor, ci și a locației acestora. În Figura 3 este prezentată imaginea AFM a particulelor de poluanți cu dimensiuni în intervalul 80-150 nm și înălțimi în intervalul 80-200 nm.

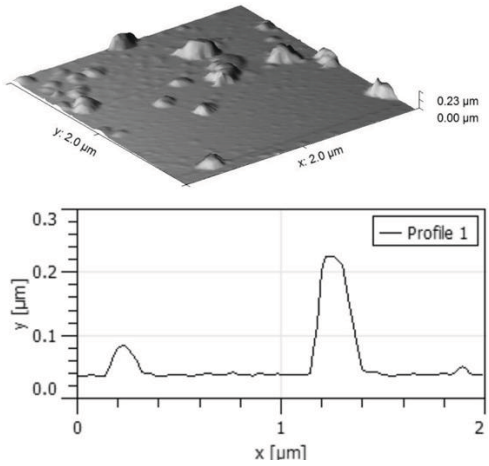


Fig. 3. Imaginea AFM a particulelor solide de poluanți cu dimensiuni în intervalul 80-150 nm și înălțimi în intervalul 80-200 nm.

După cum se poate constata din Figura 3, studiile care utilizează AFM fac posibilă determinarea destul de precisă a dimensiunilor particulelor colectate folosind metoda propusă.

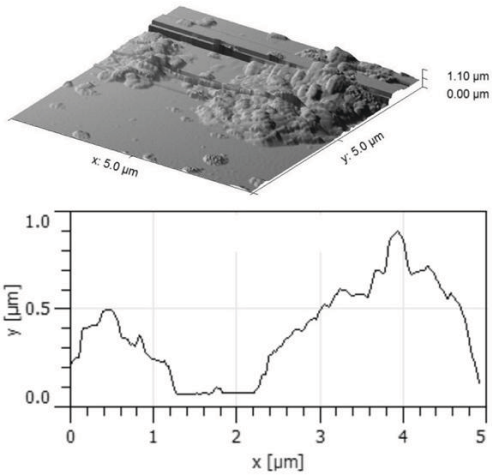


Fig. 4. Imaginea AFM a clusterilor de poluanți cu dimensiuni cuprinse în intervalul 1-3 µm și înălțimea de până la 0,8 µm.

Examinarea particulelor cu dimensiuni mai mari permite să analizăm mai fine detalii ale fiecărei particule individuale. Astfel, în Figura 4 este prezentată imaginea AFM a clusterului format din particule de poluanți cu dimensiuni cuprinse în intervalul 1-3 μm și înălțimea de până la 0,8 μm, iar în Figura 5 –imaginea AFM a unei părți din suprafața unui astfel de conglomerat de particule.

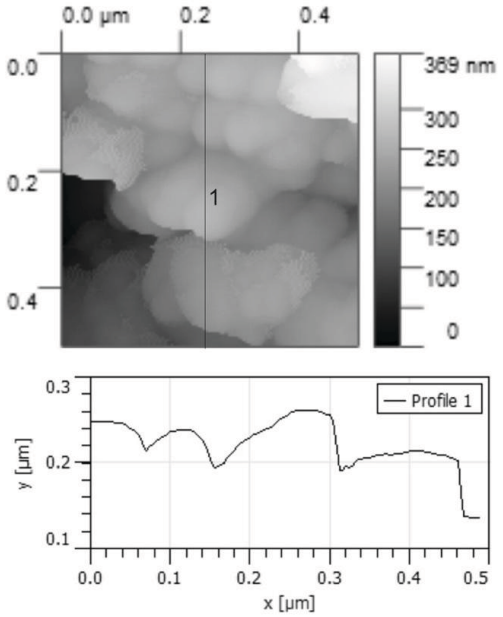


Fig. 5. Imaginea AFM a unei părți din suprafața unui cluster de particule.

După cum se vede din Figura 5, un cluster de particule are dimensiuni cuprinse în intervalul 50-80 nm.

c) Microscopia imagistică cu fluorescență pe parcursul timpului vieții (FLIM)

FLIM este o tehnică de imagistică utilizată pentru a monitoriza interacțiunile dintre molecule în perioade scurte. Studiile au fost efectuate pe sistemul de microscop cu fluorescență confocală cu rezoluție în timp MicroTime200 (PicoQuant, Germania) folosind pentru excitare o diodă laser 405 nm (rată de repetiție 40 MHz), obiectiv 40×/NA = 0,65 și emisie cu HQ430LP (Semrock, SUA) filtru.

În Figura 6 sunt prezentate imagini ale particulelor colectate din atmosferă prin metoda propusă pe un substrat de siliciu monocristalin. La această etapă a cercetării, scopul principal este de a demonstra posibilitatea identificării poluanților solizi colectați în atmosferă prin utilizarea metodei FLIM. Capacitatea de a măsura schimbările într-un interval scurt de timp (picosecunde, nanosecunde) face ca FLIM să fie o metodă utilă în analiza structurii biomoleculare.

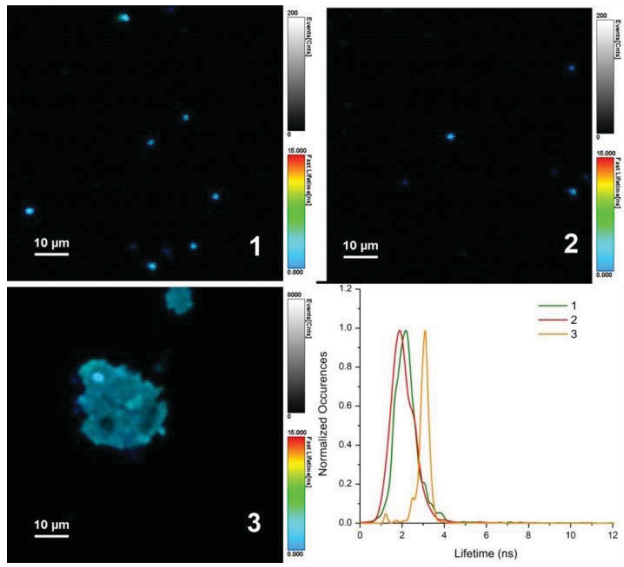


Fig. 6. Imaginile FLIM ale particulelor colectate din atmosferă pe un substrat de siliciu monocristalin. Graficul din dreapta-jos arată histogramele de viață extrase pentru imaginile FLIM înregistrate.

CONCLUZII

Metoda propusă face posibilă colectarea micro- și nanoparticulelor solide de poluanți din atmosferă direct pe o placă de siliciu monocristalin, fără utilizarea de filtre suplimentare sau schimbarea formei și dimensiunii particulelor. Acest lucru permite ca particulele să fie examinate imediat după colectare folosind microscopia optică, microscopia de forță atomică și microfluorescența.

Bibliografie:

1. *Electrostatic control for contact between gases and solid particles.* Europatent EP0995495 on 2000.04.26.
2. SHI, Y., JI, Y., SUN, H. et al. Nanoscale characterization of $PM_{2.5}$ airborne pollutants reveals high adhesiveness and aggregation capability of soot particles. In: *Sci. Rep*., 2015, vol. 5, p. 11232.
3. CHIRIȚA, A., SPRINCEAN, V., PALADI, F. *Device and process for collecting solid airborne pollutants.* Patent MD no. 1706 on 2023.07.31.
4. SPRINCEAN, V., PALADI, A. et al. *UAV-based monitoring and AFM analysis of airborne* pollutants. IEEE Xplore. 2022, doi: 10.1109/MetroAeroSpace54187.2022.9855944, p. 1-6.

5. SPRINCEAN, V., CHIRIȚA, A. et al. Advanced physical technologies with the UVS application in environmental security. În: *Monitoring and protection of critical infrastructure by unmanned systems* (coordonatori: Daponte P., Paladi F.; 238 p. ISBN 978-1-64368-376-8, vol. 63 of NATO Science for Peace and Security Series). Amsterdam: IOS Press, 2023, pp. 101-113.

Notă: *Articol elaborat în cadrul proiectului din Programul de Stat (2020-2023) „Tehnologii fizice avansate cu aplicarea UVS în monitorizarea și modelarea factorilor de mediu”. Cifrul 20.80009.7007.05.*

SEMNIFICAȚIA VALORII COMERCIALE A REZULTATELOR ȘTIINȚIFICE ALE PROIECTELOR DE TRANSFER TEHNOLOGIC

THE SIGNIFICANCE OF THE COMMERCIAL VALUE OF SCIENTIFIC RESULTS OF TECHNOLOGY TRANSFER PROJECTS

Marian JALENCU, ORCID: 0000-0001-7690-7432
Universitatea de Stat din Moldova,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 378.4:001.894

e-mail: marian.jalencu@usm.md

Organizations in the sphere of science and innovation have the mission of achieving scientific research performance. The results of scientific research obtained represent the scientific product of a scientific organization, including a successful University. A particularly significant problem is the application of scientific results obtained within the national economy / a certain industry. Namely, the technological transfer process ensures the connection between scientific research and the practical utility of its results - the market demand for the outputs of the scientific research process. The success of a technology transfer process depends decisively on the commercial value of the results of scientific research and innovation; the extent to which the product / service resulting from scientific research and innovation will have market success.

Keywords*: innovation, scientific research, innovative product / service, technology transfer, scientific organizations, technology transfer project.*

INTRODUCERE

Organizațiile științifice (organizațiile din sfera științei și inovării) au misiunea de a realiza *cercetări științifice de performanță*. În cadrul acestora un rol important revine universităților. Anume în cadrul universităților de top sunt întreprinse eforturi (organizatorice şi manageriale etc.) de a crea laboratoare de cercetare ştiinţifică pentru cercetători, laboratoare ce sunt certificate atât la nivel naţional, cât şi international [1, p. 13]. Rezultatele cercetărilor științifice obținute reprezintă *produsul științific* al unei organizații științifice, inclusiv al unei *universități de succes* [2]. La moment, există o multitudine de *indicatori* care atestă / determină *gradul de performanță a rezultatelor științifice* obținute de către cercetătorii științifici, printre care: numărul articolelor științifice publicate în reviste cu factor de impact, numărul de citări, diverse clasamente bazate pe cercetarea științifică universitară etc. [1, p. 185].

Însă, o problemă deosebit de semnificativă constă în aplicarea / utilizarea rezultatelor științifice obținute în cadrul economiei naționale, adică în *practica antreprenorială*. Numai în cazul unei reușite aplicări a rezultatelor științifice în practica antreprenorială / în cadrul unei anumite *industrii* se poate atesta aplicabilitatea practică și utilitatea (utilitatea de piață) a respectivului demers științific și a rezultatelor științifice obținute.

Anume procesul de *transfer tehnologic* reprezintă liantul care asigură conexiunea dintre cercetarea științifică și utilitatea practică a rezultatelor acesteia – cererea de piață a output-urilor procesului de cercetare științifică.

Transferul tehnologic reprezintă procesul care desemnează transferul formal către industrie al descoperirilor rezultând din cercetarea universitară sau privată, în scopul comercializării sub forma de noi produse şi/sau servicii. Acesta reprezintă un proces de punere în aplicare, în cadrul unor *proiecte / proiecte de transfer tehnologic,* a rezultatelor cercetării științifice și inovării în scopul obţinerii produselor şi serviciilor noi, al sporirii performanţelor şi al îmbunătăţirii eficienţei acestora [3, p. 134].

Un proiect de transfer tehnologic este unul care, prin realizarea activităţilor preconizate, prevede fabricarea de produse şi utilizarea unor servicii noi sau perfecţionate, competitive pe piaţă, prin implementarea tehnologiilor şi aplicarea proceselor noi, inclusiv ce rezultă din utilizarea obiectelor de proprietate intelectuală (brevete de invenţii, modele industriale, topografie a circuitelor integrate, know-how etc.) [4].

În felul acesta, reușita unui proces de transfer tehnologic depinde în măsură decisivă de valoarea comercială a rezultatelor cercetării științifice și inovării. Altfel spus, de măsura în care produsul / serviciul rezultat din cercetarea științifică și inovare va avea un succes de piață.

Succesul de piață înseamnă și o nevoie satisfăcută a clienților, precum și o cerere creată, dar și generarea / crearea unei noi cereri de piață / nevoi ale clienților. Anume clientul este cel care în ultimă instanță dă verdictul final al utilității unui nou produs / serviciu inovativ, adică al valorii de piață a acestuia. Anume prin actul de cumpărare a produsului / serviciului inovativ clientul își dă votul „pro”, votul care atestă utilitatea și valoarea de piață a noului produs / serviciu inovativ, adică a utilității produsului științific ce rezultă din procesul de cercetare științifică și inovare.

REZULTATUL ȘTIINȚIFIC / PRODUSUL INOVATIV AL PROIECTULUI DE TRANSFER TEHNOLOGIC

Rezultatele scontate ale proiectului de Transfer Tehnologic „*Crearea platformei eALERT pentru monitorizarea mediului în regim de timp real și avertizarea instantanee a populației din Chișinău în cazul hazardurilor naturale și antropogene periculoase”* sunt: *diminuarea poluării mediului ambiant în arealul de realizare a proiectului; ameliorarea sănătății populației, precum și minimizarea efectelor negative ale hazardurilor naturale și antropogene periculoase* [5]. Acestea vor putea fi atinse în urma asigurării funcționalității serviciului eALERT.

Platforma eALERT reprezintă un sistem complex de monitorizare exactă în municipiul Chișinău a factorilor de mediu în regim de timp real prin tehnologii TIC moderne și orice tip de senzori, cu stocare, prelucrare și analiză a masivelor mari de date, precum și avertizare instantanee în cazul hazardurilor naturale și antropogene periculoase. Rețeaua de senzori va fi amplasată în locațiile de monitorizare Centru, Telecentru, Botanica, Râșcani și Buiucani, iar infrastructura de comunicare va asigura transmiterea în

regim de timp real a datelor de monitorizare de la senzori printr-o rețea dedicată de tip WAN privată, pentru a fi stocate și procesate pe serverul platformei eALERT. Infrastructura de comunicare de tip bidirecțional va oferi acces la date printr-o interfață pentru beneficiarii din exteriorul rețelei, precum și va conține o aplicație de expediere a mesajelor SMS la lista de abonați.

VALOAREA DE PIAȚĂ A PRODUSULUI / SERVICIULUI INOVATIV

Serviciul eALERT va fi lansat pe piață contra plată pentru persoane juridice și fizice. Persoanele juridice și fizice abonate vor mai putea primi mesaje SMS, avertizări sau alte informații solicitate în regim de timp real în cazul hazardurilor naturale și antropogene periculoase. Beneficiarii pot, de asemenea, comanda pe platforma eALERT când să fie informați despre valorile concentrației poluanților din atmosferă, să selecteze intervalul de expediere a acestor mesaje personalizate, precum și locația concretă.

În felul acesta, în cazul serviciului eALERT este necesar de a identifica *valoarea de piață* a respectivului serviciu.

Potențialul de competitivitate al serviciului eALERT este destul de semnificativ. Un serviciu similar nu există pe piața din Republica Moldova. Serviciul de monitorizare a mediului, prognozare și avertizare a populației privind hazardurilor naturale periculoase, în vederea reducerii impactului substanțelor chimice toxice asupra mediului și a sănătății populației, este absolut inovativ pentru piața autohtonă.

De asemenea, acest serviciu este inovativ și la nivel regional. Un asemenea serviciu se prefigurează a fi realizat în România, în special in municipiul Iași. Însă, din punctul de vedere al componenților impurităților din atmosferă, care se preconizează a fi măsurate și monitorizate, al frecvențelor măsurărilor, precum și al parametrilor tehnologiei TIC care va sta la baza sistemului complex de monitorizare, serviciul eALERT este absolut inovativ, performant și în afara concurenței atât pe piața autohtonă, cât și pe cea regională.

Potențialul de comercializare. Serviciul eALERT se caracterizează printr-un potențial înalt de comercializare. Drept clienți ai serviciului eALERT se identifică a fi atât persoane fizice, cât și juridice – întreprinderi / companii.

CLIENȚII POTENȚIALI A PRODUSULUI / SERVICIULUI INOVATIV

Ca *beneficiari / clienți* ai serviciului eALERT sunt, în primul rând, așa organizații vital interesate într-un asemenea serviciu, cum ar fi – Primăria municipiului Chișinău (Direcția generală asistență socială și sănătate), Serviciul Hidrometeorologic de Stat din Republica Moldova, Inspectoratul General pentru Situații de Urgență al Ministerului Afacerilor Interne (Serviciul Protecției Civile și Situațiilor Excepționale, Direcția Salvatori și Pompieri), SMURD.

Pe parcurs, odată cu dezvoltarea serviciului eALERT, acesta va putea fi extins și prestat pe teritoriul întregii țări, ca clienți fiind organizațiile de pe întreg teritoriul Republicii Moldova, precum și beneficiarii din țările vecine. De asemenea, pe parcursul

dezvoltării serviciului eALERT, ca beneficiari / clienți ai acestuia vor fi o multitudine de persoane juridice și fizice, interesate de starea ecologică a mediului și care doresc să fie avertizate de posibilele hazarduri naturale și antropogene periculoase – persoane care duc un mod sănătos de viață și pentru care sănătatea este o valoare.

O alta categorie distinctă și destul de semnificativă de beneficiari ai serviciului eALERT vor fi organizațiile din domeniul cercetării și inovării – institute de cercetări științifice, interesate în utilizarea respectivelor date în cadrul cercetărilor științifice și de sporirea eficienței acestora. Printre acestea am menționa Institutul de Ecologie și Geografie (Centrul de Cercetări în domeniul Ecologiei), Institutul de Chimie, institutele de cercetări științifice din domeniul agriculturii etc.

O altă semnificativă categorie de clienți vor fi clienții corporativi ai serviciului prestat, firme / companii interesate în acest serviciu. Printre acestea, dorim să menționăm în special: firmele de construcții, firme imobiliare, firme din domeniul hotelăriei și turismului, firme de agrement etc. Cererea acestor firme în serviciul nostru este determinată de nevoia de a-și vinde mai bine produsele lor – blocuri de apartamente / case locative, de a evidenția și asigura clienții lor de gradul înalt de siguranță ecologică a hotelului etc.

DEZVOLTAREA PIEȚEI PRODUSULUI / SERVICIULUI INOVATIV

Crearea unei noi piețe. Serviciul preconizat de a fi dezvoltat în rezultatul realizării proiectului va determina crearea unei *piețe noi de prestare de servicii*, cu perspectiva dezvoltării acesteia. La momentul actual, un asemenea serviciu nu există pe piața autohtonă, dar nici pe cea regională. În prezent, pe piața internă, Serviciul Hidrometeorologic de Stat din Republica Moldova oferă informații online privind avertizările meteorologice, hidrologice și de calitate a mediului, care măsoară nivelul de poluare a aerului fără, însă, a prezenta informația cantitativă despre nivelul poluanților. Serviciul preconizat *eALERT* va măsura, monitoriza și furniza beneficiarilor în regim online așa parametri, ca: valorile concrete pentru suspensiile solide (cu specificarea tipului acestora: $PM_{2.5}$ sau PM_{10}), dioxid de sulf, sulfat solubil, monoxid de carbon, dioxid de azot, monoxid de azot, fenol și aldehidă formică etc. Mai mult ca atât, serviciul inovativ preconizat nu doar va măsura impuritățile din mediu, dar și va informa și avertiza în regim de timp real potențialii beneficiari identificați privind situația concretă a calității mediului. Acest lucru va fi posibil datorită creării și asigurării funcționalității platformei *eALERT*, care va fi accesibilă fiecărui beneficiar potențial (inclusiv de la dispozitive mobile) și care va fi informat și avertizat în regim de timp real privind situația concretă a pericolelor de poluare a mediului.

