"ION CREANGA" STATE PEDAGOGICAL UNIVERSITY
FACULTY OF BIOLOGY AND CHEMISTRY

"LOWER DANUBE" UNIVERSITY FROM GALATI, ROMANIA

PUBLIC ASSOCIATION "INNOVATION IN PERFORMANCE EDUCATION"

INTERNATIONAL SCIENTIFIC-PRACTICAL CONFERENCE

„EDUCATION THROUGH RESEARCH FOR A PROSPEROUS SOCIETY”

12th EDITION

March 1-2, 2025

Volume I

Natural Sciences

CONFERINŢA ŞTIINŢIFICO-PRACTICĂ INTERNAŢIONALĂ

„INSTRUIRE PRIN CERCETARE PENTRU O SOCIETATE PROSPERĂ”

EDIŢIA A 12-A

1-2 martie 2025

Volumul I

Științe ale Naturii

CHISINAU, 2025

PARTNERS:

University of Life Sciences of Iași, Romania;
University of Craiova, Romania;
Romanian Environmental Association;
National University of Science and Technology Politehnica Bucharest, Romania;
Institute of Chemistry of the State University of Moldova;
Hryhorii Skovoroda University in Pereiaslav

Recomandat pentru publicare de către Senatul Universității Pedagogice de Stat
„Ion Creangă" din Chișinău din 30.11.2025, proces-verbal nr. 11

THE RESPONSIBILITY FOR THE CONTENT OF THE MATERIALS PUBLISHED
ON BELONGS EXCLUSIVELY TO THE AUTHORS

„Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă", conferinţă ştiinţifico-practică internaţională (12 ; 2025 ; Chişinău). Conferinţa ştiinţifico-practică internaţională „Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă", Ediţia a 12-a, 1-2 martie 2025 = International scientific-practical conference "Education through research for a prosperous society", 12th Edition, March 1-2, 2025 / scientific committee: Eduard Coropceanu (chairman) [et al.]. – Chişinău: [S. n.], 2025 (CEP UPSC) – . – ISBN 978-9975-48-245-5.

Vol. 1: Ştiinţe ale Naturii = Natural Sciences. – 2025. – 480 p. : fig. color, tab. – Antetit.: "Ion Creangă" State Pedagogical University, Faculty of Biology and Chemistry [et al.]. – Texte, rez.: lb. rom., engl., rusă. – Referinţe bibliogr. la sfârşitul art. – [100] ex. – ISBN 978-9975-48-246-2. – ISBN 978-9975-48-247-9 (PDF).
502/504:574(082)=135.1=111=161.1
I-57

© Universitatea Pedagogică de Stat „Ion Creangă" din Chișinău, 2025

Tipărit la Centrul Editorial-Poligrafic al Universității Pedagogice
de Stat „Ion Creangă" din Chișinău, str. Ion Creangă, nr. 1, MD-2069

SCIENTIFIC COMMITTEE

Eduard COROPCEANU, **Chairman**, University Professor, PhD, director of IRITT, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0003-1073-828X
Alexandra BARBĂNEAGRĂ, Associate Professor, PhD, Rector of "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0003-4777-1550
Diana ANTOCI, University Professor, Doctor Habilitat, Vice-rector of "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0002-7018-6651
Nicolai ALUCHI, Associate Professor, PhD, Dean of Faculty Biology and chemistry, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0003-1874-8474
Cezar Ionuţ SPÎNU, University Professor, PhD, Rector of University of Craiova, Romania, ORCID 0000-0001-7589-5505
Puiu-Lucian GEORGESCU, University Professor, Doctor Habilitatus, REXDAN Research Infrastructure of "Lower Danube" University from Galati, Romania, ORCID 0000-0001-9455-9291
Liviu-Dan MIRON, University Professor, Doctor Habilitatus, Vice-rector of Iasi University of Life Sciences, Romania, ORCID 0000-0002-4824-3461
Cătălina ITICESCU, University Professor, Doctor Habilitatus, REXDAN Research Infrastructure of "Lower Danube" University from Galati, Romania, ORCID 0000-0001-8350-9424
Ion TODERAȘ, Academician, University Professor, Doctor Habilitatus, Institute of Zoology (MSU), ORCID 0000-0001-6159-5325
Carmelia Mariana DRAGOMIR BĂLĂNICĂ, Associate Professor, PhD, "Lower Danube" University from Galati, Romania, ORCID 0000-0001-7743-928X
Anton FICAI, University Professor, Doctor Habilitatus, National University of Science and Technology Politehnica Bucharest, Romania, ORCID 0000-0002-1777-0525
Florin MUNTEANU, University Professor, Doctor Habilitatus, Member of the Technical Academy of Romania, ORCID 0009-0006-0860-9533
Aculina ARÎCU, Associate Professor, Doctor Habilitatus, Director of Institute of Chemistry (MSU), ORCID 0000-0001-7201-2519
Larisa ANDRONIC, doctor habilitat, director al Institutului de Genetică, Fiziologie și Protecția Plantelor (MSU), ORCID 0000-0002-2761-9917
Andrey DAVIDENKO, University Professor, Doctor Habilitatus, University of Chernigov, Ukraine, ORCID 0000-0003-1542-8475
Yurii SHAPRAN, University Professor, Doctor Habilitatus, Hryhorii Skovoroda University in Pereiaslav, Ukraine, ORCID 0000-0002-4176-7502

Vera POTOPOVA, University Professor, Doctor Habilitatus, Czech University of Life Sciences, Prague, Czech Republic, ORCID 0000-0002-2723-0397
Andrei ROTARU, University Professor, Doctor Habilitatus, Babeș-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania, ORCID 0000-0002-1307-5699
Tudor COZARI, University Professor, Doctor Habilitatus, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0003-4875-463X
Ion BULHAC, Doctor Habilitatus, Institute of Chemistry, ORCID 0000-0002-2437-2875
Antoaneta ENE, University Professor, Doctor Habilitatus, "Lower Danube" University from Galati, Romania, ORCID 0000-0002-6976-0767
Lucia Carmen TRINCĂ, Associate Professor, PhD, University of Life Sciences of Iași, Romania, ORCID 0000-0001-7381-6658
Gabriela-Iulia DAVID, Associate Professor, PhD, University of Bucharest, Romania, ORCID 0000-0003-2677-2642
Cornel COJOCARU, PhD, "Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, Iasi, Romania, ORCID 0000-0002-3651-6178
Alexandru ROTARU, PhD, "Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, Iasi, Romania, ORCID 0000-0002-1280-9515
Brîndușa SLUSER, Associate Professor, PhD, vice president of the Romanian Environmental Association, Iasi, Romania, ORCID 0000-0001-8892-7924
Agnieszka KLIMSKA, PhD, Institute of Pedagogy, Cardinal Stefan Wyszinski University in Warsaw, Polonia, ORCID 0000-0002-9115-9492
Carmen GACHE, Associate Professor, PhD, A.I. Cuza University of Iași, Romania, ORCID 0000-0001-8520-3752
Liliana CIAȘCAI, Associate Professor, PhD, Babeş-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania, ORCID 0000-0002-9619-2961
Denisa FICAI, Associate Professor, PhD, National University of Science and Technology Politehnica Bucharest, Romania, ORCID 0000-0003-1243-6904
Eugenia CHIRIAC, Associate Professor, PhD, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0002-5935-0414
Viorica COADĂ, Associate Professor, PhD, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0003-3368-7016
Ion ARSENE, Associate Professor, PhD, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0003-3102-3507
Sofia GRIGORCEA, Associate Professor, PhD, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0002-4948-6430
Pavel PÎNZARU, Associate Professor, PhD, National Botanical Garden (Institute) "Alexandru Ciubotaru" (MSU), ORCID 0000-0001-6116-930X
Elena GHERASIM, PhD, Institute of Zoology (MSU), ORCID 0009-0005-6931-1135
Nina LIOGCHII, Associate Professor, PhD, Institute of Ecology and Geography (MSU), ORCID 0000-0002-8202-1934

ORGANIZATIONAL COMMITTEE

Diana CHIȘCA, **Chairman**, Associate Professor, PhD, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0002-2350-8208
Boris NEDBALIUC, Associate Professor, PhD, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0002-9116-4515
Lora MOȘANU-ȘUPAC, Associate Professor, PhD, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0002-1401-5145
Diana COȘCODAN, Associate Professor, PhD, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0002-8367-5868
Tatiana CÎRLIG, Associate Professor, PhD, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0003-4535-5190
Eugenia MELENTIEV, Associate Professor, PhD, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0003-4919-4726
Lilia BRÎNZĂ, Associate Professor, PhD, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0003-1936-4376
Sergiu CODREANU, Associate Professor, PhD, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0003-1105-252X
Victor CIORNEA, University Lecturer, PhD, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0009-0000-6704-8728
Mariana LOZINSCHI, PhD, Center of Excellence in Medicine and Pharmacy "Raisa Pacalo", ORCID 0009-0004-1760-2814
Georgiana HORINCAR, Associate Professor, PhD, "Lower Danube" University from Galati, Romania, ORCID 0000-0002-2624-3065
Petrisor SAMOILA, PhD, "Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, Iasi, Romania, ORCID 0000-0003-1782-720X
Andra-Cristina ENACHE, PhD, "Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, Iasi, Romania, ORCID 0000-0001-5417-2658
Nadejda CAZACIOC, University Assistant, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0002-1086-633X
Ana ȚÎGANAȘ, University Assistant, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0001-5120-0780
Daniela PLACINTA, University Assistant, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0003-3441-8459
Ghenadie CHIRIAC, University Assistant, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0001-8504-6486
Natalia ROTARI, PhD Student, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0001-8489-5398

Viorica PURCEL, PhD Student, "Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau, ORCID 0000-0002-2785-6277
Andreea-Miruna CODREANU, REXDAN Research Infrastructure of "Lower Danube" University from Galati, Romania, ORCID 0009-0000-6512-5064
Valentina-Andreea CĂLMUC, REXDAN Research Infrastructure of "Lower Danube" University from Galati, Romania, ORCID 0000-0001-9710-9886
Mădălina CĂLMUC, REXDAN Research Infrastructure of "Lower Danube" University from Galati, Romania, ORCID 0000-0002-7834-4503
Adelina Ștefania MILEA, REXDAN Research Infrastructure of "Lower Danube" University from Galati, Romania, ORCID 0000-0002-2707-4304
Nina Nicoleta LAZĂR, REXDAN Research Infrastructure of "Lower Danube" University from Galati, Romania, ORCID 0000-0002-7182-8820
Mihaela TIMOFTI, REXDAN Research Infrastructure of "Lower Danube" University from Galati, Romania, ORCID 0000-0003-2876-9500
Andreia CUCURUZ, National University of Science and Technology Politehnica Bucharest, Romania, ORCID 0000-0001-5567-1934

CUPRINS

SESIUNEA PLENARĂ **19**

David Gabriela-Iulia, Cheregi Mihaela-Carmen, Iorgulescu Emilia-Elena **Electrodul de grafit mină de creion în analiza voltametrică a compușilor de interes biologic**..... **20**

Trincă Lucia Carmen, Scutărașu Cristina Elena, Cozma Andreea Paula, Trofin Alina, Neculai-Văleanu Andra Sabina, Ariton Adina Mirela. **Influența carvacrolului asupra stabilității uleiului de floarea soarelui** **28**

Munteanu Florin. **Ingineria în epoca inteligenței artificiale: complexitate și transdisciplinaritate** **30**

Gherasim Elena. **Structura faunei helmintice a bufonidelor (Amphibia*:* Bufonidfae) în Republica Moldova** **39**

Shapran Yurii. **Experience of using sustainable development ideas in the practice of professional training of modern specialists** **52**

Enache Andra-Cristina, Cojocaru Corneliu, Samoila Petrisor. **Materiale avansate pe bază de chitosan pentru epurarea apelor uzate: studiu comparativ privind eficiența adsorbției și interacțiunile moleculare** **59**

Ene Antoaneta. **Debitul dozei gama în aer liber în zonele urbane – impactul materialelor de construcție utilizate pentru dezvoltarea infrastructurii** **65**

REALIZĂRI ACTUALE ALE CHIMIEI ȘI PROTECȚIA MEDIULUI **70**

Beleaev Ecaterina. **Analiza suprafeței Hirshfeld a unui compus binuclear de Co(II)-pivalat cu izonicotinamidă**……. **71**

Borodin Natalia, Zubcov Elena, Bagrin Nina. **Calitatea apei râului Botna și influența asupra fluviului Nistru** **78**

Capbătut Olga. **Analiza structurii cristaline și a interacțiunilor intermoleculare într-un compus de Cu(II) pivalat cu izonicotinamidă prin metoda Hirshfeld** **85**

Charushnikava Hanna, Jeleapov Victor, Cociu Irina. **Анализ возможности извлечения ценных компонентов из гидроминерального сырья в республике молдова на примере международного опыта** **89**

Chitială Roxana Delia, Cioancă Oana. **Acțiunea antioxidantă a extractului de *Lespedeza capitata*** **97**

Craciun Nicoleta, Melnic Elena, Fonari Marina. **Structura cristalină și analiza suprafețelor Hirshfeld a unui polimer coordinativ al Cd(II) cu acidul adipic** **101**
Danilescu Olga, Bulhac Ion, Cocu Maria, Bouroș Paulina, Ciumacov Iurii. **Influența interacțiunilor necovalente asupra arhitecturii supramoleculare a compușilor coordinativi mononucleari ai Co(II)** **108**
Gheorghița Claudia, Melentiev Eugenia. **Valorificarea indicilor fizico-chimici a unor uleiuri vegetale, aspectul comparativ și utilizarea în practică a uleiului de nucă** **116**
Ghiriac Ghenadie. **Râul Ciorna – creatorul Defileului Mare: analiza stării actuale** **124**
Gorbachev Mikhail, Gorinchoy Natalia, Balan Iolanta. **Rolul tautomerului de carnitină în reacția sa cu acidul alimentar gentisic: studiu DFT** **132**
Gorobeț Anastasia. **Studiul structural și analiza suprafețelor Hirshfield al 3-aminoacetofenonei** **136**
Marin George-Alexandru, Lungu Ionut-Iulian, Ochiuz Lacramioara, Stefanache Alina. **AD ASTRA PER ASPERA: astrofarmacia – depăşirea limitelor telurice** **142**
Mândru Alexandra, Balan Aruna, Lungu Ionuț Iulian. ***Determinarea*** **ionului amoniu în diverse surse de apă – impact asupra calității apei potabile** **148**
Melnic Elena, Ratnicova Anastasia, Bouroș Pavlina. **Sinteza și structura cristalină a unui nou compus complex cu 2,3-bis(2-piridil)pirazina** **152**
Povar Igor, Spînu Oxana. **Analiza termodinamică a efectelor sinergice și antagoniste în extracția metalelor cu solvent** **159**
Purcel Viorica, Arsene Ion. **Studiul teoretic al structurilor geometrice ale conformerilor acidului ascorbic** **165**
Ureche Dumitru, Bulhac Ion, Bouroș Pavlina. **Sinteza și structura cristalină a cocristalului $(2\text{-}O^{-}\text{-}PyH^{+})_2\cdot(2,6\text{-}pydcH_2)$**..... **172**
Vutcariov Silvia, Melentiev Eugenia. **Studiul indicilor fizico-chimici de calitate și conținutul metalelor grele din componența unor sorturi de miere de albine autohtone** **178**

BIODIVERSITATE ȘI ECOLOGIE **185**

Balacci Sergiu, Ciochină Valentina, Balan Ion. **Incursiuni în biodiversitate: o evaluare centrată pe evoluția umanității** **186**
Belous Ștefan. **Specii de *Alliaceae* (*Liliopsida*) în Rezervația peisagistică „Cărbuna"** **194**

Belous Ștefan. **Specii de plante invazive din Rezervaţia peisagistică „Cărbuna"** **199**
Bivol Alexei, Iurcu-Străistaru Elena, Cîrlig Natalia. **Investigații asupra maladiilor foliare la cultura grâului de toamnă cu elemente de management chimic în condițiile de mediu Zonei Centru, Republica Moldova** **206**
Bogdan Alina, Colțun Maricica. **Particularitățile biomorfologice ale speciei aromatice *Artemisia abrotanum* L. Thunb în condițiile R. Moldova** **214**
Certan Corina, Grabco Nadejda. **Diversitatea floristică din ecosistemul urban Cimișlia** **219**
Cîrlig Natalia, Țîței Victor, Guțu Ana. **Unele particularități biologice și posibilități de valorificare ale plantelor de *Raphanus sativus* L. var. *oleifera* Metzg.** **224**
Colțun Maricica, Bogdan Alina. **Studiul biologiei și conținutului de ulei volatil la *Thymus praecox* Opiz – specie introdusă și cercetată în Grădina Botanică** **229**
Curșunji Dmitri, Ganea Anatolie. **Studiul caracterelor ce contribuie la randamentul genotipurilor pentru ameliorare a năutului (*Cicer arietinum* L.)** **234**
Drumea Dumitru, Debelaia-Buracinschi Svetlana. **Managementul nutrienților în regiunea „Prutul Inferior" al Republicii Moldova** **240**
Florență Veronica, Florență Gheorghe. **Cartografierea vegetației lemnoase din raionul Cimișlia utilizând harta ESA/WORLDCOVER V200** **246**
Ghendov Veaceslav, Izverscaia Tatiana, Cassir Polina. ***Polypogon monspeliensis* (L.) Desf. (Poaceae Barnhart) specie nouă pentru flora Republicii Moldova** **256**
Jardan Natalia. **Impactul suprapopulării excesive a cervidelor asupra arboretelor aflate în curs de regenerare** **262**
Jigău Gheorghe, Dobrojan Sergiu, Dobrojan Galina. **Locul şi rolul culturilor intercalate în biodiversificarea agroecosistemelor agrobiocenotice (abordare conceptual-aplicativă)** **269**
Liogchii Nina, Fasola Regina, Motelica Liliana. **Valoarea conservativă a elementelor biotice din situl Emerald „Pădurea Hîrbovăț"** **277**
Marin George-Alexandru, Lungu Ionut-Iulian, Cioanca Oana, Stefanache Alina. **Remedii naturale: utilizarea plantelor adaptogene în terapia sindromului iradierii acute** **282**

Mihăilă Victoria, Brindza Ján. **Evaluarea rezistenței unor specii din genul *Cuphea* la acțiunea șocului termic** **286**
Pînzaru Pavel. **Contribuții la studiul asociației *Epilobio hirsuti-Equisetetum telmateiae* de Foucault in Royer et al. 2006 (*Senecionion fluviatilis* Tx. ex Moor 1958) în vegetația Republicii Moldova** **291**
Rusu Ștefan, Erhan Dumitru, Toderaș Ion, Zamornea Maria, Chihai Oleg, Rusu Viorelia. **Incidența endoparazitozelor la fazan (*Phasanius colchicus*) din Zona de Centru a Republicii Moldova** **301**
Sașco Elena. **Toleranța grâului comun la seceta mediată de PEG 6000 în stadiul incipient al creșterii** **308**
Sfeclă Victor. **Asociația *Sambuco nigrae-Quercetum roboris* (Ger. Hofm. 1965) H. Passarge et Ger. Hofm. I968 (*Fraxino-Quercion roboris* H.Passarge & Ger. Hofm. 1968) în rezervația peisagistică „Dobrușa", Republica Moldova** **314**
Titica Ghenadie, Pavliuc Alina, Fetcu Tatiana. **Flora pajiștei „Pietrosu"** ... **323**
Țîmbalî Valentina, Rogacico Sergiu. **Colecția de plante din fam. Araceae Juss în Grădina Botanică Națională (Institut) „Al. Ciubotaru"** **330**
Войняк Ина. **Новые таксоны в коллекции декоративных луковичных растений Национального Ботанического Сада (Института) «Александра Чуботару»** **334**
Здиорук Нина, Платовский Николай. **Влияние температурного стресса на жизнеспособность проростков бука (*Fagus sylvatica* L.) из различных географических регионов** **342**
Лифенко Юрий. **Биоразнообразие растений рода *Hedera* L. в коллекции Национального Ботанического Сада (Институт) "Александру Чуботару"** **349**
Тодираш Наталия. **Первые итоги фенологических наблюдений за представителями семейства Cactaceae Juss. в Национальном Ботаническом Саду (Иститute) им. А. Чуботару** **354**

MATERIALE NOI ȘI BIOTEHNOLOGII **361**

Amanda Stefanie Jabur de Assis, Juliana Cristina de Oliveira Ramos, Iolanda Cristina Silveira Duarte. **Antimicrobial potential of gallium nitrate against *Staphylococcus aureus*: inhibition of planktonic growth and biofilm formation on titanium surfaces** **362**

Bîrsa Maxim, Balan Ludmila, Bogdan-Golubi Nina, Moldovan Cristina. **Actinobacteria with antagonistic properties against representatives of the genus *Fusarium*** **370**
Ciocârlan Nina. **Conservarea *ex situ* și cercetarea genofondului de plante medicinale în Grădina Botanică: genul *Digitalis* L.** **375**
Cuțitaru Doina, Harciuc Oleg, Ganea Anatolie, Brindza Ján. **Aprecierea descendenților de in obtinuți prin mutageneza indusă cu raze gamma după conținutul de ulei** **382**
Dobrojan Galina. **Premizele utilizării deșeurilor de la complexele zootehnice la cultivare algei *Chlorella vulgaris*** **390**
Giovanni Miraveti Carriello, Lucas Repecka Alves, Giovanni Pimenta Mambrini. **Catalytic activity of HfO_2 and Re-doped HfO_2 in benzyl acetate synthesis** **396**
Guilherme Manassés Pegoraro, Amanda Stefanie Jabur de Assis, Giovanni Pimenta Mambrini. **ZrO_2 and Fe/ZrO_2 as heterogeneous catalysts for the esterification of oleic acid and ethanol** **402**
Henrique Lopez, Lucas Alves, Aparecido De Menezes. **Sustainable polyurethane production from polyol of hydroxypropylated cassava starch** **409**
Jarcău Mihaela, Poroch-Seriţan Maria, Ghinjul Alexandra. **Pralinele din ciocolata Ruby – efectele de fisurare și de brumare** **415**
Juliana Cristina Ramos, Guilherme Manassés Pegoraro, Iolanda Cristina Silveira Duarte. **Pigment production by a potentially producing *Arthrobacter* strain isolated from photovoltaic panels** **423**
Leorda Ana, Furdui Vlada, Tolstenco Dorina. **Abordări privind elaborarea fitocomplexelor cu efect hipoglicemiant și prebiotic și rolul lor în menținerea homeostaziei organismului** **429**
Lozinschii Mariana, Brînză Lilia, Coropceanu Eduard, Botezatu Ion. **Importanța compoziției mediului nutritiv și a pH-lui în tehnologia de cultivare a vitroculturilor de mur** **435**
Lucas Repecka Alves, Rodrigo Cesar Gomes, Maira de Lourdes Rezende, Aparecido Junior de Menezes. **Synthesis of polyols *via* oxypropylation of cellulose for the production of polyurethane foams** **444**
Melnic Victor, Dobrojan Sergiu, Dobrojan Galina, Melnic Angela. **Analiza morfologică și cantitativă a mentei, soiul Victoria, cultivată în condițiile Republicii Moldova** **452**
Mogîlda Anatolii. **Aprecierea genotipurilor iradiate (X-ray) de susan pe baza unor caractere cantitative în generația M_1** **456**

Moldovan Kinga, Cruceriu Daniel, Rakosy-Tican Elena. **Caracterizarea fitochimică și evaluarea activităților biologice ale extractelor de *Allium ursinum* (leurdă)** **463**
Маковей Миланья. **Влияние мутантных генов на признаки мужского гаметофита и устойчивость к температурным стрессам гибридов томата F_1** **465**
Платовский Николай. **Влияние индуцированной засухи на динамику изменения индекса хлорофилла флагового листа растений пшеницы (*Triticum aestivum* L.) и показатели ее продуктивности** **473**

TABLE OF CONTENTS

PLENARY SESSION **19**

David Gabriela-Iulia, Cheregi Mihaela-Carmen, Iorgulescu Emilia-Elena. **The pencil graphite electrode in the voltammetric analysis of biological important compounds** **20**

Trincă Lucia Carmen, Scutărașu Cristina Elena, Cozma Andreea Paula, Trofin Alina, Neculai-Văleanu Andra Sabina, Ariton Adina Mirela. **Influence of carvacrol addition on the stability of sunflower oil** **28**

Munteanu Florin. **Engineering in the age of artificial intelligence complexity and transdisciplinarity** **30**

Gherasim Elena. **Diversity of the helminth fauna of the amphibian species *Bufo bufo* and *Bufo viridis* in the ecosystems in the Republic of Moldova** **39**

Shapran Yurii. **Experience of using sustainable development ideas in the practice of professional training of modern specialists** **52**

Enache Andra-Cristina, Cojocaru Corneliu, Samoila Petrisor. **Chitosan-based advanced materials for wastewater treatment: a comparative study on adsorption efficiency and molecular interactions** **59**

Ene Antoaneta. **Outdoor gamma dose rate in urban sites – impact of construction materials used for infrastructure development** **65**

CURRENT ACHIEVEMENTS IN CHEMISTRY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION **70**

Beleaev Ecaterina. **Hirshfeld surface analysis of a new binuclear Co(II)-pivalate compound with isonicotinamide** **71**

Borodin Natalia, Zubcov Elena, Bagrin Nina. **Water quality of the Botna river and influence on the Dniester river** **78**

Capbătut Olga. **Analysis of the crystal structure and intermolecular interactions in a Cu(II) pivalate compound with isonicotinamide by the Hirshfeld method** **85**

Charushnikava Hanna, Jeleapov Victor, Cociu Irina. **Analysis of the possibility of extracting valuable components from hydromineral raw materials in the Republic of Moldova based on international experience** ... **89**

Chitială Roxana Delia, Cioancă Oana. **Antioxidant action of *Lespedeza Capitata* extract** **97**