Sistemul *eALERT* va oferi un serviciu de alertă în regim de timp real cu un mesaj concret de avertizare a beneficiarilor (populației), determinând, în consecință, modernizarea întregului sistem național pentru situații excepționale de urgență. La prima etapă de lansare a serviciului pe piață și dezvoltare a acesteia, beneficiarii potențiali vor putea accesa platforma *eALERT* în regim de utilizatori și vor avea acces la vizualizarea informațiilor oferite de sistem. Pe parcurs, în cazul abonării la sistemul *eALERT*, adică

devenind clienți ai acestuia, vor primi acces la sistem, cu dreptul de a extrage datele și informațiile din sistemul informațional *eALERT* și de a le utiliza pentru necesitățile proprii. Anume această abordare va sta la baza politicii de dezvoltare a pieței de desfacere a serviciului, susținută și de politica de preț a serviciului, care va fi bazată pe trei principii – accesibilitate, loialitate și sustenabilitate.

DEZVOLTAREA STRATEGICĂ ȘI SUSTENABILITATEA PRODUSULUI / SERVICIULUI INOVATIV

Proiectul propus are un potențial mare de dezvoltare a activităților, atât pe plan național și regional, cât și internațional (Europa și SUA), avându-i în calitate de parteneri pe colegi cu care deja desfășurăm activități comune de cercetare-dezvoltare de la Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iași, Università degli Studi del Sannio di Benevento din Italia și City University of New York din SUA.

Pe plan național, în baza faptului că este absolut inovativ, proiectul are un mare potențial de extindere atât sub aspect calitativ, cât și cantitativ. Fiind început în municipiul Chișinău, proiectul are în vizor dezvoltarea pe parcursul timpului a numărului de locații de măsurare (senzorilor utilizați) pe teritoriul municipiului Chișinău, ceea ce va determina îmbunătățirea calității serviciului prestat. De asemenea, serviciul propus va putea fi oferit / extins pe întreg teritoriul Republicii Moldova, în special în marele urbe ale țării – municipiile Bălți, Cahul, Ungheni etc., contribuind, în felul acesta, la satisfacerea stringentei nevoi economice și sociale la nivelul întregii țări.

De asemenea, menționăm și potențialul major de extindere a activităților proiectului la nivel regional și internațional, în primul rând în România. În prezent, pe teritoriul municipiului Iași, de exemplu, în cadrul proiectului „Strop de aer" (https://iasi.aqi.eco/ro), este efectuată măsurarea poluanților în numai câteva locații (9 la număr), și anume – a microparticulelor ($PM_{2.5}$, PM_{10}). Sistemul informațional *eALERT* va avea și capacitatea de a măsura și microparticulele $PM_{1.0}$, dar și ale dioxidului de sulf, sulfatului solubil, monoxidului de carbon, dioxidului de azot, monoxidului de azot, fenolului și ale aldehidei formice. Din acest considerent, serviciul dezvoltat în cadrul proiectului are avantaje concurențiale evidente față de similarul serviciu prestat în municipiul Iași și, ca consecință, poate fi exportat și oferit beneficiarilor și clienților și pe teritoriul României. Ca o premisa în plus pentru dezvoltarea și exportul respectivului serviciu pe teritoriul României servesc preocupările și colaborarea în cadrul proiectului cu colegii de la Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iași în ceea ce privește analiza chimică a probelor prelevate din atmosferă și determinarea surselor de poluanți.

EFICIENȚA ECONOMICĂ A PROIECTULUI DE TRANSFER TEHNOLOGIC

Pentru persoanele fizice, clienți ai produsului, se previzionează un preț lunar de prestare a serviciului egal cu 100 de lei. Pentru clienții corporativi (firme / companii) prețul unui abonament lunar la serviciul prestat va fi în valoare cuprinsă între 2000 și 6000 de lei, în dependență de numărul de salariați / beneficiari conectați la serviciul prestat.

În primul an de realizare a proiectului, accentul se va pune pe crearea și asigurarea funcționalității platformei eALERT. Însă se planifică să fie început și procesul de comercializare a serviciului. Pentru primul an de realizare a proiectului se planifică un volum de vânzări în valoare de până la 100 000 lei. Începând cu al doilea an accentul se va pune pe dezvoltarea procesului de comercializare a serviciului și pe asigurarea, concomitentă, a mentenației și dezvoltării platformei eALERT. Concomitent, se vor întreprinde acțiuni pentru prestarea serviciului și pe piețele externe, în special în România, în baza punctelor forte ale serviciului identificate.

Dorim să menționăm, de asemenea, că în afară de *eficiența economică directă*, proiectul va asigura atingerea și unei *eficiențe economice indirecte*, adică de *natură socio-economică*. Aceste efect socioeconomic va fi determinat de contribuția adusă de rezultatele proiectului la *ameliorarea sănătății populației, precum și la diminuarea poluării mediului ambiant în arealul de realizare a proiectului.* Toate acestea, în consecință, vor asigura maximizarea rezultatelor economice și sociale, adică eficientizarea activității întregului sistem socioeconomic din arealul de implementare a proiectului.

MANAGEMENTUL RISCURILOR PROIECTULUI DE TRANSFER TEHNOLOGIC

Riscurile economice de implementare a proiectului de transfer tehnologic analizat sunt destul de minime, dat fiind faptul că echipa de proiect este formată atât din cercetători consacrați și cu experiență în domeniu, cât și din cercetători tineri care deja activează în proiecte de cercetare. Totodată, la USM există și baza tehnico-materială necesară la moment pentru atingerea obiectivelor proiectului, precum și colaborarea cu cercetătorii din domeniu din țară și de peste hotare. Monitorizarea activităților în proiect și evaluarea rezultatelor planificate presupun și stabilirea indicatorilor de performanță în corespundere cu Metodologia respectivă aprobată de Senatul USM.

Din punct de vedere economico-managerial, riscurile afacerii vor fi minimizate datorită parteneriatelor care vor fi stabilite și instituționalizate cu principalele organizații beneficiare ale serviciului preconizat de a fi obținut în cadrul proiectului – Primăria municipiului Chișinău (Direcția generală asistență socială și sănătate), Serviciul Hidrometeorologic de Stat din Republica Moldova, Inspectoratul General pentru Situații de Urgență al Ministerului Afacerilor Interne (Serviciul Protecției Civile și Situațiilor Excepționale, Direcția Salvatori și Pompieri). Mai mult ca atât, riscurile de implementare a proiectului vor fi minimizate și datorită conlucrării cu organizațiile de performanță de peste hotare, care au o bogată experiență și expertiză în domeniu – City University of New York (CUNY), SUA; Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași (UAIC), România și Università degli Studi del Sannio di Benevento (Unisannio), Italia.

CONCLUZII

Etapa finală de implementare a serviciului constă din instruirea personalului delegat de către Direcția generală asistență socială și sănătate a Primăriei Chișinău, Inspec-

toratul General pentru Situații de Urgență al Ministerului Afacerilor Interne și Serviciul Hidrometeorologic de Stat din Republica Moldova.

Nu în ultimul rând, se urmărește reducerea impactului substanțelor chimice toxice asupra mediului și a sănătății populației din Chișinău prin metode moderne de monitorizare și avertizare în regim de timp real.

Referințe:

1. JALENCU, M., NICULIȚĂ, A., PALADI, F., (coord.), BULIMAGA, T., BALMUȘ-ANDONE, M., RUGINĂ-MATRAN, V. *Sistemul inovativ al universității: intraprenoriatul mediului universitar (pe exemplul Universității de Stat din Moldova):* Compendiu metodologico-practic, Chișinău: CEP USM, 2015. 288 p.
2. JALENCU, M. Gestiunea inovării – miezul managementului proprietății intelectuale. În: *Managementul proprietății intelectuale:* Studiu monographic. Chișinău: AGEPI, 2018, p. 68-112.
3. JALENCU, M., RUGINĂ-MATRAN, V., BALMUȘ-ANDONE, M. *Management inovațional și transfer tehnologic (Ghidul antreprenorului inovativ)*. Chișinău: CEP USM, 2015. 211 p.
4. www.ancd.md
5. Propunere de Proiect de Inovare și Transfer Tehnologic „*Crearea platformei eALERT pentru monitorizarea mediului în regim de timp real și avertizarea instantanee a populației din Chișinău în cazul hazardurilor naturale și antropogene periculoase" (03.01.2022 – 30.12.2022),* Universitatea de Stat din Moldova (USM), Chișinău, 2021.

Notă: *Articol elaborat în cadrul proiectului din Programul de Stat (2020-2023) „Tehnologii fizice avansate cu aplicarea UVS în monitorizarea și modelarea factorilor de mediu". Cifrul 20.80009.7007.05.*

MONITORIZAREA CALITĂȚII APEI PENTRU UNITĂȚILE ECONOMICE DE PRODUCȚIE

WATER QUALITY MONITORING FOR ECONOMIC PRODUCTION UNITS

Virginia GURĂU, ORCID: 0000-0001-8843-6316
Ludmila LECA, ORCID: 0009-0001-2855-7420
Liliana DMITROGLO, ORCID: 0000-0003-0703-5217
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 574.5:543.3:334.71(478)

e-mail: virginia.gurau@usm.md
e-mail: liuda.leca@usm.md
e-mail: liliana.dmitroglo@usm.md

An overview of key issues in the field of water quality monitoring is provided, highlighting recent advances and trends. Water quality monitoring involves the continuous assessment of physical, chemical, and biological parameters in natural water bodies, such as rivers, lakes, and oceans, as well as in municipal water supplies. Traditional monitoring methods relied heavily on manual sampling and laboratory analysis.

Keywords: *pollution, environment, emissions, processes, waste.*

INTRODUCERE

În contextul creșterii preocupărilor legate de mediul înconjurător și de impactul activităților industriale asupra acestuia, monitorizarea și conformitatea cu cerințele de protecție a mediului au devenit esențiale pentru multe întreprinderi. Inginerii joacă un rol crucial în această privință, contribuind la dezvoltarea și implementarea sistemelor de monitorizare a calității mediului. Aspectele importante legate de acest proces sunt cunoașterea legislației și a cerințelor, iar un inginer de mediu trebuie să fie bine informat cu privire la legislația și reglementările de mediu în vigoare în țară sau regiune. Acest lucru este esențial pentru a asigura conformitatea și pentru a evita sancțiunile legale. Înainte de a dezvolta un sistem de monitorizare, inginerul trebuie să efectueze o evaluare a impactului asupra mediului. Acesta trebuie să identifice potențialele surse de poluare și să determine parametrii critici, care trebuie monitorizați, cum ar fi: emisiile de poluanți, consumul de apă, gestionarea deșeurilor etc. Este necesar să se aleagă echipamentele de monitorizare, corespunzătoare pentru a măsura parametrii specifici. Aceste echipamente pot include senzori de emisii de gaze, analizoare de apă, echipamente de monitorizare a calității aerului, dispozitive de măsurare a emisiilor cu efect de seră, camere de supraveghere pentru biodiversitate etc. Echipamentele respective pot fi costisitoare, dar sunt esențiale pentru obținerea informației veridice. Inginerul trebuie să planifice și să configureze sistemul de monitorizare astfel, încât să ofere date conforme cu caracteristicile tehnice ale instrumentelor de măsurare și în timp real. Acest lucru poate implica

instalarea senzorilor în locații strategice, dezvoltarea unui sistem de înregistrare a datelor și implementarea unei infrastructuri de comunicații adecvate. După implementarea sistemului de monitorizare, inginerul trebuie să colecteze datele și să le analizeze pentru a evalua conformitatea cu cerințele de mediu. Acesta trebuie să poată identifica eventualele probleme sau tendințe în datele colectate și să propună soluții pentru remedierea acestora. Este necesar de a raporta periodic autorităților de mediu și altor părți interesate starea mediului în conformitate cu cerințele legale.

Procesele de producție industrială pot contribui semnificativ la poluarea globală, inclusiv în Europa, din cauza emisiilor de poluanți atmosferici, deversărilor de ape uzate și generării de deșeuri. Acest lucru poate avea un impact negativ asupra mediului înconjurător și asupra sănătății umane.

Producția industrială poate implica arderea de combustibili fosili, procese chimice și alte activități care emit substanțe chimice nocive în atmosferă. Aceste substanțe, cum ar fi dioxidul de sulf (SO_2), oxizii de azot (N_2O), particule fine și compușii organici volatili (COV), pot contribui la poluarea aerului și apei, afectând sănătatea umană [1,2].

Multe industrii produc ape uzate care conțin substanțe chimice periculoase și contaminanți. Dacă aceste ape uzate nu sunt tratate corespunzător înainte de a fi deversate în mediul înconjurător sau în sistemele de apă, pot polua apele de suprafață și subterane, afectând biodiversitatea și potențialul de utilizare a resurselor de apă potabilă.

Industriile pot produce cantități semnificative de deșeuri solide și periculoase. Dacă deșeurile nu sunt gestionate corect și nu sunt eliminate în mod adecvat, acestea pot polua solul, apele subterane și pot contribui la probleme de mediu, cum ar fi poluarea cu substanțe chimice toxice sau degradarea habitatelor naturale.

Pentru a aborda aceste probleme și a reduce poluarea industrială, au fost implementate reglementări stricte în întreaga lume, inclusiv în Republica Moldova [3]. Companiile industriale trebuie să respecte cerințele legale privind emisiile, gestionarea apei uzate și gestionarea deșeurilor. De asemenea, există o creștere a preocupărilor pentru dezvoltarea de practici industriale mai sustenabile, care să reducă impactul asupra mediului prin utilizarea de tehnologii mai curate, eficiente din punct de vedere energetic și prietenoase mediului.

Mirosul și gustul apei pot fi influențate de substanțele chimice sau organice din apă. Apa potabilă trebuie să aibă un miros și gust plăcut, fără a avea mirosuri sau gusturi neobișnuite sau deranjante (pH-ul apei măsoară nivelul de aciditate sau alcalinitate al apei). Apa potabilă trebuie să aibă un pH cu valori situate în intervalul 6,5÷8,5, pentru a fi sigură pentru consum [4]. Culoarea apei potabile trebuie să fie clară și incoloră. Culorile neobișnuite, cum ar fi galben, maro sau verde, pot indica prezența impurităților din sulfați de Fe, Cu și Sr [5]. Turbiditatea măsoară claritatea apei și indică cât de multe particule solide sunt prezente în apă. Apa potabilă trebuie să fie limpede și cu o turbiditate scăzută. Compușii azotoși, cum ar fi nitrații și nitriții, pot proveni din surse agricole sau industriale și pot afecta calitatea apei potabile. Concentrațiile lor trebuie să fie în limitele legale pentru a fi sigură pentru consum. Clorul este adăugat în mod obișnuit în

apa potabilă ca dezinfectant, pentru a ucide bacteriile. Concentrația de clor trebuie să fie în limite sigure și să nu creeze gust sau miros neplăcut în apă. Duritatea apei se referă la conținutul de minerale, cum ar fi calciu și magneziu. Apa cu o duritate extrem de mare poate avea efecte negative asupra instalațiilor de apă și poate necesita tratament pentru a fi potabilă. Prezența excesivă a fierului în apă poate conferi acesteia o culoare și un gust neplăcut. Concentrația de fier trebuie să fie în limite sigure. Reziduul fix reprezintă concentrația de substanțe solide rămase după evaporarea apei. Un nivel ridicat de reziduuri fixe poate indica prezența impurităților și poate necesita tratament suplimentar. Substanțele organice, precum compușii organici volatili (COV), pot afecta gustul și mirosul apei. Eliminarea sau reducerea acestor substanțe este importantă pentru calitatea apei potabile. Alt indicatoriu al calității apei este nivelul de radiații din apă. Apa trebuie să aibă niveluri de radioactivitate în limitele de siguranță stabilite [4]. Printre parametri caracteristici ai apei este prezența sau absența bacteriilor și microorganismelor patogene în apă. Apa potabilă trebuie să fie lipsită de bacterii dăunătoare. Aceste caracteristici includ prezența sau absența algelor, a protozoarelor și a altor organisme biologice din apă. Prezența unor organisme dăunătoare poate necesita tratament suplimentar [6].

Monitorizarea și menținerea acestor indicatori în limitele legale și de siguranță sunt esențiale pentru asigurarea că apa potabilă este bună pentru consum și nu prezintă un pericol pentru sănătatea publică. Autoritățile de reglementare și companiile de apă trebuie să efectueze teste și analize regulate pentru a se asigura că acești indicatori de calitate ai apei sunt respectați.

Rezultatele monitorizării

În lucrarea dată s-a ales de a configura o aplicație de monitorizare a calității mediului pentru o fabrică de păsări din s.Iurevca, r-nul Cimișlia” (Figura 1). Aceasta se ocupă cu creșterea și comercializarea cărnii de pui autohtonă.

Fig. 1. Fabrica de păsări.

Necesitatea întocmirii prezentului studiu decurge din prevederile următoarelor acte legislative:

- Legea privind evaluarea impactului asupra mediului, nr. 86 din 29.05.2014, cu modificările ulterioare, (în continuare – Legea nr. 86/2014), Anexa nr. 1 cu privire la Lista activităţilor planificate, supuse în mod obligatoriu evaluării impactului asupra mediului (pct.19. Instalaţii de creştere intensivă a păsărilor de curte şi a porcinelor cu o capacitate mai mare de 85000 de pui maturi, respectiv 60000 de găini) [7];
- Legea privind protecția mediului înconjurător nr.1515 din 16.06.1993, cu modificările ulterioare, a Regulamentului cu privire la organizarea şi funcţionarea Agenţiei de Mediu, aprobat prin Hotărârea Guvernului nr. 549 din 13 iunie 2018 (Monitorul Oficial al Republicii Moldova, 2018, nr. 210 – 223, art. 603) [8];
- Legea privind reglementarea prin autorizare a activităţii de întreprinzător, cu ulterioare completări, nr. 160 din 22.07.2011.
- Ale altor acte normative speciale, care prevăd respectarea şi implementarea procedurii de evaluare a impactului asupra mediului în conformitate cu prevederile din legislația Republicii Moldova.

Evaluarea impactului asupra mediului este un proces menit să identifice și să stabilească, în conformitate cu legislația în vigoare, efectele directe și indirecte, sinergice sau cumulative, principale și secundare ale proiectului asupra sănătății umane și asupra mediului. Evaluarea impactului stabilește măsurile de prevenire, reducere și, unde este cazul, de compensare a efectelor semnificative adverse asupra mediului și contribuie la luarea deciziei de emitere/respingere a acordului de mediu.

Terenul studiat pe care se află fabrica de păsări și halele de creștere a puilor este prezentat în Figura 2, acesta având o suprafață de 14,78 ha. În imediata vecinătate nu sunt amplasate careva construcții sau locuințe, este un teren cu destinație agricolă.

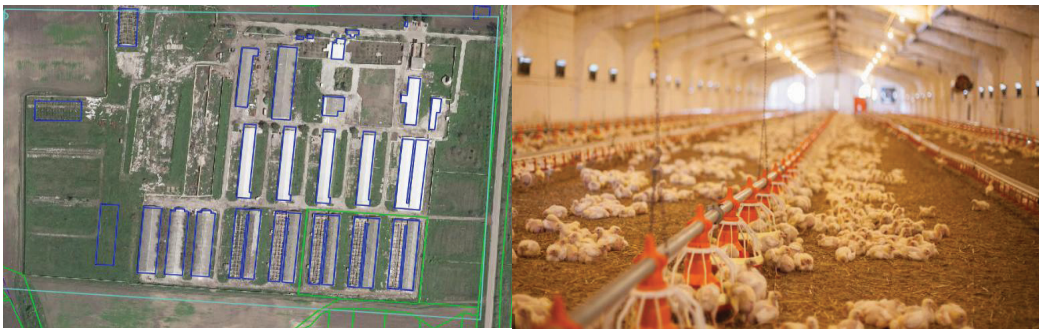


Fig. 2. Amplasamentul fabricii de păsări și halele de creștere a puilor.

Fabrica de creștere a păsărilor este supusă în mod obligatoriu evaluării impactului asupra mediului în conformitate cu Legea privind evaluarea impactului asupra mediului, nr. 86 din 29.05.2014 (pct. 19 din Anexa nr. 1), ceea ce înseamnă că activitatea acestei unități de producție este supusă în mod obligatoriu unei proceduri de evaluare a impac-

tului asupra mediului, deoarece după producția realizată există riscul să provoace daune mediului înconjurător.

În Tabelul 1 este prezentată cantitatea apelor uzate provenite în rezultatul desfășurării procesului tehnologic de la fabrica de păsări.

Tabelul 1

Bilanțul apelor uzate

Sursa apelor uzate evacuate Proces tehnologic	Totalul apelor uzate generate		Ape uzate evacuate					
			menajere		industriale		pluviale	
	m^3/zi	m^3/an	m^3/zi	m^3/an	m^3/zi	m^3/an	m^3/h	l/s
Ape uzate	47,99	1666,25	1	375	46,99	1291,25	1022,87	284,13

Emisiile poluante și deșeurile rezultate în urma proceselor tehnologice se inventariază după următoarele criterii: tipul poluantului; azotați (NO_3); azotiți (NO_2); amoniac (NH_3); metan (CH_4); metale grele (Pb, Hg, Cd,Ni, Zn,Cu, Mn); nitrați; oxid de carbon (O_2); oxizi de azot (N_2O); miros (H_2S); praf (pulberi în suspensie $PM_{10;}$ $PM_{2,5}$).

Emisiile provenite de la arderea combustibilului în centrala termică, emisiile ocazionale de la generatorul propriu de curent al acestei ferme sunt prezentate în Tabelele 2 și 3.

Tabelul 2

Emisii provenite de la centrala termică

Poluant	Factor de emisie	Debit de gaz metan (m^3/h)	m^3=**0,034**	Emisii	
				g/h	g/s
Emisii provenite de la centrala termică					
CH_4	10 g/Gj	2,8	0,094	0,94	0,00026
CO	25 g/Gj	2,8	0,094	2,35	0,0006
N_2O	7 g/Gj	2,8	0,094	0,658	0,00018
NH_3	0,57 g/Gj	2,8	0,094	0,053	0,000016
Emisii provenite de la sistemele de incălzirea halelor					
CH_4	10 g/Gj	158	5,32	53,2	0,0147
CO	25 g/Gj	158	5,32	133	0,0368
N_2O	7 g/Gj	158	5,32	37,24	0,0103
NH_3	0,57 g/Gj	158	5,32	3,03	0,00092

Tabelul 3

Emisii provenite de sistemele de încălzire a halelor

Indicatori	Concentrația poluantului laemisie (kg/an)	Concentrația poluantului laemisie (mg/mc)	Descrierea generală a sursei
Emisii provenite din adăposturi			
Amoniac	8160	0,63	Coșurile sistemelor de ventilație a halelor amplasate pe coama halelor și pe pereți
Metan	2158,84 kg/an	0,16	
Oxizi de azot	107,942 kg/an	0,0024 mg/mc	
pulberi	53914 kg/an	3,03 mg/mc	
Emisii provenite de la sistemele de încalzire a halelor			
CH_4	0,94 g/h		Coșurile sistemelor de ventilație a haleloramplasate pe coama halelor și pe pereți
CO	2,35 g/h		
N_2O	0,658 g/h		
NH_3	0,053 g/h		
Emisii dirijate de la centrala termică			
CH_4	53,2 g/h		Coș de evacuare
CO	133 g/h		
N_2O	37,24 g/h		
NH_3	3,03 g/h		

CONCLUZII

Impactul funcționării agentului economic (fermei de păsări) asupra mediului înconjurător, la momentul studiului, s-a situat în limitele prevăzute de legislația în vigoare, prin următoarele măsurile de diminuare:

- Întreținerea corespunzătoare a instalațiilor de canalizare, a instalațiilor de alimentare și distribuție a apei;
- Eliminarea neetanșeităților instalațiilor;
- Contorizarea apei prelevate;
- Exploatarea corespunzătoare a rețelei de colectare.

Impactul asupra apei se poate aprecia ca fiind în limitele prevăzute de legislația în vigoare, în condițiile respectării măsurilor de reducere a impactului menționate, precum și a prevederilor proiectului și a tehnologiei de execuție. Impactul fermei de păsări asupra solului și subsolului este nesemnificativ, în condițiile în care deșeurile sunt generate corespunzător.

Referințe:

1. STĂNCIULESCU, M. *Compuşi poluanţi ai mediului.* Bucureşti: Printech, , 2008.
2. BICA, I. *Elemente de impact asupra mediului.* Bucureşti: Matrix Rom, 2000.
3. *Protecţia mediului în Republica Moldova*. Ministerul Ecologiei şi Resurselor Naturale. Chişinău, 2007.
4. ПУПЫРЕВ, Е.И. Экономические аспекты внедрения европейских стандартов качества питьевой воды. В: *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*, 2008, № 1, с. 6-10.
5. SCHÖNFELD, T., and BRODA, E. Ionen adsorption an Papier-und Glasoberflächen. In: *Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica.* Acta, 1951, 36, pp.537-552.
6. NEGOIU, D., KIRIZA, A. *Poluanţi organici în aer, apă şi sol.* Bucureşti: Editura Academiei, 1977.
7. Hotărârea Parlamentului Republicii Moldova cu privire la aprobarea Legii nr. 86 din 29.05.2014, privind evaluarea impactului asupra mediului. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*, 2015, nr. 174-177, art. 393.
8. Hotărârea Parlamentului Republicii Moldova cu privire la aprobarea Legii nr. 1515 din 16.06.1993, privind protecția mediului înconjurător. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*, nr. 10 art. 283; MO80-87/25.03.2022, art. 136.

METODE DE STIMULARE A ACTIVITĂȚII BIOLOGICE A CULTURILOR AGRICOLE CU FACTORI FIZICI

METHODS OF STIMULATING THE BIOLOGICAL ACTIVITY OF AGRICULTURAL CROPS WITH PHYSICAL FACTORS

Alisa MOȘNEAGA, ORCID: 0009-0009-2459-3596
Petru LOZOVANU, ORCID: 0000-0003-3760-5727
Universitatea de Stat din Moldova

e-mail: alisa.mosneaga@usm.md
e-mail: petrulozovanu@gmail.com

CZU:

The paper presents the technology and results of the biostimulation of some species of agricultural crops with physical factors, such as laser radiation of 532 and 628 nm, acoustic frequencies within the range of 0.1-9 kHz, low-intensity electric fields, ozonated liquids and immersion with composite materials , based on carbon nanoclusters, clay and lignocellulose. Studies have shown that physical factors, which are harmless, can offer unique advantages for seed processing, along with addressing growing concerns about the use of harmful pesticides. Thus, seed biostimulation with physical factors improved the germination energy and germination rate by up to 35% compared to the control group.

Cuvinte-cheie: *biostimulare, culturi agricole, factori fizici, frecvențe acustice, laser, lichide ozonate.*

INRTRODUCERE

Poluarea intensivă a mediului ambiant, este cauzată, în mare măsură, de stimularea creșterii culturilor agricole cu comuși chimici, care pe parcursul procesului de creștere a culturii se acumulează în cantități mari în produsul agricol, sol și apă ceea ce prezintă un pericol pentru sănătate pe o perioadă îndelungată. Creșterea produselor agricole ecologic pure poate fi realizată cu ajutorul metodelor de stimulare a activității biologice cu factori fizici.

Cercetările efectuate la nivel mondial în domeniul fizicii mediului au demonstrat că elaborarea metodelor fizice de influență asupra activității biologice a culturilor agricole poate asigura: creșteri calitative și cantitative ale producției agricole, datorită creșterii germinării semințelor cu 20-35% [1, p. 160]; creșterea masei rădăcinoase până la 24% și a masei vegetative între 10 și 45% [2, p. 212]; un randament sporit în limitele 10-50% față de creșterea în condiții obișnuite [3, p. 17]; rezistența sporită la boli, dăunători, la factorii exteriori (secetă, îngheț) și maturarea accelerată [4, p. 3].

Influența facrorilor fizici asupra materiei biologice este determinată de caracteristicile specifice care pot fi modelate în funcție de caz. În laboratorul Metrologia Mediului Ambiant și Astronomie al USM, pe parcursul ultimilor 10 ani au fost elaborate și publi-

cate mai multe metode destinate utilizării factorilor fizici pentru stimularea activității biologice a culturilor agricole la etapa germinării semințelor. În aceste metode, în calitate de factori stimulatori au fost utilizați câmpul electric, câmpul magnetic, unde sonore cu anumite frecvențe, radiația laser cu intensitate mică, apa ozonată, nanoclusteri de carbon și materiale compozite.

Specificul acestor metode constă în determinarea parametrilor factorilor fizici de stimulare, cum ar fi intensitatea, frecvența, lungimea de undă, durata de timp a influenței, modalitatea de aplicare, iar pentru materialele compozite și soluții se stabilește raportul dintre componentele materialului și concentrația pentru fiecare cultură agricolă separat. Pentru obținerea rezultatelor finale la majoritatea culturilor agricole este necesară stimularea repetată la diferite etape de dezvoltare, înainte de recoltate, păstrare și prelucrare.

MATERIALE ȘI METODE

Metoda de stimulare a activității biologice cu radiație laser

Natura interacțiunii radiației laser cu materialul biologic este complexă și multifactorială. Atunci când suprafața oricărui țesut biologic este iradiată, lumina laser este absorbită, reflectată și împrăștiată. Caracteristicile cantitative sunt determinate de lungimea de undă a radiației specifice și de parametrii optici ai țesutului biologic. Rezultatul absorbției radiațiilor stimulează inițierea efectelor primare și secundare în țesut.

Efectele principale care decurg din expunerea directă includ:

– efectul fototermic (încălzire, coagulare, denaturare, evaporare, carbonizare a țesuturilor);

– efectul fotochimic (constă în declanșarea unor reacții chimice precum fotopolimerizarea, distrugerea legăturilor chimice din molecule etc.);

– efectul fotomecanic (asociat cu presiunea fluxului de lumină de pe suprafața țesutului).

Efectele secundare sunt un complex de reacții adaptative și compensatorii care vizează recuperarea, stimularea proceselor sau suprimarea acestora [5, p. 30].

Mecanismul de interacțiune a radiațiilor laser de înaltă intensitate cu țesuturile vii depinde în mare măsură de tipul și starea materialului biologic, și anume: densitatea, compoziția, gradul de saturație a apei, coeficientul de absorbție la o anumită lungime de undă, starea suprafeței (culoare, netezime), conductivitatea termică, capacitatea termică, proprietățile acustice, mecanice, fizico-chimice, microstructura (homo- sau eterogenitate) etc. [6, p. 88].

Mecanismele moleculare-celulare ale acțiunii radiației laser asupra unui material biologic, inclusiv celulele plantelor, fructelor și semințelor, sunt discutate în literatură doar la nivelul ipotezelor. Aceste ipoteze se bazează pe un efect fotobiologic (cromoforul primar acceptor al corpului absoarbe energia fotonică a radiației laser) [7, p. 21].

Din considerentele că radiația laser este absorbită selectiv de moleculele structurilor biologice în funcție de orientarea vectorului intensității câmpului electric al radiației, durata expoziției și de energie, este necesară elaborarea tehnologiilor de prelucrare pentru

fiecare cultură aparte. Pentru tratarea semințelor culturilor agricole cu doze de radiație bine determinate și relativ uniform distribuite pe suprafața semințelor, a fost elaborată și realizată instalația experimentală care permite scanarea cu radiație în regim dinamic. Schema funcțională a instalației pentru tratarea semințelor cu radiație laser este prezentată în Figura 1.

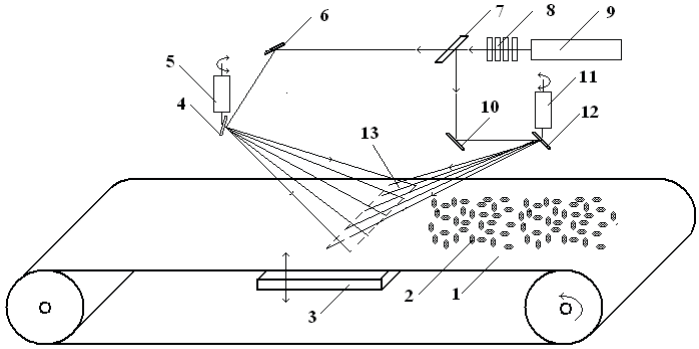


Fig. 1. Schema instalaţiei pentru tratarea seminţelor cu radiaţie laser [8, p.145]:
1 – bandă rulantă; 2 – seminţe; 3 – dispozitiv cu vibrator; 4, 6, 10, 12 – oglindă; 5, 11 – dispozitiv de scanare; 7 – oglindă semitransparentă; 8 – filtre neutre; 9 – laser.

Pentru distribuţia uniformă a radiaţiei laser pe suprafaţa seminţelor 2 supuse tratării, ele se poziţionează uniform pe banda rulantă 1, dotată cu un dispozitiv vibrator 3, care creează condiţii ca seminţele să participe la mişcarea de oscilaţie în direcţie verticală în spaţiul 13 dublu scanat cu radiaţie laser.

Fascicolul de radiaţie generată de laserul 9, intensitatea căruia se stabileşte cu ajutorul filtrelor neutre 8, este divizat de oglinda semitransparentă 7 în două fascicule cu aceeaşi intensitate, care sunt orientate cu ajutorul oglinzilor 6 şi 10 pe oglinzile mobile 4 şi 12 ale dispozitivelor de scanare 5 şi 11. Echipamentul laser a fost prevăzut cu o bandă transportoare și un dispozitiv vibrator capabil să comunice oscilații cu amplitudine mică la banda la diferite frecvențe. Acest lucru permite repunerea semințelor în calea fasciculului laser în orice moment. Pentru realizarea iradierii cu laser a semințelor, fasciculul de radiație trece printr-un sistem de două oglinzi care oscilează în două direcții reciproc perpendiculare, ceea ce permite obținerea de figuri Lissajous pe planul benzii transportoare.

Metoda de stimulare a activității biologice cu câmp electric

Toate organismele vegetale se află sub influența constantă a câmpului electric al atmosferei, care, în condiții meteorologice normale, se caracterizează în principal printr-un potențial pozitiv, în creștere cu o medie de 130 V/m, iar determinată lui este mică până la la $3 \cdot 10^{-16}$ A/cm^2. Protecția plantelor dintr-un câmp electric extern, atunci când este plasată sub rețeaua Faraday, duce la o încetinire a proceselor de creștere [9, p. 25].

Potențialul de repaus este dat de diferența dintre potențialele electrice ale unei structuri vii și mediul neutru înconjurător. Potențialul membranelor determină toate tipurile de activitate electrică în organismele vii. Gradienții de potențial electric înregistrați între diferite părți ale țesutului plantei sau între țesuturi, reflectând diferite niveluri ale metabolismului în aceste locuri sau în aceste țesuturi, sunt deseori numiți potențiale metabolice. Potențialele metabolice sunt înregistrate între suprafețele opuse ale țesuturilor, între diferite organe situate de-a lungul axei longitudinale a plantei și sunt determinate de diferite intensități ale proceselor fiziologice [10, p. 23].

Schema funcțională a instalației este prezentată în Figura 2.

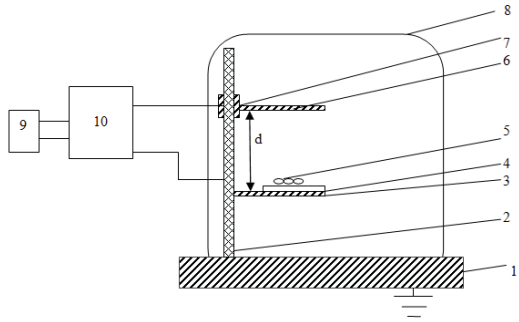


Fig. 2. Instalația experimentală pentru tratarea semințelor cu câmp electric [11, p.15]:
1– suport metalic; 2 – bara din material dielectric; 3 – placa inferioară a condensatorului; 4 – plăcuță de mică; 5 – semințele supuse tratării; 6 – placa superioară a condensatorului; 7 – dispozitivul de deplasare și fixare; 8– ecran metalic; 9 – generator de curent; 10 – amplificator.

Pe suportul metalic 1 este instalată bara confecționată din material dielectric 2, pe care sunt instalate plăcile condensatorului. Pe suprafața plăcii inferioare 3 a condensatorului este instalată o plăcuță de mică 4, destinată pentru excluderea distribuției câmpului electric pe suprafața semințelor 5. Placa superioară 6 a condensatorului este dotată cu dispozitivul de deplasare și fixare 7 pentru a stabili distanța d dintre plăcile condensatorului. Pentru excluderea influenței câmpului electric asupra semințelor, condensatorul este plasat sub ecranul metalic 8. Ecranul metalic are legătură cu pământul prin intermediul suportului 1. Alimentarea cu tensiune a condensatorului se realizează de la generatorul de curent 9, conectat la amplificatorul 10, cu dispozitiv de reglare a tensiunii.

Metoda de stimulare a activității biologice cu frecvențe acustice

Sunetul este rezultatul unui proces oscilator care se propagă într-un mediu elastic, adică mediu care este capabil să-și restaureze forma inițială, deformată ca urmare a acțiunii pe termen scurt a unei forțe. Atât solidele, cât și mediile lichide și gazoase au elasticitate de compresie și tensiune. Într-un mediu elastic, deformarea este transmisă secvențial dintr-un anumit punct în mediu către unul adiacent [12, p. 53].

Mecanismul macroscopic al interacțiunii energetice a unui obiect biologic și al materiei din mediul înconjurător este caracterizat printr-un câmp de forțe de origine mecanică. Un câmp acustic reprezintă un câmp de forță care caracterizează interacțiunea mecanică a corpurilor fizice ale mediului extern și a obiectelor biologice. Efectul frecvențelor acustice asupra celulelor organelor vii este o problemă mult mai complexă, deoarece, într-o populație, celulele interacționează între ele, ceea ce poate duce la stimularea activității biologice. Frecvențele joase sunt capabile să rupă mecanic membranele celulare, ceea ce duce la perturbarea integrității și la moartea celulelor. Acțiunea undelor sonore poate duce la o schimbare semnificativă a proprietăților mecanice, electrice și de altă natură ale membranelor celulare [13, p. 21].

Ca urmare a acțiunii câmpului acustic asupra obiectului biologic, în anumite condiții, pot apărea schimbări ale poziției relative a punctelor pe corp, ceea ce duce la o modificare a formei și dimensiunii sale [14, p. 15].

Specificul tratării semințelor cu unde sonore constă în formarea fluxului de unde sonore orientate în direcția semințelor cu reflexie minimă în direcția opusă propagării sunt înălțimi ale coloanei de aer pentru a exclude fenomenul de rezonanță.

Schema funcțională a instalației este prezentată în imaginea din Figura 3.

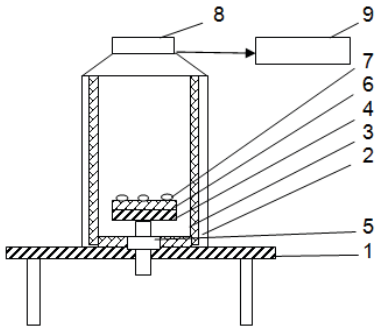


Fig. 3. Instalația pentru tratarea semințelor cu frecvențe acustice [15, p. 34]:
1 – suport fix; 2 – cilindru; 3 – strat absorbant; 4 – suport mobil; 5 – șurub; 6 – suport; 7– semințe supuse tratării; 8 – difuzor; 9 – generator de sunete.

Pe suportul fix 1 este instalat un cilindru 2, pe suprafața interioară a căruia este poziționat un strat absorbant de unde sonore 3. Semințele se așază pe suprafața suportului 4 care reprezintă o grilă metalică ce poate fi deplasată și stabilită în anumită poziție cu ajutorul șurubului 5. Suprafața suportului este acoperită cu un material poros 6, care permite deplasarea liberă a aerului din cilindru. Semințele 7 supuse tratamentului se așază pe suprafața suportului în aceeași poziție care nu poate fi modificată în procesul tratamentului. Pe partea superioară a cilindrului este instalat difuzorul 8, conectat la generatorul de sunete 9.