Craciun Nicoleta, Melnic Elena, Fonari Marina. **Crystal structure and hirshfeld surface analysis of Cd(II) coordination polymer with adipic acid** **101**
Danilescu Olga, Bulhac Ion, Cocu Maria, Bouroș Paulina, Ciumacov Iurii. **Influence of noncovalent interactions on the supramolecular architecture of mononuclear coordination compounds of Co(II)** **108**
Gheorghița Claudia, Melentiev Eugenia. **The valorization of the physico-chemical indicators of certain vegetable oils, comparative aspects, and the practical use of walnut oil** **116**
Ghiriac Ghenadie. **The Ciorna river – the creator of the Great Gorge: analysis of the curent state** **124**
Gorbachev Mikhail, Gorinchoy Natalia, Balan Iolanta. **Key role of the high-energy tautomer of carnitine in its reaction with gentisic food acid: DFT study** **132**
Gorobeț Anastasia. **Structural investigation and Hirshfield surface analysis of 3-aminoacetophenone** **136**
Marin George-Alexandru, Lungu Ionut-Iulian, Ochiuz Lacramioara, Stefanache Alina. **AD astra per aspera: astropharmacy – overcoming terrestrial boundaries** **142**
Mândru Alexandra, Balan Aruna, Lungu Ionuț Iulian. **Determination of ammonium ion in various water sources – impact on drinking water quality** **148**
Melnic Elena, Ratnicova Anastasia, Bouroș Pavlina. **Synthesis and crystal structure of a novel complex with 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine** **152**
Povar Igor, Spînu Oxana. **Thermodynamic assessment of synergistic and antagonistic effects in metal solvent extraction** **159**
Purcel Viorica, Arsene Ion. **Study of molecular structures of highly stable conformers of ascorbic acid** **165**
Ureche Dumitru, Bulhac Ion, Bouroș Pavlina. **Synthesis and crystalline structure of the cocrystal $(2\text{-}O^{-}\text{-}PyH^{+})_2\cdot(2,6\text{-}pydcH_2)$**..... **172**
Vutcariov Silvia, Melentiev Eugenia. **Study of physicochemical indicators of quality and content of heavy metals in honey components of some local types of beekeeping** **178**

BIODIVERSITY AND ECOLOGY **185**

Balacci Sergiu, Ciochină Valentina, Balan Ion. **Intrusions into biodiversity: a human-centered assessment of evolution** **186**

Belous Ștefan. **Alliaceae (*Liliopsida*) species in the „Cărbuna" landscape reserve** **194**
Belous Ștefan. **Invasive plant species from the "Carbuna" landscape reserve** **199**
Bivol Alexei, Iurcu-Străistaru Elena, Cîrlig Natalia. **Investigations on leaf diseases of winter wheat with elements of chemical management in the environmental conditions of the central area, Republic of Moldova** **206**
Bogdan Alina, Colțun Maricica. **Biomorphological peculiarities of the aromatic species *Artemisia abrotanum* L. Thunb under the conditions of the Republic of Moldova** **214**
Certan Corina, Grabco Nadejda. **Floristic diversity in the Cimișlia urban ecosystem** **219**
Cîrlig Natalia, Țîței Victor, Guțu Ana. **Biological peculiarities and possible uses of *Raphanus sativus* L. var. *Oleifera* Metzg.** **224**
Colțun Maricica, Bogdan Alina. **Study of the biology and essential oil content of *Thymus praecox* Opiz – species introduced and researched in the Botanical Garden** **229**
Curșunji Dmitri, Ganea Anatolie. **Study the yield contributing characters in chickpea (*Cicer arietinum* L.) breeding genotypes** **234**
Drumea Dumitru, Debelaia-Buracinschi Svetlana. **Nutrient management in the low Prut region in the Republic of Moldova** **240**
Florență Veronica, Florență Gheorghe. **Mapping woody vegetation in Cimișlia district using the Esa/Worldcover V200 Map** **246**
Ghendov Veaceslav, Izverscaia Tatiana, Cassir Polina. ***Polypogon monspeliensis* (L.) *Desf. (Poaceae Barnhart)* new species for the flora of Republic of Moldova** **256**
Jardan Natalia. **The excessive impact of overpopulation of deer in the process of regeneration of the arborets** **262**
Jigău Gheorghe, Dobrojan Sergiu, Dobrojan Galina. **The place and role of intercropping in the biodiversification of agro-biocenotical agro-ecosytems (conceptual-applicative approach)** **269**
Liogchii Nina, Fasola Regina, Motelica Liliana. **Conservative value of biotic elements from the Emerald site "Padurea Hîrbovăț"** **277**
Marin George-Alexandru, Lungu Ionut-Iulian, Cioanca Oana, Stefanache Alina. **Green remedies: the use of adaptogenic plants against radiation sickness** **282**
Mihăilă Victoria, Brindza Ján. **Evaluation of the resistance of some species of the genus *Cuphea* to the action of thermal shock** **286**

Pînzaru Pavel. **Contributions to the study of the *Epilobio hirsuti-Equisetetum telmateiae* de foucault in royer & al. 2006 (*Senecionion fluviatilis* Tx.** **291**
Rusu Ștefan, Erhan Dumitru, Toderaș Ion, Zamornea Maria, Chihai Oleg, Rusu Viorelia. **Incidence of endoparasitoses in pheasant *(Phasianus colchicus)* from the central region of the Republic of Moldova** **301**
Sașco Elena. **Tolerance of common wheat to PEG 6000-mediated drought at early growth stage** **308**
Sfeclă Victor. **The association of *Sambuco nigrae-Quercetum roboris (*ger. Hofm. 1965) H. Passarge et Ger. Hofm. I968 (*Fraxino-quercion roboris* H. Passarge & Ger. Hofm. 1968) in the "Dobrușa" landscape reserve, Republic of Moldova** **314**
Titica Ghenadie, Pavliuc Alina, Fetcu Tatiana. **Flora of the „Pietrosu" Meadow**..... **323**
Țîmbalî Valentina, Rogacico Sergiu. **The collection of plants of fam. Araceae Juss. in the National Botanical Garden (Institute) „Al. Ciubotaru"** **330**
Войняк Ина. **New taxa in the collection of ornamental bulboulus plants of the National Botanical Garden (Institute) „Alexandru Ciubotaru"** **334**
Здиорук Нина, Платовский Николай. **The influence of temperature stress on the viability of beech (*Fagus sylvatica* L.) from different geographical regions** **342**
Лифенко Юрий. **Biodiversity of the genus *Hedera* L. in the collection of the National Botanical Garden (Institute) „Alexandru Ciubotaru"** **349**
Тодираш Наталия. **First results of phenological observations of representatives of the Cactaceae family Juss. at the National Botanical Garden (Institute) named after A. Ciubotaru** **354**

NEW MATERIALS AND BIOTECHNOLOGIES **361**

Amanda Stefanie Jabur de Assis, Juliana Cristina de Oliveira Ramos, Iolanda Cristina Silveira Duarte. **Antimicrobial potential of gallium nitrate against *Staphylococcus aureus*: inhibition of planktonic growth and biofilm formation on titanium surfaces** **362**
Bîrsa Maxim, Balan Ludmila, Bogdan-Golubi Nina, Moldovan Cristina. **Actinobacteria with antagonistic properties against representatives of the genus *Fusarium*** **370**

Ciocârlan Nina. ***Ex situ* conservation and research of the medicinal plant gene pool in the Botanical Garden: the genus *Digitalis* L.** **375**
Cuțitaru Doina, Harciuc Oleg, Ganea Anatolie, Brindza Ján. **Assessment of flax progenies obtained by induced mutagenesis, with gamma rays by oil content** **382**
Dobrojan Galina. **The premises for using waste from zootechnical complexes in cultivation of *Chlorella vulgaris* algae** **390**
Giovanni Miraveti Carriello, Lucas Repecka Alves, Giovanni Pimenta Mambrini. **Catalytic activity of hfo_2 and re-doped HFO_2 in benzyl acetate synthesis** **396**
Guilherme Manassés Pegoraro, Amanda Stefanie Jabur de Assis, Giovanni Pimenta Mambrini. **ZRO_2 and FE/ZRO_2 as heterogeneous catalysts for the esterification of oleic acid and ethanol** **402**
Henrique Lopez, Lucas Alves, Aparecido De Menezes. **Sustainable polyurethane production from polyol of hydroxypropylated cassava starch** **409**
Jarcău Mihaela Poroch, Seriţan Maria, Ghinjul Alexandra. **Ruby chocolate pralines – cracking and fat bloom effects** **415**
Juliana Cristina Ramos, Guilherme Manassés Pegoraro, Iolanda Cristina Silveira Duarte. **Antimicrobial potential of gallium nitrate against *Staphylococcus aureus*: inhibition of planktonic growth and biofilm formation on titanium surfaces** **423**
Leorda Ana, Furdui Vlada, Tolstenco Dorina. **Approaches to the development of phytocomplexes with hypoglycemic and prebiotic effects and their role in maintaining the organism's homeostasis** **429**
Lozinschii Mariana, Brînză Lilia, Coropceanu Eduard, Botezatu Ion. **The importance of the composition of the nutritional environment and its pH in the cultivation technology of *in vitro* cultures of burberry** **435**
Lucas Repecka Alves, Rodrigo Cesar Gomes, Maira de Lourdes Rezende, Aparecido Junior de Menezes. **Synthesis of polyols via oxypropylation of cellulose for the production of polyurethane foams** **444**
Melnic Victor, Dobrojan Sergiu, Dobrojan Galina, Melnic Angela. **Morphological and quantitative analysis of mint, Victoria variety, cultivated in the conditions of the Republic of Moldova** **452**
Mogîlda Anatolii. **Assessment of irradiated (X-ray) sesame genotypes based on quantitative characters in the M_1 generation** **456**

Moldovan Kinga, Daniel Cruceriu, Rakosy-Tican Elena. **Phytochemical characterization and evaluation of the biological activities of *Allium ursinum* (wild garlic) extracts** **463**
Маковей Миланья. **The effect of mutant genes on male gametophyte traits and resistance to temperature stress of F_1 tomato hybrids** **465**
Платовский Николай. **The influence of induced drought on the dynamics of change in the chlorophyll index of flag leaf in wheat plants (*Triticum aestivum* L.) and its productivity indicators** **473**

SESIUNEA PLENARĂ

PLENARY SESSION

CZU: 543
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p20-27

ELECTRODUL DE GRAFIT MINĂ DE CREION ÎN ANALIZA VOLTAMETRICĂ A COMPUȘILOR DE INTERES BIOLOGIC

THE PENCIL GRAPHITE ELECTRODE IN THE VOLTAMMETRIC ANALYSIS OF BIOLOGICAL IMPORTANT COMPOUNDS

***David Gabriela-Iulia**, dr., conf. univ., Facultatea de Chimie, Universitatea din București, România*
***Cheregi Mihaela-Carmen**, dr., conf. univ., Facultatea de Chimie, Universitatea din București, România*
***Iorgulescu Emilia-Elena**, dr., conf. univ., Facultatea de Chimie, Universitatea din București, România*

***David Gabriela-Iulia**, PhD, assoc. prof., Faculty of Chemistry, University of Bucharest, România, ORCID: 0000-0003-2677-2642, gabrielaiulia.david@g.unibuc.ro*
***Cheregi Mihaela-Carmen**, PhD, assoc. prof., Faculty of Chemistry, University of Bucharest, România, ORCID: 0000-0003-0690-9533*
***Iorgulescu Emilia-Elena**, PhD, assoc. prof., Faculty of Chemistry, University of Bucharest, România, ORCID: 0000-0002-4002-3579*

Rezumat. *Tehnicile voltametrice reprezintă alternative fiabile, ieftine și rapide de analiză a multor compuși de importanță biologică. Pe de altă parte reacțiile redox se întâlnesc în multe procese esențiale vieții iar tehnicile voltametrice permit înțelegerea mecanismelor unora dintre ele. Inima oricărui instrument electrochimic de analiză o reprezintă electrodul de lucru, iar cercetările actuale se îndreaptă spre găsirea de senzori sensibili și selectivi, dar care să fie și ieftini și, mai ales, netoxici și prietenoși cu mediul. Un astfel de electrod îl reprezintă electrodul de grafit mina de creion (PGE), care este ușor disponibil comercial la prețuri mici, prezentând, de asemenea, proprietăți electrochimice excelente fiind aplicabil atât în studiul proceselor anodice cât și al celor catodice. Lucrarea de față prezintă câteva exemple de metode voltametrice, bazate pe PGE ca atare sau electroactivat, dezvoltate pentru analiza unor medicamente și a unor antioxidanți polifenolici naturali din diferite matrici.*
Cuvinte-cheie: *electrod de grafit mină de creion, voltametrie, medicamente, antioxidanți, polifenoli naturali*

Abstract. *Voltammetric techniques represent reliable, inexpensive and rapid alternatives for the analysis of many biologically important compounds. On the other hand, redox reactions are found in many processes essential to life and voltammetric techniques allow the understanding of the mechanisms of some of them. The heart of any electrochemical analysis instrument is the working electrode, and current research is directed towards finding sensitive and selective sensors, but which are also cheap and, above all, non-toxic and environmentally friendly. One such electrode is the pencil lead graphite electrode (PGE), which is readily available commercially at low prices and also presents excellent electrochemical properties, being applicable both in the study of anodic and cathodic processes. This work presents few examples of voltammetric methods, based on PGE as such or electroactivated, developed for the analysis of some drugs and natural polyphenolic antioxidants in different matrices*
Keywords: *pencil graphite electrode, voltammetry, pharmaceuticals, antioxidants, natural polyphenols*

Introducere

Viața are la bază multiple procese chimice, multe dintre ele implicând mecanisme complexe bazate pe reacții redox, de ex. procesele metabolice sau cel al fotosintezei, acțiunea antioxidanților sau a unor medicamente. Tehnicile voltametrice exploatează reacțiile de oxidare și/sau reducere în vederea elaborării unor metode fiabile de cuantificare a unei game largi de specii chimice, dar pot furniza și informații importante pentru înțelegerea și clarificarea echilibrelor sau a mecanismelor reacțiilor în care acestea sunt implicate. Caracteristicile de performanță ale tehnicilor electroanalitice depind de tehnica (de ex, potențiometrie, voltametrie diferențială cu pulsuri de potential (DPV) voltametrie cu undă pătrată (SWV), voltametrie de stripping, etc.) și de tipul electrodului de lucru utilizați. În condiții de lucru optimizate (tehnică, electrod, electrolit, etc.), metodele voltametrice pot prezenta domenii de liniaritate de peste 3 ordine de mărime, limite de detecție la nivel sub-micromolar și un timp de analiză scurt (de ordinul minutelor) cu un consum redus de reactivi [1]. Senzorii electrochimici prezintă adesea posibilitatea de a fi miniaturizați și înglobați în instrumente portabile ce funcționează pe bază de baterii [2], permițând analize *on-site* și *in-situ* a analiților de interes din diferite matrici, permițând și monitorizarea în timp real a unor parametri (de ex. pH, glucoză, cortizol etc.). De asemenea, instrumentația electrochimică este relativ ieftină comparativ cu cea cromatografică sau cu cea aferentă spectrometriei atomice [3]. Sensibilitatea și selectivitatea tehnicilor voltametrice pot fi îmbunătățite prin modificarea suprafeței electroactive a senzorului, de exemplu cu filme polimerice [4], iar cercetările actuale sunt orientate spre utilizarea unor electrozi mai ieftini și mai prietenoși cu mediul, iar fabricarea acestora și electroanaliza să devină tot mai „verde" [5].

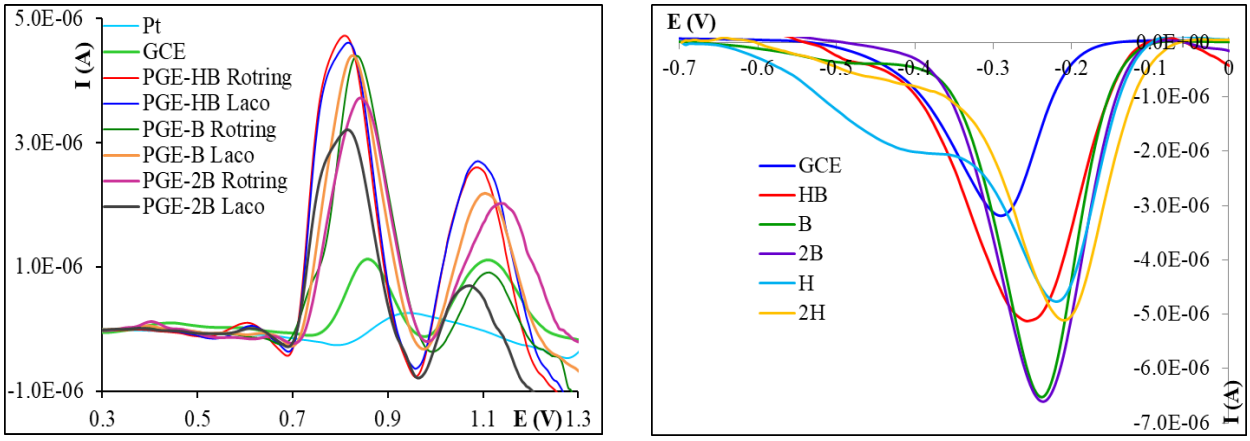
Un electrod de lucru de unică folosință, ieftin și ușor disponibil comercial, care, datorită caracteristicilor sale electrochimice, este tot mai des utilizat în analiza voltametrică a diferiților analiți este electrodul de grafit mină de creion (PGE) [6,7]. În lucrarea de față sunt prezentate câteva aplicații ale PGE la analiza voltametrică a unor medicamente și a unor compuși polifenolici naturali cu acțiune antioxidantă.

Rezultate și discuții

Comportamentul voltametric al unui analit depinde atât de tipul suprafeței electroactive a senzorului precum și de natura și pH-ul electrolitului suport.

Pentru alegerea electrodului de lucru adecvat se înregistrează voltamogramele specie chimice de interes folosind aceleași condiții experimentale, dar electrozi de lucru diferiți. În studiile noastre, răspunsul electrochimic al analiților a fost înregistrat atât pe electrozi solizi clasici (de ex. electrod de cărbune sticlos (GCE) sau de Pt) cât și pe PGE. Minele de creion din grafit sunt alcătuite din materiale compozite în care variază raportul grafit:argilă, conferindu-le astfel durități diferite. Minele cu conținut mai mare de grafit sunt mai moi și se notează cu B, iar cele mai dure, cu conținut redus de grafit, sunt notate cu H [8]. PGE poate fi utilizat atât în domeniul anodic cât și în cel catodic așa cum este evidențiat în Fig. 1.

Intensitatea răspunsului voltametric al unui analit depinde de concentrația acestuia și de aria suprafeței electroactive a electrodului de lucru. Pentru a caracteriza performanța electrochimică a unui senzor în raport cu un anumit analit se folosește sensibilitatea (S, $A \times cm^{-2} \times L \times mol^{-1}$), care este independentă de cele două variabile amintite anterior. Din tabelul 1 se poate observa că sensibilitatea PGE cu variate durități este diferită în funcție de specia chimică investigată.



(a) **(b)**

Fig. 1. Voltamograme diferențiale cu pulsuri de potențial înregistrate pe diferiți electrozi de lucru pentru soluție de (a) naringin 1,80 × 10^{-5} mol × L^{-1} în soluție tampon acetat pH = 4,00 [9] și (b) metronidazol 1,00 × 10^{-4} mol × L^{-1} în HCl 0,1 mol × L^{-1}

Tabelul 1. Sensibilitățile (S) peak-urilor de oxidare obținute pentru analiți de importanță biologică la PGE folosind diferite tipuri de mine de creion din grafit [10-14]

Tip mină de grafit	(S, A × cm^{-2} × L × mol^{-1})							
	H_2SO_4	ABS		PBS		BRB		NaOH
Electrolit	0,1 mol×L^{-1}	pH = 4,00		pH = 7,00		pH = 1,81		0,1 mol×L^{-1}
/ analit	DIP	OTC*	AF	SMX	RT*	HESP		DIO
2H	2,180	0,171	0,334	0,750	1,410	2,201	0,331	0,077
H	2,440	0,182	0,356	0,567	**1,810**	**2,563**	**0,343**	0,110
HB	**3,060**	**0,213**	**0,386**	0,566	1,230	1,918	0,182	**0,113**
B	2,520	0,166	0,244	**1,225**	1,170	1,255	0,130	0,065
2B	1,490	0,162	0,125	0,775	0,850	1,501	0,120	0,049

ABS: soluție tampon acetat; AF: acid ferulic; BRB: soluție tampon Britton Robinson; DIO: diosmină; DIP: dipiridamol; HESP: hesperidină; OTC: oxitetraciclină; PBS: soluție tampon fosfat; RT: rutin; SMX: sulfametoxazol.

Ținând cont de rezultatele experimentale prezentate în Fig. 1 și în tabelul 1 se poate afirma că alegerea electrodului de lucru se poate realiza doar prin investigații experimentale pentru fiecare analit în parte.

Sensibilitatea și/sau selectivitatea unui senzor electrochimic pot fi îmbunătățite prin modificarea suprafeței sale electroactive, cel mai simplu mod fiind pretratarea electrochimică sau electroactivarea acesteia. Acest procedeu constă în aplicarea unor potențiale extreme, pozitive și/sau negative, electrodului de lucru și are ca rezultat curățarea suprafeței precum și generarea unor grupări funcționale cu oxigen pe aceasta. Eficacitatea electroactivării depinde de condițiile de lucru (tipul de electroactivare și electrolitul suport) dar și de specia chimică de interes [6]. De exemplu, în cazul sulfametoxazolului, dipiridamolului și a acidului ferulic electroactivarea nu a dus la îmbunătățirea semnalului, indiferent de condițiile experimentale utilizate [10-12], în timp ce pretratarea electrochimică cronopotențiostatică a PGE a dus la amplificarea semnalului cu 61,84% în cazul 4-terț-octilfenolului și cu 47,97% în cazul 4-octilfenolului [15] și de 3,4 ori a picului catodic al metronidazolului, comparativ cu PGE neactivat.

În vederea selectării electrolitului suport optim se investighează răspunsul voltametric al analitului în funcție de pH și de natura electrolitului indifferent, alegându-se mediul în care semnalul este maxim. Trebuie remarcat faptul că pentru analiți ce conțin grupări funcționale ionizabile

potențialul de peak (E_p, V) se deplasează cu pH-ul mediului indicând faptul că în procesul de electrod sunt implicați și protoni. Din panta dependenței $E_p = f(pH)$ se pot obține informații legate de raportul dintre numărul de protoni (p) și numărul de electroni (n) implicați în procesul de electrod. Astfel, conform voltamogramelor din Fig. 2 și a datelor din tabelul 2, procesele de oxidare corespunzătoare ambelor peak-uri ale naringeninului și celui al naringinului au implicat un număr egal de protoni și electroni.

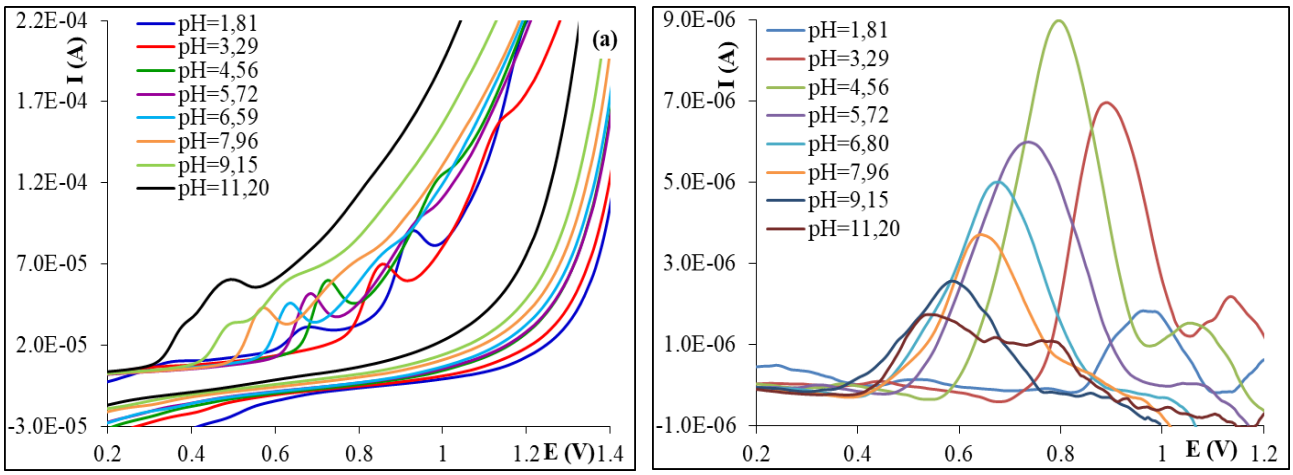


Fig. 2. (a) Voltamograme ciclice pentru soluții de naringenin 6,00 × 10^{-5} mol × L^{-1} (v = 0,100 V × s^{-1}) [16] și (b) voltamograme diferențiale cu pulsuri de potențial pentru soluții de naringin 7,00 × 10^{-5} mol × L^{-1} [9] în soluții tampon Britton Robinson cu diferite pH-uri, înregistrate la PGE electroactivat

Corelând datele obținute din studiul influenței pH-ului cu cele rezultate din investigarea influenței vitezei de scanare asupra răspunsului voltametric al unui analit se pot propune mecanisme ale proceselor de electrod [9,10,14,16], ceea ce ar putea ajuta la înțelegerea unor procese biochimice.

Tabelul 2. Ecuațiile de regresie ale dependențelor $E_p = f(pH)$ și rapoartele p/n corespunzătoare, obținute pentru cele două peak-uri ale naringeninului și peak-ul naringinului aplicând diferite tehnici voltametrice la PGE electroactivat [9,16]

Tehnica	Peak 1		Peak 2	
	E_p (V) = f(pH)	**p/n**	**E_p (V) = f(pH)**	**p/n**
		Naringenin		
CV	E_{pa1} = -0,059 × pH +1,023; R^2 = 0,9940	0,9915	E_{pa2} = -0,077 × pH +1,351; R^2 = 0,9909	1,2949
DPV	E_{pa1} = -0,058 × pH + 0,945; R^2 = 0,9890	0,9857	E_{pa2} = -0,073 × pH +1,265; R^2 = 0,9884	1,2267
SWV	E_{pa1} = -0,057 × pH + 1,001; R^2 = 0,9980	0,9567	E_{pa2} = -0,059 × pH + 0,953; R^2 = 0,9980	0,9888
		Naringin		
CV	E_{pa1} = -0,055 × pH +1,160; R^2 = 0,9848	0,9300		
DPV	E_{pa1} = -0,050 × pH + 1,046; R^2 = 0,9848	0,9850		

După stabilirea condițiilor optime de analiză s-au evaluat caracteristicile de performanță ale metodelor voltametrice bazate pe PGE dezvoltate pentru analiza diferiților analiți și s-a testat aplicabilitatea practică a acestora prin cuantificarea speciilor chimice de interes din probe reale (Tabelul 3).