Tehnologia preparării și utilizării materialelor compozite ca factor stimulator de creștere

Materialul compozit a fost preparat pe bază de argilă și lignoceluloză cu conținut de 3% nanoclusteri de carbon. Substanța primară, nanoclusterii de carbon, au fost obținuți prin arderea grafitului spectral pur în arc voltaic în atmosferă de heliu la presiunea de 50-100 torr [16, p.47]. Conținutul nanoclusterilor de diferite ordine a fost determinat de presiunea heliului, viteza de descompunere a electrozilor de grafit și tensiunea în arc. Pentru determinări calitative a nanoclusterilor de carbon a fost folosită metoda masspectrometrică. Conținutul clusterilor de carbon în cantități semnificative au fost de ordinul C_{56}, C_{50}, C_{44}, C_{32}, C_{28}, C_{24}.

Argila folosită în lucrare a fost colectată dintr-o zonă nepoluată din straturi masive, uniform colorate. Evaluarea compoziției probei de argilă a fost realizată prin difracția de raze X cu ajutorul X-Ray Difractometru Empyrean. Conform difractogramei, s-a constatat că proba relevă prezența clară a SiO_2 (56,33-79,89% cu dimensiuni ale particulelor > 0,01 mm) și urme de Na_2SO_4, Fe_2O_3, Al_6SiO_{13}, $MgSiO_2$, (Ca, Na) $(SiAl)_4O_8$ etc. [17, p. 554].

Inițial argila a fost dizolvată în apă și apoi separată de conținutul de particule nedizolvate. După depunerea argilei în precipitat, probele au fost lăsate în aer liber până la deshidratarea completă și apoi dispersate până la dimensiuni micronice.

Ca materie primă pentru obținerea lignocelulozei au fost folosite paiele de grâu. Materia primă, cu următoarea compoziție chimică: celuloză 39,1%, hemiceluloze 27,3%, lignină 16,5%, extractive 13,7% și cenușă 4,3%, a fost mai întâi uscată la aer pentru echilibrul atmosferic și apoi măcinată într-un blender și sitată pentru a obține particule cu dimensiuni sub 1 mm. Pulberea astfel obținută a fost adăugată într-un vas care conține apă caldă (80°C) și a fost menținută la temperatura camerei timp de 24 de ore. Masa obținută a fost supusă fierberii cu intensitate mică la presiune normală timp de 3 ore. Celuloza obținută a fost uscată și dispersată până la dimensiuni de ordinul micronilor.

Materialul compozit a fost obținut din praf de argilă amestecat mecanic cu nanoclusterii de carbon și lignoceluliză. Amestecul obținut de argilă și nanoclusteri de carbon a fost depus în strat subțire de 0,3 ÷ 0,5 mm pe suprafața semințelor. După aplicarea tratamentului, semințele au fost plasate în vasele de vegetație și urmărită dinamica lor.

1. Tehnologia de obținere a lichidelor ozonate și prelucrarea semințelor

Instalația experimentală pentru obținerea lichidelor ozonate a fost elaborată pe baza unei metode fotochimice pentru a obține ozon în flux de oxigen sub acțiunea radiațiilor ultraviolete în domeniul lungimilor de undă de până la 210 nm (Fig. 4).

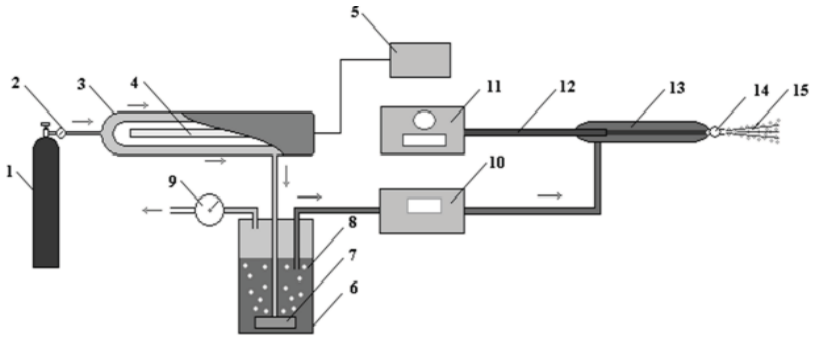


Fig. 4. Instalația pentru obținerea lichidelor ozonate [18, p. 174; 19, p. 553]:
1 – butelie cu oxigen; 2,9 – reductor; 3 – fiolă din cuartz cu pereți dubli; 4 – lampă cu descărcare cu vapori de mercur; 5 – sursă de alimentare; 6 – ozonator; 7 – material cu elemente poroase; 8 – apă distilată; 10 – spectrofotometru; 11 – laser; 12 – ghid optic; 13 – incinta pentru intensificarea soluției cu radiație laser; 14 – dozator; 15 – aerosoli.

Eficacitatea dizolvarii ozonului în apă este determinată prin dispersia fluxului de gaz prin elementul poros 7 și formarea de bule de diametru mic. Pentru a menține o temperatură constantă, ozonatorul 6 este echipat cu un sistem de răcire. Sub acțiunea presiunii exercitată de gaz, apa ozonată este direcționată către dozatorul 14.

Pentru a determina concentrația de ozon dizolvat în instalație, a fost utilizată metoda de spectrofotometrie care se realizează cu un spectrofotometru 10. În intervalul lungimii de undă de 200-300 nm, spectrul de absorbție al ozonului conține maximum 254,7 nm, în timp ce pentru oxigenul cu vapori de apă din apă absorbția la această lungime de undă lipsește, ceea ce permite utilizarea sa pentru a determina concentrația de ozon în mediile respective.

Pentru a activa lichidele, în incinta 13 radiația laser este transmisă prin ghidul optic 12 de laserul He-Ne 11.

Pentru cercetări a fost utilizat grâul *(Triticum aestivum L.),* porumbul *(Zea mays L.)* și fasolea *(Phaseolus vulgaris L.).* Semințele au fost alese ca specii reprezentative de cultură, pentru investigarea lor în ceea ce privește germinarea și creșterea la prima etapă de dezvoltare. Pentru tratament au fost selectate loturi a câte 20 de semințe din fiecare specie. Înainte de a fi supuse tratamentului, semințele au fost menținute într-o incintă închisă, ecranată electric timp de 24 de ore, la o umiditate relativă de 35% și o temperatură de 18°C.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Rezultatele tratamentului cu laser efectuate asupra semințelor sunt diverse, în funcție de specii și soiuri. În Figura 5 este prezentat studiul comparativ al ratei finale de germinare a semințelor de grâu, orz și porumb la a 5-a zi după tratament a câte 1 min cu radiație laser de 532 nm și 628 nm.

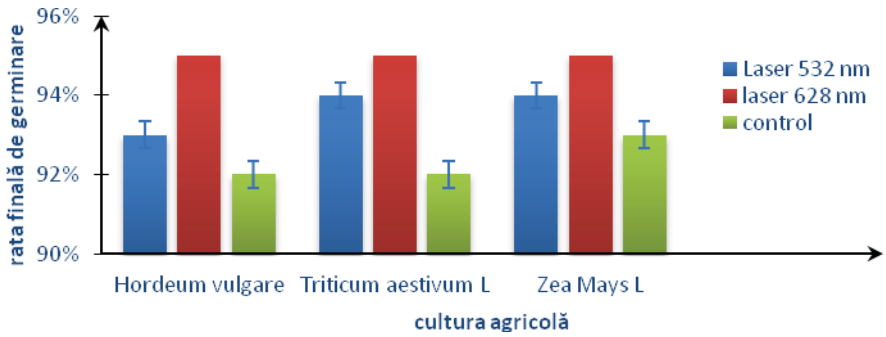


Fig. 5. Rata finală de germinare a semințelor speciilor Hordeum vulgare L., Triticum Aestivum L. și Zea mays L, supuse acțiunii radiației laser de 532 nm și 628 nm.

Rata de germinare atinge valoarea maximă la varianta de expunere laserului cu λ=628 nm, oferind cele mai multe unități de semințe germinate (95%) și o liniaritate pentru toate cele trei culturi. Lotul expus acțiunii radiației laser de 532 nm a manifestat, de asemenea, o rată de germinare mai mare, în comparație cu lotul de control cu 3% pentru orz, 2% pentru grâu și cu 1% pentru porumb.

Un alt studiu privind influența laserului a fost realizat în combinație cu o pretratare a semințelor prin imersie într-o soluție de nanoclusteri de carbon, argilă și lignoceluloză. Tratamentul complet combinat implică durate diferite ale expunerii la radiații, de 5 și 7 min**.**

Figura 6 prezintă rata de germinare a semințelor studiate evaluate după o perioadă de germinare de 84 de ore ca funcție a condițiilor de tratament.

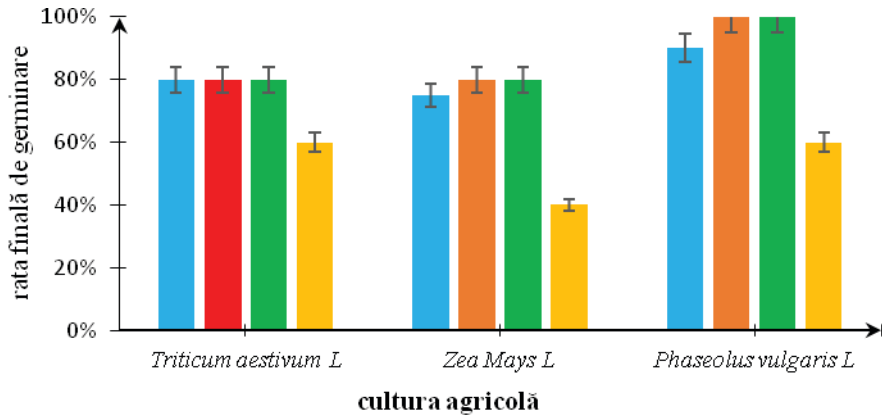


Fig. 6. Rata finală de germinare a semințelor speciilor Triticum Aestivum L., Zea mays L. și Phaseolus vulgaris L. supuse biostimulării cu laser de 532 nm și material compozit.

Se poate remarca cu ușurință că tratamentul combinat a dat cele mai înalte rezultate pentru toate speciile, ceea ce poate fi explicat printr-o îmbunătățire a proceselor fiziologice declanșate de iradiere, rezultând un timp de germinare mai scurt și un potențial de producție sporit. Mai mult, tratamentul combinat care a implicat o perioadă mai lungă de iradiere a condus la rezultate mai mari – cu până la 40% mai mult față de lotul de control.

Studiul efectelor biostimulării cu materiale compozite și apă ozonată a demonstrat, de asemenea, rezultate promițătoare. În Figura 7 este prezentată rata de germinare finală a semințelor de *Triticum aestivum L.*, *Zea mays L.* și *Phaseolus vulgaris L.* pretratate cu apă ozonată și material compozit.

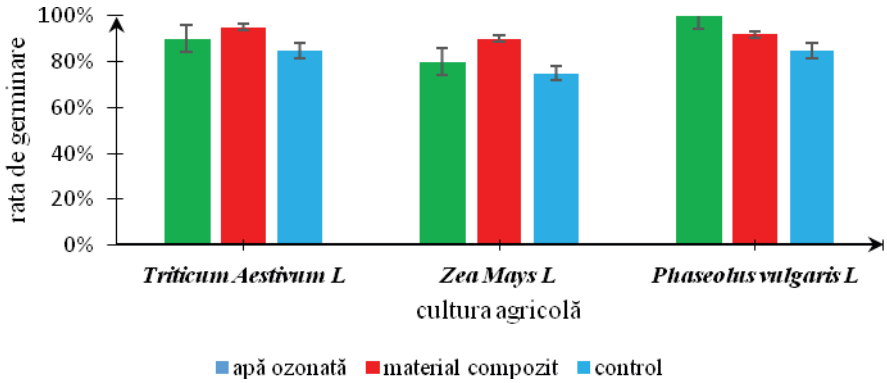


Fig. 7. Rata de germinare a semințelor de Triticum aestivum L., Zea mays L. și Phaseolus vulgaris L. pretratate cu apă ozonată și material compozit.

Cum se poate observa din Figura 7, fiecare specie de plante reacționează diferit față de factorii stimulatori. Germinarea maximală, în comparație cu eșantioanele de control, pentru semințele de fasole supuse tratamentului cu apă ozonată s-a dovedit a fi cu 15% mai mare și față de lotul prelucrat cu material compozit cu 8%. Rata maximală a loturilor prelucrate cu material compozit constituie: pentru grâu – 95%, depășind cu 10% lotul de control și doar cu 3% lotul tratat cu apă ozonată; pentru porumb – 90%, cu 15% mai mult față de lotul de control și cu 10% față de lotul tratat cu apă ozonată; pentru fasole – 92%, cu 7% mai mult față de lotul de control și cu 8% mai puțin față de lotul tratat cu apă ozonată.

În Figura 8 este prezentată dinamica creșterii plantelor de fasole supuse influenței frecvențelor acustice din diapazonul 0,1-9 kHz. După cum se poate observa din grafic, cele mai optime rezultate se observă pentru loturile de plante care au fost tratate cu frecvențe din gama (3 – 9) kHz.

Totodată, s-a constatat că undele sonore de frecvență înaltă pot fi dăunătoare pentru creșterea și dezvoltarea corespunzătoare a plantelor. Astfel, loturile tratate cu frecvențe

din diapazonul 7-9 kHz s-au dezvoltat într-un ritm mai lent, plantele având un aspect mai puțin pronunțat, unele dintre ele chiar au murit după o perioadă scurtă.

Rezultatele experimentale obținute demonstrează că frecvențele sonore influențează activitățile biologice și fiziologice ale acestora. Frecvențele acustice din domeniul 1-7 kHz au asigurat reducerea perioadei de germinare și sporirea potențialului productiv. Undele sonore cu frecvențe mai mari de 8 kHz au împiedicat dezvoltarea armonioasă a culturilor atât la etapa de germinare, cât și la cea de creștere, unele dintrte ele chiar murind.

Utilizarea acestor metode în producția agricolă va permite o productivitate intensă și mai calitativă cu impact nul asupra mediului.

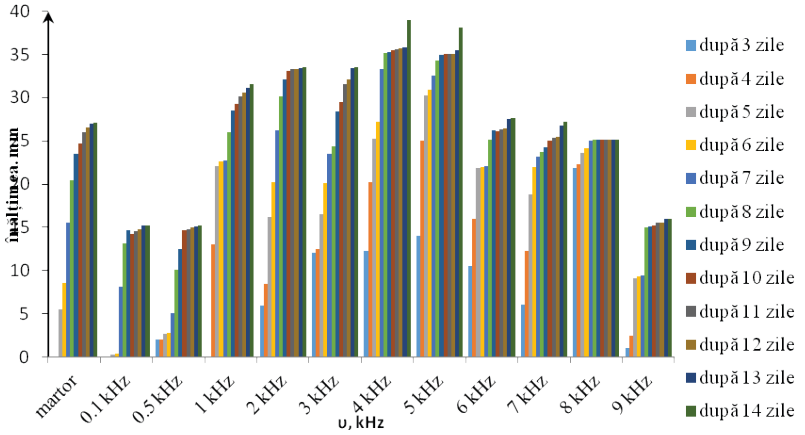


Fig. 8. Dinamica creșterii Phaseolus vulgaris L. supuse tratamentului cu frecvențe acustice 0,1-9 kHz.

Rezultatele influenței câmpului electric în limitele frecvenței 0,1 – 13 kHz asupra ratei de germinare a semințelor de *Phaseolus vulgaris* L. sunt prezentate în Figura 9.

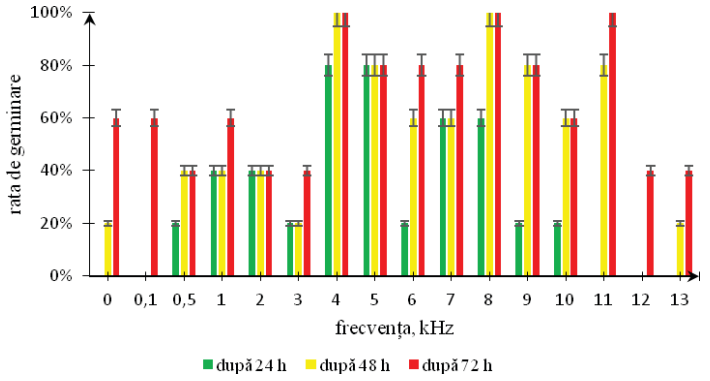


Fig. 9. Dinamica ratei de germinare a semințelor de Phaseolus vulgaris L. în dependență de frecvența câmpului electric.

Rata maximală de germinare a fost atinsă de loturile supuse acțiunii câmpului electric cu frecvențe de 4, 8 și 11 kHz. Efectele benefice ale câmpului electric s-au manifestat prin reducerea perioadei de germinare 30 h față de 36 h și prin creșterea ratei de germinare cu 20% față de lotul de control.

CONCLUZII

Rezultatele biostimulării semințelor culturilor agricole cu factori fizici la etapa inițială de dezvoltare sunt concludente pentru toate studiile efectuate. Astfel, radiația laser cu lungimile de undă de 532 nm și 628 nm, frecvențele acustice din gama 0,1-9 kHz, câmpul electric de tensiune joasă, lichidele ozonate, materialele compozite pe bază de nanoclusteri de carbon și cele pe bază de argilă-lignoceluloză, au contribuit la accelerarea procesului de germinație și au intensificat procesul de creștere al plantelor. Însă s-a constatat că nu toate culturile cercetate sunt receptive la unul și același stimulator, intensitatea răspunsului fiind condiționată de particularitățile biologice ale speciilor și de dozele aplicate. Aplicarea corectă a metodelor fizice de stimulare necesită investigații experimentale preliminare și stabilirea regimurilor convenabile, care, pentru toate cazurile studiate, depinde în mare măsură de caracteristicile plantelor, intensitatea factorului fizic și de timpul de expunere. De aceea, este necesar de a cunoaște parametrii optimi de tratare ai fiecărei culturi în scopul obținerii rezultate benefice.

Referințe:

1. ALADJADJIYAN, A. Physical Factors for Plant Growth Stimulation Improve Food Quality, Food Production - Approaches, Challenges and Tasks. In: *Tech.,* 2012, pp. 145-168.
2. WILDE, W.H.A., PARR, W.H., & McPEAK, D.W. Seeds bask in laser light. In: *Laser Focus*, 5(23), 1969, pp. 41-42.
3. СИДОРЦОВ, И.Г. *Повышение эффективности воздействия постоянного магнитного поля на семена зерновых культур при их предпосевной обработке* [Текст]: Автореферат канд. техн. наук.: 05.20.02. Зерноград, 2008. 19 с.
4. ARAÚJO SdeS, PAPARELLA, S., DONDI, D., BENTIVOGLIO, A., CARBONERA, D., BALESTRAZZI, A. Physical methods for seed invigoration: Advantages and challenges in seed technology. In: *Front Plant Sci*., 2016; 12(7).
5. ТИМЧЕНКО, Е.В. *Взаимодействие лазерного излучения с веществом:* Методические указания. Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2014.
6. БРИЖАНСКИЙ, Л.В. *Обоснование параметров стратификации дражированных семян сахарной свёклы низкоинтенсивным лазерным излучением:* Диссертация. Мичуринск – Наукоград, 2015. 261 с.
7. ОЛЕЙНИК,В.П. *Основы взаимодействия физических полей с биологическими объектами:* Учебное пособие. Харьков: Нац. аэрокосм. ун-т, 2006. 61 с.
8. LOZOVANU, P., MOŞNEAGA, A et al. A study phisical factors action in sti-

mulation of agricultular plants development and its economical efficieincy. In: *Proceedings of Francophone Multidisciplinary Colloquium on Materials, Environment and Electronics Plumee* – 2013, 23 - 25 May, 2013, Bacau, Romania, pp. 144-147.

9. МЕДВЕДЕВ, С.С. *Электрофизиология растений*: Учебное пособие. СПб: Изд-во С. Петербургского университета, 2012. 122 с.
10. ОЛЕЙНИК, В.П. *Основы взаимодействия физических полей с биологическими объектами:* Учебное пособие. Харьков: Нац. аэрокосм. ун-т, 2006. 61 с.
11. MOȘNEAGA, A. *Studii și cercetări privind influența factorilor fizici de mediu asupra germinării și creșterii unor specii de plante de cultură:* Autoreferat al tezei de doctor în ingineria mediului. Bacău, 2020.
12. НИКОЛАЕВА, Е.В. *Физические основы получения информации. Измерительные преобразователи. Принципы измерения физических величин:* Учебное пособие. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2007. 96 с.
13. ДЕМИН, И.Ю., ПРОНЧАТОВ-РУБЦОВ, Н.В. *Современные акустические методы исследований в биологии и медицине*. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации „Хранение и обработка информации в биологических системах”. Нижний Новгород, 2007. 121 с.
14. ПОНОМАРЕНКО, Г.Н., ТУРКОВСКИЙ, И.И. *Биофизические основы физиотерапии*. Москва: Медицина, 2006. 170 с.
15. MOȘNEAGA, A., NEDEFF, V., & LOZOVANU, P. Influence of acoustic frequency on bean germination and growth process. In: *Journal of Engineering Studies and Research*, *22*(2), 2016, pp. 33-38.
16. LOZOVANU, P. Fullerenele – o nouă formă alotropică a carbonului. In: *Fizica şi Tehnologiile Moderne,* 7.3-4, 2004, p. 43-54.
17. MOŞNEAGA, A., LOZOVANU, P., NEDEFF, V. Investigation of biostimulation effects on germination and seedling growth of some crop plant species. In: *Cellulose Chemistry and Technology*, 52(7-8), 2018, pp. 551-558
18. BARBUȚ, M., MOȘNEAGA, A., & LOZOVANU, P. Administration of laser radiation and ozonized solutions in treatment of parodontitis. In: *Proceedings of Francophone Multidisciplinary Colloquium on Materials, Environment and Electronics Plumee* – 2013, 23 - 25 May, 2013, Bacau, Romania pp. 174-175.
19. BARBUȚ, M., CHETRUȘ, V., and LOZOVANU, P. Treatment of marginal parodontites with ozonated liquids activated with laser radiation. In: *Nanotechnologies and Biomedical Engineering*. Ed. 2. Chișinău. Technical University of Moldova, 2013, pp. 552-554.

Notă: *Articol elaborat în cadrul proiectului din Programul de Stat (2020-2023) „Tehnologii fizice avansate cu aplicarea UVS în monitorizarea și modelarea factorilor de mediu”. Cifrul 20.80009.7007.05.*

CONFIGURAREA ȘI CALIBRAREA SISTEMELOR AVIONICE ALE AERONAVELOR FĂRĂ PILOT (UAV)

CONFIGURATION AND CALIBRATION OF UNMANNED AIRCRAFT (UAV) AIRCRAFT SYSTEMS

Anton DANICI, ORCID:
fondatorul mărcii DanAero

CZU: e-mail: adanici@gmail.com

In this article we present optimizing the construction of the aircraft involves remodeling the fuselage, giving it a more pronounced aerodynamic shape, at the same time increasing the latter's functionality. The specified optimization is interdependent on the constituent materials but also the production techniques. Many of the manual processes and processes, such as the lamination of the reinforcing fabric layer, the primary processing of the load-bearing structure but also the post-processing will be automated or qualitatively and quantitatively controlled by the machine specific to the process in question.

Keywords: *avionic system, unmanned aircraft, configuration, calibration.*

INTRODUCERE

Primul pas în optimizarea construcției generale a aeronavei din proiect este remodelarea formei și conținutului fuzelajului. Pentru a corespunde proiectului de optimizare a fost fabricat un set nou de matrițe. Se dorește ca asamblarea fuzelajului să fie relativ ușoară și în același timp precizia asamblării să fie încadrată în toleranțe de ±0.2 mm. Asemenea cerințe față de toleranțe constructive sunt înaintate din considerentul că la faza operațională fuzelajul urmează să fie cuplabil la modulele aeronavei urmând același principiu de ”hot-swap”, prin intermediul unei interfețe elaborate în acest sens. O variabilitate ce excedează limita de ±0.2 mm per unitate creează premise pentru imposibilitatea realizării modularității propuse. Am hotărât că asamblarea modulului fuzelajului se va face prin intermediul nituirii, întrucât poziționarea acestuia poate fi prestabilită la nivel de proiect și materializată prin integrarea marcajelor fizice în matrițe. Astfel, fiecare componentă a fuzelajului va avea gravată pe ea punctele de găurire pentru o nituire ulterioară.

Optimizarea construcției aeronavei

Optimizarea construcției aeronavei presupune remodelarea fuzelajului, pentru a i se conferi o formă aerodinamică mai pronunțată, în același timp sporind funcționalitatea lui. Optimizarea menționată este interdependentă de materialele constituitoare, dar și de tehnicile de producție. Multe dintre procesele și procesările manuale, precum laminarea stratului țesutului de ranforsare, prelucrarea primară a structurii portante, dar și postprocesarea, vor fi automatizate sau controlate calitativ și cantitativ de utilajul specific procesului vizat [1]. În contextul optimizărilor tehnologice, procesul de laminare a țesuturilor

de ranforsare a fost în totalitate automatizat prin utilizarea metodei de injectare a rășinii epoxidice, în vid (-0,9 kgf/cm^2). În cadrul acestui proces, țesuturile uscate se aranjează în matriță, se produce vid și apoi se deschide supapa de alimentare a matriței cu rășină epoxidică. În continuare matrița este supusă tratamentului termic rampant de la 40°C la 60°C în decurs de 24 de ore, păstrând vidul pentru consolidarea straturilor țesutului (în cazul dat – fibră de carbon) peste formă.

Pentru atingerea acestui scop propus, a fost necesară fabricarea unei pompe de vid automatizate și a unui cuptor cuplat la sistemul de vid, controlat prin algoritmii PID. În urma elaborării proiectelor tehnice de rigoare, aceste dispozitive au fost fabricate și puse în funcțiune conform planului.

Fig. 1. Procesul de fabricație a pompei de vid și rezultatul final.

Odată fabricate, piesele au fost postprocesate mecanic și supuse procesului de asamblare.

Fig. 2. Procesul de nituire a elementelor.

În urma nituirii elementelor am constatat o îmbinare solidă între componente, precum și încadrarea toleranțelor în marja de eroare acceptabilă; astfel, procesul a fost repetat pentru toate elementele fuzelajului, la care s-au folosit cca 200 de nituri. Prima între-

bare rezonabilă care a apărut, oare asemenea cantitate impunătoare de nituri nu va afecta negativ caracteristicile de greutate ale aeronavei? Cel puțin în comparație cu metodele convenționale de îmbinare, precum substanțele adezive pe bază de epoxizi sau poliester [2]. Dar calculul a arătat că fiecare îmbinare prin nit cântărește cca 0.5 g, ce se însumează la 100 g de nituri total folosite pentru îmbinarea tuturor elementelor fuzelajului, mult mai puțin decât s-ar cere față de cantitatea adezivului convențional.

Adăugarea funcționalității VTOL

Pasul dat presupune în primul rând rigidizarea complexului de îmbinări portante ale aeronavei, dar și a componentelor care nemijlocit vor purta sarcina primară în timpul planării verticale, de tip elicopter, a aeronavei. Punctul focal al acestui ansamblu de distribuție a forțelor aplicate este modulul central al aripii, în care în același timp este integrată placa cu echipamentele de avionică instalate.

Totodată, este nevoie de a fabrica noi module ale cadrului aeronavei care vor servi drept tije pentru montarea constelației de elemente de propulsie (4 unități), echidistant amplasate în raport cu centrul de greutate, dar și cu centrul de portanță al aripii principale [3].

Rigiditatea structurală este crucială pentru ca planarea verticală să fie posibilă. Dacă structura cadrului aeronavei va fi prea elastică, cu deflecții de peste 5 mm la fiecare 1 m, această elasticitate va face imposibilă măsurarea veridică în timp real a vitezei unghiulare pe fiecare ax al deplasării cadrului aeronavei, ceea ce va duce la trimiterea semnalelor eronate de control de la placa de bord către regulatoarele motoarelor electrice, responsabile de planarea verticală, fapt ce poate duce ca și consecință la o planare instabilă sau imposibilă, estimările calculate de atitudine fiind inadecvate atitudinii de facto a corpului aeronavei în zbor [4].

În această ordine de idei, modulul central al aripii a fost optimizat pentru a fi fabricat din fibră de carbon în numeroase straturi, cu adăugarea unui material poros de umplutură între straturile de fibră de carbon, astfel obținându-se o secțiune mai mare a peretelui confecției la același număr de straturi de fibră.

Fig. 3. Aranjarea țesăturii de carbon, fibră de sticlă, material poros în matriță.

În rezultatul coacerii au fost obținute părțile componente ale modului aripii centrale. Ambele jumătăți sunt confecționate cu un buzunar din fibră de sticlă pe centru, înconjurate pe perimetru de structură compusă din fibră de carbon. Astfel s-a procedat intenționat, întrucât fibra de carbon este conductibilă și va produce efectul „Cușca lui Faraday”, blocând semnalele de comunicații și poziționare GNSS. În acest buzunar improvizat și radio-transparent este instalată placa purtătoare de echipamente de avionică.

Fig. 4. O parte din modulul aripii centrale, după coacere.

Fig. 5. Aceeași piesă, vedere verso.

Ca și un pas următor în vederea atingerii țintei propuse în contextul modificării structurale a cadrului aeronavei, au fost concepute și produse modulele pentru amplasarea unităților de propulsie VTOL.

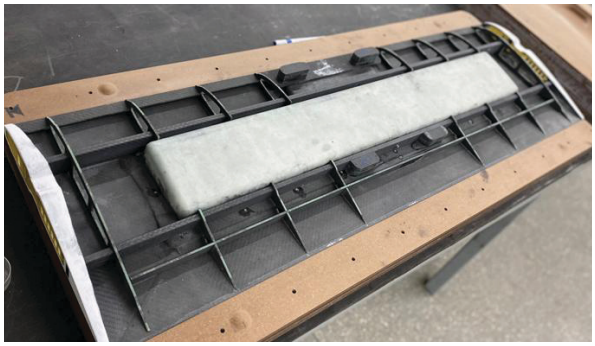


Fig. 6. Modulul aripii centrale în secțiune, în vedere – structura internă portantă.

Fig. 7. Montarea preliminară a modulelor de bare VTOL pe cadrul aeronavei.

După cum a fost menționat mai sus, la adăugarea în sistem a 4 consumatori de curent electric în diapazonul consumării însumate de 200-300 Ah la 50 V curent continuu este nevoie de suplinirea acestuia cu un nod de distribuție a energiei, în cadrul căruia în același timp va decurge și monitorizarea sursei de curent, dar și a volumului de energie deja consumat.

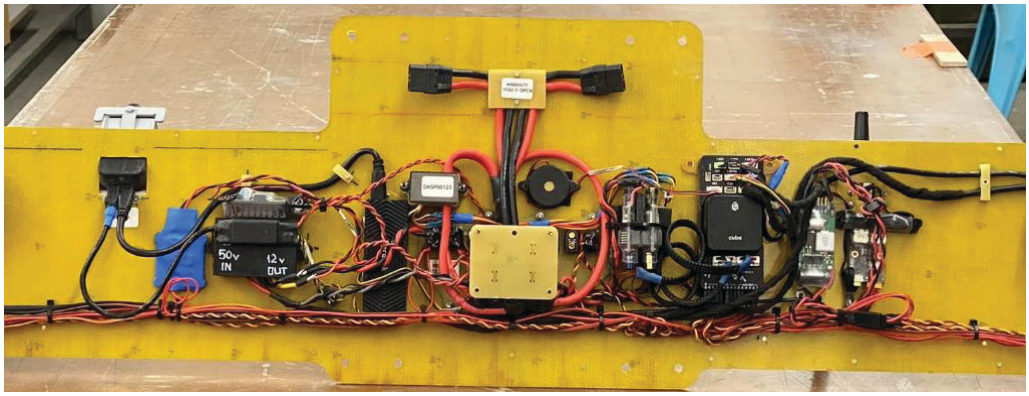


Fig. 8. Amplasarea echipamentelor de avionică în modulul aripii centrale.

Astfel, setul de avionică a fost suplinit cu:
- Circuit de distribuție a curentului la 50 V
- Transformator de tensiune 50 V – 12 V
- Transformator de tensiune 50 V – 7.2 V
- Transformator de tensiune 50 V – 5.3V (2 unități)
- Transformator de tensiune 12 V – 5 V
- Transformator de tensiune 12 V – 6 V
- Senzor de curent la 50 V tensiune – unități a câte 200 Ah maxim (în paralel).

În modulele portante VTOL au fost integrate elementele de propulsie (motoare electrice în 3 faze curent alternativ), precum și ESC (Electronic Speed Controller), funcția căruia este transformarea curentului continuu din circuit în curent alternativ și controlul motorului trifazat pe faze cu element de feedback activ și ajustare dinamică.

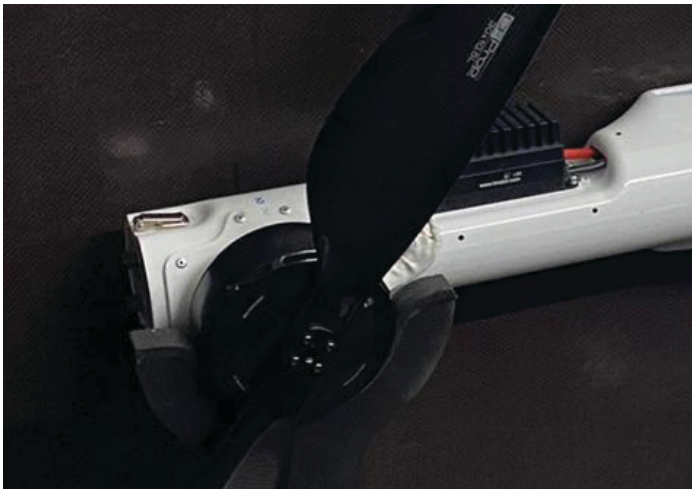


Fig. 9. Un element de propulsie VTOL.

Urmând procedurile descrise *supra,* a fost produs prototipul aeronavei optimizate, dotate cu funcționalitatea VTOL, urmând teste în teren pentru verificarea valabilității provocărilor teoretice privind afectarea grupului de senzori de câmpurile electromagnetice introduse în ecuație de 4 consumatori de curent ai subsistemului de asigurare a zborului vertical (VTOL).

Fig. 7. Aeronava VTOL în planare, primul zbor de testare.

CONCLUZII

Construcția aeronavei fără pilot reprezintă o direcție promițătoare în domeniul aeronauticii, oferind beneficii semnificative în diverse domenii, cum ar fi monitorizarea mediului înconjurător, intervențiile în situații de urgență sau dezvoltarea tehnologiilor de transport inteligent. Prin integrarea tehnologiilor avansate, cum ar fi inteligența artificială, autonomia și sistemele de control sofisticate, aeronavele fără pilot pot revoluționa modul în care desfășurăm activități aeriene și pot aduce contribuții semnificative la dezvoltarea societății noastră. Cu toate acestea, este esențială continuarea cercetărilor și dezvoltării tehnologice pentru a asigura siguranța, fiabilitatea și reglementarea adecvată a acestor aeronave, deschizând astfel noi orizonturi pentru viitorul aviației fără pilot.

Referințe:

1. NASA.gov. *Aerodynamic Forces.*
2. VOS, R., FAROKHI, S. *Airofil Aerodynamics.*
3. NEWCOME, L.R. *Unmanned Aviation: A Brief History of Unmanned Aerial Vehicles*. AIAA, Reston, Virginia, 2004.
4. NICOLAI, L.M. and CARICHNER, G.E. *Fundamentals of Aircraft and Airship Design* American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2010.

FOTOLUMINESCENȚA – METODĂ EXPERIMENTALĂ DE CARACTERIZARE A FACTORILOR DE MEDIU

PHOTOLUMINESCENCE – EXPERIMENTAL METHOD OF CHARACTERIZING ENVIRONMENTAL FACTORS

Veaceslav SPRINCEAN, ORCID: 0000-0001-6719-7387
Arcadi CHIRIȚA, ORCID: 0000-0002-0817-6102
Mihail CARAMAN, ORCID: 0000-0001-8225-8600
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 535.37:502.1

e-mail: sprincean@gmail.com
e-mail: arcadi.chirita@usm.md
e-mail: mihailcaraman@yahoo.com

The excitation and photoluminescent emission mechanisms of the substrates in atomic, molecular, and solid state are analyzed. Experimental methods for the research of nanostructured material and composites based on GaS/GaSe layered semiconductors and β-Ga2O3 oxides doped with Eu and biological objects, leaves of fruit trees, and elements of clean fish (Leuciscus Squalius) are proposed. The influence of UVB radiation on the FL spectral structure of the studied materials was determined.

Cuvinte-cheie: *radiație, luminescență, vegetație, spectroscopie, frecvență.*

Metoda fotoluminescenței (MF) stă la baza analizei calitative a substanțelor în diferite stări de agregație, de la atomi individuali până la substanțe macromoleculare și solide. Una dintre caracteristicile importante ale luminescenței constă în posibilitatea de determinare nedestructivă non-contact a caracteristicilor fizice de bază ale materialelor, precum și ale concentrațiilor mici de impurități în materialele în stare solidă, lichidă și gazoase, fapt ce determină diapazonul larg de aplicații ale spectroscopiei luminescente în diverse domenii de cercetare, în medicină și la monitorizarea mediului ambiant [1-4]. Spectrele FL în linii prezente în diferite clase de cristalofosfori, în particular a celor dopați cu pământuri rare, au permis elaborări de metode analitice de detectare a impurităților cu limita de detecție de ~10^{-5} %, pentru impurități de țiței în apă fiind de 10^{-6} %, iar pentru impuritățile de U în apă această limită ajunge ~10^{-8} % [5].

Actualmente, identificarea diferitelor tipuri de vătămători în plantații se realizează prin înregistrări ale imaginilor (în reflexie, luminescență) de la distanță cu ajutorul fotometrelor cu filtre interferențiale și cu microspectrometre de tip Fuorier montate pe aparatul de zbor fără pilot [6]. Spectrele obținute în aceste spectrometre reprezintă o însumare a spectrelor de emisie ale tuturor componentelor din materialul studiat.

La metoda analizei luminescenței se apelează în scopul identificării obiectelor biologice, arheologice și cel mai des în analizele biochimice și medicale, întrucât pentru

efectuarea măsurărilor respective sunt necesare mici cantități de substanță (~10^{-9}-10^{-10} g). MF este o metodă nedistinctivă și la distanță [7]. De asemenea, această metodă de cercetare este eficientă în evidențierea diverselor transformări de fază în materialele neorganice și biochimice în medii organice, în particular în produsele naturale și alimentare [1,3].

Pentru a stabili tipurile de interacțiuni, de obicei, spectrele integrale se descompun în benzi elementare. După cum se demonstrează în multiple lucrări [8,9], o astfel de prelucrare a datelor experimentale este neunivocă și depinde de anumiți parametri, cum ar fi lungimea de undă în maximul de intensitate emisă, semilărgimea conturului curbei elementare, funcția analitică etc. Acești parametri pot fi determinați din măsurători ale spectrelor discrete de fotoluminescență (FL).