Tabelul 3. Caracteristici de performanță ale metodelor voltametrice dezvoltate folosind PGE pentru determinarea unor analiți de importanță biologică

Analit	Tehnica	Domeniul de liniaritate (mol × L^{-1})	LOD (mol×L^{-1})	Probă	Ref
			PGE		
VB1	DPV	$1{,}00\times10^{-5}$ – $1{,}00\times10^{-3}$	$5{,}34\times10^{-6}$	Soluție injectabilă VB1 și VB6	[17]
VB6		$5{,}00\times10^{-6}$ – $1{,}00\times10^{-3}$	$2{,}81\times10^{-6}$		
DIP	DPV	$5{,}00\times10^{-7}$ – $2{,}50\times10^{-5}$	$1{,}21\times10^{-7}$	Tablete	[10]
		$2{,}50\times10^{-5}$ – $2{,}50\times10^{-4}$			
SMX	DPV	$1{,}00\times10^{-5}$ – $2{,}50\times10^{-4}$	$4{,}04\times10^{-6}$	Tablete	[12]
MTZ	DPV	$9{,}80\times10^{-7}$ – $2{,}00\times10^{-3}$	$7{,}42\times10^{-7}$	Tablete, fiole	*
ACAF	CV	$1{,}00\times10^{-4}$ – $5{,}00\times10^{-3}$			[18]
	DPV	$1{,}00\times10^{-7}$ – $3{,}00\times10^{-3}$	$8{,}83\times10^{-8}$	Ceai verde, negru, alb	
ARO	DPV	$1{,}00\times10^{-8}$ – $1{,}00\times10^{-5}$	$7{,}93\times10^{-9}$	Ceai verde, negru, alb	[19]
ACG	DPV	$1{,}00\times10^{-7}$ – $5{,}00\times10^{-4}$	$7{,}14\times10^{-8}$	Supliment alimentar cu cafea verde	[20]
AF	DPV	$4{,}00\times10^{-7}$ – $1{,}00\times10^{-4}$	$3{,}08\times10^{-7}$	Pudră pentru uz cosmetic	[11]
		$1{,}00\times10^{-4}$ – $1{,}82\times10^{-3}$			
	SWV	$4{,}00\times10^{-7}$ – $8{,}00\times10^{-5}$	$1{,}82\times10^{-7}$		
		$1{,}00\times10^{-4}$ – $1{,}00\times10^{-3}$			
DIO	DPV	$1{,}00\times10^{-6}$ – $1{,}00\times10^{-5}$	$2{,}76\times10^{-7}$	Suplimente alimentare	[13]
	AdSDPV	$1{,}00\times10^{-7}$ – $2{,}50\times10^{-6}$	$7{,}42\times10^{-8}$		
HESP	DPV	$1{,}00\times10^{-7}$ – $1{,}20\times10^{-5}$	$8{,}58\times10^{-8}$	Suplimente alimentare	[14]
	AdSDPV	$5{,}00\times10^{-8}$ – $1{,}00\times10^{-6}$	$1{,}90\times10^{-8}$		
RT	DPV	$2{,}00\times10^{-7}$ – $7{,}00\times10^{-6}$	$1{,}25\times10^{-7}$	Suc de grapefruit	*
		$1{,}00\times10^{-5}$ – $7{,}40\times10^{-5}$			
AE	DPV	$1{,}00\times10^{-5}$ – $7{,}50\times10^{-5}$	$3{,}55\times10^{-6}$	Supliment alimentar cu extract de rodie	*
		$7{,}50\times10^{-5}$ – $2{,}50\times10^{-4}$			
AGA	DPV	$5{,}00\times10^{-7}$ – $5{,}38\times10^{-4}$	$1{,}87\times10^{-7}$		*
			PGE electroactivat		
4-OP	DPV	$6{,}00\times10^{-7}$ – $7{,}80\times10^{-5}$	$2{,}50\times10^{-7}$	Ape industriale	[15]
4-NP		$1{,}20\times10^{-6}$ – $9{,}40\times10^{-5}$	$4{,}20\times10^{-7}$		
4-t-OP		$2{,}38\times10^{-6}$ – $2{,}43\times10^{-4}$	$7{,}70\times10^{-7}$		
NG	DPV	$1{,}40\times10^{-6}$ – $2{,}00\times10^{-5}$	$6{,}02\times10^{-7}$	Grapefruit alb și roz; suc de grapefruit	[9]
		$2{,}00\times10^{-5}$ – $1{,}40\times10^{-4}$			
	AdSDPV	$6{,}00\times10^{-7}$ – $8{,}00\times10^{-6}$	$1{,}35\times10^{-7}$		
NGN	DPV	$7{,}86\times10^{-8}$ – $1{,}82\times10^{-4}$	$3{,}06\times10^{-8}$	Suc de grapefruit	[16]
	SWV	$7{,}50\times10^{-8}$ – $1{,}00\times10^{-4}$	$4{,}40\times10^{-8}$		
MNZ	DPV	$1{,}40\times10^{-6}$ – $1{,}00\times10^{-4}$	$4{,}40\times10^{-8}$		*

4-NP: 4-nonilfenol; 4-OP: 4-octilfenol; 4-t-OP: 4-terț-octilfenol; ACAF: acid cafeic; ACG: acid clorogenic; AdSDPVȘ voltametrie de stripping diferențială cu pulsuri de potențialAE: acid elagic; AF: acid ferulic; AGA: acid galic; ARO: acid rosmarinic; DIO: diosmină DIP: dipiridamol; FAM: famotidină; HESP: hesperidină; LSV: voltametrie cu baleiaj liniar; MNZ: metronidazol; MTZ: metamizol sodic; NG: naringin; NGN: naringenin; RT: rutin; SMX: sulfametoxazol; SWV: voltametrie cu undă pătrată; VB1: vitamina B1; VB6: vitamina B6. *Date nepublicate

Trebuie specificat că voltametria permite analiza multicomponent doar dacă diferența dintre potențialele de peak ale analiților este suficient de mare pentru a putea obține semnale separate, bine rezolvate, așa cum este cazul determinării, cu o regăsire procentuală de 103,58 ± 4,63 % (n=6), a hesperidinei din suplimente alimentare care conțin și vitamina C și quercetină, folosind metoda adaosurilor standard (Fig. 3) [14].

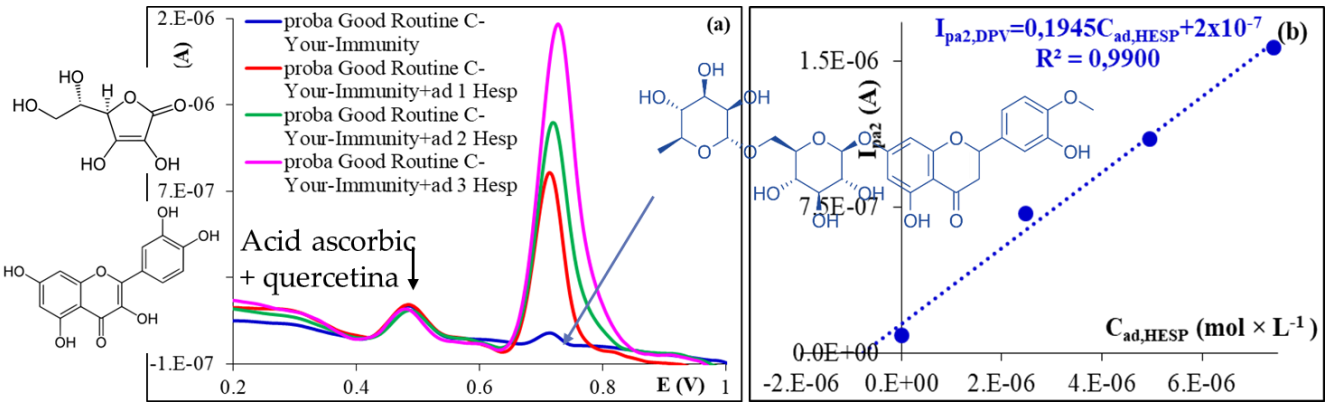


Fig. 3. (a) Voltamograme diferențiale cu pulsuri de potențial înregistrate pe PGE de tip H pentru 10,00 mL soluție diluată de capsule de supliment alimentar în soluție tampon Britton Robinson pH = 1,81, înainte și după adițiile de 0,025 mL soluție hesperidină 4,00 × 10^{-4} mol × L^{-1} și (b) curba de etalonare corespunzătoare [14]

În schimb, polifenolii aparținând aceloraşi clase de compuşi, care au structuri asemănătoare şi implicit potențiale de oxidare apropiate, nu pot fi determinați voltametric individual din matrici complexe (ceai, vin, fructe, etc.) unde ei coexistă în diferite proporții. În schimb, tehnicile voltametrice reprezintă instrumente utile pentru estimarea conținutului de polifenoli cu o anumită activitate antioxidantă din probe naturale şi alimentare folosindu-se ca standard unul dintre compuşii existenți în proba analizată [21-23]. În tabelul 4 sunt prezentate valorile conținutului total de polifenoli (CTP) din probe de ceai determinate atât prin DPV cât şi prin metoda spectrofotometrică Folin-Ciocâlteu (F-C), exprimate ca mg echivalent de acid cafeic (mg E_{ACAF}), respectiv de acid rosmarinic (mg E_{ARO}). Valorile obținute prin metoda F-C sunt ceva mai mari decât cele obținute prin DPV deoarece metoda spectrofotometrică este mai puțin selectivă, rezultatele fiind influențate de toți antioxidanții existenți în probă, indiferent de puterea lor antioxidantă.

Tabelul 4. Valori comparative ale conținutului total de polifenoli determinat pentru diferite ceaiuri prin DPV (CTP_{DPV}) şi prin metoda Folin-Ciolcâlteu (CTP_{F-C}) (3 probe replicate, 3 adaosuri standard pentru fiecare tip de ceai) [18, 19]

Proba de ceai	**CTP_{DPV} ± SD***		**CTP_{F-C} ± SD**	
	mg E_{ACAF} / g ceai	mg E_{ARO} / g ceai	mg E_{ACAF} / g ceai	mg E_{ARO} / g ceai
verde	35,81 ± 2,74	40,74 ± 2,31	37,23 ± 2,42	41,04 ± 1,82
alb	34,59 ± 0,53	30,04 ± 1,11	36,83 ± 0,79	30,09 ± 1,15
negru	31,21 ± 1,84	23,97 ± 1,07	32,57 ± 1,34	24,76 ± 0,58

Concluzii

În această lucrare au fost sumarizate câteva aplicații ale electrodului de grafit mina de creion (PGE) în analiza voltametrică a unor compuşi cu acțiune farmaceutică şi antioxidantă. PGE este un electrod de unică folosință, ieftin (0,05 €/PGE) şi uşor disponibil comercial. El prezintă, de asemenea proprietăți electroactive asemănătoare sau chiar superioare electrozilor convenționali pe bază de

carbon, cum ar fi electrodul de cărbune sticlos, dar are și avantaje suplimentare cum ar fi forma sa filiformă și suprafața geometrică variabilă (în funcție de ce lungime din mina de creion este imersată în soluția de analizat) permițând astfel miniaturizarea, dar și analiza unor probe cu concentrații mici de analit (se pot atinge limite de detecție de ordinal 10^{-8} mol × L^{-1}) într-un timp scurt. Faptul că suprafața electroactivă a PGE este o mină de creion, aceasta este netoxică și prietenoasă cu mediul. Datele experimentale au confirmat faptul că PGE este o alternativă versatilă pentru analiza compușilor biologic activi din diferite matrici.

Bibliografie

1. SETTLE F.A. (Ed.) *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Upper Saddle River, NJ, Prentice Hall PTR, 1997. 993 p. ISBN 0-13-177338-0
2. DOS SANTOS NOVAIS, A.; RIBEIRO, D. G.; DE ALMEIDA MELO, L.M.; JÚNIOR, E.F.; ARANTES, L.C.; LUCCA, B.G.; DE MELO, E.I.; BROCENSCHI, R.F.; DOS SANTOS, W.T.P.; DA SILVA, R.A.B. Simple, Miniaturized, Adaptable, Robust and Transportable (SMART) 3D-Printed Electrochemical Cell: A Friendly Tool for On-Site and Forensic Analysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2024, 398, p. 134667. ISSN 0925-4005. doi: 10.1016/j.snb.2023.134667 (IF: 8.000).
3. SCHOLZ, F. Voltammetric Techniques of Analysis: The Essentials. *ChemTexts*. 2015, 1, p. 17. doi: 10.1007/s40828-015-0016-y ISSN 2199-3793 (IF: 2.900).
4. PREDA, D.; DAVID, I. G.; POPA, D.E.; BULEANDRA, M.; RADU, G.L. Recent Trends in the Development of Carbon-Based Electrodes Modified with Molecularly Imprinted Polymers for Antibiotic Electroanalysis. *Chemosensors*. 2022, *10 (7)*, p. 243. ISSN: 2227-9040 doi: 10.3390/chemosensors10070243 (IF: 3.700).
5. CRAPNELL, R. D.; BANKS, C. E. Electroanalysis overview: Addressing the green credentials in the use of electroanalytical sensors. *Green Carbon.* 2023, 1, p. 85–93. ISSN: 2950-1555 doi: 10.1016/j.greenca.2023.09.003
6. DAVID, I. G.; POPA, D. E.; BULEANDRA, M. Pencil Graphite Electrodes: A Versatile Tool in Electroanalysis. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. 2017, 2017, 1905968. ISSN 2090-8865, eISSN 2090-8873 doi: 10.1155/2017/1905968 (IF: 2.300).
7. DAVID, I. G.; BULEANDRA, M.; POPA, D. E.; CHEREGI, M.C.; DAVID, V.; IORGULESCU, E.E.; TARTAREANU, G.O. Recent Developments in Voltammetric Analysis of Pharmaceuticals Using Disposable Pencil Graphite Electrodes. *Processes*. 2022, *10 (3)*, 472. eISSN 2227-9717 doi: 10.3390/pr10030472 (IF: 2.800).
8. SOUSA, M.C.; BUCHANAN, J.W. Observational Models of Graphite Pencil Materials. *Computer Graphics Forum*. 2000, 19 (1), p. 27–49. ISSN 0167-7055 eISSN 1467-8659 doi: 10.1111/1467-8659.00386 (IF: 2.700).
9. DAVID, I. G.; LIȚESCU, S.C.; MORARU, R.; ALBU, C.; BULEANDRA, M.; POPA, D. E.; RIGA, S.; CIOBANU, A. M.; NOOR, H. Electroanalysis of Naringin at Electroactivated Pencil Graphite Electrode for the Assessment of Polyphenolics with Intermediate Antioxidant Power. *Antioxidants*. 2022, 11 (12), 2306. eISSN 2076-3921 doi: 10.3390/antiox11122306 (IF: 6.000).
10. DAVID, I. G.; IORDACHE, L.; POPA, D. E.; BULEANDRA, M.; DAVID, V.; IORGULESCU, E. E. Novel Voltammetric Investigation of Dipyridamole at Disposable Pencil Graphite Electrode. *Turkish Journal of Chemistry*. 2019, 43 (4), p. 1109–1122. ISSN 1300-0527 doi: 10.3906/kim-1903-64 (IF: 1.300).
11. DAVID, I. G.; POPA, D. E.; BULEANDRA, M.; CODREANU, S. N.; CROITORU, L.; IORDACHE, L. A.; NOOR, H. Voltammetric Investigation of Ferulic Acid at Disposable Pencil Graphite Electrode. *Micromachines*. 2023, 14 (10), 1951. eISSN 2072-666X doi: 10.3390/mi14101951 (IF: 3.000).
12. DAVID, I. G.; PANAIT, A.L.; BULEANDRA, M.; POPA, D. E.; CHEREGI, M. C. Simple Voltammetric Analysis of Sulfamethoxazole at a Disposable Pencil Graphite Electrode. *Revue Romaine de Chimie*. 2022, 67 (3), p. 173–179. ISSN 0035-3930 doi: 10.33224/rrch.2022.67.3.06 (IF: 0.400).

13. DAVID, I. G.; OANCEA, A. G.; BULEANDRA, M.; POPA, D. E.; IORGULESCU, E. E.; CIOBANU, A. M. Disposable Pencil Graphite Electrode for Diosmin Voltammetric Analysis. *Micromachines*. 2021, 12 (4), 351. eISSN 2072-666X doi: 10.3390/mi12040351 (IF: 3.00)
14. DAVID, I. G.; NUMAN, N.; BULEANDRA, M.; POPA, D. E.; LIȚESCU, S. C.; RIGA, S.; CIOBANU, A. M. Rapid Voltammetric Screening Method for the Assessment of Bioflavonoid Content Using the Disposable Bare Pencil Graphite Electrode. *Chemosensors*, 2021, 9 (11), 323. ISSN: 2227-9040 doi: 10.3390/chemosensors9110323 (IF: 3.700).
15. DAVID, I. G.; BADEA, I. A.; RADU, G. L. Disposable Carbon Electrodes as an Alternative for the Direct Voltammetric Determination of Alkyl Phenols from Water Samples. *Turkish Journal of Chemistry*, 2013, 37 (1), p. 91–100. ISSN 1300-0527 doi: 10.3906/kim-1203-49 (IF: 1.300)
16. DAVID, I. G.; LITESCU, S.; BULEANDRA, M.; POPA, D. E.; IORDACHE, L.; ALBU, C.; ALECU, A.; PENU, R. L. Voltammetric Analysis of Naringenin at a Disposable Pencil Graphite Electrode - Application to Polyphenol Content Determination in Citrus Juice. *Analytical Methods.* 2018, 10 (48), p. 5763–5772. ISSN 1759-9660 eISSN 1759-9679 doi: 10.1039/C8AY02281J (IF: 2.700)
17. DAVID, I. G.; FLOREA, M. A.; CRACEA, O. G.; POPA, D. E.; BULEANDRA, M.; IORGULESCU, E. E.; DAVID, V.; BADEA, I. A.; CIUCU, A. A. Voltammetric Determination of B1 and B6 Vitamins on a Disposable Electrode. *Chemical Papers*. 2015, 69 (7), p. 901–910. ISSN 2585-7290 eISSN 1336-9075 doi: 10.1515/chempap-2015-0096 (IF: 2.100)
18. DAVID, I. G.; BIZGAN, A. M. C.; POPA, D. E.; BULEANDRA, M.; MOLDOVAN, Z.; BADEA, I. A.; TEKINER, T. A.; BASAGA, H.; CIUCU, A. A. Rapid Determination of Total Polyphenolic Content in Tea Samples Based on Caffeic Acid Voltammetric Behavior on a Disposable Graphite Electrode. *Food Chemistry*. 2015, 173, p. 1059–1065. ISSN 0308-8146 eISSN 1873-7072 doi: 10.1016/j.foodchem.2014.10.139 (IF: 8.500)
19. DAVID, I. G.; BULEANDRA, M.; POPA, D. E.; BIZGAN, A. M. C.; MOLDOVAN, Z.; BADEA, I. A IORGULESCU, E. E.; TEKINER, T. A.; BASAGA, H. Voltammetric Determination of Polyphenolic Content as Rosmarinic Acid Equivalent in Tea Samples Using Pencil Graphite Electrodes. *Journal of Food Science and Technology*. 2016, 53 (6), p. 2589–2596. ISSN 0022-1155 eISSN 0975-8402 doi: 10.1007/s13197-016-2223-y (IF: 2.600)
20. DAVID, I. G.; POPA, D. E.; BULEANDRA, M.; MOLDOVAN, Z.; IORGULESCU, E. E.; BADEA, I. A. Cheap Pencil Graphite Electrode for Rapid Voltammetric Determination of Chlorogenic Acid in Dietary Supplements. *Analytical Methods.* 2016, 8 (35), p. 6537–6544, ISSN 1759-9660 eISSN 1759-9679 doi: 10.1039/c6ay01819j (IF: 2.700)
21. VILAS-BOAS, Â.; VALDERRAMA, P.; FONTES, N.; GERALDO, D.; BENTO, F. Evaluation of Total Polyphenol Content of Wines by Means of Voltammetric Techniques: Cyclic Voltammetry vs Differential Pulse Voltammetry. *Food Chemistry.* 2019, 276, p. 719–725. ISSN 0308-8146 eISSN 1873-7072 doi: 10.1016/j.foodchem.2018.10.078 (IF: 8.500)
22. SAADI Ali, H.; YARDIM, Y. Simultaneous Estimation of Total Phenolic and Alkaloid Contents in the Tea Samples by Utilizing the Catechin and Caffeine Oxidation Signals Through the Square-Wave Voltammetry Technique. *Food Chemistry.* 2024, 441, 138262. ISSN 0308-8146 eISSN 1873-7072 doi: 10.1016/j.foodchem.2023.138262 (IF: 8.500)
23. ASOFIEI, I.; CALINESCU, I.; TRIFAN, A.; DAVID, I. G.; GAVRILA, A. I. Microwave Assisted Batch Extraction of Polyphenols from Sea Buckthorn Leaves. *Chemical Engineering Communications*. 2016, 203 (12), p. 1547–1553. ISSN 0098-6445 eISSN 1563-5201 doi: 10.1080/00986445.2015.1134518 (IF: 1.900)

CZU: 665.3:633.8
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p28-29

INFLUENȚA CARVACROLULUI ASUPRA STABILITĂȚII ULEIULUI DE FLOAREA SOARELUI

INFLUENCE OF CARVACROL ADDITION ON THE STABILITY OF SUNFLOWER OIL

Trincă Lucia Carmen, *Universitatea de Științele Vieții, Iași, România*
Scutărașu Cristina Elena, *Universitatea de Științele Vieții, Iași, România*
Cozma Andreea Paula, *Universitatea de Științele Vieții, Iași, România*
Trofin Alina, *Universitatea de Științele Vieții, Iași, România*
Neculai-Văleanu Andra Sabina, *Stațiunea de Creștere și Dezvoltare a Bovinelor Dancu*
Ariton Adina Mirela, *Stațiunea de Creștere și Dezvoltare a Bovinelor Dancu*

Trincă Lucia Carmen, *Iași University of Life Sciences, Romania*
ORCID: 0000-0001-7381-6658
e-mail: lctrinca@yahoo.com
Scutărașu Cristina Elena, *Iași University of Life Sciences, Romania*
ORCID: 0000-0002-3424-1019
Cozma Andreea Paula, *Iași University of Life Sciences, Romania*
ORCID: 0000-0002-5646-1346
Trofin Alina, *Iași University of Life Sciences, Romania*
ORCID: 0000-0001-6524-897X
Neculai-Văleanu Andra Sabina, *Dancu Cattle Breeding Research and Development Station, Romania*
ORCID: 0000-0002-6022-583X
Ariton Adina Mirela, *Dancu Cattle Breeding Research and Development Station, Romania*
ORCID: 0000-0003-1586-2749

Rezumat. *Carvacrolul (2-metil-5-(propan-2-il)benzenol) este un terpenoid monociclic fenolic prezent în proporții semnificative în uleiurile esențiale extrase din familia plantelor Lamiaceae, având proprietăți funcționale antimicrobiene, imunomodulatoare și potențial antioxidante. Această lucrare și-a propus să efectueze extracția, identificarea și dozarea carvacrolului prin utilizarea părților aeriene ale Origanum vulgare L (oregano), un condiment comun în dieta de zi cu zi, pentru a studia influența carvacrolului asupra stabilității uleiului de floarea soarelui.*
Rezultatele experimentale au evidențiat că adăugarea de carvacrol a asigurat o mai bună menținere a caracteristicilor senzoriale și fizico-chimice ale probelor de ulei de floarea-soarelui păstrate timp de 28 de zile. Astfel, probele de ulei de floarea soarelui cu carvacrol adăugat au prezentat valori mai mici ale indicelui de peroxid și p-anisidină și conținuturi mai mari de clorofilă și carotenoide, în timp ce probele de ulei de floarea-soarelui depozitate la 45 °C și expuse la lumină artificială au prezentat cele mai mari valori ale indicelui de peroxid și anisidină. Principalul mecanism de acțiune a constat în inhibarea procesului de oxidare a lipidelor, ceea ce recomandă carvacrolul drept un antioxidant natural, capabil să înlocuiască aditivii sintetici cu rol antioxidant, a căror utilizare ridică semne de îngrijorare datorită efectele lor secundare asupra siguranței sănătății umane.
Cuvinte-cheie*: carvacrol, antimicrobian, imunomodulator, antioxidant, Origanum vulgare L.*

Abstract. *Carvacrol (2-Methyl-5-(propane-2-yl)benzenol) is a phenolic monocyclic terpenoid present in significant proportions in the essential oils extracted from the family of Lamiaceae plants, possessing potential antimicrobial, immunomodulatory, and antioxidant properties. This work aimed to perform carvacrol's extraction, identification, and dosage by using the aerial parts of Origanum vulgare L (oregano), a common spice in everyday diet, to study the influence of carvacrol on the stability of sunflower oil.*
The experimental results highlighted that adding carvacrol ensured better maintenance of the sensory and physico-chemical characteristics of the sunflower oil samples stored for 28 days. Thus, the sunflower oil samples with added carvacrol presented lower peroxide and p-anisidine index values and higher chlorophyll and carotenoid contents while the sunflower oil samples stored at 45 °C and exposed to artificial light presented the biggest peroxide and anisidine index values. The main mechanism of action involved inhibition of the lipid oxidation process thus recommending carvacrol as a natural antioxidant compound, capable to substitute the synthetic antioxidant additives that are nowadays questioned for their side effects on the safety of human health.
Keyword*:* *carvacrol, antimicrobial, immunomodulator, antioxidant, Origanum vulgare L.*

CZU: 004.8:008+378
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p30-38

INGINERIA ÎN EPOCA INTELIGENȚEI ARTIFICIALE: COMPLEXITATE ȘI TRANSDISCIPLINARITATE

ENGINEERING IN THE AGE OF ARTIFICIAL INTELLIGENCE: COMPLEXITY AND TRANSDISCIPLINARITY

Munteanu Florin, *m.c. al Academiei de Științe Tehnice din România,*
m.t. al Academiei Oamenilor de Știință din România,
ORCID: 0009-0006-0860-9533, florin@florinmunteanu.ro

Rezumat. *Tranziţia de la Societatea industrială la cea cunoscută sub denumirea de Societate a Cunoaşterii şi cea Informațională a fost posibilă datorită dezvoltării exponenţiale a cunoştinţelor, accelerate de apariţia calculatorului, a comunicaţiilor precum și a densificării interacţiunilor umane din domeniul cercetării fundamentale. Putem afirma că întreaga cultură tehnico-ştiinţifică a suferit o mutaţie profundă ce impune o reformulare a paradigmei din care ingineria trebuie să îşi fundamenteze gândirea.*
Lucrarea trece în revistă contextul care a generat această mutaţie în Noosferă, prezintă principalele direcţii în care ingineria este chemată să sprijine evoluţia societăţii la scară globală şi sugerează probleme legate de modificări în sistemul educaţional şi al pedagogiei.
Cuvinte-cheie: *Știința Complexității, Geocomplexitate, Biocomplexitate, Noosfera, Transdisciplinaritate*

Abstract. *The transition from the Industrial Society to the Knowledge and Information Society has been propelled by the exponential growth of knowledge, catalyzed by advancements in computing, communication technologies, and the increasing density of human interactions in fundamental research. This shift has triggered a profound transformation in the technical-scientific paradigm, necessitating a reevaluation of the foundational principles that underpin engineering thought and practice.*
This paper analyzes the contextual factors driving this paradigm shift within the Noosphere, identifies the primary domains in which engineering is expected to contribute to global societal evolution, and examines the implications for educational methodologies, with a particular focus on pedagogy, andragogy, and heutagogy
Keywords*:* *Complexity science, Geocomplexity, Biocomplexity, Noosfere, Transdisciplinarity*

Introducere

„Aş renunţa la toată tehnologia mea pentru o după amiază cu Socrate"
Steve Jobs

Termenul de Inginer este legat etimologic de latină prin „ingenium" (a da naștere / ființă, a avea loc / a se întâmpla concret) și prin „ingeniare" (a elabora). Ca urmare, sensul construit în latină, preluat și perpetuat până azi în sensul modern de inginer, este: *„cel care dă naștere / cel care face să devină/să se întâmple concret / cel ce elaborează)".* Ca parte din realitatea tehnico-ştiinţifică, ingineria este activitatea de transpunere pragmatică a cunoştinţelor teoretice din matematică, fizică, chimie, informatică pentru a crea un produs concret, luând în considerare în același timp limitările impuse de criterii economice, reglementări, siguranță și costuri. Baza conceptuală, teoretică, utilizată în toate procesele din inginerie este definită la un momentdat de nivelul de cunoaștere, sintetizat într-o paradigmă, realizată prin efortul colectiv de cercetare fundamentală a legilor Naturii. Din acest motiv,

între inginerie (ca abordare pragmatică) şi paradigmă (ca nivel de cunoaştere teoretică caracteristic unei anumite societăţi) exista o conexiune directă, o conexiune ce defineşte şi condiţionează progresul tehnico-ştiinţific al unei societăţi.