În această demers științific sunt prezentate spectrele FL compozite multicomponente nano-structurate de compuși GaS-ZnO-β-Ga_2O_3, β-Ga_2O_3:Eu, materiale pentru fotodetectori orbi la radiația solară, detectori de gaze și fotocatalizatori pentru degradarea compușilor organici din mediul ambiant [10-12] ai unor obiecte biologice, cum ar fi frunzele unor copaci fructiferi cu anumite tipuri de defecte microscopice, precum și influența radiației din regiunea UVC (220÷280) nm asupra conturului benzilor FL. De asemenea, sunt studiate spectrele FL de la bronhiile, aripioarele și creierii peștilor des întâlniți în râurile mici din Republica Moldova și din România. Spectrele respective pot servi ca indicatori de bază în studiul poluanților naturali și al celor formați în rezultatul activității umane.

Procese de luminiscență

Din considerente generale, reiese că lumina care poate să provoace luminescența unei substanțe este absorbită de aceasta, adică energetic prin absorbția fotonului substanța trece într-o stare excitată, iar după un anumit interval de timp are loc tranziția inversă cu emisia unuia sau la mai mulți fotoni. De regulă, în fiecare act de acest gen, o parte (ΔE) din energia fotonului absorbit poate fi cheltuită în așa-numite procese neradiative, astfel încât frecvența (ν_{fl}) a fotonului emis va fi mai mică decât frecvența fotonului absorbit (ν_a) [13]:

$$\nu_{fl} = \nu_a - \Delta E/h \quad (1)$$

unde h este constanta lui Panck. Informație veridică despre starea energetică a substanței cercetate poate fi obținută din analiza spectrelor de excitare și de emisie luminescentă.

În funcție de starea de agregație a substanței, spectrele de FL se clasifică ca: spectre în linii (emisia rezonantă a atomilor), spectre în benzi înguste (pentru molecule) și spectre cu benzi propriu-zise (substanțe solide). Cele mai simple cazuri de absorbție și emisie a radiației luminoase sunt prezentate schematic în Figura 1 [14,15].

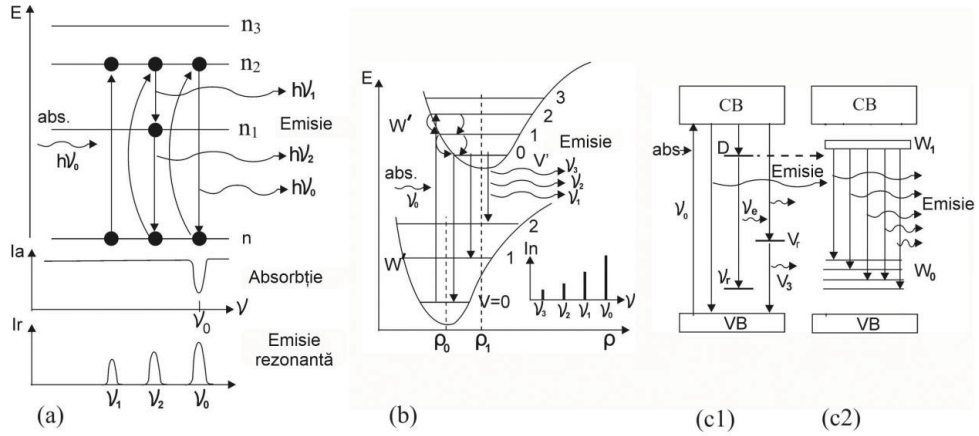


Fig. 1. Prezentarea schematică a transferului de purtători de sarcină (electronilor) și de energie în spectrele de absorbție (excitare a FL) și de emisie: a) – atomi neutri; b) – gaze moleculare; c1) –semiconductori și c2) – dielectrici și semiconductori cu centre de luminiscență. Absorbția radiate (excitare) este indicată cu linii verticale orientate după energie. Emisia (luminescența) – cu linii verticale orientate spre energii mici.

Liniile orizontale reprezintă niveluri energetice ale atomilor (n) și ale moleculelor în starea fundamentală și în starea excitantă, respectiv w^{II} și w^{I}. Stările electronice ale moleculelor: v^{II} și v^{I} – nivelurile energetice vibraționale ale moleculelor în starea fundamentală și, respectiv, starea excitată, v^{I} și v^{II} – niveluri vibraționale ale atomilor în molecule; w_0 și w_1 – starea fundamentală și starea excitată a ionului în dielectrici și semiconductori.

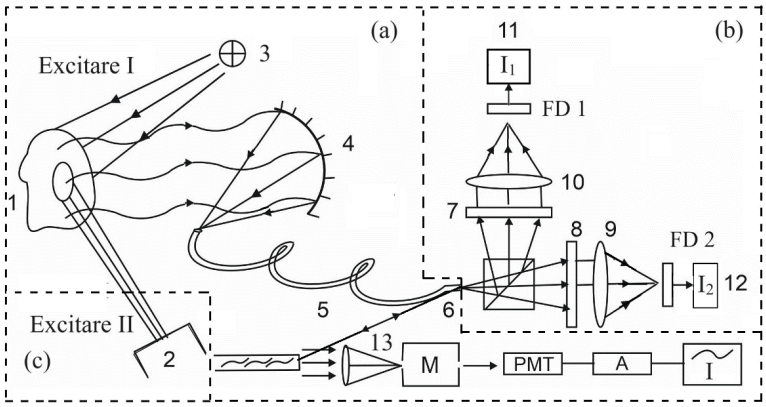


Fig. 2. Prezentarea schematică a instalației pentru înregistrarea proceselor de excitare și de emisie luminescentă: 1 – eșantion; 2 – laser He-N_2 (λ_{em} = 337,4 nm); 3 – sursa de radiație UV (DVS-25/DK$_s$S-1000); 4 – oglindă sferică (F=15); 5 – ghid optic din fibră de SiO_2; 6 – cub divizor din SiO_2; 7,8 – filtre interferențiale; 9,10, 13 – condensor; 11,12 – fotodiode; I_1, I_2, I – imprimantă.

Metodica experimentului

Datorită valorilor mici ale secțiunii eficace de interacțiune a fotonilor din intervalul spectral UV-IR-apropiat (200÷1000) nm, obținerea fotoluminescenței atomilor este greu de realizat. Experimental a fost observată așa-numita luminescență rezonantă, când atomii emit aceleași linii spectrale cu care se excită, cum ar fi liniile atomilor Na cu lungimi de undă 589,0 nm și de 589,6 nm. La excitare cu radiație cu lungimea de undă 3303 Å emisă de atomi de Na excitați cu câmp electric, Mult mai largă este clasa materialelor cu luminescență proprie, cum ar fi sărurile pământurilor rare, compușilor aromatici. Aici se include și clasa cristalofosfaților, în rețeaua cristalină a cărora sunt introduși ioni de pământuri rare și de metale grele (Ag, Cu, Mn), și clasa a semiconductorilor. Ca obiecte de studiu în aceste lucrări s-a luat compozitul de β-Ga_2O_3 dopat cu Eu și GaS-ZnO-β-Ga_2O_3.

O atenție deosebită a fost acordată prelevării probelor și studiului spectrelor de FL din unele specii de pește întâlniți în râurile cu grad înalt de impurificare a apei cu metale grele. Au fost cercetate spectrele FL ale unor componente din corpul peștilor Clean (*Leuciscus Squalius*).

În calitate de obiecte biologice de studiu au fost prelevate frunze în perioada de vegetație –de prune, meri, peri, piersici și smochin. În calitate de sursă de radiație din regiunea UVC cu lungimea de undă din intervalul (200÷320) nm s-a folosit lampa cu descărcare electrică în amestec de hidrogen-deuteriu și de Xe. Densitatea radiației incidente pe suprafața frunzei s-a măsurat cu un fotoelement de tipul F29 fotocatod din Mg cu sensibilitatea de 5 μA/W la lungimea de undă 230 nm. Măsurările spectrelor FL au fost efectuate timp de până la 3 ore din momentul prelevării probelor, iar măsurările FL la frunzele vii de smochin s-au efectuat în timp real. De asemenea, această metodă se aplică la evidențierea diverselor transformări biologice în mediul înconjurător, în particular în plantațiile naturale. Fotoluminescența a fost excitată cu radiație laser cu lungimea de undă 337,4 nm (densitatea macximală ~100 mW/cm^2). Spectrele FL au fost înregistrate cu o instalație spectrofotometrică asamblată pe baza unui monocromator cu putere optică înaltă de tipul *MOR-2* completat cu rețele de difracție cu 300 mm^{-1}, 600 mm^{-1} și 1200 mm^{-1}.

În calitate de detector de radiație s-a folosit fotomultiplicatorul cu fotocatod multialcalin (Na_2K)Sb÷Cs, bandă de sensibilitate 200÷900 nm.

Rezultatele experimentale și interpretări

Spectrul de FL al compozitului obținut prin TT în atmosferă la temperatura 873 K a plăcilor de *GaS* intercalate cu *Zn* conține două benzi: una cu contur slab asimetric și maxime centrate la lungimile de undă 369,7 nm (3,354 eV) și alta cu contur larg și maxim de intensitate la 440,2 nm (2,816 eV), Figura 3.

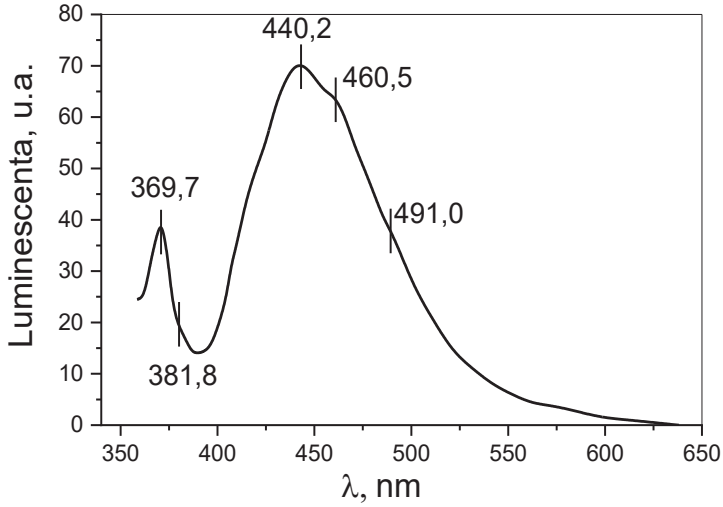


Fig. 3. FL compozitului GaS:Zn-Ga_2O_3 la temperatura 80 K.

Banda de FL cu maxim la 369,7 nm poate fi de natură excitonică. În această regiune de energie se găsesc liniile de emisie a seriei *A* a excitonilor în *ZnO*. Liniei de emisie a excitonilor în starea *n*=1 la temperatura 10 K îi corespunde energia 3,377 eV [16].

Banda de emisie FL cu maximul centrat la lungimea de undă 440,2 nm (2,816 eV), după cum se vede din Figura 3, este compusă din cel puțin două subbenzi: una cu maxim la 440,2 nm și alta – la 460,5 nm. FL compozitului a fost excitată cu radiația laserului pe molecule de azot cu lungimea de undă 337,4 nm cu energia 3,675 eV, mărime mult mai mică decât LBI a oxidului Ga_2O_3, dar bine excită FL în compușii *ZnO* și Ga_2S_3. Rezultă că banda albastră din spectrul de FL al compozitului cel mai probabil este generată de cristalitele de Ga_2S_3 și *ZnO* din compozit.

Spectrele de FL la temperatura camerei a materialelor obținute prin TT la temperatura 1100 K în atmosferă a plăcilor monocristaline de *GaSe* dopate cu 1,0% at. și 3.0% at. de Eu sunt prezentate în Figura 4. În aceste spectre de FL se evidențiază banda cu intensitate dominantă cu maxim centrat la lungimea de undă 614 nm (2,02 eV). În lucrarea [17] această bandă se identifică ca tranziție radiativă dintre nivelul energetic excitat $^5D_0$ și nivelul de stare fundamentală ^7F_j (j=0, 1, 2, 3, 4, 5) a ionului Eu^{3+}.

Conform diagramei nivelurilor energetice ale ionului Eu^{3+} [18], benzile FL cu maxime centrate la lungimile de undă 579 nm, 599 nm, 655 nm și 703 nm pot fi interpretate ca tranziții luminescente $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ *și* $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ în ionului Eu^{3+} încorporat în nanofirele de β-Ga_2O_3.

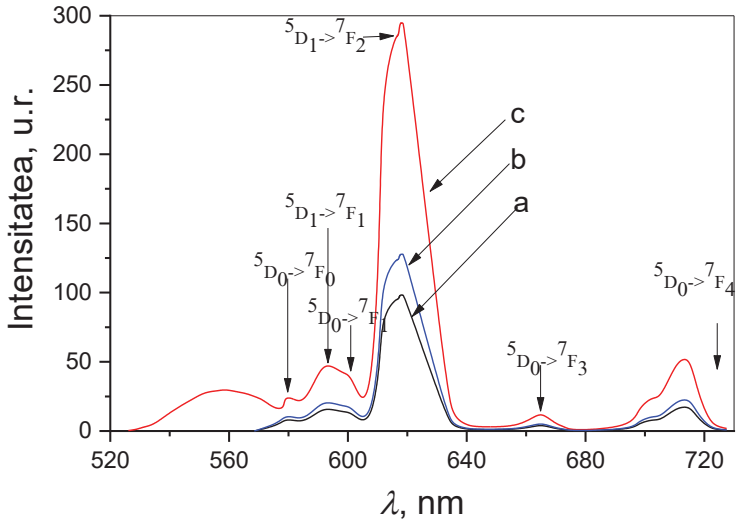


Fig. 4. Spectrele de FL la temperatura 293 K (curba a) și 80 K(curba b, c) ale oxidul **Ga_2O_3:Eu** obținute prin TT în atmosferă la temperatura 1100 K a cristalelor **GaSe** dopate cu 1% at. de **Eu** (curba b), 3.0% at. de **Eu** (curba c).

În Figura *5* sunt prezentate spectrele de FL ale frunzelor copacilor fructiferi (peri, meri, persici, smochin) la excitare cu radiație UV (λ=337,4, 0,75 mW/cm^2). Studiile efectuate de cercetători în domeniul ecologiei demonstrează că metalele grele din componența unor compoziții chimice toxice dezvoltate în apă pot să se acumuleze în vietățile din apă, precum și în arbori, plante etc. Atomii metalelor Cu, Zn, Ca, Pb ca legenți în compuși organici sunt materiale cu proprietăți luminescente specifice acestora. Așadar, este de așteptat ca prezența acestor metale în substanțele organice poate să se evidențieze în structura și intensitatea benzilor de FL [19].

La unele specii de pești de râu metalele grele se acumulează selectiv în aripioare, rodii sau creieri.

Prezența acestor compuși chimici poate fi identificată după structura spectrelor optice iar concentrația lor se poate estima prin compararea spectrelor optice ale exemplarelor-etalon și ale probelor studiate.

Printre metodele optice care pot conține informație utilă pentru analiza prezenței compușilor metalelor grele cel mai des se folosește metoda fotoluminescenței, aceasta fiind o metodă nedistinctivă și care nu influențează compoziția chimică a probei analizate. În Figura 5 (Curbele 1÷5) sunt prezentate spectrele FL de la probe de la pești de specia Clean (*Leuciscus Squalius*) colectate dintr-un bazin de apă în care, prin metoda analizei atomice emisionale, s-a pus în evidență o concentrație excesivă a ionilor de Cu, Zn și Fe. După cum se vede din aceste prezentări, la excitare cu radiație cu lungimea de undă 337,4 nm (3,67 eV) are loc emisia luminescentă a unei benzi cu contur larg, care acoperă intervalul spectral de la 380 nm până la 700 nm.

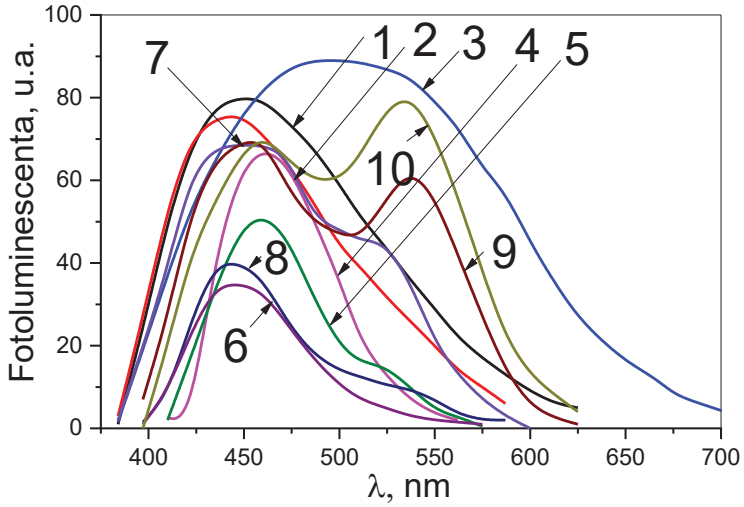


Fig. 5. Spectrul FL al probelor de pești „Clean” de râu: 1– radii; 1– aripioare; 3 – crier, 4 – păr, 5-6 – vișin, 7-8 – persic, 9-10 – măr.

După cum se vede din Figura 5, Lungimea de undă a maximului benzilor FL, intensitatea FL și semilărgimea acestei benzi, depind de tipul probei studiate. Lungimea de undă a maximului de intensitate FL și semilărgimea benzilor nestructurate sunt cei doi parametri necesari pentru descompunerea spectrelor FL integrale în componentele elementare (gausiane sau lorențiane) caracteristice anumitor probe.

După cum s-a menționat mai sus, starea de luminescență se formează în rezultatul absorbției energiei de către substanța analizată, în urma căreia are loc trecerea acesteia din starea normală în stare excitată. Timpul de viață în starea excitată este de $\geq 10^{-8}$ s, după care se inițiază tranziția inversă cu emisie a luminii. Estimările experimentale au demonstrat că radiația UV cu lungimea de undă de 337,4 nm pătrunde în frunzele verzi la o adâncime medie de ~0,15 μm. În acest strat are loc împrăștierea intensă a radiației absorbite și, respectiv, a radiației emise (FL). În Figura 5 sunt prezentate spectrele FL ale frunzelor în diferite perioade de vegetație – de păr (curba 4), vișin (curbele 5-6), persic (curbele 7-8) și de măr (curbele 9-10). Spectrele de FL ale acestor eșantioane acoperă intervalul de lungimi de undă 400÷550 nm cu contururi asimetrice și cu maxime de intensitate centrate la lungimile de undă 420 nm, 462 nm și 455 nm, respectiv (păr, vișin, persic). După cum se vede din compararea spectrelor FL prezentate în Figura 5 (curbele 6 și 9), forma contururilor și lungimea de undă în maximul de intensitate a FL se schimbă dacă frunzele respective sunt atacate de vătămători.

În Figura 5 (curbele 5 și 6) sunt prezentate spectrele FL ale frunzelor de vișin în prima lună de vegetație și în luna a șasea. După cum se vede din această prezentare, odată cu îmbătrânirea frunzelor se atestă o micșorare a intensității FL integrale, odată cu deplasarea maximului benzii FL spre energii mari. O modificare pronunțată a conturului benzilor FL

are loc în aripa spre energii mici în intervalul lungimilor de undă 500÷550 nm. În acest interval de lungimi de undă se observă o modificare mai pronunțată a contururilor benzilor de FL de la frunzele de persic neatacate (vizibil) (curba 7) și a frunzelor cu culoare cenușie (curba 8). Este ușor de văzut că pentru aprecierea gradului de degradare a frunzelor la persic poate servi raportul intensităților FL la două lungimi de undă – 440 nm și 500 nm.