La o analiză mai atentă, putem spune că asistăm nu doar la o dezvoltare accelerată a unei gândiri ci mai concret la un fenomen disruptiv în Cunoaştere, cu implicaţii ce depăşesc problematica producţiei de bunuri şi servicii. Asistem la o adevărată restructurare conceptuală ce provoacă societatea în ansamblul ei, un rol fundamental în stabilizarea noii paradigme revenind ingineriei şi a educaţiei tehnico-științifice a societăţii în spiritul noii viziuni.

Se naşte o nouă Viziune asupra Universului

„Nu putem rezolva probleme folosind acelasi mod de gandire ca cel folosit cand le-am produs." Einstein

Apariţia şi dezvoltarea informaticii şi a tehnicii de calcul, de la simplele calculatoare la inteligenţa artificială, a permis abordarea teoretică şi experimentală a proceselor neliniare. Noi teorii precum: *Teoria sistemelor disipative, Teoria haosului, Teoria Bifurcaţilor, Sinergetica, Geometria fractală, Teoria automatelor celulare şi a reţelelor neurale* s-au reunit într-o viziune integrativă, cunoscută sub denumirea de: *ştiinţa Complexităţii*. Existenţa unei baze conceptuale şi a unor tehnici de evaluare specifice studiului sistemelor complexe a generat direcţii noi în ştiinţă precum studiul geocomplexității respectiv al biocomplexității

Conceptul de Geocomplexitate [1] a apărut prin anii 1980 ca urmare a integrării în ştiinţele geonomice a teoriilor furnizate de ştiinţă Complexităţii, în special a teoriei haosului determinist, a geometriei fractale, a criticalității autoorganizate, respectiv a teoriei rețelelor (Automate celulare, DLA). Apariţia teoriei haosului şi a geometriei fractale a permis interpretarea din perspectiva sistemelor dinamice neliniare a fenomenelor responsabile de producerea cutremurelor de pământ. Modelul lui Per Bak privind criticalitatea auto-organizată a devenit cel mai bun model al cauzelor producerii cutremurelor şi a definit în cele din urmă domeniul geocomplexității. Astfel, "existența în zonele geodinamic active a unor perioade în care putem identifica o periodicitate a cutremurelor urmată de perioade în care frecvența cutremurelor este neregulată implică faptul că însuşi gradul de predictibilitate se schimbă cu timpul" (Goltz, 1997, p. 158). Astfel, cutremurele au devenit expresia geocomplexității (Rundle et al., 2000). Dezvoltarea acestui domeniu a consacrat valoarea științei complexității, fapt ilustrat de decernarea în 2021 a premiului Nobel cercetătorilor Syukuro Manabe, Klaus Hasselmann și Giorgio Parisi pentru contribuții inovatoare la înțelegerea sistemelor fizice complexe, mai precis pentru modelarea fizică a climei Pământului, cuantificarea variabilității și prezicerea fiabilă a încălzirii globale respectiv pentru descoperirea interacțiunii dintre dezordine și fluctuații în sistemele fizice, de la scara atomică la scară planetară.

Acest ansamblu de teorii, modele, tehnici şi tehnologii specifice abordării sistemelor complexe a determinat şi nașterea Biocomplexității [2]. Termenul este intorodus pentru prima dată de Robert Colwell (1998) şi este asociat studiului structurilor și comportamentelor complexe care apar din interacțiunile neliniare dintre agenți biologici activi (*molecule, celule, organe, organism, grupuri şi societăţi*) şi mediu. Este o direcţie de studiu interdisciplinară ce integrează discipline precum *biologia, biochimia, ingineria, geostiintele, genetică, ecologia* şi utilizează intesiv tehnici şi metode specifice *ştiinţei computaţionale*.

Utilizarea de o manieră transdisciplinară a celor două noi direcţii de abordare a realităţii: geocomplexitatea şi biocomplexitatea a permis abordarea unei metateme: „*Studiul interacţiunilor dintre geosferă şi biosferă, capabile să asigure georezia/geostazia planetei ca întreg (modelul Gaia – planetă vie)*" [3]. Această abordare a extins utilizarea ştiinţei complexităţii în studii de inginerie, sociologie, economie, psihologie, neuroștiințe, generând astfel un context teoretic nou, rezultat prin integrarea cunoştinţelor într-o nouă viziune asupra Universului, cu consecințe majore în viața socio-economică și culturală a omenirii (tehnologii disruptive, accelerarea exponențială a descoperirilor, mutații în piața muncii, crize multidimensionale).

Deşi întrupat într-o „haină" de mamifer, Omul este o ființă unică, capabilă să proceseze abstract trăirile produse de interacțiunea sa cu Materia și să rafineze continuu rezultatele ce se agregă treptat într-un model al Universului. Un model mult mai cuprinzător, situat mult dincolo de simțuri și exprimat prin concepte, noțiuni, limbaje. Putem afirma astfel ca Omul, scufundat într-o realitate spaţio-temporală asemănătoare unui „bioreactor" ce asigură un mediu propice vieții, prin însăși firea sa de explorator al misterelor ce îl înconjoară, a devenit creatorul *Noosferei*.

Derivat din greacă νόος („minte", „motiv") și σφαῖρα („sferă"), Noosfera este un concept dezvoltat și popularizat de filosoful francez și preot iezuit Pierre Teilhard de Chardin și de biogeochimistul Vladimir Vernadsky. Acesta din urmă a definit noosfera drept noua stare a biosferei și a descris-o drept „sfera rațiunii" planetare. Noosfera reprezintă cea mai înaltă etapă a dezvoltării biosferice, factorul ei definitoriu fiind dezvoltarea activităților raționale ale omenirii.

În esenţa Noosfera, este considerată următorul strat geologic evolutiv, ridicând nivelul planetei de la "Viu" la "Conştiinţă". Teoriile în jurul acestui subiect afirmă că apariţia noosferei este parte naturală a lanţului evolutiv.

Din această perspectivă, Realitatea este văzută ca un sistem ierarhizat, complex, constituit din niveluri diferite de organizare ale materiei (geosferă-biosferă-noosferă), aflat într-un echilibru dinamic evolutiv (geostazie/georezie planetară). În funcţie de natura problemei de rezolvat, a temei de abordat se cer utilizate concepte, modele teoretice şi instrumente specifice. În funcţie de întrebarea pusă naturii putem avea:

- o perspectivă *astro-geofizică* (studiul "suportului" pe care viaţa este aşezată, cu particularităţile lumii anorganice, aplicaţii tehnice)
- o perspectivă *biologică* (studiul anatomiei şi fiziologiei viului, al comportamentului vieţuitoarelor; regnul vegetal-animal, medicină, biologie, ecologie,)
- o perspectivă *spirituală* (studiul comportamentului uman la nivel de individ şi omenire; psihologie, neuroștiințe, studiul Minţii, al Conştiinţei, al sensurilor profunde ale întregului context astro-bio-geofizic numit generic Gaia,)

Pentru fiecare domeniu în parte există o bază teoretică specifică, tehnici şi tehnologii de studiu, clasificări, posibilităţi de utilizare. Astfel, în domeniul Energo-Material (generalizarea realităţii fizice) utilizăm matematica, fizică şi chimia ca instrumente de analiză şi descriere.

Studiul Viului din perspectivă biologică necesită ingrediente suplmentare: o viziune cibernetică, organică, teorii noi precum: *Teoria sistemelor disipative, Teoria haosului* şi a *bifurcaţiilor, Teoria catastrofelor, Geometria fractală*, pe scurt, elemente de fizica Complexităţii [4].

Pentru studiul proceselor cognitive, a relaţiei Creier-Minte, a Conștiinței sunt necesare ingrediente noi, dincolo de cele utilizate în studiul astro-bio-geofizic. Din această perspectivă, apariţia şi dezvoltarea fizicii cuantice, dublată de apariţia şi dezvoltarea nanotehnologiei a adus în discuţie un nou ingredient esenţial în înţelegerea şi modelarea formală a interacţiunii dintre geosferă, biosferă şi noosferă şi anume: *informaţia* (văzută ca dimensiune ontologică alături de materie şi energie). Triada

Informatie-Energie-Materie oferă cadrul în care Omul se redefineşte în acord cu relaţia: *Câmp cuantic – Univers energo-material – Conştiinţă.* Ştiinţa aduce nivelul noosferei la cel de lume Spirituală, fapt ce fundamentează şi justifica saltul Omului de la cel de Homo Faber la Homo Universalis. Răspunsul lui Srodenger la întrebarea: *Ce este Viaţa?* devine astfel relevant nu doar filozofic: „*Şi materie şi Spirit*".

Apare prima concluzie: ne aflăm azi în faţa unui salt de paradigmă în ştiinţă, un up-grade conceptual din perspectiva căruia se naşte o nouă Viziune asupra Universului şi a relaţiei Om-Mediu. O viziune multi- şi transdisciplinară, holistă, ce impune o schimbare de mentalitate la nivelul omenirii, o reformulare profundă a reperelor față de care omenirea se orientează, a valorilor ce definesc Omul conştient de poziţia şi rolul său în Univers.

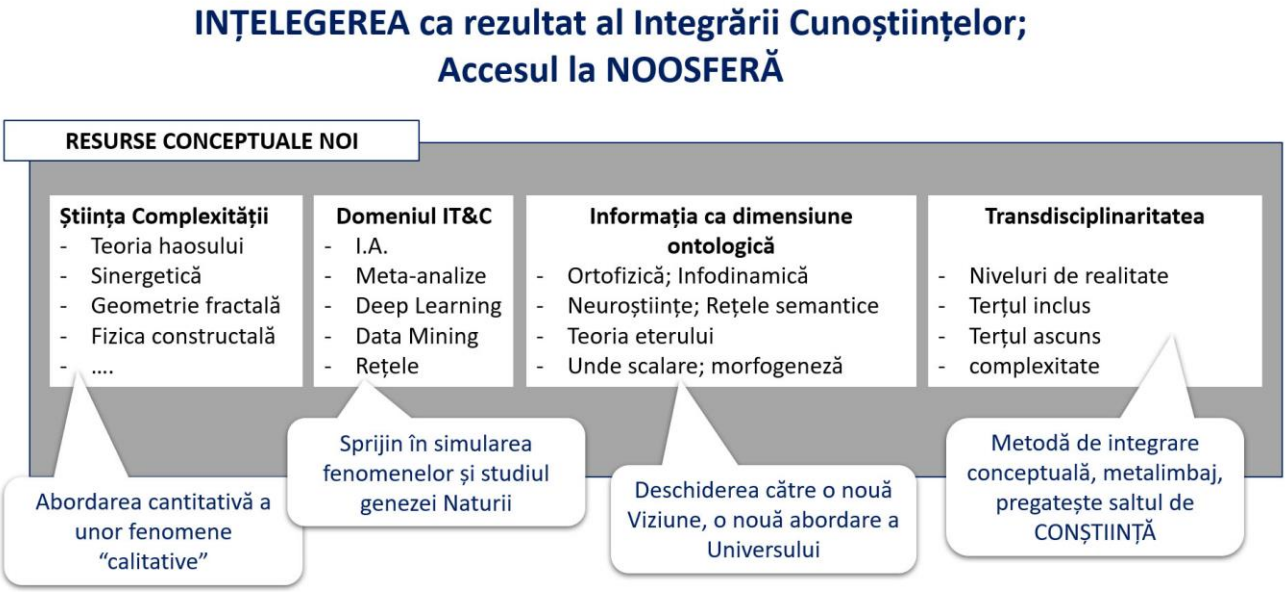


Fig. 1. Resursele conceptuale ce restructurează Noosfera

Despre o ştiinţă a Complexităţii

„Simplitatea este o Complexitate rezolvată"
C. Brâncuşi

Realitatea ce trebuie manageriată azi este un amestec de sisteme Naturale şi Artificiale ce se definesc şi se influenţează reciproc, generând o evoluţie calitativ diferită, parţial controlabilă, parţial nepredictibilă ce necesită a fi studiată multidisciplinar, printr-o reevaluare a metodologiilor şi tehnicilor de modelare, de caracterizare şi predicţie.

Din investigaţile efectuate pe plan mondial privind direcţiile ce merită dezvoltate în vederea structurării unei paradigme ale acestui hibrid Natural/Artificial, se afirmă că: singura metoodologie capabilă să abordeze integrativ un obiect de o asemenea diversitate este cea oferită de ştiinţa Complexităţii. Numeroase lucrări ştiinţifice publicate afirmă că ştiinţa sistemelor complexe trebuie să devină pilonul conceptual al societăţii moderne în timp ce Transdisciplinaritatea fundamentată de Basarab Nicolescu include Complexitatea ca unul dintre cei trei piloni definitorii.

Definirea Complexității a evoluat în timp pe măsură ce cunoștințele teoretice și experimentale acumulate a premis diferențierea dintre un sistem Complicat și un sistem Complex. Astfel: în 1996, Kauffman afirmă: "*un sistem complex poate manifesta proprietăţi ce nu pot fi cu-adevărat explicate*

prin studiul oricât de amănunţit al elementelor componente. Întregul, într-o manieră complet nestatistică poate manifesta proprietăţi emergenete, colective, prorpeităţi care nu au nici o semnificaţie în cadrul dinamicii părţilor". Altfel spus, întregul are legi proprii ce izvorăsc din dinamica părţilor şi care se manifestă atâta timp cât întregul nu este fragmentat.

În 1997, Bar-Yam defineşte: "*pentru a înţelege comportarea unui sistem complex trebuie să înţelegem nu numai evoluţia părţilor ci şi modul în care acestea, interacţionând, generează însuşi întregul*", pentru ca în 1998, Cilliers să afirme: "*complexitatea nu este localizată undeva la un anumit nivel de structurare al unui sistem. Deoarece complexitatea este o proprietate născută din interacţiunea părţilor ce îl compun, complexitatea se manifestă doar la nivelul sistemului însuşi*."

Se poate observa că definiţiile evoluează treptat pentru a surprinde esenţa complexităţii. Altfel spus, a surprinde şi caracteriza Complexitatea este necesar un cadru ontologic nou, un set de concepte şi o metodologie, respectiv o tehnică experimentală adecvată. "*Complexitatea nu este o metodologie, sau un set de instrumente (deşi ni le furnizează pe acestea din urmă). În mod sigur ea nu este o modă, o atracţie de moment. Ştiinţa complexităţii produce un cadru conceptual, un nou mod de a gândi, un nou mod de a privi lumea*." sunt cuvintele lui E. Mitleton-Kelly, promotoare a ştiinţei complexităţii din fruntea unui department de notorietate din London School of Economics.

Evoluția Complexității

A înțelege și mai ales a utiliza concret instrumentele și teoriile furnizate de știința Complexității este facilitată azi de existența unor sinteze structurate in format hipertext si care prezintă evolutiv etapele principale ce au condus la integrarea unei viziuni, noi alături de prezentarea grupurilor de autori ce au conlucrat în acest domeniu, demonstrând înca odata faptul ca evolutia cunoașterii poate fi asemănată cu o „ștafetă" & „maraton". O evoluție ce cuprinde generații ce își transmit, rafinează, restrucurează continuu conceptele și instrumentele prin care putem înțelege din ce în ce mai profund Universul în care suntem scufundați.

Printre caracteristicile esențiale ale unui sistem complex (SC) remarcăm: ***Emergența*** – comportamentul global al sistemului nu poate fi prezis doar prin analiza părților sale individuale. Proprietăți noi apar ca rezultat al interacțiunilor dintre componente. ***Interconectivitate*** – componentele sunt puternic interconectate, iar schimbările într-o parte a sistemului pot avea efecte asupra întregului. ***Auto-organizare*** – SC au capacitatea de a-și ajusta structura și comportamentul fără o coordonare externă strictă. ***Dinamism și adaptabilitate*** – SC evoluează în timp și se adaptează la schimbările din mediu. ***Sensibilitate la condițiile inițiale*** – evoluția SC depinde de contex, de condițiile inițiale, motiv pentru care reproductibilitatea variază. ***Comportament nelinear*** – relația dintre cauze și efecte nu este direct proporțională, iar micile schimbări pot avea efecte disproporționate. ***Ierarhie și modularitate*** – SC pot avea structuri ierarhice sau module interconectate, ceea ce le permite să funcționeze eficient. ***Reziliență*** – capacitatea de a rezista și de a se recupera după perturbații externe. Printre exemplele clasice de **SC** se numără: *ecosistemele, economia globală, internetul, rețelele sociale, creierul uman* și *sistemele climatice.*

Informaţia ca dimensiune ontică

"Adevarata semnificație a istoriei în orice UNIVERS
este naşterea şi dezvoltarea CONŞTIINȚEI"
M. Drăgănescu,

Studii din ce în ce mai aprofundate abordează o cu totul altă accepţiune asociată termenului de informaţie, atribuindu-i acesteia o dimensiune ontică. Desprinsă ca entitate profundă şi independentă alături de energie şi materie, informaţia se redefineşte pentru a surprinde două aspecte de bază: un *aspect fizic* (identificabil în construcţia fizică a Universului) şi unul *fenomenal* (identificat ca proprietate ce fundamentează însuşi actul trăirii conştiente).

Deşi în literatura internaţională asemenea tatonări privind redefinirea conceptului de informaţie sunt de dată recentă (Wheeler – 1990, D. Chalmers 1990-1998), în literatura naţională asemenea studii s-au elaborat încă din 1970. Remarcabile în acest sens sunt lucrările: *Eseu de biologie informaţională* a lui V. Săhleanu (1973), *Spiritualitate, Informaţie, Materie* (1988) şi *Inelul lumii materiale* (1989) a lui M. Drăgănescu sau *Sinergia, Informaţia şi Geneză sistemelor* a lui P. Constantinescu (1990).

Pornind de la viziunea shenoniană conform căreia informaţia era cea care "suprimă o incertitudine", şi implicit rezolvă problema alegerii între "ipoteze" predefinite – fără însă a aduce un plus de cunoaştere- noile teorii şi modele urmăresc să atribuie noţiunii de Informaţie proprietăţi noi, universale, trans-subiective, morfogenetice.

Prin structurarea ortofizicii, Mihai Drăgănescu duce mai departe viziunea asupra triadei: Informaţie-Energie-Materială), postulând şi definind o *realitate structural – fenomenologică* (spațio-temporală, energo-materială) ce izvorăşte dintr-o realitate profundă, o ***Sursă*** pe care o numeşte "Ortoexistenţă". Din această perspectivă, *"...ceea ce ne propune Mihai Drăgănescu se află, în egală măsură dincolo de ştiinţă, dincolo de filosofie şi dincolo de ocult. Este dincolo de ştiinţă prin depăşirea formal-structuralului pe care o propune. Este dincolo de filosofie prin concreteţea demersului care nu se limitează la speculaţie abstractă. Este dincolo şi de ocult prin aducerea profunzimilor într-o preajmă cotidian accesibilă. Ce este atunci structural-fenomenologia? Pe scurt ar putea fi forma de cunoaştere şi acţiune asociată comportamentului mental integral",* Acad. Gheorghe Ștefan [5].

Astfel pe lângă informaţia structurală specifică descrierii proceselor informatice, biofizice, neurologice Mihai Drăgănescu defineşte o „Informaţie fenomenologică" , deschizând drumul către un studiu ştiinţific al Conştiinţei. Acad. Gheorghe Ștefan esențializează: „*informaţia structurală din natură sau cea artificială a tehnologiilor informatice reprezintă manifestări trunchiate ale informaţiei fenomenologice. Le vom înţelege şi folosi consistent cu natura lor profundă numai dacă vom fi în stare să le gândim ca specii ale corespondentului lor fenomenologic".*

Pe scurt, *Ortofizica,* postulează existenţa unei realităţi profunde numită *ortoexistenţă* şi considerată ca fiind atât sursă cât şi substrat al unui Univers. Pe acest palier al existenţei coexistă o materie potenţială profundă (*ortomateria* sau *lumatia*) şi *informateria*, definită ca materie informaţională în care informaţia se manifestă în primul rând fenomenologic. Cuplarea dintre informaterie şi ortomaterie dă naştere *materiei* din Univers, care, pe palierul viului capătă proprietăţi specifice noi: *proprietăţile fenomenologice de sens, continuitatea psihologică şi continuificarea realităţii spaţio-temporale*.

În acest model Viul are acces la informaterie printr-o interacţiune specifică numită *introdeschidere* prin care organismul viu poate explora fenomenologic realitatea profundă (qualia) . Procesul de introdeschidere este asimilat cu un act de percepţie globală, manifestat obligatoriu în trăirea subiectivă ce poate fi *uneori* redus la nivel structural şi denumit (*procesare semantică*). Acest

proces, puţin studiat din perspectiva prezentată, poate constitui atât baza conceptuală necesară studiului ştiinţific al Conştiinţei dar şi un început de explicaţie raţională pentru fenomene în care subiectul este parte componentă a "lanţului de măsură", în acţiuni precum *biodetecţia, biolocaţia, clarviziunea, premoniţia etc.* În baza acestei interacţiuni subiectul poate avea acces la informaţia structurată în informateria din Ortoexistenţă. Această interacţiune nu este percepută conștient de subiect deși este „fixată" in creier (ca un program downloadat arhivat despre care nu stim ce rol are pana nu il dezarhivam). Aceasta etapă de „însămânțare" a minții a fost numită de Drăgănescu: *afiire*.

Sistemul nervos central, (în mod esenţial emisfera dreaptă), este capabil să transforme treptat această „trăire profundă" (această interacţiune fenomenologică, sămânța) în senzaţii şi sentimente (qualii) care ating la un momentdat un nivel intern de conştientizare definit de teoria Ortofizică prin verbul *„a şti"*. Procesarea ulterioară a pachetului de stări de către emisfera stângă aduce în final rezultatul introdeschiderii la un nivel accesibil raţiunii, nivel caracterizat de verbul *„a spune"*. În acest mod, o interacţiune fenomenologică lasă „urme" într-o realitate accesibilă unei gândiri raţionale, specifică operării structurale şi destinate în special comunicării verbale. Studiul acestui model structural-fenomenologic poate conduce la noi perspective asupra procesului de creativitate şi inovativitate, poate creea modele şi tehnici de educaţie pentru îmbunătăţirea performanţei uname în domeniul creativităţii tehnice şi tehnologice, fapt esenţial în consolidarea Societăţii Cunoaşterii.

Ortofizica postulează şi o reciprocă a fenomenului descris mai sus. Astfel, atenția intensă asupra unei noţiuni, unui cuvânt sau simbol, poate declanşa odată cu trăirea stărilor şi senzaţiilor profunde ataşate, o tranziţie de la nivel structural la cel fenomenologic. Altfel spus un sistem viu precum o ființă umana *(arhem)* ar avea în anumite condiţii capacitatea de a induce modificări în ortoexistenţă prin accesul la *informateria nestructurată*. O asemenea capacitate ar fi echivalentă cu generarea controlată a materiei prin inducţia de cuplare controlată dintre informaterie şi lumatie (definiția ortotehnologie) sau cu o tehnică de modificare locală a legilor generale ale Universului în care subiectul este scufundat (ortochirurgie existenţială).

Privit cu mult scepticism la momentul publicării, modelul ortofizic s-a dezvoltat și rafinat grație implicării fizicii cuantice. Remarabil este modelul fizicianului John Archibald Wheeler: „Principiul antropic participativ" (1990) bazat tot pe definirea Informației ca dimensiune ontologică (celebra afirmație It from Bit). Printre postulările modelului două se suprapun peste modelul Ortofizic: „Spațiul acționează asupra materiei, spunându-i cum să se miște. La rândul său, materia reacționează înapoi asupra spațiului, spunându-i cum să se curbeze." (conexiune intre ortoexistență și existență în procesul de geneză a Realității), respectiv rolul Omului ca generator de informație prin procese structural-fenomenologice: „Universul este o „buclă logică" în care fizica dă naștere participării observatorului; participarea observatorului dă naștere la informații; iar informaţia dă naştere fizicii".

Ca și concluzie, putem afirma că Ingineria își lărgește orizontul de o manieră care impune o reconsiderare a sistemului educațional tehnic, de o manieră transgenerațională, transdisciplinară bazată pe cunoștințe radical noi și tehnologii didactice adecvaate (androgogie, heutagogie).

Transdisciplinaritate şi Spiritualitate

„Metafizica este geometria proiectivă a lumii spirituale", L. Blaga

Creşterea continuă a difuziei cunoştinţelor în proiectarea şi producţia de artefacte a condus ineret la specializări, la structurarea de discipline, la diferențieri în piaţa muncii. O Realitate coerentă a fost fragmentată în peste 8000 de discipline şi mult mai multe specializări. Fiecare disciplină s-a

cuagulat în jurul unui misiuni specifice, şi-a agregat o reţea de repere, o reţea semantică şi o ierarhie socială. Deşi există o platformă conceptuală comună (matematica, fizica, chimia şi informatica), putem afima că treptat multe din discipline s-au izolat, rămânând în afara evoluţiei ştiinţei. Complexitatea problemelor reale ce trebuiesc rezolvate se loveşte de bariera de comunicare, cunoaştere şi implicare a diferitelor discipline, fapt ce distorsionează problematizarea, reduce şansa de identificare a soluţiilor utile şi nu în ultimul rând crează tensiuni sociale. Se simte astfel nevoia de integrare transdisciplinara, de formare a unui limbaj de interfaţă prin esenţializarea cunoştinţelor şi integrarea lor în programe educaţionale de pregătire a unor specialişti „integratori".

Dificultatea de înţelegere a complexităţii lumii în care trăim din perspectiva disciplinară a stimulat naşterea unei viziuni integrative, holiste. În 1994 în Portugalia se adopta Carta Transdiciplinaritatii [6]. Printre iniţiatori şi semnatari ai acestei borne de hotar în gândirea omenirii se află Acad. Basarab Nicolescu, un fizician cuantist de marcă, filozof, om de cultură. În viziunea sa, Transdisciplinaritatea este o abordare a cunoașterii care depășește granițele disciplinelor tradiționale, integrând perspective multiple pentru a obține o înțelegere holistică a Realității. Nicolescu definește transdisciplinaritatea ca fiind „*ceea ce este în același timp între, printre și dincolo de orice disciplină*", oferind un cadru unificat pentru a explora complexitatea Naturii în integralitatea sa.

Transdisciplinaritatea nu este doar o metodă academică, ci o filozofie a cunoașterii, cu implicații majore în educație, știință și societate. În viziunea lui Basarab Nicolescu, transdisciplinaritatea nu se limitează doar la domeniile științifice și academice, ci integrează și dimensiunea spirituală a existenței umane. El argumentează că nivelurile de realitate nu sunt doar fizice sau materiale, ci includ și dimensiuni subtile, cum ar fi *conștiința, sensul existenței* și *experiențele interioare*. Prin acest demers dimensiunea spirituală capăta legitimitate în lumea științifică.

Abordarea transdisciplinară a Realităţii urmăreşte depăşirea dualismului Ştiinţa – Religie, având ca element central *Conştiinţa*, considerată un *nivel de realitate* cu propriile sale legi și nu un fenomen biologic. Acesta abordare deschide calea către explorarea unor concepte precum *unitatea ființei, interconectivitatea și experiențele transpersonale.* Spiritualitatea devine dimennsiunea integratoare ce urmăreşte *deschiderea ființei către sacru, către un sens mai profund al existenței.*

Concluzii

Cele prezentate sugerează cadrul conceptual în care mintea omului se reclădeşte pe alte valori şi principii. Tehnologia informaţională şi Internetul au permis străpungerea barierelor spaţio-temporale permiţând dialogul rapid, continuu crescător între „celulele" ce formează omenirea ca organism unitar. Ştiinţa Complexităţii a fundamentat procesele emergente, de auto-organizare creând baza teoretică pentru înţelegerea diferenţelor dintre sistemele naturale (autopoietice) şi cele artificiale (allopoietice). Apariţia şi evolutua exponenţiala a tehnologiilor informationale au permis, dincolo de comunicare, densificarea informaţiilor la nivel de Noosfera (*Data Mining, Deep Learning)* iar apariţia *Inteligenţei Artificiale* a devenit instrumentul ce poate opera şi esenţializa însăşi Noosfera. Integrarea informaţională la acest nivel a dus la generarea cadrului de studiu conceptual privind natura Conştiinţei, a Omului ca fiinţă gânditoare şi creativă, deschizând drumul unei metamorfoze a Minţii Omului devenit conştient de valoarea Vieţii precum şi de responsabilitatea sa faţă de echilibrul planetei GAIA. În tot acest context teoretic Ingineria este chemată să genereze infrastructura în acord cu legile revizuite ale Nsturii și a rolul său în dinamica Universului, respectiv să contribuie la structurarea unui sistem de învăţământ capabil să ajute integrarea omenirii în Societatea Conștiinței.

Bibliografie

1. KLEIN W.; TURCOTTE D.L. *Geocomplexity and the physics of earthuakes*, ed. Wiley, ISBN-13 : 978-8126549733
2. MICHENER, K. s.a., *Defining and Unraveling Biocomplexity*, BioScience, dec. 2001, Vol 51 Nr.12, pp. 1018-1023, Disponibil: https://www.researchgate.net/publication/294684731_Defining_and_unraveling_biocomplexity (vizitat 12 02 2025)
3. MUNTEANU, F.; ZUGRĂVESCU, D. *Planeta pământ – planetă vie*, Ed. AGIR., 2015, 387 p., ISBN: 978-973-720-582-7
4. Springer, *Encyclopedia of Complexity and Systems Science*, 2017, 6000 p., ISBN-13 9781493919789
5. GHEORGHE. M. S Informaţia fenomenologică şi filosofia profunzimilor la început de mileniu, Disponibil: https://users.dcae.pub.ro/~gstefan/2ndLevel/nonTechnicalTexts/2011MD.pdf (vizitat 14.02.2025)
6. CIRET, *Charte de la Transdiciplinarite*, Disponibil: https://www.ciret-transdisciplinarity.org/chart.php vizitat (12.02.2025)

CZU: 576.89:597.6
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p39-51

STRUCTURA FAUNEI HELMINTICE A BUFONIDELOR (AMPHIBIA*:* BUFONIDFAE) ÎN REPUBLICA MOLDOVA

STRUCTURE OF THE HELMINTH FAUNA OF TOADS (AMPHIBIA: BUFONIDFAE) IN THE REPUBLIC OF MOLDOVA

Gherasim Elena, *dr., lector univ.*
USM, Institutul de Zoologie, UPS „Ion Creangă" din Chișinău
ORCID: ID 0009-0005-6931-1135, gherasimlenuta@gmail.com

Gherasim Elena*, PhD. university lector,*
SUM, Institute of Zoology, UPS "Ion Creanga" from Chisinau
ORCID: ID 0009-0005-6931-1135, gherasimlenuta@gmail.com

Abstract. *This scientific paper reflects data on the determination of the diversity of the helminth fauna in the anuran amphibian Bufo bufo Linnaeus, 1758 and Bufo viridis Laurenti, 1768 species, of the Bufonidae family, as well as their role as biological indicators of the ecosystems populated by them. The helminthological researches of amphibians were carried out during 2013-2024 in the Laboratory of Parasitology and Helminthology of the Institute of Zoology of the State University of Moldova. Amphibians were assessed from different types of natural and anthropized, terrestrial and aquatic ecosystems, and as a result of helminthological investigations carried out in different types of aquatic and terrestrial ecosystems, as well as according to the main phenological phases of the host species, the presence of 22 helminth species was established, of which trematodes – 11 species, nematodes – 7 species, acanthocephalans – 3 species and monogeneans one species. The helminthological surveys were carried out according to the age structure of the host, habitat type and geographical area. The bioindicator significance of established helminth species was presented for an ecological assessment of the studied area.*
Keywords*: amphibian, anura, Bufo bufo, Bufo viridis, helminth fauna, Moldova.*

Introducere

Anurele constituie un grup de vertebrate indispensabil în biocenoze. Acestea sunt prădătoare pentru o mare diversitate de nevertebrate acvatice și semiacvatice (rareori de vertebrate). În plus, sunt pradă pentru prădători vertebrați de nivel trofic superior, reprezentați prin gazde intermediare, intercalare (mezocercar), complimentare, paratenice (metacercar) și definitive pentru diferiți taxoni de helminți [2-6, 9, 11, 14, 15].

Starea habitatului lor influențează semnificativ formarea faunei helmintice la amfibieni. Acestea formează caracteristicile biologiei și ecologiei lor, și anume modul de viață, precum și varietatea spectrului trofic [12].

Diversitatea faunei parazitare specifice speciilor de amfibieni *Bufo bufo* și *Bufo viridis* din familia Bufonidae constituie o componentă esențială a biotopurilor terestre și acvatice (doar în perioada de reproducere) și alcătuiesc relații ecologice specifice. Unul din principalii factori biotici, care condiționează structura efectivului numeric a populației gazdă este factorul parazitar, care, influențează structura și funcționarea biocenozei în ansamblu.

În contextul evaluării stării ecologice a ecosistemelor și recunoașterii surselor de răspândire a parazitozelor la diverse specii de animale s-a efectuat un studiu batracologic și helmintologic complex al speciilor de amfibieni *Bufo bufo* și *Bufo viridis*, din familia Bufonidae, precum și identificarea rolului acestora ca gazde, ca vectori, dar și rolul lor în formarea și menținerea focarelor de zoonoze parazitare.

Material și metode

Aria de studiu cuprinde ecosisteme naturale și antropice, acvatice și terestre specifice speciilor de amfibieni *Bufo bufo* și *Bufo viridis* din zona de Centru, zona Nord și zona de Sud a Republicii Moldova. Eșanțioanele biologice s-au colectat în perioada de viață activă a bufonidelor (martie-octombrie) în dependență de structura de vârstă.

Investigațiile helmintologice au fost efectuate pe o perioadă de peste 10 ani (2013-2024), în Laboratorul de Parazitologie și Helmintologie a Institutului de Zoologie al Universității de Stat din Moldova.

Determinarea bufoniselor, s-a efectuat prin metode clasice specifice, care se referă la parametrii și indicii morfometrici [1, 16, 17].

Analiza helmintologică a probelor biologice a fost efectuată în conformitate cu metoda standard de devitalizare a gazdei și examinarea tuturor organelor interne ale acesteea [23]. Organele interne au fost analizate helmintologic cu ajutorul compresoarelor marcate, s-au prin spălări succesive.

Colectarea, fixarea, determinarea și prelucrarea materialului helmintologic a fost realizate în conformitate cu metode recomandate de diferiți autori [8, 10, 18, 19, 20, 21, 22, 24]. Determinarea materialului helmintologic a fost executat după metode standard [21].

În scopul stabilirii gradului de infestare cu helminți, a fost calculat indicele de intensitate (II, exemplare) și extensivitatea invaziei (EI, %) [8].

Cercetările helmintologice la speciile de bufonide *Bufo bufo* și *Bufo viridis,* care au avut ca obiectiv stabilirea structurii faunei helmintice a acestora, au permis obținerea unor rezultatele importante întru aprecierea importanței medical veterinare a amfibienilor din familia Bufonidae.

Rezultate și discuții

Având în vedere faptul că amfibienii de pe teritoriul țării noastre, sunt specii care habitează două medii de viață caracteristice: terestru și acvatic pe parcursul întregului ciclu de viață anual și vital, acestea reprezintă unii dintre principalii vectori ai agenților parazitari din mediul de viață acvatic în cel terestru și invers. Unul dintre principalii factori care influențează esențial activitatea amfibienilor este reprezentat de factorii de mediu, care se reflectă direct asupra structurii faunei helmintice a acestora.

Pentru caracteristica complexă a faunei helmintice a amfibienilor, la nivelul întregii țări a fost evaluată fenologia multianuală a acestor specii de amfibieni ecuați din familia Bufonidae (Tabelul 1).

Investigațiile helmintologice realizate la bufonide au pus în evidență prezența a 22 de specii de agenți parazitari, dintre care 19 – s-au determinat la broasca-râioasă-brună, iar 18 specii au fost stabilite la broasca-râioasă-verde.

Din punct de vedere al încadrării taxonomice, speciile de helminții se încadrează în 3 Phylum-uri (Platyhelminthes, Nematoda, Acanthocephala), 4 clase (Trematoda, Monogenea, Secernentea,

Palaeacanthocephala), 10 ordine (Plagiorchiida, Echinostomida, Diplostomida, Spirurida Ascaridida, Strongylida, Rhabditida, Echinorhynchida, Polymorphida, Polystomatida), 17 familii (Omphalometridae, Haematoloechidae, Gorgoderidae, Lecithodendriidae, Cyathocotylidae, Pleurogenidae, Diplodiscidae, Diplostomatidae, Strigeidae, Macroderoididae, Cosmocercidae, Spirocercidae, Molineidae, Rhabdiasidae, Echinorhynchidae, Centrorhynchidae, Polystomatidae) și 21 de genuri (*Opisthioglyphe, Haematoloechus, Gorgoderina, Pleurogenes, Pleurogenoides, Prosotocus, Diplodiscus, Strigea, Haplometra, Holostephanus, Tylodelphys, Cosmocerca, Oswalcocruzia, Spirocerca, Ascarops, Agamospirura, Rhabdias, Acanthocephalus, Pseudoacanthocephalus, Sphaerirostris, Polystoma*).

Tabelul 1. Fenologia speciilor de amfibieni *Bufo bufo* și *Bufo viridis* în condițiile Republicii Moldova

Nr. d/o	Specia	Ieșirea din faza dehibernare	Deplasaea spre locurile estivale	Ontogeneza			Deplasarea de la locurile estivale	Inițierea fazei de hibernare
				Dezvoltarea embrionară	Dezvoltarea larvară			
				Ou	Larva	Realizarea metamorfozei și ieșirea juvenililor pe uscat		
		t^0C	t^0C	Durata / zile	Durata / zile	Durata / zile	t^0C	t^0C
1.	*Bufotes (Bufo) viridis*	+12.7	+15.2	9-10	41-43	41-45	+11.2	+7.0
2.	*Bufo bufo*	+7.1	+8.9	9-15	39-42	42-43	+11.2	+6.8

Întru evaluarea datelor științifice obținute și reflectate în tabelul nr. 2, putem menționa că fiecare specie gazdă din familia Bufonidae este caracterizată printr-o structură specifică a faunei lor helmintice pentru care, principalii indici helmintologici sunt variabili, iar extensivitatea invaziei (E. I – %) – oscilează de la 1,1% din cazuri cu specia *Opisthioglyphe ranae* la specia gazdă *Bufo bufo*, la – 75,0% din cazuri cu *Oswaldocruzia filiformis* la specia gazdă *Bufo viridis*. În același timp, intensivitatea invaziei (I.I – ex.) într-o gazdă este destul de fluctuantă, putând varia de la – 1 ex. cu specia *Diplodiscus subclavatus* la specia gazdă *Bufo bufo* și *Pleurogenes claviger* la specia gazdă *Bufo viridis*, până la – 630 ex. de *Ascarops strongylina* la specia gazdă *Bufo bufo*, sau 145 ex. a aceleași specii de nematode la specia gazdă *Bufo viridis* (Tabelul 2).

La broasca-râioasă-brună (*Bufo bufo*) din cele 19 specii de helminți depistate, grupul predominant este reprezentat de trematode (n=9) care constituie 47,49% din cazuri, nematode cu

31,6% din cazuri (n=6), acantocefali cu 15,8% din cazuri (n=3) și monogene (n=1) cu 5,3% din cazuri (Figura 1).

Tabelul 2. Gradul de infestare a bufonidelor (*Bufo bufo, Bufo viridis*) în condițiile Republicii Moldova

No.	INVAZIA	GAZDA			
		Bufo bufo		***Bufo viridis***	
		EI - %	***II – ex.***	***EI - %***	***II – ex.***
Trematoda					
1.	*Opisthioglyphe ranae*	1,1	3	2,27	1-6
2.	*Haematoloechus variegatus*	4,9	1-2	2.27	1-2
3.	*Gorgoderina viteliloba*	12,3	1-4	-	-
4.	*Pleurogenes claviger*	42,6	1-15	2,27	1
5.	*Pleurogenoides medians*	9,55	1-21	4,55	1-13
6.	*Prosotocus confusus*	40,2	1-33	32,8	1-64
7.	*Diplodiscus subclavatus*	1,20	1	-	-
8.	*Strigea sphaerula*, mtc.	-	-	2,27	1-4
9.	*Haplometra cylindracea*	-	-	44,5	1-29
10.	*Holostephanus volgensis*, mtc.	42,3	1-6	-	-
11.	*Tylodelphis excavata*, mtc.	11,3	55	27,7	1-89
Secernentea					
12.	*Cosmocerca ornata*	64,3	1-8	20,00	1-6
13.	*Oswaldocruzia filiformis*	21,4	1-3	75,00	1-9
14.	*Oswaldocruzia duboisi*	28,6	1-5	21,4	1-3
15.	*Spirocerca lupi*, larva	-	-	73,2	1-95
16.	*Ascarops strongylina*, larva	22,5	1-630	12,3	1-145
17.	*Agamospirura sp.*, larva	21,2	8-32	42,3	1-32
18.	*Rhabdias bufonis*	70,0	5-48	59,09	1-18
Palaeacanthocephala					
19.	*Acanthocephalus ranae*	21,4	1-3	10,0	3
20.	*Pseudoacanthocephalus bufonis*	11,9	2-8	26,3	1-11
21.	*Sphaerirostris teres*, larva	1,96	1-3	-	-
Monogenea					
22.	*Polystoma integerrimum*	12,3	1-2	20,0	1-3

La broasca-râioasă-verde (*Bufo viridis*) din cele 18 specii de helminți detectate, grupul predominant este reprezentat la fel de trematode (n=8) care constituie 44,4% din cazuri, nematode – 38,9% din cazuri (n =7), acantocefali – 11,1% din cazuri (n=2) și monogene (n=1) cu 5,6% din cazuri (Figura 1).

Astfel, din datele prezentate mai sus, gradul de infestare cu helminți a amfibienilor ecuați din familia Bufonidae, de pe teritoriul țării noastre, este destul de înalt, fiind înregistrat la specia *Bufo viridis* în 64,5% din cazuri, iar la specia *Bufo bufo* în 57, 3% din cazuri, însă putem explica această

diferență ca fiind nesemnificativă în ceea ce privește gradul de infestare cu helminți a amfibienilor ca urmare a interacțiunii acestora cu mediile de viață în care trăiesc.

Bufo viridis este o specie de amfibiani sinantropă, care trăiește în apropierea omului (livezi, grădini, podgorii, terenuri agricole cu sol bine afinat, parcuri etc.) evitând zonele împădurite. În timp ce *Bufo bufo* nu este o specie sinantropă, dimpotrivă, ea populează zonele împădurite, forestiere, zonele de câmpie, cât mai departe de factorul uman [7]. Fiecare dintre aceste zone se caracterizează printr-o diversitate variată a faunei helmintice, care influențează în mod direct structura lor parazitară.

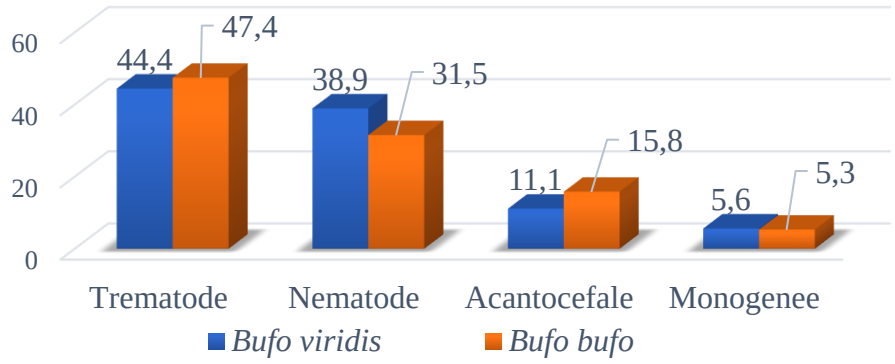


Figura 1. Indicii de extensivitate ai claselor taxonomice de helminți la bufonide

În studiul faunei helmintice la amfibieni, unul dintre principalii factori care influențează diversitatea faunei parazitare a unei gazde este vârsta acesteia, care este însoțită de anumite modificări morfofiziologice, etologice și ecologice, ceea ce conduce și la o modificare a probabilității de infectare [7].

Particularitățile biologice și ecologice ale amfibienilor sunt foarte strâns legate de vârsta lor, iar în acest caz modul de viață este același care determină diversitatea faunei parazitare. Astfel, amfibienii sunt adesea infectați cu monogenee și până la vârsta de doi ani, în ciuda faptului că acest parazit se dezvoltă direct.

Pentru o evaluare complexă a gradului de infestare cu helminți a speciilor *Bufo bufo* și *Bufo viridis* în funcție de vârstă, au fost evaluate helmintologic exemplare din patru perioade ontogenetice: embrioni (ponta), larve, juvenili și adulți.

În ponta și larvele amfibienilor, la nivelul întregii țări, nu au fost stabilite elemente invazive, însă la juvenili s-a stabilit prezența a trei specii de trematode (*Opisthiogliphe ranae, Haplometra cyclindracea, Strigea sphaerula*), care constituie 13,6% din totalul speciilor de helminți și o specie de nematode (*Cosmocerca ornata*) care constituie 4,5% din cazuri. Astfel, formele tinerie de amfibieni au fost infectate cu agenți parazitari în 18,2% din cazuri, în timp ce la formele adulte de amfibieni au fost stabile toate speciile de helminți reprezentate în tabelul nr. 2 (Tabelul 2, Figura 2).

Analiza helmintologică a datelor ne-a permis să stabilim că una și aceeași specie de helminți poate fi comună bufonidelor din perioade ontogenetice diferite, astfel 18,2% din totalul speciilor de helminți depistate sunt specifice atât formelor juvenile cât și celor adulte. Infestarea atât a juvenilor, cât și a formelor adulte de amfibieni din familia Bufonidae cu una și aceeași specie de helminți se explică prin faptul că formele tinere (juvenile) ale acestor specii, după procesul de metamorfoză, părăsesc imediat habitatele acvatice în care s-au dezvoltat și ocupă zone specifice formelor adulte.

În scopul determinării diversității faunei helmintice a bufonidelor în funcție de principalele faze fenologice, amfibienii au fost investigați pe întregul ciclu anual de viață, în perioadele sezoniere

primăvară-vară-toamnă. Astfel, pe parcursul investigațiilor helmintologice din sezonul de primăvară, s-a stabilit că bufonidele când ies din faza de hibernare se caracterizează printr-o structură simplificată a faunei lor helmintice, dar și o prevalență a invaziei de 8,5% din cazuri.

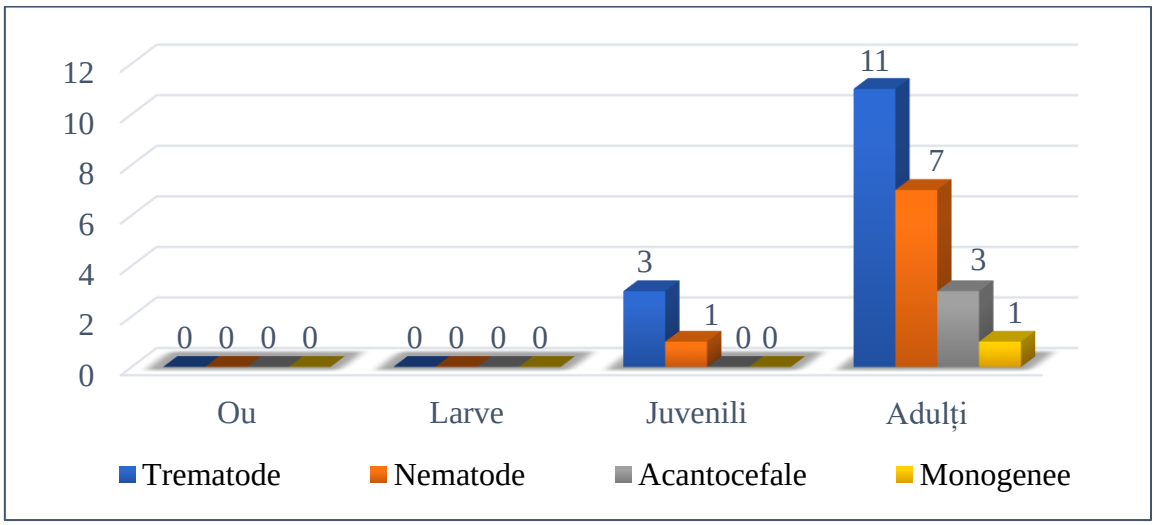


Figura 2. Structura faunei helmintice la bufonide în funcție de vârsta gazdei

Odată cu creșterea temperaturii mediului, în timpul deplasării acestora către locurile estivale (bazinele de reproducere), infestarea bufonidelor s-a înregistrat în 9,2% din cazuri. Ulterior, după finalizarea procesului de reproducere, bufonidelor nu formează cupluri, părăsind astfel bazinele de reproducere în mod solitar, nutriția lor se intensifică și structura lor parazitară la sfârșitul sezonului estival este înregistrată cu o prevalență a invaziei în 71,0% din cazuri. Prin urmare, bufonidele sunt specii de amfibieni care formează agregări, iar în timpul reproducerii acestea acumulează de obicei mai mulți agenți parazitari în același timp.

Toamna, când factorii de mediu nu reprezintă un optim ecologic pentru bufonide, acestea părăsesc zonele estivale și sunt caracterizate de cel mai înalt grad de infestare cu helminți, care constituie 92,5% din cazuri. Treptat, odată cu stabilirea condițiilor de mediu cu temperaturi scăzute, spre inițierea fazei de hibernare, prevalența invaziei capătă valori mai scăzute, fiind de 62,0% din cazuri (Figura 3).

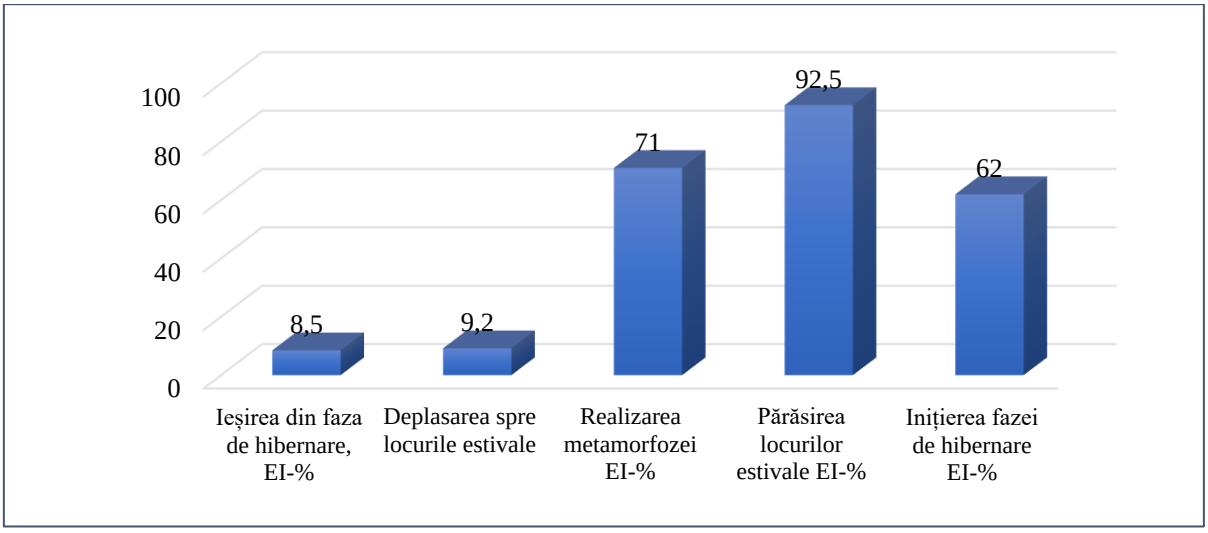


Figura 3. Gradul de infestare cu helminți a bufonidelor în funcție de principalele faze fenologice

Conform datelor obținute, s-a stabilit că variația factorilor ecologici este doar un aspect foarte important nu doar pentru activitatea vitală a bufonidelor, dar și pentru fauna lor helmintică.