Conturul cu două benzi FL prezintă spectrele imprimate de la partea exterioară (îndreptate spre soare) și de la partea opusă (Figura 5, curbele 9 și 10) a frunzelor de măr. După cum se vede din aceste două prezentări, benzile FL din regiunea albastru nu se deosebesc esențial, pe când intensitatea benzii din regiunea verde cu maxim centrat la lungimea de undă 530 nm este influențată de orientarea suprafeței frunzei față de lumina solară. O structură cu două benzi de FL cu maxime de intensitate centrate la lungimile de undă ~450 nm și 770 nm se evidențiază și în spectrul FL al frunzelor de smochin (*Ficus carica*). Spre deosebire de spectrul FL afrunzelor de măr, în spectrul FL din regiunea roșie a frunzelor de smochin predomină după intensitate luminescența de la partea opusă iluminării solare a frunzelor.

Caracteristicile benzilor FL ale probelor studiate sunt prezentate în tabelul ce urmează.

Tabel

Caracteristicile benzilor de FL ale eșantioanelor de natură biologică

Proba	**λ_{max}, nm**	**Intervalul spectral λ_{min}-λ_{max}, nm**	**Semilărgimea benzii FL, nm**
1. **Pești** – clean			
- radie	448	380-620	91
- aripioare	448	380-587	68
- crier	490	380-700	150
2. **Frunze vișin**			
- fără defecte vizibile	460	410-575	62
- atacate de vătămători	440	390-575	73
3. Frunze păr			
- fără defecte vizibile	460	410-560	58
- atacate de vătămători	450	385-560	54
3. Frunze smochin			
- fără defecte vizibile	450	385-640	172
- atacate de vătămători	450	385-640	142
4. Frunze măr			
- partea luminată	460/537	397-510/520-640	58/54
- partea din umbră	460/537	410-485/490/640	32/83

După cum se vede din acest Tabel, spectrele FL pot servi ca criteriu de identificare atât pentru tipul probei, cât și pentru prezența anumitor defecte.

Datorită absorbției radiației solare, în stratul de ozon la suprafața pământului nu pătrunde radiația cu lungimi de undă din intervalul 185÷300 nm. Radiația cu lungimi de

unda mai mici de 185 nm este total absorbită de oxigenul și azotul molecular din atmosferă. S-a studiat dependența intensității FL din regiunea oranj-roșu a frunzelor de smochin în funcție de doza de iradiere a acestora cu radiație din regiunea UVC (280÷340) nm sursa II (Fig. 2(c)). Frunzele au fost supuse acțiunii radiației cu densitatea ρ=50 μW·oră/cm^2. Doza de radiație a fost determinată din măsurători ale densității fluxului de radiație ρ[μW/cm^2] și durata iradierii t(ore) – din formula $D=\rho \times t$. Din spectrul de FL (Fig. 2 (a, b)), cu ajutorul a două filtre optice interferențiale, au fost selectate două benzi cu maxime de intensitate la 450 nm (semilărgimea 12 nm) și 760 nm (semilărgimea 8 nm). După cum se vede din Figura 5 (b), filtrul FI_1 este transparent pentru radiația corespunzătoare intensității de vârf a FL frunzelor de smochin (Fig. 6 Inset), pe când prin filtrul interferențial FI_2 trece o bandă îngustă din spectrul de reflexie al eșantionului. Intensitatea acestei componente depinde numai de tipul sursei de radiație cu care se excită eșantionul și nu depinde de intensitatea FL eșantionului și de intensitatea radiației UVB la care este supusă proba.

Schema instalației de măsurare a FL este prezentată în Figura 2 (a, b). În calitate de receptori de radiație s-au folosit fotodetector din p-Si de tipul (FDK-24) etalonat cu ajutorul unui termoelement de tipul Vth-1 cu fereastră de cuarț.

După cum se vede in Figura 6, intensitatea benzii albastre este în slabă creștere la doze de excitare până la 150 μW·oră/cm^2, cu o descreștere monotonă în continuare până la doza de 300 μW·oră/cm^2. Pe când intensitatea FL benzii din regiunea IR apropiat brusc scade în intervalul dozelor de radiație până la ~100 μW·oră/cm^2, cu o descreștere monotonă în continuare până la 300 μW·oră/cm^2. Așadar, raportul intensității benzii IR la intensitatea benzii albastre din spectrul de FL este mărime proporțională cu doza de radiație UV din spectrul soarelui care ajunge la suprafața pământului și, respectiv, cu doza de radiație la care sunt supuse plantațiile verzi.

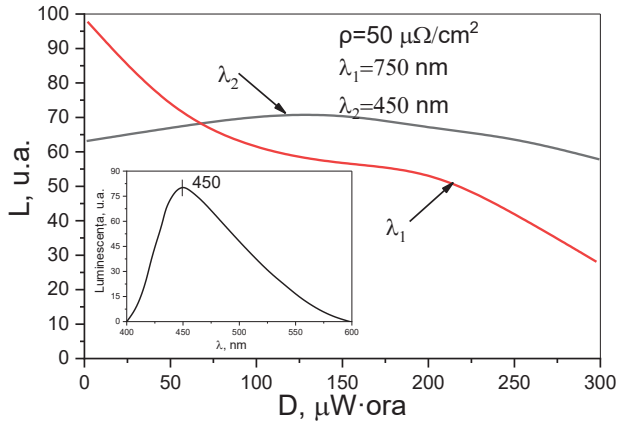


Fig. 6. Dependența intensităților benzilor cu maxime de intensitate centrate la lungimile de undă λ_1=450 nm și λ_2=750 nm din spectrul de FL a probei și, respectiv, de reflexie a radiației incidente pe eșantionul respectiv. (Inset) Spectrul FL a frunzei de smochin.

CONCLUZII

Se propun modele de excitare și emisie a fotoluminescenței substanțelor în stare atomară, moleculară (gaze, lichid de stare condensată) și corpuri solide cu și fără centre de luminescență.

În calitate de probe fotoluminescente s-au luat materiale nonstructurate din oxizi β-Ga_2O_3 nedopați și dopați cu Eu și obiecte biologice, precum frunze de pomi fructiferi (păr, măr, vișin, smochin) și aripioare, solzi și creieri de la pești de râu.

S-a stabilit corelația dintre structura spectrului FL, tipul materialului studiat, perioada de vegetație a plantelor fructifere, influența factorilor meteorologici și a unor efecte patogene asupra acestora. Studii care vor permite să se monitorizeze de la distanță starea plantațiilor verzi.

S-a stabilit posibilitatea investigației stării ecologice a bazinelor acvatice pe baza FL a unor elemente, cum sunt solzii și aripioarele la pești.

Referințe:

1. RONDA, Cees R. Emission and excitation mechanisms of phosphors. In: *CMOS-MEMS*, 2008.
2. PELANT, I., VALENTA, J. *Luminescence spectroscopy of semiconductors*. OUP Oxford, 2012.
3. Yukihara, Eduardo G., MCKEEVER, Stephen W.S. *Optically stimulated luminescence: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2011.
4. КАРЯКИН, А.В., ГРИБОВСКАЯ, И.Ф. *Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод*. Москва: Химия, 1987.
5. ПОЛУЭКТОВ, Н.С., ЕФРУШИНА, Н.П., ГАВА, С.А. *Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров.* Киев: Наукова думка, 1976.
6. CHIRITA, A., KUKHTAREV, N., DIMOV, F. Detection of thin oil films on water surface from a remote distance when fluorescence is excited by 447nm laser light. In: *J. Optoelectron. Adv. Mater,* 2017, vol. 19, pp. 184-188.
7. LAKOWICZ, J.R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer science & business media, 2013.
8. MADDAMS, W.F. The scope and limitations of curve fitting. In: *Applied Spectroscopy*, 1980, vol. 34, no. 3, pp. 245-267.
9. PROCTOR, A., SHERWOOD, Peter, M.A. Data analysis techniques in x-ray photoelectron spectroscopy. In: *Analytical Chemistry*, 1982, vol. 54, no. 1, pp. 13-19.
10. GIRIJA, K., THIRUMALAIRAJAN, S., MANGALARAJ, D. Morphology controllable synthesis of parallely arranged single-crystalline β-Ga2O3 nano-

rods for photocatalytic and antimicrobial activities. In: *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 236, pp. 181-190.
11. HOU, Yidong, et al. Photocatalytic performance of α-, β-, and γ-Ga2O3 for the destruction of volatile aromatic pollutants in air. In: *Journal of Catalysis*, 2007, vol. 250, no. 1, pp. 12-18.
12. AFZAL, Adeel. β-Ga2O3 nanowires and thin films for metal oxide semiconductor gas sensors: Sensing mechanisms and performance enhancement strategies. In: *Journal of Materiomics,* 2019, vol. 5, no. 4, pp. 2352-8478.
13. LANDSBERG, Peter T. *Recombination in semiconductors*. Cambridge University Press, 2003.
14. EISEL, D., ZEVGOLIS, D., DEMTRÖDER, W. Sub-Doppler laser spectroscopy of the NaK molecule. In: *The Journal of Chemical Physics*, 1979, vol. 71, no. 5, pp. 2005-2011.
15. BANWELL, C.N., y MCCASH, E.M. *Fundamentals of molecular spectroscopy*. London: McGraw-Hill Education, 1994, pp. 227-232.
16. TEKE, Ahmet, et al. Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO. In: *Physical Review* B, 2004, vol. 70, no. 19, p. 195207.
17. CHEN, Zhengwei, et al. Low temperature growth of europium doped Ga2O3 luminescent films. In: *Journal of Crystal Growth,* 2015, vol. 430, pp. 28-33.
18. SINHA, Shyama P. Europium. In: *Springer-Verlag*, 1967, p. 188.
19. КОНСТАНТИНОВА-ШЛЕЗИНГЕР, М.А. *Люминесцентный анализ*. Физматгиз, 1961.

Notă: *Articol elaborat în cadrul proiectului din Programul de Stat (2020-2023) „Tehnologii fizice avansate cu aplicarea UVS în monitorizarea și modelarea factorilor de mediu”, Cifrul 20.80009.7007.05.*

CUPRINS

BIOLOGIE ŞI ECOLOGIE

Larisa ANDRONIC
RĂSPUNSURI CITOPATICE INDUSE DE VIRUSURI LA TOMATE CU DIFERITĂ REACŢIE LA PATOGENI 5
Gabriela VLĂSCEANU, Nicole PETCULESCU, Floarea NICOLAE
CONSERVAREA BIODIVERSITĂŢII PRIN EDUCAŢIE ECOLOGICĂ 13
Laurenţia ARTIOMOV
BACTERIILE GENULUI *SPHIGNOMONAS* – TAXONI CHEIE IN MICROBIOMUL SOLULUI AGRICOL 20
Anastasia BABILEVA
STUDIEREA INFLUENŢEI NUTRIENŢILOR GENERATORI DE ENERGIE PENTRU TIPUL NORMOSTENIC AL CONSTITUŢIEI ASUPRA METABOLISMULUI INTERMEDIAR AL AMINOACIZILOR 27
Iurie BACALOV, Aurelia CRIVOI, Elena CHIRIŢA, Adriana DRUŢA, Gabriela BÎTLAN
IMPACTUL SPECIILOR BRASSICA OLERACEA ŞI HELIANTHUS ANNUUS CE CONŢIN TIOCIANAT ASUPRA STĂRII FUNCŢIONALE A GLANDEI TIROIDE 40
Anatolie BACIU, Liudmila LISTOPADOVA
INTERDISCIPLINARY INTERACTION IN THE RESEARCH AND DEVELOPMENT OF A HUMAN LIVING ENVIRONMENT THAT HEALS RATHER THAN KILLS 46
Ion BALAN, Dan Gheorghe DRUGOCIU, Nicolae ROŞCA, Sergiu BALACCI, Vladimir BUZAN, Vlada FURDUI, Vasile HAREA, Alexei HANŢAŢUC, Mihail MOROZ, Parascovia TURCANU, Iulia OLARU
RELEVANŢA BIOLOGIEI REPRODUCERII ŞI CONSERVĂRII ÎN CONTINUITATEA BIODIVERSITĂŢII 52
Ludmila BALAN, Valerina SLANINA, Nina BOGDAN-GOLUBI
ANALIZA BIOCHIMICĂ A ACTIVITĂŢII CATALAZEI LA UN GRUP DE BACTERII IZOLATE DIN APA LACURILOR „LA IZVOR” 58
Adam BEGU, Valeriu BRAŞOVEANU
APLICAREA UNOR METODOLOGII EUROPENE ELABORATE ÎN CADRUL PROGRAMELOR CONTINENTALE ÎN CERCETĂRILE ECOLOGICE DIN MOLDOVA 63
Елена БЕРЕЗОВСКАЯ, Юлианна ЛУПАШКО, Влада-Татьяна ДУМБРАВА, Галина ПОСТОЛАТИ
ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕКОТОРЫХ НЕЙРОМЕДИАТОРНЫХ АМИНОКИСЛОТ У ПАЦИЕНТОВ С ХРОНИЧЕСКИМИ ГЕПАТОПАТИЯМ 76
Nicolae BODRUG, Irina TABĂRĂ
DINAMICA INCIDENŢEI GENERALE A POPULAŢIEI DIN MUN. BĂLŢI 83
Alla BOROVSKAIA, Elena LUTCAN, Raisa IVANOVA, Natalia MASCENCO, Nicolai VANICOVICI
CHANGES IN GROWTH REACTIONS OF ENCRUSTED MAIZE SEEDS DURING STORAGE 90

Valeriu BRAŞOVEANU, Cristina BRAŞOVEANU, Regina FASOLA, Nicolaie GRIGORAŞ, Liliana STRATAN
REPARTIȚIA SPAȚIALĂ A NIVELULUI DE CONTAMINARE CU UNELE METALE GRELE AL FLORILOR DE SALCÂM *(Robinia pseudoacacia)* DIN REPUBLICA MOLDOVA 97
Valentina BUDEANU
ANALIZA SITUATIEI SI MANAGEMENTUL DEŞEURILOR PE TERITORIUL REGIUNII DE DEZVOLTARE NORD 104
Dumitru BULAT, Denis BULAT, Elena ZUBCOV, Laurenția UNGUREANU, Nina BAGRIN, Oxana MUNJIU, Daria TUMANOVA, Liubovi LEBEDENCO
ȘTAREA ECOLOGICĂ ȘI IHTIOFAUNA A LACURILOR DIN REZERVAȚIA ȘTIINȚIFICĂ "PLAIUL FAGULUI" 111
Olga BULAT
CAUZELE ESENȚIALE ALE STRESULUI OXIDATIV AL SPERMATOZOIZILOR ȘI FACTORII CE INDUC STRESUL OXIDATIV ȘI AFECTEAZĂ NEGATIV SPERMATOGENEZA 120
Iulia CAZACOV, Ion BALAN, Nicolae ROŞCA, Vladimir BUZAN, Ion MEREUȚA, Melania BUCARCIUC
INFLUENȚA MEDIULUI ZAHAROZĂ, DULCIT, ARGININĂ ȘI VITAMINA B_6 PENTRU CONSERVAREA SPERMEI UMANE 125
Corina CERTAN, Constantin BULIMAGA, Anastasiia PORTARESCU, Nadejda GRABCO
IMPACTUL ACTIVITĂȚILOR ANTROPICE ASUPRA STĂRII DIVERSITĂȚII FLORISTICE DIN CADRUL ECOSISTEMULUI URBAN BĂLȚI, REPUBLICA MOLDOVA 133
Alexandr CORLĂTEANU
IMPACTUL LEZĂRII STRUCTURILOR DE REGLARE TRANS- ȘI PARAHIPOFIZARĂ ASUPRA STĂRII MORFOFUNCȚIONALE A GLANDEI TIROIDE LA STRES HIPOTERMIC 139
Людмила КОРЛЭТЯНУ, Анатолие ГАНЯ, Сергей МАСЛОБРОД
ПРИМЕНЕНИЕ МИЛЛИМЕТРОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЖИЗНЕСПОСОБНОСТИ СЕМЯН ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ ПРИ КОНСЕРВАЦИИ EX SITU 145
O. CRIVOVA
SPATIO-TEMPORAL ANALYSIS OF TEMPERATURE'S VARIABILITY ON THE EXAMPLE OF MEAN TEMPERATURE OF THE WETTEST AND DRIEST QUARTER FOR REPUBLIC OF MOLDOVA'S TERRITORY 151
Stela CURCUBĂT, Tatiana CIOLACU, Angela CANŢÎR
ISTORICUL CERCETĂRILOR PEDOLOGICE ÎN CADRUL BAZINULUI HIDROGRAFIC CUBOLTA 160
Irina DELIPOVICI, Inga DELEU
STUDIU PRIVIND PROCESUL DE REFACERE A SPORTIVILOR DUPĂ EFORTUL FIZIC 171

Valeriu DERJANSCHI
STUDIUL HETEROPTERELOR (HEMIPTERA) DIN PARCUL NAȚIONAL "ORHEI" 176
Ala DONICA, Vladimir MOGÎLDEA
ASPECTE ÎN CONSERVAREA BIODIVERSITĂȚII: STUDIU DE CAZ - REGIUNEA DE DEZVOLTARE NORD 182
Maria DUCA , Ion BURCOVSCHI, Steliana CLAPCO, Rodica MARTEA, Ion GÎSCĂ, Mihail MACHEDON
EFECTUL INFECȚIEI CU LUPOAIE ASUPRA RECOLTEI DE FLOAREA-SOARELUI ÎN CONDIȚIILE REPUBLICII MOLDOVA 195
Vasile FEDAŞ
ROLUL MICROBIOTEI INTESTINALE ÎN MENȚINEREA STĂRII IMUNOMETABOLICE ȘI PREVENIREA METAINFLAMAȚIEI 204
Людмила ГОЛОВАТЮК, Юлиана ЛУПАШКО, Елена БЕРЕЗОВСКАЯ
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ОЦЕНКЕ ПИТАНИЯ БОЛЬНЫХ С ХРОНИЧЕСКИМИ ЗАБОЛЕВАНИЯМИ ПЕЧЕНИ 210
Светлана ГРОЗДЕВА
ИЗУЧЕНИЕ ЦИКАДОВЫХ (AUCHENORRHYNCHA) В НАЦИОНАЛЬНОМ ПАРКЕ ОРГЕЕВ 216
Ana LEORDA, Vladimir ŞEPTIȚCHI, Dorina TOLSTENCO
MODIFICĂRILE CANTITATIVE ȘI CALITATIVE ALE MICROBIOTEI INTESTINALE CA PREDICTOR PRECOCE AL CANCERULUI COLORECTAL 224
Ion MEREUȚĂ, Anatolie BACIU, Lilia POLEACOVA, Vasile FEDAŞ
INFAMAȚIA SISTEMICĂ CRONICĂ ȘI MECANISMELE DE DECLANȘARE A PROCESELOR PARAMETABOLICE 231
Irina MIHAILOV
***PHILONTHUS LEPIDUS* (GRAVENHORST, 1802), SPECIE NOUĂ ÎN COMPONENȚA FAUNISTICĂ A COLEOPTERELOR DIN REPUBLICA MOLDOVA (COLEOPTERA, STAPHYLININAE, STAPHYLINIDAE)** 237
Vladimir MOGÎLDEA
ABORDĂRI METODOLOGICE DE CERCETARE A STĂRII ECOLOGICE A ECOSISTEMELOR URBANE 242
Alexandr MOROZOV, Ion TODERAS, Vadim NIRCA, Anna VICTOROVA
TICK-BORNE PATHOGENS IN URBAN GREEN SPACES IN CHISINAU'S CITY PARKS 255
Igor PETCU, Ion BALAN, Boris DEMCENCO, Feodora ROŞCA, Ana GRAMOVICI
IMPACTUL FACTORILOR ALIMENTARI ȘI METABOLICI ÎN REPRODUCEREA INDUSTRIALĂ A PĂSĂRILOR 262
Nicolae ROŞCA, Ion BALAN, Vladimir BUZAN, Sergiu BALACCI, Vlada FURDUI, Ion MEREUTĂ, Galina Osipciuc, Roman CREȚU, Gheorghii BACU
INFLUIENȚA EXTRACTULUI DE POLIFENOLI DIN NUCILE VERZI ASUPRA METABOLISMULUI GLUTATIONULUI DIN SERIUL SANGUIN AL COCOȘILOR ... 270