Gradul înalt de infestare cu helminți a bufonidelor în perioada părăsirii siturilor estivale este rezultatul prezenței unor gazde intermediare obligatorii în dezvoltarea ciclului de viață pentru anumite specii de helminți.

Deși în sezonul de toamnă, când bufonidele își inițiază faza de hibernare, infestarea acestora a fost stabilită în 62,0% din cazuri, iar primăvara, când acestea ies din faza de hibernare, structura faunei lor helmintice este foarte redusă. Această situație nu ne permite să concluzionăm că reducerea funcțiilor vitale ale organismului gazdei (bufonidelor) sub influența temperaturilor scăzute din timpul sezonului de iarnă reduce semnificativ structura faunei helmintice a acestora.

În același timp, bufonidele sunt caracterizate și de o infestare cu diferite specii de helminți, delimitând astfel cele două habitate ale speciei. Odată cu migrațiile post-reproductive, bufonidele care se întorc din bazinele de reproducere în zonele estivale transportă cu ele fauna parazitară acvatică, dar, deplasându-se spre zonele de hibernare, o pierd treptat.

Monitorizarea și prognoza anuală a situației parazitologice a bufonidelor, face posibilă evaluarea riscurilor de invazie a unui anumit efectiv de animale, dar și luarea în considerare a numărului de animale sensibile.

Deși Republica Moldova este o țară cu o suprafață mică care constituie 33846 km^2, condițiile climatice din zonele de centru, nord și sud sunt diferite, iar prognozele au caracteristici proprii în ceea ce privește structura populației și diversitatea gazdelor intermediare (pentru biohelminți), precum și condițiile mediului de viață într-o anumită zonă.

Conform evaluării datelor helmintologice în funcție de zonă, structura faunei helmintice la bufonide demonstrează că una și aceeași specie gazdă, analizată din diferite situri ale arealului său, are o faună helmintică diferită atât calitativ, cât și cantitativ (Figura 4).

Așadar, aceste divergențe privind structura faunei helmintice și gradul de infestare cu helminți a amfibienilor în funcție de zonă, nu țin doar de factorul trofic, ci și de preferința zonală a bufonidelor și adaptabilitatea acestora la factorii abiotici.

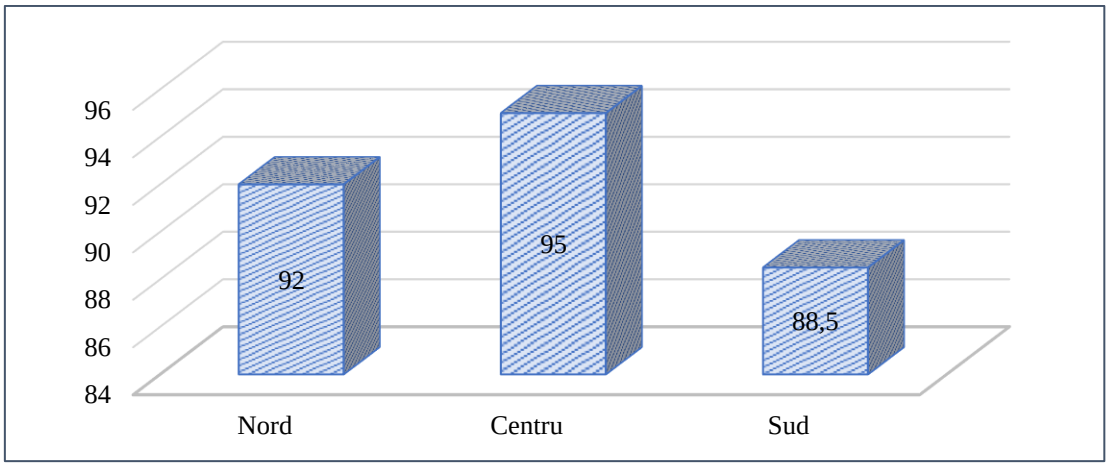


Figura 4. Structura faunei helmintice a bufonidelor în funcție de zona geografică a țării

Pentru a evalua gradul de infestare cu helminți a bufonidelor în aspect de mono- și poliinvazii pe parcursul ciclului lor anual și de viață, s-a stabilit că atât la specia *Bufo bufo* (Figura 5), cât și la specia *Bufo viridis* predomnă infestarea sub aspect de monoinvazie (Figura 6).

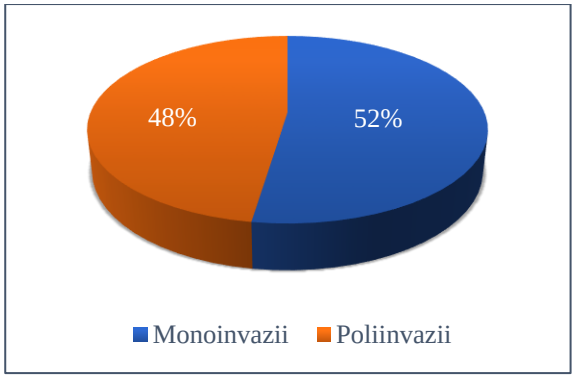


Figura 5. Structura faunei helmintice a speciei *Bufo bufo* în aspect de mono- și poliinvazie

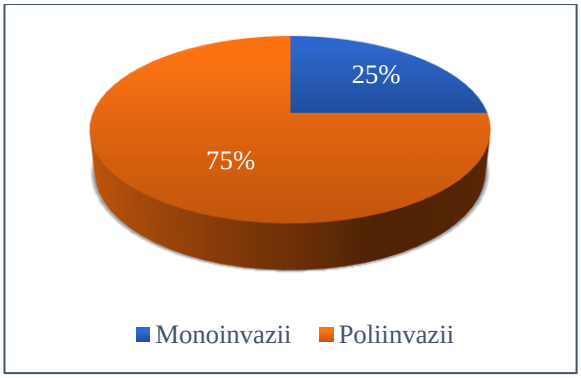


Figura 6. Structura faunei helmintice a speciei *Bufo viridis* în aspecte de mono- și poliinvazie

Diversitatea faunei helmintice la amfibieni în funcție de ciclul biologic al agenților parazitari ne-a permis să determinăm caracteristicile lor evolutive.

Astfel, din cele 22 de specii de helminți stabilite la amfibieni, 22,7% (n=5 specii) se dezvoltă conform modelului monoxen (*Cosmocerca ornata, Oswaldocruzia filiformis, Oswaldocruzia duboisi, Rhabdias bufonis, Polystoma integerrimum*), 18,2% din specii (n =4 specii) se dezvoltă conform modelului dixen (D*iplodiscus subclavatus, Agamospirura sp, Ascarops strongylina, Acanthocephalus ranae*), 54,5% din specii (n =12 specii) se dezvoltă conform modelului trixen (*Gorgoderina vitelilobа, Haematoloechus variegatus, Pleurogenes claviger, Pleurogenoides medians, Prosotocus confususus, Haplometra cylindracea, Opisthioglyphe rane, Tylodelphis excavata, Holostephanus volgensis, Spirocerca lupi, Pseudoacanthocephalus bufonis, Sphaerirostris teres*, larvă) și 4,5% din specii (n=1 specie) se dezvoltă conform modelului tetraxen (*Strigea sphaerula*, mtc.) (Figura 7).

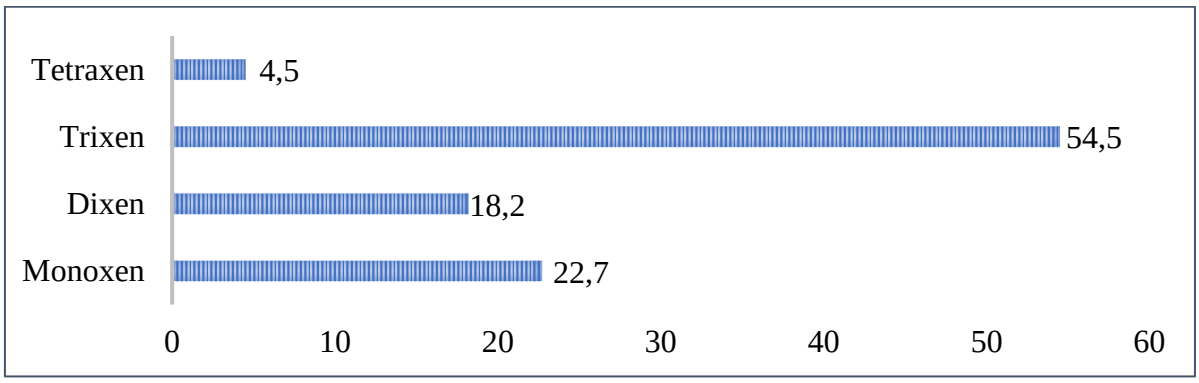


Figura 7. Caracteristica evolutivă a helminților la bufonide

La evaluarea datelor helmintologice obținute, s-a stabilit că în structura faunei helmintice a speciei *Bufo bufo* predomină formele adulte de agenți parazitari, astfel că atunci când specia gazdă este infestată cu trematode, 22,2% sunt metacercarii, iar 77,8% sunt forme adulte de agenți parazitari, atunci când specia gazdă este infestată cu nematode 33,3% sunt stadii larvare, iar 77,7% sunt forme adulte, atunci când speciile gazdă sunt infestate cu acantocefali, s-a stabilit că formele adulte și larvare sunt într-un raport 1:1, atât formele adulte cât și cele larvare constituie fiecare câte 50,0%, iar

monogeneele sunt reprezentați de o singură specie, iar aceasta este o formă adultă (100,0%) (Figura 8).

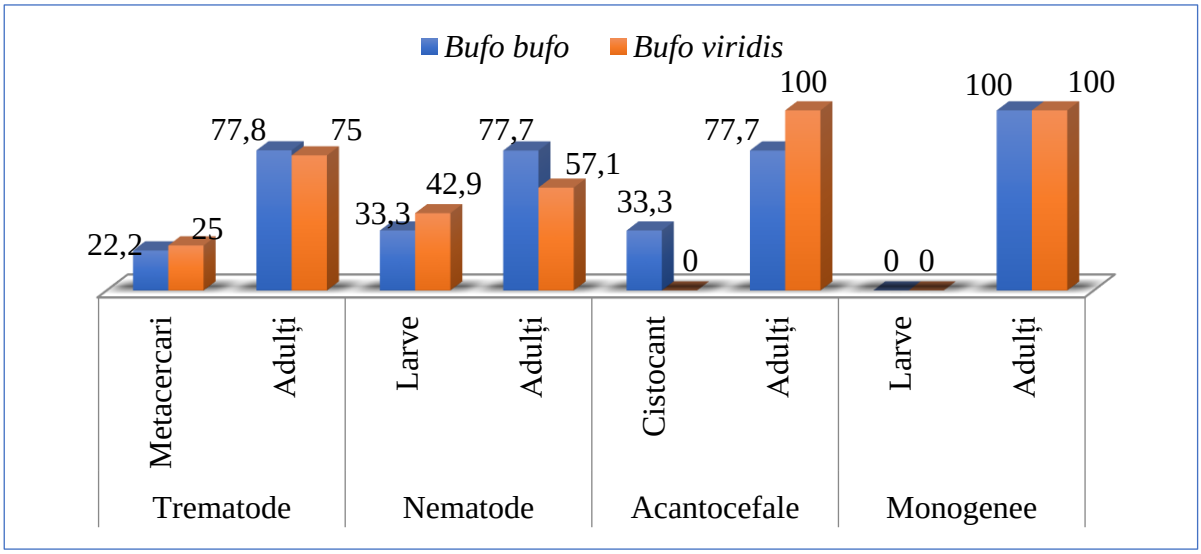


Figura 8. Indicii helmintologici ai speciilor *Bufo bufo* și *Bufo viridis* în funcție de ontogeneza agenților parazitari

Analiza helmintologică a datelor obținute a relevat că în structura faunei helmintice a speciei *Bufo viridis* predomină formele adulte ale helminților, astfel la infestarea speciei gazdă cu trematode, 25,0% sunt metacercari, iar 75,0% sunt forme adulte, la infestarea speciei gazdă cu nematode 9% sunt forme larvare iar 57,1% sunt formele adulte, la infestarea speciei gazdă cu acantocefale, s-a stabilit că exemplarele de helminți sunt toate forme adulte și reprezintă 100,0%, iar monogeneele sunt reprezentați de o singură specie, iar aceasta este o formă adultă (100,0%) (Figura 8).

Prin urmare, conform evaluării structurii faunei helmintice a bufonidelor în funcție de fazele ontogenetice ale helminților identificați, precum și stabilirea rolului acestora ca vectori pentru diferite specii de helminți comune altor animale vertebrate, s-a constatat că atât specia *Bufo bufo*, cât și *Bufo viridis* sunt un vector de interes sporit pentru helminții comuni peștilor în 9,1% din cazuri (*Tylodelphis excavata*, mtc., *Holostephanus volgensis*, mtc.), păsărilor în 22,7% din cazuri (*Ascarops strongylina*, larva, *Tylodelphis excavata*, mtc.), mamiferelor sălbatice în 9,1% din cazuri sălbatice (mistreți, mamifere insectivore, câine, vulpe, lup), ocazional mamifere domestice: capre, cai, tauri, porci (*Spirocerca lupi*, larvă) și omului în 4,5% din cazuri (*Pseudoacanthocephalus buffonis*) (Figura 9).

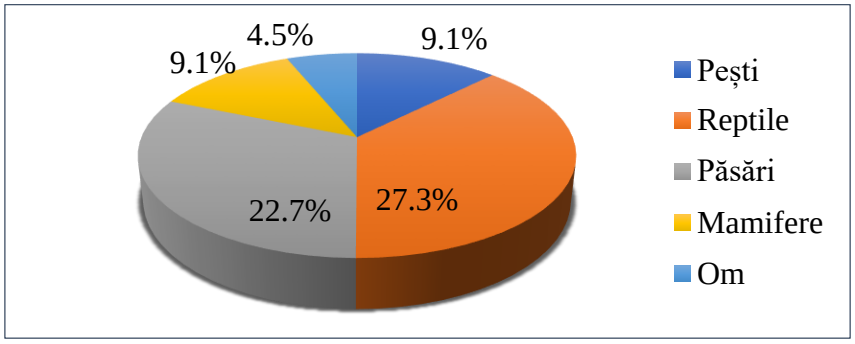


Figura 9. Rolul bufonidelor în veztorizarea helminților

Deși la bufonide formele larvare ale helminților nu au fost determinate ca forme predominante, totuși speciile *Bufo bufo* și *Bufo viridis* au un rol foarte important în vectorizarea agenților paraziți comuni animalelor domestice, sălbatice, animalelor de companie și omului.

Gradul crescut de vectorizare a helminților de către bufonide animalelor vertebrate se datorează relațiilor trofice din ecosistem (pradă-prădător), dar și posibilității infestării simultane a unei singure gazde cu mai multe specii de helminți.

La specia *Bufo bufo* a fost determinată co-infestarea acestora cu până la trei specii de helminți. Conform evaluărilor, s-a constatat că broasca-râioasă-brună în 52,4% din cazuri a fost infestată cu o singură specie, în 37,6% din cazuri – cu 2 specii și în 10,3% din cazuri – cu 3 specii de agenți parazitari (Figura 10).

La specia *Bufo viridis* a fost stabilită co-infestarea acesteia cu până la patru specii de helminți. Conform evaluărilor, s-a constatat că amfibienii în 25,0% din cazuri au fost infestați cu o singură specie de helminți, în 35,0% din cazuri – cu 2 specii de helminți, 35,0% din cazuri – cu 3 specii de helminți și 5,0% din cazuri – cu 4 specii de helminți (Figura 11).

Se știe că amfibienii au un rol foarte important în funcționarea ecosistemelor ca consumatori și în reglarea populației de nevertebrate dintr-un ecosystem [10]. Potrivit datelor noastre obținute rolul bufonidelor ca gazde definitive a fost determinat în 63,6% din cazuri (*Cosmocerca ornata, Oswaldocruzia filiformis, Oswaldocruzia duboisi, Rhabdias bufonis, Polystoma integerrimum, Diplodiscus subclavatus, Arinaae viteli Haematoloechus variegatus, Pleurogenes claviger, Pleurogenoides medians, Prosotocus confusus, Haplometra cylindracea, Opisthioglyphe ranae*), gazde intermediare în 22,7% din cazuri (*Agamosspirura sp., Tylodelphis excavata, Holostephanus volgensis, Spirocerca lupi*) iar ca gazde paratenice în 13,7% din cazuri (*Ascarops strongylina, Pseudoacanthocephalus bufonis, Sphaerirostris teres*) (Figura 12).

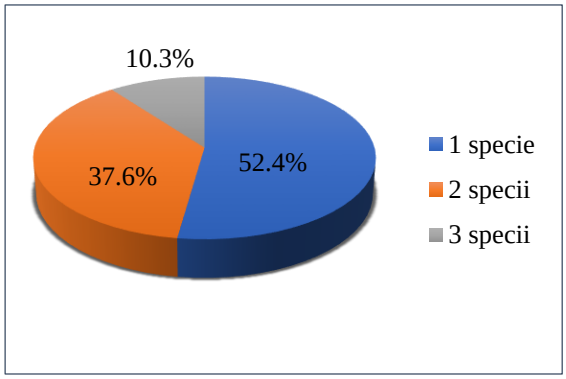


Figura 10. Gradul de coinfecție a speciei *Bufo bufo*

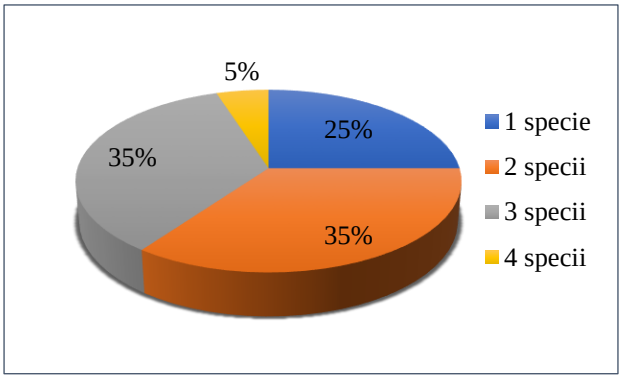


Figura 11. Gradul de coinfecție a speciei *Bufo viridis*

Pe lângă rolul determinant al bufonidelor ca gazde pentru o mare diversitate de specii de helminți comuni peștilor, reptilelor, păsărilor, mamiferelor și omului, în același timp, datele obținute ne demonstrează și importanța acestora ca bioindicatori ai ecosistemelor populate de bufonide.

Prin urmare, monitorizarea faunei helmintice la speciile de amfibieni ecaudați *Bufo bufo* și *Bufo viridis* din familia Bufonidae, în diverse biotopuri, în funcție de factorii intrinseci și extrinseci, are o importanță bioecologică și medical veterinară deosebită, iar datele obținute au o contribuție deosebită la prevenirea transmiterii agenților paraziți la om și la animalele implicate în ciclul parazitar și zoonotic la om și la animale.

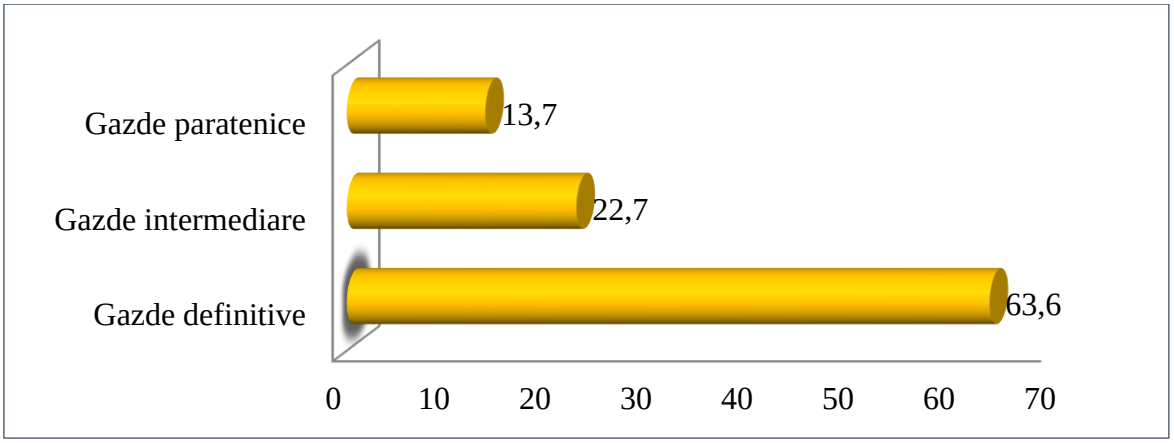


Figura 12. Rolul bufonidelor ca gazde a agenților paraziți

Așadar, conform cercetărilor batraco-helmintologice efectuate la bufonide, putem concluziona că fauna helmintică a acestor organisme gazdă, cu modul de viață amfibiont, care populează cele mai diverse medii de viață și cu cel mai înalt grad de antropizare, reprezintă o importanță deosebită nu numai teoretică, ci și practică, deoarece aceste specii de amfibieni participă activ la formarea și menținerea zocarelor de zoonoze parazitare.

Concluzii

1. Studiul faunei helmintice la speciile de amfibieni ecaudați *Bufo bufo* și *Bufo viridis* din Republica Moldova a relevat prezența a 22 de specii de helminți, dintre care 19 specii de helminți la *Bufo bufo* și 18 specii de helminți la *Bufo viridis*. Din punct de vedere taxonomic, helminții se încadrează în trei filumuri, patru clase, 10 ordine, 17 familii și 21 de genuri.

2. În acest studiu a fost efectuată o analiză ecologică complexă a bufonidelor în care s-a determinat structura comunităților de paraziți și gradul de invazie în raport cu fenologia gazdelor. Aceste rezultate ne-au permis să concluzionăm că variația factorilor ecologici pe parcursul unui ciclu anual al bufonidelor reprezintă un aspect foarte important asupra formării faunei helmintice, dar gradul divergent de invazie înregistrat în diferite faze fenologice este rezultatul prezenței gazdelor intermediare obligatorii în ciclul biologic al helminților.

3. Totodată, bufonidele se caracterizează și printr-o infestare specific cu helminți, delimitând astfel acele două medii de viață ale speciilor, terestru și acvatic (doar în perioada de reproducere). Odată cu migrațiile post-reproductive, spre locurile estivale, bufonidele poartă fauna parazită acvatică, dar, îndreptându-se spre zonele estivale, o pierd treptat. Monitorizarea și prognoza anuală a situației parazitologice a bufonidelor, face posibilă evaluarea riscurilor de invazie a unui anumit număr de gazde.

4. S-a stabilit că particularitățile biologice și ecologice ale bufonidelor sunt foarte strâns legate de criteriul vârstei lor, ceea ce determină diversitatea faunei lor parazitare precum și formarea relației în sistemul parazit-gazdă încă din stadiul juvenil.

5. S-a determinat rolul broaștelor râioase în vectorizarea, formarea și menținerea focarelor de agenți paraziți periculoși peștilor, reptilelor, păsărilor, mamiferelor și omului.

Această lucrare a fost realizată cu sprijinul proiectului postdoctoral „Helminthic fauna of amphibians (Amphibia), their importance as vectors in the formation and maintenance of parasitic

zoonoses" no. 23.00208.7007.05/PDII, proiectele "Evaluation of the structure and functioning of animal world and aquatic ecosystems under the influence of biotic and abiotic factors in the context of ensuring ecological security and the well-being of the population" cu cifrul 010701 și „Evaluarea stării speciilor de plante, fungi și animale, elaborarea listei speciilor cu statut de raritate și algoritmului de prezentare a acestora în ediția a IV-a a Cărții Roșii a Republicii Moldova", finanțat de Fondul Național de Mediu.

References

1. ARNOLD, E.N., BURTON, J. A. (1986). Guida dei rettilii e degli anfibi d'Europa. atlante illustrato a colori. In: Franco muzzio and editori, 244 p.
2. CHIKHLYAEV I.V. KORZIKOV V.A., FAYZULIN A.I. (2016a). Materials for the helminth fauna of Pool frog, Pelophylax lessonae and European common toad, Bufo bufo (Amphibia, Anura) in the Kaluga region. Proceedings of Samara Scientific Centre RAS 18(5–2): 377–381. [In Russian]
3. CHIKHLYAEV I.V., KIRILLOVA N.YU., KIRILLOV A.A. (2018a). Ecological analysis of trematodes (Trematoda) of marsh frog Pelophylax ridibundus (Ranidae, Anura) from various habitats of the National Park «Samarskaya Luka» (Russia). Nature Conservation Research 3(Suppl.1): 36–50. DOI: 10.24189/ncr.2018.039
4. CHIKHLYAEV I.V., RUCHIN A.B. (2014). The helminth fauna study of European common brown frog (Rana temporaria Linnaeus, 1758) in the Volga basin. Acta Parasitologica 59(3): 459–471. DOI: 10.2478/s11686-014-0268-5
5. CHIKHLYAEV I.V., RUCHIN A.B., FAYZULIN A.I. (2016b). The helminth fauna study of European common toad in the Volga Basin. Nature Environment and Pollution Technology 15(3): 1103–1109.
6. CHIKHLYAEV I.V., RUCHIN A.B., FAYZULIN A.I. (2018b). An overview of the trematodes fauna of Pool frog Pelophylax lessonae (Camerano, 1882) in the Volga Basin, Russia: 1. Adult stages. Nusantara Bioscience 10(4): 256–262. DOI: 10.13057/nusbiosci/n100410 Chikhlyaev I.V.,
7. COZARI, T.; GHERASIM, E. (2021) Biologia, ecologia și etologia amfibienilor ecaudați (Ranidae, Bufonidae) din ecosistemele Republicii Moldova". p. 240. ISBN 978-9975-76-363-9
8. ERHAN D., GHERASIM E., (2022). Fauna helmintică a amfibienilor și a reptilelor din Republica Moldova. Trematoda. Volumul 1. Chișinău, 2022. 407 P. ISBN 978-5-88554-162-6
9. GHERASIM, E. (2020) *Pelophylax ridibundus* (Amphibia: Ranidae) as paratenic host of *Spirocerca lupi* species (Secernentea: Spirocercidae) in the Republic of Moldova //Life science today for tomorrow. International Congress October 22-23, Nr. 63/1, Romania, p. 18-24. ISSN 1454-7406, on -line ISSN 2393 – 4603, ISSN–L 1454 – 7406. Revista "Lucrări ştiinţifice. Seria Medicină Veterinară" - cotată B+ CNCSIS.
10. GHERASIM E., ERHAN D. (2024). Fauna helmintică a amfibienilor și a reptilelor din Republica Moldova. Trematoda. Volumul 2. Chișinău, 2024. 451 P. ISBN ISBN 978-5-88554-308-8
11. GONZÁLEZ C.E., HAMANN M.I. (2007). The first record of amphibians as paratenic hosts of Serpinema larvae (Nematoda; Camallanidae). Brazilian Journal of Biology 67(3): 579–580. DOI: 10.1590/S1519-69842007000300026
12. RUCHIN A.B., FAYZULIN A.I. (2019a). An overview of the trematodes fauna of Pool frog Pelophylax lessonae (Camerano, 1882) in the Volga Basin, Russia: 2. Larval stages. Nusantara Bioscience 11(1): 106–111. DOI: 10.13057/nusbiosci/n110118 Chikhlyaev I.V.,
13. RUCHIN A.B., FAYZULIN A.I. (2019b). Parasitic nematodes of Pool frog (Pelophylax lessonae) in the Volga Basin. Revista MVZ Cordoba 24(3): 7314–7321. DOI: 10.21897/rmvz1501
14. SESSIONS S.K., RUTH S.B. (1990). Explanation for naturally occurring supernumerary limbs in amphibians. Journal of Experimental Zoology 254(1): 38–47. DOI: 10.1002/ jez.1402540107
15. THIEMANN G.W., WASSERSUG R.J. (2000). Biased distribution of trematode metacercariae in the nephric system of Rana tadpoles. Journal of Zoology 252(4): 531–547. DOI: 10.1017/S0952836900220281
16. БАННИКОВ и др. (1977). Определителъ земноводных и пресмыкающихся фауны СССР. м.,. 414 с.
17. БАННИКОВ, А. Г., ДАРЕВСКИЙ, И. С., РУСТАМОВ, А. К. (1971). *Земноводные и пресмыкающиеся* СССР. М.: просвещение,. 304 с.