Анжела РУДАКОВА, Сергей РУДАКОВ, Александр ДОРИФ, Лилиана МЭРЫЙ, Лариса АНДРОНИК
ВЛИЯНИЕ СТРЕССОВ НА ИЗОФОРМЫ ПЕРОКСИДАЗ ТОМАТОВ 277
Vadim RUSU, Dorin DUMBRĂVEANU, Ion CROITORU, Mihail BUDEANU, Igor PÎRŢU
IMPACTUL HIBRIDIZĂRII ASUPRA PARAMETRILOR MORFOMETRICI AI PEȘTILOR ORNAMENTALI 284
Anatolie TĂRÎȚĂ
IMPACTUL PESTICIDELOR ORGANOCLORURATE AJUNSE ÎN SOL CU PESTE 25 DE ANI ÎN URMĂ ÎN FUNCȚIE DE MODUL LOR DE UTILIZARE 292
Vasile TODIRAȘ, Serghei CORCIMARU, Svetlana PRISACARI
TESTAREA CAPACITĂȚII PLANTELOR DE SOIA DE A STIMULA DEGRADAREA POLIETILENEI DE DENSITATE SCĂZUTĂ ÎN SOL 302
Andrian ȚUGULEA, Vladimir MOGÎLDEA, Iurii BEJAN
ASPECTE PRIVIND INFRASTRUCTURA ECOLOGICĂ URBANĂ ȘI FURNIZAREA SERVICIILOR ECOSISTEMICE 308
Leonid VOLOSCIUC, Veronica JOSU
FORTIFICAREA PROTECȚIEI FITOSANITARE PENTRU REDUCEREA IMPACTULUI SCHIMBĂRILOR CLIMATICE 321

GEOȘTIINȚE

Vitalie SOCHIRCĂ, Tatiana NAGACEVSCHI
CERCETĂRI ALE SOLULUI LA „VALUL LUI TRAIAN DE JOS (DE SUD)” PE SEGMENTUL IUJNOE, RAIONUL VULCĂNEȘTI 330
Viorica ANGHELUȚA, Iurie BEJAN, Tatiana BUNDUC, Iradion JECHIU, Dionisie BOAGHE
ASPECTE GENERALE ALE REGIMULUI HIDROLOGIC ALE APELOR DE SUPRAFAȚĂ ÎN PARCUL NAȚIONAL ORHEI 337
Ilie BOIAN
RISCUL VALURILOR DE CĂLDURĂ DIN ULTIMELE DOUĂ DECENII PENTRU MOLDOVA ÎN CONTEXTUL SCHIMBĂRILOR CLIMATICE REGIONALE 344
Tatiana BUNDUC, Iurii BEJAN, Vitalii SOCHIRCĂ, Petru BUNDUC
ESTIMAREA CANTITATIVĂ A PIERDERILOR MEDII ANUALE DE SOL PE DIFERITE CATEGORII DE UTILIZARE A TERENURILOR. STUDIU DE CAZ: BAZINUL HIDROGRAFIC TIGHECI 350
Angela CANȚÎR
ANALIZA DINAMICII UTILIZARII TERENURILOR IN RAIONUL ANENII NOI CU AJUTORUL APLICATIILOR SIG 359
Vladislav GRATI, Tatiana NAGACEVSCHI
CONDIȚIILE PEDOLOGICE ÎN REZERVAȚIA NATURALĂ PLAIUL FAGULUI ȘI USCĂRILE DE ARBORETE 365

Ana JELEAPOV
DINAMICA SCURGERII SOLIDE ALE RÂURILOR DIN LIMITELE REGIUNII DE DEZVOLTARE NORD A REPUBLICII MOLDOVA 371
Gheorghe JIGĂU, Sergiu DOBROJAN, Galina DOBROJAN, Boris TURCHIN, Iurie MOŞOI, Angela STADNIC
POTENȚIALUL CLIMATO-ADAPTIV AL CERNOZIOMURILOR ARABILE: CONCEPT, PROCESE, TREND, ABORDARI TEHNOLOGICE 382
Galina MÎNDRU
ESTIMAREA PREJUDICIILOR CAUZATE DE VÂNTURI CU CONSECINȚE SEMNIFICATIVE PE TERITORIUL REPUBLICII MOLDOVA 386
Gheorghe NOVAC
***PTELEA TRIFOLIATA* L. – SPECIE NETRADIȚIONALĂ PENTRU REPUBLICA MOLDOVA** 391
Vitalie SOCHIRCĂ, Tatiana DUDNICENCO
POTENȚIALUL ECOTURISTIC AL REGIUNII DE DEZVOLTARE CENTRU A REPUBLICII MOLDOVA 401
Viorica ȚURCANU, Galina MÎNDRU
ESTIMAREA DEFICITULUI DE SATURAȚIE ȘI A PREJUDICIILOR MATERIALE CAUZATE DE PLOILE TORENȚIALE ÎN EXCES 413
Viorica ȚURCANU
EVOLUȚIA ȘI VARIABILITATEA SPAȚIALĂ A UMEDITĂȚII RELATIVE A AERULUI VARA PE TERITORIUL REPUBLICII MOLDOVA 422

CHIMIE

Maria BÎRCĂ, Anna RUSNAC, Olga GARBUZ, Carolina EVTODIENCO, Aurelian GULEA
COMBINAȚII COORDINATIVE ALE CUPRULUI(II) CU ({(2 [(PIRIDIN-2-IL) METILIDEN]HIDRAZINCARBOTIOIL} AMINO) ACETAT DE ETIL CU PROPRIETĂȚI ANTIOXIDATIVE 429
Elena BUNDUCHI, Angela LIS, Viorica GLADCHI, Gheorghe DUCA
STUDIUL PROCESELOR DE AUTOPURIFICARE PE SISTEME DE TIP MICROCOSM PENTRU VITAMINE DIN COMPLEXUL B 438
Elena BUNDUCHI, Viorica GLADCHI
EVALUAREA POTENȚIALULUI ANTIOXIDANT AL UNOR INGREDIENTE COSMETICE CU ACȚIUNE DE HIDRATARE 444
Elena SRATULAT, Angela SÎRBU, Oleg PALAMARCIUC
COMPLEXAREA TIOSEMICARBAZONEI 2-METIL-1H-IMIDAZOL-4-CARBALDEHIDĂ CU IONII DE CUPRU(II) ÎN SOLUȚII APOASE 449
Olga CAPBĂTUT, Victor KRAVȚOV, Svetlana BACA
POLIMER COORDINATIV UNI-DIMENSIONAL DE Cu(II) ÎN BAZA ACIDULUI IZOBUTIRIC ȘI PIRAZINĂ:SINTEZA ȘI STRUCTURA 455

Ana POPUȘOI, Tamara POTLOG, Petru BULMAGA, Olga SADOHINA, Robu ȘTEFAN
SINTEZA ȘI CERCETAREA UNOR COPOLIMERI DIN CHITOSAN GREFAȚI CU FTALOCIANINĂ DE ZINC, PENTRU SCOPURI MEDICINALE 462
Elena TUTOVAN, Tatiana ISAC-GUȚUL
DEGRADAREA CIPROFLOXACINEI ÎN SISTEMUL FENTON..... 466
Ecaterina BELEAEV, Victor KRAVȚOV, Svetlana BACA
ANALIZA SUPRAFEȚEI HIRSHFELD ALE INTERACȚIUNILOR INTERMOLECULARE ÎN CO-CRISTALE DE $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ȘI ACID 3-SULFOBENZOIC..... 477
Максим ЧИСТЯКОВ, Владислав БЛОНСКИ, Виорика ГЛАДКИ
МОНИТОРИНГ СОДЕРЖАНИЯ ТИОЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕКЕ ИКЕЛЬ НА ПРОТЯЖЕНИИ 2020-2022 ГОДОВ..... 487
Andrei CIURSIN, Alina TROFIM, Roman RUSNAC
SYNTHESIS AND BIOTECHNOLOGICAL STUDY OF ETHYL 2-((*E*)-2-((*E*) PHENYLALLYLIDENE)HYDRAZINECARBOTHIOAMIDO)ACETATE 493
Olga DANILESCU, Lilia CROITOR, Polina BOUROȘ, Olga KULIKOVA, Maria COCU, Ion BULHAC, Iurie CHUMAKOV
SINTEZA POLIMERULUI COORDINATIV HETEROMETALIC Mn(II)/Cd(II), STUDIUL STRUCTURAL ȘI AL FOTOLUMINESCENȚEI 503
Maria GONȚA, Larisa MOCANU, Vera MATVEEVICI
OXIDAREA ETEROGENĂ CU TIO_2 A AMESTECULUI DE ANTIBIOTICE ȘI ANTIINFLAMATOARE DIN SOLUȚIE APOASĂ..... 510
Maria GONȚA, Viorica GLA DCHI, Elena BUNDUCHI
CONTENT OF HARMFUL AND POTENTIALLY HARMFUL SUBSTANCES IN CONVENTIONAL CIGARETTE SMOKE AND IN TOBACCO HEATING SYSTEM TSH 2.2. COMPARISON OF THE SCIENTIFIC RESULTS OF INDEPENDENT RESEARCH AND PHILIP MORRIS INTERNATIONAL 521
Mikhail GORBACHEV, Natalia GORINCHOY, Iolanta BĂLAN
DFT EVIDENCE OF MUTUAL ANTIOXIDANT ACTION OF CAFFEIC ACID AND GLUTATHIONE IN THEIR REACTIONS WITH $ABTS^{+\bullet}$ 529
Carolina GRIGORAȘ, Vladislav BLONSCHI
VALORIFICAREA FLOREI SPONTANE AUTOHTONE CU POTENȚIAL ÎN PRODUCEREA FARMACEUTICĂ ȘI COSMETICĂ 535
Angela LIS, Viorica GLADCHI, Elena BUNDUCHI
TRANSFORMĂRI FOTOCHIMICE ALE IZONIAZIDEI ÎN MEDIUL ACVATIC..... 541
Lidia LUNGU, Alexandru CIOCÂRLAN, Svetlana BLAJA, Nicoleta VORNICU, Natalia BOLOCAN, Aculina ARÎCU
COMPUȘI NORLABDANICI BIOLOGIC ACTIVI. STUDIU COMPARATIV: TESTĂRILE *IN VITRO* VERSUS TESTUL DE ANDOCARE MOLECULARĂ 550
Larisa MOCANU, Maria GONȚA, Vera MATVEEVICI
OXIDAREA FENTON A AMESTECULUI DE ANTIBIOTICE ȘI ANTIINFLAMATOARE DIN SISTEME MODEL..... 557

Igor POVAR, Oxana SPÎNU, Boris PINTILIE
CALCULUL TERMODINAMIC AL SOLUBILITĂȚII ȘI pH-ului SOLUBILITĂȚII MINIME A OXIZILOR ȘI HIDROXIZILOR PUȚIN SOLUBILI 565
Roman RUSNAC, Andrei CIURSIN, Aurelian GULEA
SYNTHESIS, COMPUTATIONAL PHARMACOKINETICS REPORT, ADMET STUDY AND MOLECULAR DOCKING OF NEW THIOSEMICARBAZONES POTENTIAL INHIBITORS OF HER2 -POSITIVE BREAST CANCER 571
Diana SHEPEL, Artur IESEANU, Pavel BANOV, Andrei OPREA
ANALYSIS OF HUMAN URINARY STONES IN REPUBLIC OF MOLDOVA IN 2015-2023 BY INFRARED SPECTROSCOPY 583
Natalia CIOBANU
NOI OPORTUNITATI IN SINTEZA MONASTROL 593

FIZICA

Александр КЛЮКАНОВ, Александр ВАРЗАРЬ, Денис НИКА, Серджиу ВАТАВУ
ПРИМЕСНАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ТЕЛЛУРИДЕ КАДМИЯ И ФОНОН-ПЛАЗМОННЫЕ ПОВТОРЕНИЯ 597
Жанна БОБАНОВА, Владимир ПЕТРЕНКО, Сергей ЮЩЕНКО, Думитру КРОИТОРУ
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ГЛЮКОНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ КОБАЛЬТ-ВОЛЬФРАМ 603
Дарья ГРАБКО, Валентина НИКОРИЧ, Дарья ТОПАЛ, Ольга ШИКИМАКА, Антонина ГУБАНОВА
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА 619
Olga DARII, Maria BELDIGA
IMPACTUL INTELIGENȚEI ARTIFICIALE ASUPRA PROCESULUI EDUCAȚIONAL 630
С.А. БАРАНОВ
ЕСТЕСТВЕННЫЙ ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В МИКРОПРОВОДЕ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ 639
Татьяна ГОГЛИДЗЕ, Наталья НЕДЕОГЛО, Татьяна ЮРЬЕВА, Дмитрий НЕДЕОГЛО
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ CDSE, ЛЕГИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ 649
С.А. БАРАНОВ
НУКЛЕАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ В ЭЛЕКТРОХИМИИ 656
Corneliu ROTARU
PROPRIETATILE ELECTRONICE A SUPRAFETEI STRATURILOR DE CdS DEPUSE PE SUPORTURI DE ZnO ȘI SnO_2 665
Vladislav GHENEA
EXCITATION AND PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF THE COORDINATION COMPOUND $[Eu(\mu_2\text{-}OC_2H_5)(btfa)(NO_3)(phen)]_2 \cdot phen$ 669

Vadim P. SIRKELI, Natalia D. NEDEOGLO, Dmitrii D. NEDEOGLO, Sergiu A. VATAVU, Oktay YILMAZOGLU, Ahid S. HAJO, Sascha PREU, Hans L. HARTNAGEL, Franko KÜPPERS
RECENT ADVANCES IN ZnSe-BASED DEVICES: FROM UV TO TERAHERTZ APPLICATIONS 675
Олег МОТОРИН, Мирча БОЛОГА
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПУЛЬСАЦИОННОЙ ТЕПЛОВОЙ ТРУБЫ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ 680
Daniel PODGORNÎI, Victor KRAVTSOV, Svetlana BACA
SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA CARBOXILAȚILOR HEPTANUCLEARI AI FIERULUI(III) PE BAZĂ DE DERIVAȚI AI DIETANOLAMINEI 688
Dumitru STATI, Victor KRAVȚOV, Svetlana BACA
SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A COMPLEXULUI HETEROMETALIC $\{Co_2La_2\}$ IZOBUTIRAT ÎN BAZA N-BUTILDIETANOLAMINEI . 696
Victor VERLAN, Ion CULEAC, Olga BORDIAN, Ștefan ROBU
SINTEZA ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICE A COMPLEXILOR POLIMERICI NOI LUMINESCENȚI $Eu_x(Cht)_{1-x}$ 702
Анатолий ПАРАМОНОВ, Владимир ПАРШУТИН, Александр КОВАЛЬ
ВЫСОКОЧАСТОТНОЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ – КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ 708
Corneliu ROTARU
PARTICULARITĂȚI STRUCTURALE ALE FORMĂRII NANOSTRATURILOR DE CdS PE SUBSTRATURI DE ZnO ȘI SnO_2 718
Arcadi CHIRITA, Nadejda NASEDCHINA, Irina MAISTRUC, Mădălina SANDU
ÎNREGISTRAREA IMAGINILOR ÎN RAZE X ALE MICROOBIECTELOR PE STRUCTURI POLIMER/AS-SE-S DOPATE CU Sn, Te și Bi 723
Gheorghe GHILEȚCHII, Igor NAROLSCHI, Corneliu ROTARU, Marin RUSU, Sergiu VATAVU
PARTICULARITĂȚI STRUCTURALE ALE FILMELOR $ZnSnN_2$ 728
Inga ȚIȚCHIEV, Olesea CAFTANATOV, Dan TALAMBUȚA
ÎMBUNĂTĂȚIREA CALITĂȚII EXPERIENȚELOR DE REALITATE AUGMENTATĂ ÎN CONTEXTUL DEZVOLTĂRII APLICAȚIILOR 733
Dorin Mihail DINULESCU
EFICIENȚA ENERGETICĂ ÎN SISTEMELE MECATRONICE: INTEGRAREA SURSELOR DE ENERGIE REGENERABILĂ ȘI TEHNOLOGII DE STOCARE AVANSATE 738

TEHNOLOGII INFORMAȚIONALE

Simon BUSUIOC, Vladimir CIOBANU, Tudor BRANIȘTE, Victor ZALAMAI, Veaceslav URSACHI, Eduard MONAICO, Ion TIGHINEANU
ELABORAREA ȘI STUDIUL AEROMATERIALULUI ÎN BAZĂ DE TiO_2 PENTRU APLICAȚII FOTOCATALITICE 746

Rajat NAGPAL, Cristian LUPAN, Iulia SANDU, Adrian BÎRNAZ
DETECTAREA LUMINII UV PE BAZA REȚELELOR DE ZnO 752
Александр БАРСУК, Флорентин ПАЛАДИ
ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ, БИФУРКАЦИОННЫЙ И АСИМПТОТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕШЕНИЙ КУБИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ С ВЕЩЕСТВЕННЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ 758
Ion GERU
DECELERAREA RELAXĂRII LONGITUDINALE A SPINILOR PROTONILOR ÎN REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ A APEI SUB ACȚIUNEA ULTRASUNETULUI 767
Sergiu MATVEEV, Tudor BRANIȘTE, Veaceslav SPRINCEAN
DATE PRELIMINARE PRIVIND UTILIZAREA SPECTROSCOPIEI EDS PENTRU STUDIUL MATERIALULUI TEGULAR DIN PRIMELE SECOLE P. CHR.* 774
Ana BÎRSAN, Veaceslav SPRINCEAN
UTILIZAREA TEHNOLOGIILOR AVANSATE BAZATE PE APLICAREA DRONELOR ÎN EVALUAREA AGROCENOZELOR 790
Victor CIOBU, Natalia ENI
UTILIZAREA ANALIZEI PREDICTIVE A DATELOR MARI ÎN SISTEME INFORMAȚIONALE DE MANAGEMENT ÎN EDUCAȚIE 799
Arcadi CHIRIȚA, Veaceslav SPRINCEAN, Florentin PALADI
COLECTAREA MICROPARTICULELOR SOLIDE DIN ATMOSFERA PENTRU CERCETAREA PROCESELOR DE POLUARE A AERULUI 804
Marian JALENCU
SEMNIFICAȚIA VALORII COMERCIALE A REZULTATELOR ȘTIINȚIFICE ALE PROIECTELOR DE TRANSFER TEHNOLOGIC 811
Virginia GURĂU, Ludmila LECA, Liliana DMITROGLO
MONITORIZAREA CALITĂȚII APEI PENTRU UNITĂȚILE ECONOMICE DE PRODUCȚIE 818
Alisa MOȘNEAGA, Petru LOZOVANU
METODE DE STIMULARE A ACTIVITĂȚII BIOLOGICE A CULTURILOR AGRICOLE CU FACTORI FIZICI 825
Anton DANICI
CONFIGURAREA ȘI CALIBRAREA SISTEMELOR AVIONICE ALE AERONAVELOR FĂRĂ PILOT (UAV) 837
Veaceslav SPRINCEAN, Arcadi CHIRIȚA, Mihail CARAMAN
FOTOLUMINESCENȚA – METODĂ EXPERIMENTALĂ DE CARACTERIZARE A FACTORILOR DE MEDIU 844

Conferinţa ştiinţifică naţională cu participare internaţională

„INTEGRARE PRIN CERCETARE ŞI INOVARE”

dedicată Zilei internaționale a Științei pentru Pace și Dezvoltare, 9-10 noiembrie 2023

Ştiinţe ale naturii şi exacte

Asistență computerizată – *Maria Bondari*

Bun de tipar 2024. Formatul 70x100 $^{1}/_{12}$.
Coli de tipar 70,3. Coli editoriale 60,0.
Comanda 8 sp. Tirajul 50 ex.

Centrul Editorial-Poligrafic al USM
str. Al. Mateevici, 60, Chişinău, MD 2009