18. ГАШЕВ С. Н. и др. (2006). Зооиндикаторы в системе регионального экологического мониторинга Тюменской области: методика использования. Тюмень: изд-во Тюменского гос. ун-та. 132 с.
19. КУЗМИН, С.Л. (2012). Земноводные бывшего СССР. Издание второе, переработанное. Москва,. 327 с. 14
20. ПЕТРОЧЕНКО В. И. (1956). Акантоцефалы домашних и диких животных. Т. 1. М. 431 с.
21. РЫЖИКОВ К. М., ШАРПИЛО В. П. ШЕВЧЕНКО Н. Н. (1980). Гельминты амфибий фауны СССР. М. 279 с.
22. СЕРГИЕВ В.П. (2001). Методы санитарно-паразитологической экспертизы рыбы, моллюсков, ракообразных, земноводных, пресмыкающихся и продуктов их переработки: методич. Указания. В.П. Сергеев, Н.А. Романенко и др. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России. 69 с.
23. СКРЯБИН К.И. (1928). Метод полных гельминтологических вскрытий позвоночных, включая человека. М. 45 с.
24. СУДАРИКОВ В. Е. (1964). Некоторые особенности биологии и онтогенеза трематод отряда *Strigeidida*. В: Экспериментальная и экологическая гельминтология: Тр. ГЕЛАН, т. 14, с. 201-220.

CZU: 502.131.1:37.091.3
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p52-58

EXPERIENCE OF USING SUSTAINABLE DEVELOPMENT IDEAS IN THE PRACTICE OF PROFESSIONAL TRAINING OF MODERN SPECIALISTS

***Shapran Yurii**, University Professor, Doctor Habilitatus,*
Head of the Department of Natural Scinces and Teaching Methods,
Hryhorii Skovoroda University in Pereiaslav,
08401, st. Sukhomlinskogo, 30, Pereiaslav, Kiev region, Ukraine,
Researcher ID: ABB-7102-2022,
ORCID: 0000-0002-4176-7502, Yrij.shapran@gmail.com

Abstract. *The article argues that the current crisis conditions, the destruction of critical infrastructure, environmental shocks caused by military actions, and the lack of political will have led to the fact that sustainable development has not become a priority direction of the state policy of Ukraine. The policy's implementation is hindered by economic instability, insufficient regulatory framework, and limited potential of the national education system. It has been proposed to direct educational activities in the future to: organizing and holding international scientific and practical conferences, round tables, scientific and methodological seminars with the involvement of European universities, public organizations, and interested parties on the issues of education for sustainable development; developing a working curriculum, educational and methodological complex, and a textbook «Environmental Education» and its implementation in the educational process; writing a monograph «Education for Sustainable Development in the EU: Prospects and Challenges for Ukraine»; popularization of the principles of sustainable development by posting information and materials on the information portals of institutions of European and national partner universities and Internet resources; organization of scientific and theoretical discussions, public discussions, etc.*
Keywords. *Environmental education, education for sustainable development, sustainable development, professional training, methodological approaches, students.*

Introduction

In the system of professional training of scientists of the European Community countries, special attention is paid to the problem of sustainable development of society. The use of this experience in the educational sphere contains the potential for the formation of universal human qualities of specialists of the new generation, who are able to implement the ideas of sustainable development in the process of pedagogical activity. Leading universities in Europe have achieved significant success in implementing the ideas of environmental education. In accordance to the above, there is a need to analyze the system of European education, which provides for:

– taking into account the peculiarities of European education in the training of specialists in natural sciences on the principles of education for sustainable development, which will help to develop a number of recommendations in order to optimize the system of their training;

– research into the advantages and ways of establishing effective cooperation between universities of the European Union and Ukraine under the conditions of implementing the ideas of international academic mobility;

– increasing the level of public awareness of the principles, goals and objectives of the European education system for sustainable development.

The unresolved nature of modern environmental problems, military operations in Ukraine, and the refusal of some politicians of the world's leading economies to environmental initiatives of the world community contribute to the aggravation of the biosphere crisis, which makes it impossible for humanity to have a comfortable existence. In particular, the military operations conducted by the Russian Federation on the territory of Ukraine have a negative impact on natural ecosystems, which is reflected in reduction of their bio productivity, catastrophic decrease in biodiversity, and contamination of occupied and terror-free territories with toxic substances. It is worth noting that the acquisition of knowledge by higher education students regarding the restoration of the number of rare and endangered species of biota is the basis of sustainable development, and the creation of economic and political conditions for ensuring environmentally sustainable development is possible only with the reorientation of the environmental consciousness of individuals in society. In this aspect, the introduction of ideas of education for sustainable development into the process of professional training of specialists, especially teachers of natural sciences, is of particular importance. After all, taking into account the specifics of their professional training, they are best acquainted with the concept of sustainable development ideas. Therefore, it is natural science teachers who should become leading agents of social changes in sustainability, subjects of ensuring the prerequisites for the coevolutionary development of society and the biosphere. An important factor in solving the above problem is the awareness of practical developments of sustainable development positions in the European dimension.

The problem of environmental education has been addressed by modern researchers: G. Bilavych (the problem of environmental education for sustainable development in the UNESCO dimension through the prism of textbook creation) [1], V. Bogolyubov, M. Klymenko, L. Melnyk, O. Rakoyid (economic, social, political and environmental issues of sustainable development) [2], Brynjolfsson E., Hitt L.M. (the role of IT technology in the aspect of sustainable development) [3], Calderon-Madero, J. E., Suarez-Agudelo, E. A., Atencio-Sarmiento, F. A., Blanco-Donado, E. P., Oyaga-Martinez, R., and Tejera-Gonzalez, M. P. (Features of the national policy of environmental education in educational institutions) [4], Crispin, F. V. S., Arroyo, J. B. M., and Saenz, W. G. (Ethical foundations of environmental education in the global perspective of the knowledge age) [5]. Dlouhá, J., and Pospíšilová, M. consider the issue of the importance of education for sustainable development goals when organizing public debates from the perspective of the perspective: a vision of Czech education [6]. Elmassah, S., Biltagy, M., and Gamal, D. determine the importance of the higher education system for sustainable development with a thorough analysis of specific examples [7]. Marouli, C. examines education for sustainable development through the lens of the existence of future generations. They focus on the challenges and implications of the present for education and pedagogy in the 21st century [8]. Petrukha S., & Stakhov B. (focus on current challenges to sustainable development in the agricultural sector of Ukraine) [10], etc. The work of modern scientists is dedicated to the problem under study.

Mastrángelo, M. E., Pérez-Harguindeguy, N., Enrico, L., Bennett, E., Lavorel, S., Cumming, G. S. (Key knowledge gaps to achieve global sustainability goals) [9], Suárez-Perales, I., Valero-Gil, J., Leyva-de la Hiz, D. I., Rivera-Torres, P., and Garcés-Ayerbe, C. (Educating for the future: how higher education in environmental management affects pro-environmental behaviour) [11], etc.

Theoretical aspect

The implementation of the outlined problem is seen through the use of selected methodological approaches: systemic, based on the ideas of the holistic organization of the object of research, the dynamism of its components; competency, which involves the systematization and integration of

knowledge about the sustainable development of society; humanistic, which considers the universal principles of the formation of the specified qualities of the individual (humanity, responsibility, integrity, tolerance); axiological, which contributes to the development of value orientations of the population in terms of environmental restoration and preservation; environmental, which focuses on the development of internal activity of students in society and the environment; personal-activity, which is aimed at the individualization and differentiation of educational and educational influences on the individual, which will lead to manifestations of environmental protection activities.

Among the methods of the proposed study, it is worth highlighting: theoretical (content analysis of international and domestic regulatory documents; analysis of psychological and pedagogical literature and educational and methodological materials in order to determine the areas of research and the conceptual and categorical apparatus, understanding the process of modernization of the content of professional training of teachers of natural sciences on the principles of sustainable development; systematization and classification – development of a scientific and methodological system of professional training of specialists for activities in conditions of sustainable development; modeling – design of a structural and functional model of professional training of natural scientists); empirical (diagnostic: interviews, questionnaires, surveys, observations, testing – to establish the levels of formation of sustainable development competence of education seekers; pedagogical experiment: ascertaining and formative stages – in order to verify the effectiveness of the work carried out); mathematical statistics – quantitative and qualitative analysis of experimental data, determination of the correlation coefficient K. Pearson's correlation coefficient was used to assess the reliability of measurements and processing of the obtained data, and to establish the statistical significance of the research results.

Presentation of research materials

European universities consistently and systematically implement the principles of sustainable development of society into the educational process. This experience is invaluable in the practice of higher education institutions in Ukraine. After all, the modern approach to organizing the pedagogical process proclaims the leading role of education in achieving a sustainable future. Understanding the style of education requires transforming national priorities of the entire system of national education while considering the ideas of sustainable development. Therefore, professional training of specialists in natural sciences must take the achievements of pan-European and world education and translate their rational ideas into professional training taking into account national socio-economic, environmental characteristics and current realities. Ukraine, among other countries, has joined all international documents that support and promote the concept of sustainable development and education for sustainable development in society, in particular, it has joined the implementation of the Decade of Education for Sustainable Development and the Global Action Plan on Education for Sustainable Development. The priority factor for Ukraine's entry into the single European educational space is the introduction of European standards into the Ukrainian system of vocational education. This was facilitated by a number of regulatory documents of the Ministry of Education and Science of Ukraine: the Law of Ukraine «On Higher Education» (2017), the Concept «New Ukrainian School» (2016), the «National Qualifications Framework» (2020), the State Standard of Basic Education (2020), the professional standard «Teacher of a General Secondary Education Institution» (2021), etc. Their content demonstrates the need to create a model educational environment in pedagogical universities, which will influence the process of forming the future of a modern teacher

with manifestations of critical thinking, autonomy in expressing one's own thoughts, solving unpredictable problem situations, mobility and creativity in actions.

An important role in this process is given to the development of the proposed educational component «Environmental Education». Its main task will be: studying the EU experience in implementing the ideas of sustainable development in educational practice and everyday life of Ukrainian citizens; restructuring the moral consciousness of individuals; forming a caring attitude towards the environment; implementing the ideas of comfortable coexistence of man and nature into the practice of life. The focus of the specified activity should be aimed at forming the ecological consciousness of the population.

At the Hryhorii Skovoroda University in Pereiaslav (Ukraine), higher education applicants are trained in the educational and professional programs «Biology and Human Health», «Natural Sciences», the main goal of which is to train future teachers who possess relevant knowledge in the field of modern natural education, have formed integral and professional competencies that encourage them to critically analyze and synthesize the necessary information when solving existing production problems. In order to implement the positive achievements of European education in the practice of Ukrainian universities, the teachers of the Department of Natural Sciences and Teaching Methods developed an educational and scientific project «Modernization of the content of professional training of natural science teachers on the principles of education for sustainable development: EU experience for Ukrainian universities». Its practical implementation provided for:

– conducting an analysis of professional training of natural science specialists in terms of sustainable development problems in the context of modern challenges, borrowing the existing experience of EU countries – project participants to implement their experience in the higher education system of Ukraine;

– developing recommendations on the use of sustainable development ideas in the system of professional training of natural science specialists at universities;

– generalizing, systematizing, testing the obtained research results in the higher education system of European and national educational institutions and public organizations, in particular: «Ion Creangă» State Pedagogical University in Chisinau (Moldova); Institute of Biology, Pomeranian University in Słupsk (Poland); «Dunarea de Jos» University of Galati (Romania); transnational company ADRA (Poland); Association for the Support of Non-Governmental Organizations MOST; National University «T. G. Shevchenko Chernihiv Collegium»; Poltava V. G. Korolenko National Pedagogical University; Zhytomyr Ivan Franko State University; Rivne State University for the Humanities; Municipal Institution «Kharkiv Humanitarian and Pedagogical Academy» of the Kharkiv Regional State Administration;

– development and implementation of the educational component «Environmental Education» in the practice of partner universities.

The implementation of educational activities in this direction is planned to be directed in the future to:

– organization and holding of international scientific and practical conferences, round tables, scientific and methodological seminars with the involvement of European universities («Ion Creangă» State Pedagogical University in Chisinau; Institute of Biology, Pomeranian University in Słupsk; Universitatea «Dunarea de Jos» University of Galati, public organizations and interested parties in the issues of education for sustainable development;

– testing the results of the conducted research through participation in European scientific and practical conferences, methodological seminars and networking among refugees from Ukraine within the framework of the activities of the transnational foundation ADRA (Poland);

– development of a working curriculum, educational and methodological complex and textbook «Environmental Education» and its implementation in the educational process;

– writing a monographic work «Education for Sustainable Development in the EU: Prospects and Challenges for Ukraine»;

– involving public organizations in the implementation and dissemination of leading ideas of sustainable development among the population.

– popularizing the principles of sustainable development by posting information and materials on the information portals of institutions of European and national partner universities; social networks and Internet resources (educational website on the E-platform – Blogger.com «Education for Sustainable Development», which are freely accessible; conducting methodological networking for territorial communities, public organizations, and a wide range of interested parties; organizing scientific and theoretical discussions, public discussions with the involvement of local government bodies, state politicians, civil servants, civil society activists, students of various levels of education, teachers; introducing advanced training courses for teachers-practitioners of natural sciences, etc.

The solution to the above problem involves the following stages:

– analysis of the experience of training teachers in European universities in terms of their readiness for professional activity in conditions of sustainable development;

– modernization of the content of the educational and professional program «Biology and Human Health», «Natural Sciences»;

– introduction of the educational course «Environmental Education» into the educational process of the Hryhorii Skovoroda University in Pereiaslav (development of an educational and methodological complex and an educational and methodological manual); implementation of the program for improving the skills of teachers-practitioners of natural sciences «Education for Sustainable Development: EU Experience»;

– organization of a pedagogical experiment with the involvement of partner universities;

– testing the results of the research by participating in conferences of various ranks, round tables, webinars; publication of scientific research in leading European and domestic publications, which are classified as scientometric databases; organization and holding of annual international scientific and practical conferences.

The practical significance of the proposed research included:

– increasing awareness among higher education students of the features, principles and advantages of the European education system in terms of sustainable development;

– use by national partner universities of the experience of integrating European education for sustainable development into the domestic system in order to optimize the training of teachers of natural sciences;

– forming the perception of students of different levels of education, teachers, refugees from Ukraine, internally displaced persons, and the general public about the need to form a social worldview based on the idea of sustainable development.

The primary objective of the study was to introduce practical classes into the educational process, which included solving test tasks, cases, creating educational products (booklets, posters,

presentations, book trailers, scribings), etc. The best multimedia developments of education seekers and practicing teachers are planned to be presented in free access, and the testing of the research results will be implemented within the framework of the International Scientific and Practical Conference «Education for Sustainable Development: Reality and Prospects» and the All-Ukrainian Scientific and Practical Conference of Students and Young Scientists «Problems and Prospects for the Development of Natural Science Education». The materials of the collective monograph «Education for Sustainable Development in the EU: Prospects and Challenges for Ukraine» and collections of scientific papers will be placed in the university repository and the Internet.

Higher education applicants will be offered a special educational course «Environmental Education», the implementation of which will be carried out through lectures and practical classes, independent work in the form of individual environmental projects (1 ECTS credit, 30 hours, 8 topics: 15 lecture-practical classes, offline format). For practicing teachers, during their professional development, it is planned to implement the program «Education for Sustainable Development: EU Experience», which will include 1 ECTS credit (30 hours) – 8 topics (15 lecture-practical classes) in a mixed form – online and offline). For refugees from Ukraine living in European Union countries, it is planned to hold seminars, webinars, networking, round tables, presentations-reports in an offline format within the framework of the activities of the transnational foundation ADRA (Republic of Poland, Katowice).

For internally displaced persons, representatives of territorial communities, public organizations, and a wide range of stakeholders, a set of discussions has been developed on the relevance of sustainable development issues and the need to establish harmonious relations between humans and nature through organizing public discussions involving local governments, state politicians, civil servants, civil society activists, students of various levels of education, and teachers.

The proposed prospective studies involve the involvement of the academic community, students, and public organizations using formal, non-formal, and informal education on the issue of sustainable development.

Conclusions

It is generally accepted that balanced development is understood as a harmonious combination of its economic, social and environmental components. Only achieving balance will provide an opportunity to move to such social development that will prevent the depletion of natural and human resources.

The main principles of balanced development are seen as: combining the preservation of nature and the development of society; satisfying basic human needs, taking into account the capabilities of natural resources; maintaining the stability of ecosystems, their preservation and variations in recovery.

In conditions of war, the challenges of modernity require Ukraine to further take urgent measures to form a conceptual vision of the ideas of sustainable development among the population and education seekers, which are determined by a holistic system of views on the potential of integrated humanitarian, social, economic and environmental paths of development of our state, taking into account European experience and its dissemination in the practice of professional training of modern specialists.

References

1. BILAVICH, G. Environmental education for sustainable development in the UNESCO dimension through the prism of textbook creation. Youth and Market 2020, N. 3-4, pp. 30-34.
2. BOGOLYUBOV, V. M. Sustainable development strategy: textbook / [V.M. Bogolyubov, M.O. Klymenko, L.G. Melnyk, O.O. Rakoid]; edited by prof. V. M. Bogolyubov. Kyiv: VC NUBIPU, 2018. 446 p.
3. BRYNJOLFSSON, E., HITT, L.M. Beyond computation: Information Technology, Organizational Transformation and Business Performance. Journal of Economic Perspectives. 2000. Vol. 14, Is. 4, pp. 23-48. URL: https://www.researchgate.net/publication/2585765_Beyond_Computation_Information_Technology_Organizational_Transformation_and_Business_Performance
4. CALDERON-MADERO, J. E., SUAREZ-AGUDELO, E. A., ATENCIO-SARMIENTO, F. A., BLANCO-DONADO, E. P., OYAGA-MARTINEZ, R., AND TEJERA-GONZALEZ, M. P. (2019). Applicability of the national policy of environmental education in educational institutions | Análisis de la aplicabilidad de la Política Nacional de Educación Ambiental en las instituciones educativas. Espacios 40:29.
5. CRISPIN, F. V. S., ARROYO, J. B. M., AND SAENZ, W. G. (2021). Ethical foundations of environmental education under the global perspective of the age of knowledge | Fundamentos éticos de la Educación ambiental bajo la perspectiva globalizada de la era del conocimiento. Revista de Filosofia (Venzuela) 38, pp. 340–355.
6. DLOUHÁ, J., AND POSPÍŠILOVÁ, M. (2018). Education for sustainable development goals in public debate: the importance of participatory research in reflecting and supporting the consultation process in developing a vision for Czech education. J. Clean. Prod. 172, pp. 4314-4327. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.06.145
7. ELMASSAH, S., BILTAGY, M., AND GAMAL, D. (2021). Framing the role of higher education in sustainable development: a case study analysis. Int. J. Sustain. High. Educ. 23, pp. 320-355. doi: 10.1108/IJSHE-05-2020-0164
8. MAROULI, C. (2021). Sustainability education for the future? Challenges and implications for education and pedagogy in the 21st century. Sustain. For. 13:2901. doi: 10.3390/su13052901
9. MASTRÁNGELO, M. E., PÉREZ-HARGUINDEGUY, N., ENRICO, L., BENNETT, E., LAVOREL, S., CUMMING, G. S., et al. (2019). Key knowledge gaps to achieve global sustainability goals. Nat. Sustain. 2, pp. 1115-1121. doi: 10.1038/s41893-019-0412-1
10. PETRUKHA, S., & STAKHOV, B. (2020), Current challenges to sustainable development of the agrarian sector of the Ukrainian economy: theoretical-conceptual aspects. Agrosvit, 8, pp. 49-71. https://doi.org/10.32702/2306-6792.2020.8.49
11. SUÁREZ-PERALES, I., VALERO-GIL, J., LEYVA-DE LA HIZ, D. I., RIVERA-TORRES, P., AND GARCÉS-AYERBE, C. (2021). Educating for the future: how higher education in environmental management affects pro-environmental behaviour. J. Clean. Prod. 321:128972. doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128972

CZU: 542
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p59-64

MATERIALE AVANSATE PE BAZĂ DE CHITOSAN PENTRU EPURAREA APELOR UZATE: STUDIU COMPARATIV PRIVIND EFICIENȚA ADSORBȚIEI ȘI INTERACȚIUNILE MOLECULARE

CHITOSAN-BASED ADVANCED MATERIALS FOR WASTEWATER TREATMENT: A COMPARATIVE STUDY ON ADSORPTION EFFICIENCY AND MOLECULAR INTERACTIONS

***Enache Andra-Cristina**, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni", Iaşi, România,*
***Cojocaru Corneliu**, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni", Iaşi, România*
***Samoila Petrisor**, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni", Iaşi, România*

***Enache Andra-Cristina**, "Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, Iaşi, Romania,*
ORCID: 0000-0001-5417-2658; e-mail: enache.andra@icmpp.ro
***Cojocaru Corneliu**, "Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, Iaşi, Romania,*
ORCID: 0000-0002-3651-6178
***Samoila Petrisor**, "Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, Iaşi, Romania,*
ORCID: 0000-0003-1782-720X

Rezumat. *Performanțele a două materiale compozite pe bază de chitosan (CS-ECH și CS-GA), înglobând nanoparticule de ferite spinelice, au fost evaluate pentru adsorbția colorantului anionic Orange II. Materialele magnetice au fost caracterizate din punct de vedere morfo-structural și magnetic, iar performanţa de adsorbţie a fost de 96,31% pentru CS-ECH (pH 5,2, doză sorbent 1,60 g/L) și 98,01% pentru CS-GA (pH 2,51, doză sorbent 3,88 g/L). Simulările de andocare moleculară au indicat pentru CS-GA energii Van der Waals de -20 kcal/mol și Coulomb de -130 kcal/mol, comparativ cu -10 kcal/mol și -85 kcal/mol pentru CS-ECH, sugerând interacțiuni mai puternice și o capacitate de adsorbție mai mare pentru CS-GA. Totuși, CS-ECH prezintă avantajul recuperării magnetice eficiente, permițând reutilizarea timp de cel puțin 5 cicluri fără pierderi semnificative de eficiență.*
Cuvinte-cheie: *adsorbție, chitosan, compozite magnetice, colorant anionic, andocare moleculară, reutilizare sorbent*

Abstract. *The performance of two chitosan-based composite materials (CS-ECH and CS-GA), incorporating spinel ferrites nanoparticles, was evaluated for the adsorption of the anionic dye Orange II. The magnetic materials were characterized in terms of their morphological, structural, and magnetic properties, showing the adsorption efficiencies of 96.31% for CS-ECH (pH 5.2, sorbent dose 1.60 g/L) and 98.01% for CS-GA (pH 2.51, sorbent dose 3.88 g/L). Molecular docking simulations indicated Van der Waals energies of -20 kcal/mol and Coulomb energies of -130 kcal/mol for CS-GA, compared to -10 kcal/mol and -85 kcal/mol for CS-ECH,*

suggesting stronger interactions and a higher adsorption capacity for CS-GA. However, CS-ECH offers the advantage of efficient magnetic recovery, allowing reuse for at least five cycles without significant loss of efficiency.

Keywords: *adsorption, chitosan, magnetic composites, anionic dye, molecular docking, sorbent reuse*

Introducere

Expansiunea rapidă a industriilor (cosmetice, textile, tipografice, auto, agrochimice etc.) a condus la o creștere semnificativă a poluării apei cu metale grele, coloranți și pesticide, degradând calitatea resurselor de apă potabilă [1]. Acești contaminanți toxici au un impact negativ asupra sănătății umane și a ecosistemelor acvatice, ceea ce face urgentă implementarea unor soluții eficiente și sustenabile de epurare a apelor poluate [2].

În acest context, chitosanul și compozitele sale au fost recunoscute ca materiale adsorbante eficiente datorită accesibilității, costurilor reduse și conformității cu standardele de mediu [3]. Obținut prin N-deacetilarea parțială a chitinei (Fig. 1), chitosanul este o aminopolizaharidă cationică cu proprietăți structurale și chimice unice. Cu toate acestea, utilizarea chitosanului în aplicațiile de mediu prezintă provocări, în special în ceea ce privește stabilitatea și eficiența sa în îndepărtarea contaminanților din apele uzate [4].

Pentru a depăși aceste limitări, numeroase studii au propus modificarea chimică a chitosanului, vizând obținerea de derivați și materiale compozite cu proprietăți îmbunătățite prin utilizarea agenților de reticulare (e.g. epiclorhidrină, glutaraldehidă) sau a agenților de umplere anorganici (e.g. argile, particule magnetice) [4, 5]. Integrarea nanoparticulelor magnetice în matricea de chitosan reprezintă o soluție eficientă pentru îmbunătățirea capacității de adsorbție, facilitând totodată separarea ușoară a sorbanților din soluțiile de apă prin aplicarea unui câmp magnetic extern [6]. Prin recuperarea și reutilizarea sorbanților, se reduce impactul asupra mediului și se optimizează costurile procesului de epurare, reducând astfel dependența de resurse noi și minimizând deșeurile. Această abordare sporește eficiența proceselor de epurare și contribuie la promovarea sustenabilității și închiderii ciclului de viață al materialelor, o caracteristică esențială a economiei circulare [6, 7].

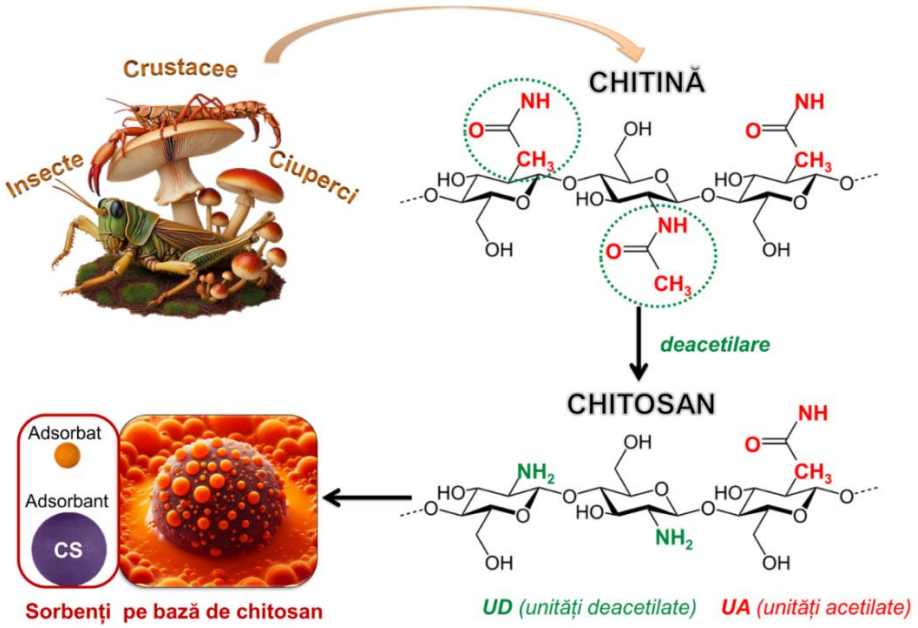


Fig. 1. Reprezentare schematică a procesului de obținere a chitosanului și a utilizării lui în materiale pentru adsorbția la suprafața a contaminanților

Scopul acestui studiu a constat în evaluarea utilizării nanocompozitelor pe bază de chitosan și nanoparticule magnetice ca materiale sorbtive în epurarea apelor uzate. În plus, studiul se axează pe compararea eficienței adsorbției și a mecanismelor de interacțiune moleculară ale două tipuri de sorbenți magnetici pe bază de chitosan funcționalizat: CS-ECH (reticulat cu epichlorhidrină) și CS-GA (reticulat cu glutaraldehidă), în scopul îndepărtării poluanților organici din ape uzate, contribuind astfel la optimizarea proceselor de epurare.

Rezultate și discuții

Pentru a dezvolta noi materiale magnetice pe bază de chitosan, utilizabile în adsorbția coloranților anionici din apele uzate, au fost investigate procesele de îndepărtare a poluanților organici prin mecanisme de adsorbție. Au fost obținute două materiale magnetice pe bază de chitosan, funcționalizat cu epichlorhidrină (CS-ECH) și cu glutaraldehidă (CS-GA), destinate adsorbției colorantului anionic Orange II.

Chitosanul este bine cunoscut pentru eficiența sa în adsorbția coloranților anionici (coloranți reactivi și acizi) prin posibile mecanisme de schimb ionic, așa cum este ilustrat în Fig. 2. Chitosanul, având grupări aminice cationice ($-NH_2$), interacționează cu grupările anionice ale coloranților ($-SO_3^-$) prin atracție electrostatică (forţe Coulomb), un mecanism esențial în procesul de adsorbție al coloranților anionici.

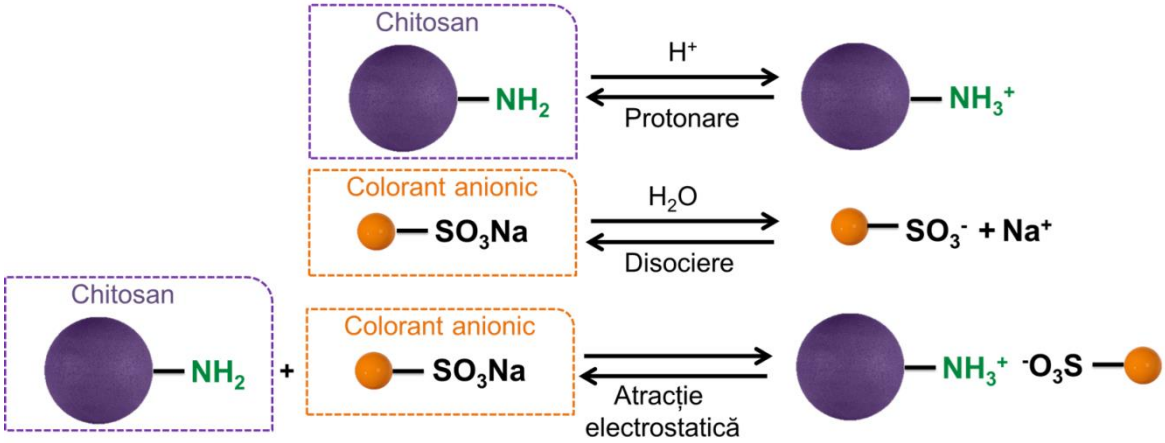


Fig. 2. Reprezentare schematică a mecanismului de adsorbție a coloranților anionici pe suprafața chitosanului (adaptare după [4])

Cele două materiale compozite pe bază de chitosan (CS-ECH și CS-GA) au fost sintetizate prin încorporarea nanoparticulelor magnetice de ferită spinel, având ca scop conferirea de proprietăți magnetice formulărilor finale. În acest context, a fost sintetizată ferita de cobalt și a fost dopată cu samariu, pentru a modifica caracteristicile structurale, dimensionale și magnetice ale oxizilor obținuți. Proprietățile fizico-chimice au fost determinate prin diverse tehnici de caracterizare, inclusiv fluorescența de raze X (Fig. 3), difracția cu raze X, spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier, microscopie electronică prin transmisie și analiza proprietăților magnetice [8, 9].

Materialele compozite au fost investigate și din punct de vedere al proprietăților structurale, morfologice și magnetice. Ulterior, CS-ECH și CS-GA au fost utilizate ca sorbenți pentru îndepărtarea colorantului anionic Orange II în regim discontinuu. Studiile cinetice ale procesului de

adsorbție a colorantului anionic pe suprafața materialelor compozite au fost realizate pentru a determina timpul necesar pentru atingerea echilibrului de adsorbție. Pentru a stabili mecanismul de adsorbție și capacitatea maximă de adsorbție a colorantului Orange II pe suprafața particulelor compozite, au fost înregistrate izotermele de adsorbție.

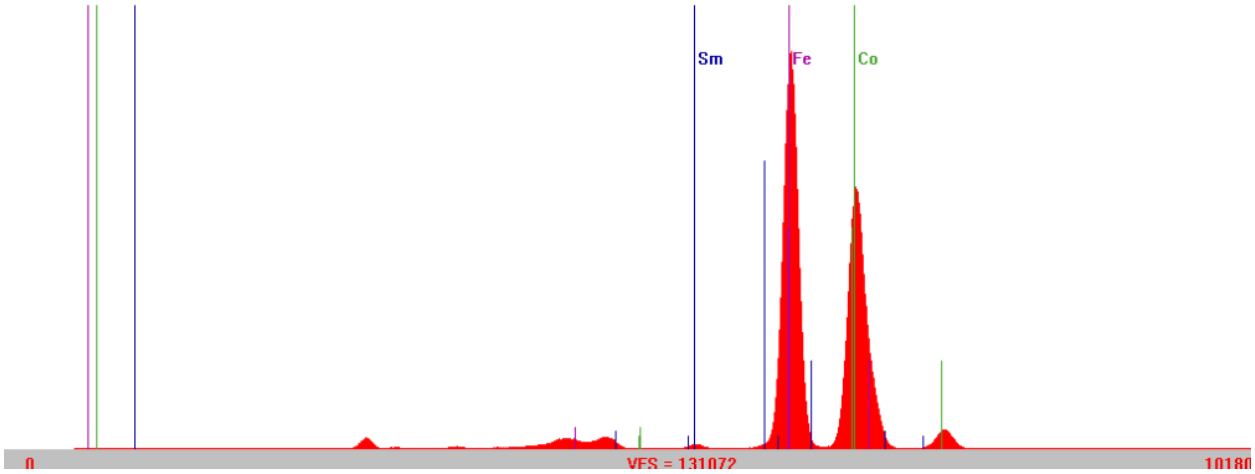


Fig. 3. Spectrul de fluorescența de raze X pentru ferita de cobalt dopata cu samariu

Datele experimentale au fost analizate prin interpolarea ecuațiilor de regresie neliniară ale diferitelor izoterme de echilibru, cu doi parametri (de exemplu, Freundlich) și trei parametri (de exemplu, Sips). Conform modelului de izotermă Dubinin-Radushkevich, s-a observat că în cazul materialelor investigate CS-ECH şi CS-GA, mecanismul de adsorbție s-a bazat pe fenomene de schimb ionic (energia liberă medie a adsorbției variind între valorile 8 și 16 kJ/mol). Analiza comparativă a acestor două sisteme este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1. Analiza comparativă a eficienței adsorbției pentru sistemele investigate

	CS-ECH / Orange II	**CS-GA / Orange II**
Mecanism de adsorbție sugerat de izoterma D-R	schimb ionic	schimb ionic
Modelarea şi Optimizarea procesulor de adsorbție	Abordare Chemometrică (DoE și RSM)	Reţea neuronală artificială (ANN)
Eficiența adsorbției (condiţii optime)	96,31% (pH 5,2, doză sorbent 1,60 g/L)	98,01% (pH 2,51, doză sorbent 3,88 g/L)
Interacțiuni moleculare sugerate de tehnica de andocare moleculară	Interacțiuni electrostatice (89%) și forțe Van der Waals (11%)	Interacțiuni electrostatice (87%) și forțe Van der Waals (13%)

În scopul îmbunătățirii performanței de adsorbție (eficiența de eliminare a colorantului Orange II din soluții apoase), s-au utilizat tehnici chemometrice de proiectare statistică a experimentelor (DoE – Design of Experiment) și metodologia suprafeței de răspuns (RSM) pentru materialul CS-ECH. În schimb, pentru materialul CS-GA, a fost dezvoltat un model pe bază de rețea neuronală artificială (ANN), utilizat pentru a explora în detaliu efectele factorilor asupra performanței de adsorbție. Cuplarea modelului ANN cu un algoritm genetic a permis identificarea condițiilor optime de adsorbție (Tabelul 1).

Pentru ambele materiale compozite, au fost realizate simulări de andocare moleculară pentru a analiza interacțiunile dintre colorant și adsorbanți. Materialul CS-GA prezintă o energie Van der Waals de -20 kcal/mol și o energie Coulomb de -131 kcal/mol, ceea ce sugerează atracții fizice și electrostatice mai puternice comparativ cu CS-ECH, care are valori de -10 kcal/mol (Van der Waals) și -85 kcal/mol (Coulomb). Deși forțele electrostatice au fost mai puternice decât interacțiunile Van-der-Waals în ambele cazuri, diferențele sugerează că CS-GA ar putea avea un potențial mai mare pentru adsorbția coloranților anionici datorită interacțiunilor fizice şi electrostatice mai intense.

Pe de altă parte, CS-ECH oferă avantaje semnificative în ceea ce privește sustenabilitatea și economia circulară. Datorită proprietăților sale magnetice (magnetizaţia de saturaţie de 7 emu/g), acest material permite o recuperare eficientă, putând fi reutilizat în cel puțin 5 cicluri succesive fără pierderi semnificative de eficiență. Importanța acestui aspect pentru economia circulară constă în regenerabilitatea componentelor magnetice, ceea ce contribuie la reducerea deșeurilor și a costurilor asociate.

Concluzii

Au fost sintetizate și caracterizate două materiale magnetice pe bază de chitosan, CS-ECH și CS-GA, funcționalizate cu epichlorhidrină și glutaraldehidă, încorporând nanoparticule magnetice, destinate adsorbției colorantului anionic Orange II. Materialele compozite au fost analizate din punct de vedere al structurii, morfologiei și proprietăților magnetice, dar și al performanței de adsorbție. CS-GA a demonstrat o eficiență mai mare de adsorbție (98,01%) comparativ cu CS-ECH (96,31%), în condiții optime diferite. Adsorbția colorantului Orange II pe suprafeţele materialelor CS-ECH şi CS-GA s-a bazat predominant pe fenomene de schimb ionic. În ceea ce privește sustenabilitatea, CS-ECH oferă avantaje semnificative datorită proprietăților sale magnetice, fiind testat recuperarea și reutilizarea materialului în cel puțin 5 cicluri succesive fără pierderi semnificative ale eficienței de adsorbție. Prin urmare, selecția materialului optim depinde de aplicația specifică, luând în considerare atât eficiența adsorbției, cât și aspectele legate de sustenabilitate.

Bibliografie

1. DATE, M.; JASPAL, D. Dyes and heavy metals: removal, recovery and wastewater reuse—a review. *Sustainable Water Resources Management*. 2024, 10, 90. (IF: 2.1).
2. KOLYA, H.; KANG, C.-W. Toxicity of Metal Oxides, Dyes, and Dissolved Organic Matter in Water: Implications for the Environment and Human Health. *Toxics*. 2024, 12, 111. (IF: 3.9).
3. BASEM, A.; JASIM, D.J.; MAJDI, H.S.; MOHAMMED, R. M.; AHMED, M.; AL-RUBAYE, A.H.; KIANFAR, E. Adsorption of heavy metals from wastewater by chitosan: A review. *Results in Engineering*. 2024, 23, 102404. (IF: 6.0).
4. SAMOILA, P.; ENACHE, A.; IGNAT, M.; COJOCARU, C.; HARABAGIU, V. Chitin and Chitosan for Water Purification. In: *Chitin and Chitosan: Properties and Applications, First Edition*. ed. A.M. LAMBERTUS, C.G. BOERIU: John Wiley & Sons Ltd.,2020, pp. 429-460.

5. YANG, T.; GAO, H.; CHEN, H.; XIAO, X.; ZHAO, C.; GONG, H., LI, X., LIU, L.; LIU, Y. Insights and perspectives of chitosan-based hydrogels for the removal of heavy metals and dyes from wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2025, 292, 139280. (IF: 7.7).
6. ZHAO, Y.; PENG, H.; ZHANG, L.; FU, W.; ZHANG, M.; CHEN, Z.; LI, L.; CHEN, Y. Synthesis and characterization of magnetic chitosan microspheres as coking wastewater adsorbents. *Desalination and Water Treatment*. 2025, 321, 101020. (IF: 1.0).
7. REBELLO, S.; SALI, S.; JISHA, M.S.; RESHMY, R.; PUGAZHENDHI, A.; MADHAVAN, A.; BINOD, P.; AWASTHI, M.K.; PANDEY, A.; SINDHU, R. Chitosan a versatile adsorbent in environmental remediation in the era of circular economy-a mini review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2023, 32, 101004. (IF: 5.5).
8. ENACHE, A.-C.; COJOCARU, C.; PASCARIU, P.; SAMOILA, P.; HARABAGIU, V. Novel chitosan-functionalized samarium-doped cobalt ferrite for adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions. *Comptes Rendus Chimie*, 2017, 20, 11-12, 1026-1036. (IF: 1.2).
9. COJOCARU, C.; SAMOILA, P.; PASCARIU, P. Chitosan-based magnetic adsorbent for removal of water-soluble anionic dye: Artificial neural network modeling and molecular docking insights. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019, 123, 587-599. (IF: 7.7).

CZU: 539.163:614.71
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p65-69

DEBITUL DOZEI GAMA ÎN AER LIBER ÎN ZONELE URBANE – IMPACTUL MATERIALELOR DE CONSTRUCȚIE UTILIZATE PENTRU DEZVOLTAREA INFRASTRUCTURII

OUTDOOR GAMMA DOSE RATE IN URBAN SITES – IMPACT OF CONSTRUCTION MATERIALS USED FOR INFRASTRUCTURE DEVELOPMENT

***Ene Antoaneta**, dr., prof. univ. habil.,*
Universitatea „Dunărea de Jos" din Galați, România

***Ene Antoaneta**, PhD, professor habil.,*
"Dunarea de Jos" University of Galati, Romania,
ORCID: 0000-0002-6976-0767, aene@ugal.ro

Rezumat. *Doza gama ambientală a fost măsurată în zone de plimbare și locuri de joacă din municipiul Galați, România, unde s-au folosit diverse materiale de construcție pentru pavaje. Locurile în care granitul a fost folosit în construcția infrastructurii au prezentat cele mai mari valori ale dozei radiațiilor gama și ai indicilor de risc de cancer. Efectul este și mai sporit în cazul măsurătorilor înregistrate la 0,5m deasupra solului, impactând astfel în mare măsură sănătatea copiilor.*
Cuvinte-cheie: *Debitul dozei gama ambientale, zone urbane, infrastructură, materiale de construcție*

Abstract. *Ambient gamma dose rate was measured in selected walking and playground areas of Galati town, Romania, where various building materials were employed for pavements. The places in which the granite was used in infrastructure construction exhibited the highest gamma doses and cancer risk indices. The effect is even more enhanced in case of measurements registered at 0.5m above the ground, in this way impacting in a large extent the children's health.*
Keywords: *Ambient gamma dose rate, urban areas, infrastructure, building materials*

Introduction

Most part of the ionizing radiation originates in the natural environment and constitutes the natural background radiation. Man is permanently exposed to the following natural ionizing radiation [1]:

- Terrestrial radiation – due to radioactive substances (primordial radionuclides from uranium and thorium series, potassium-40), which exist in rocks and soil. The dose of radiation from terrestrial sources varies greatly on the surface of the globe due to the inhomogeneous distribution of natural radioactive elements in the earth's crust.

- Cosmic radiation – formed by high-energy particles (heavy nuclei, alpha particles, protons and electrons) and gamma radiation from outer space, which are bombarding the Earth continuously. The dose of cosmic radiation received is influenced by the altitude, atmospheric conditions and the Earth's magnetic field.

- Radon – radioactive element in gaseous state, existing in the environment as a result of decay of radioisotopes from uranium and thorium series, which has a major contribution to the natural terrestrial radiation background.

- Natural radiation inside the human body – formed by the radionuclides entering the body through inhalation (radon isotopes), ingestion (potassium-40) or through the skin.

Besides the specified natural components, it is important to note that man himself creates an additional natural radioactivity through socio-economic activity, such as mining, iron and steel manufacturing, mineral transportation and construction materials [1,2].

The main exposure pathways to radiation are synthesized in Fig.1 and include the external exposure, when the radiation sources are located outside the body, exposure by skin contamination – when the radiation comes from radioactive material deposited on the skin, and internal exposure – when the radiation comes from radioactive substances that were absorbed inside the body by inhalation, ingestion or through wounds in the skin [1].

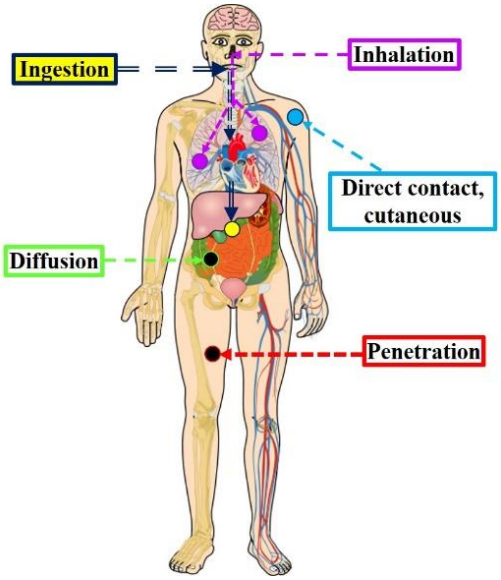


Fig. 1. Pathways of radiation exposure of human body

Results and discussion

The gamma dose rate (DR) measurements were carried out in 14 sites in Galati municipality, located in the southeastern part of Romania (Fig. 2), using an Inspector Alert handheld survey meter, placed at height of 1 meter from the ground level. 51 measurements were carried out at each location. Separate determinations were performed in a second campaign at 1m and 0.5 m height, in several urban parks and playground spaces in the city center.

Site no.	Site description
1	Tiglina 1 Park – concrete slabs
2	School no. 2 – rubber carpet
3	School no. 2 – greensward
4	Park Eminescu bus station – granite slabs
5	Park Eminescu fountain 1 – granite slabs
6	Park Eminescu fountain 2 – cubic stones
7	Costache Negri high school – composite tiles
8	Tiglina 2 CEC bus station – composite tiles
9	Law Court – composite tiles
10	Potcoava – granite slabs
11	Romarta – granite slabs
12	Girl on the waves (Romarta) – granite slabs
13	Spicu Park playing field – granite slabs
14	Spicu Park Statue – granite slabs

Fig. 2. Map of Galati municipality, SE Romania, and description of monitoring sites

The evaluation of the associated radiological impact was performed based on selected health hazard parameters: the annual effective dose (D) and excess lifetime cancer risk (ELCR), as a measure of the severity of radiation effects on human body [1,2]. The average values of the recorded gamma dose rates in the monitored locations are presented in Fig. 3, and the calculated D and ELCR values in Fig. 4.

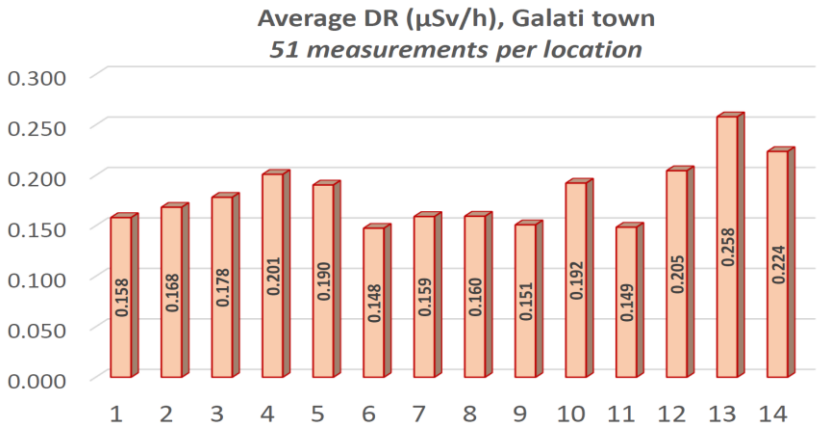


Fig. 3. Average outdoor gamma dose rates (µSv/h) recorded in the first campaign in 14 different sites from Galati

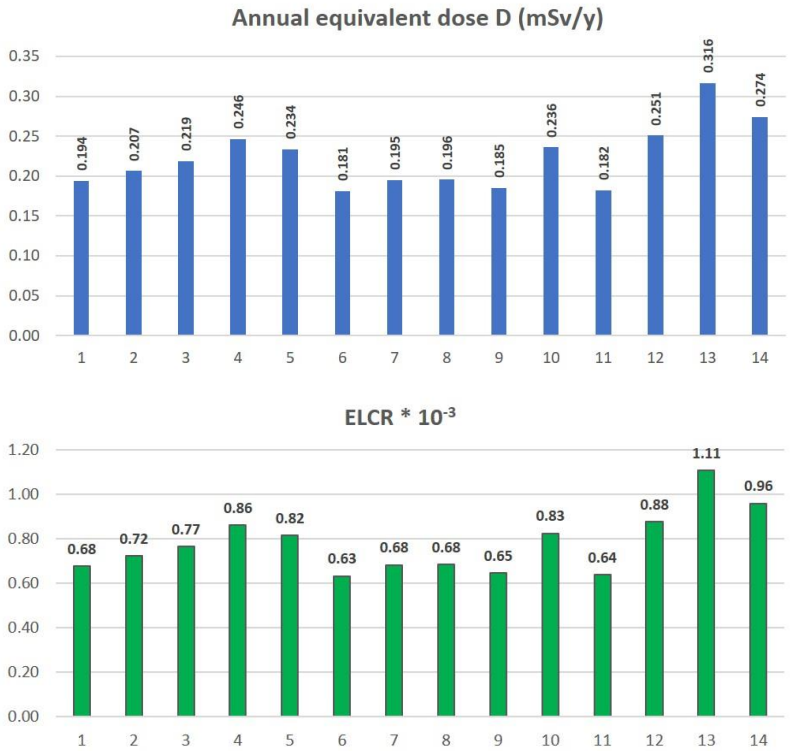


Fig. 4. Annual gamma dose D (mSv/y) and excess lifetime cancer risk (ELCR) in the target sites

Among the urban sites, the site no. 6 (cubic stones as construction material) exhibits the minimum value of the average gamma dose rate of 0.148 µSv/h, while the sites with granite as paving

material (13,14,12,4,10,5) present the highest DR levels, > 0.190 µSv/h. In the locations 1,6,7,8,9 and 11 (Fig. 3), the DR values fall in the normal range of 0.052–0.163 µSv/h specified in the 2008 Report of United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR) [3]. In the site no. 13 (Spicu Park playing field), the average DR exceeded the alert limit of 0.250 µSv/h [2,3]. The presence of radionuclides from building materials, such as granites or composites used for urban sidewalks [4] construction, might increase the values of dose rate DR [5], as resulted from the measurements performed in this work. It can be concluded that the major sources responsible for high outdoor gamma dose are the naturally occurring radionuclides in the building materials used in infrastructure development [2]. D and ELCR values due to outdoor gamma radiation were higher than the recommended values for all sampling sites (D = 0.070 mSv/y, ELCR = 0.29×10^{-3}) [2].

Figure 5 points out a clear spatial and temporal variation of ambient gamma dose rate recorded in the second survey, as well as an obvious dependence of DR on the measurement distance, the values for 0.5m being much higher than those recorded at 1m above ground.

Fig. 5. Comparison of average (AVE), minimum (MIN) and maximum (MAX) values of DR for 1m and 0.5m above ground (second campaign) and temporal variation of outdoor gamma dose rate in selected playground areas

In can be noticed an exceedance of the alert limit of 0.250 µSv/h for the DR values in Eminescu Park at 0.5m (maximum) and Spicu Park for both heights, 1m (maximum) and 0.5m (average and maximum). The values are site- and hour-specific, and might be influenced by the temporal fluctuations of terrestrial and cosmogenic radioactivity, atmospheric conditions and presence of radiation emitted by pavement building materials, such as granite, as reported for other sites in Europe [3].

Conclusions

The measurement of the ionizing radiation doses in environment in urban environments is very important for people's health protection and corrective measures should be taken for replacing the construction materials used for pavements in urban walking paths and areas where high ambient gamma dose rates are registered. The data registered for the ambient gamma radiation dose rates in the monitored spots highlight a spatial and temporal variation of the DR and the specificity of the construction material utilized for pavements. On going work is performed on evaluation of the annual dose per organ which relates the impact of ionizing radiation to selected organs, including the most sensitive parts of the human body – the gonads. The present study will provide baseline data for outdoor gamma radiation in Galati town, SE Romania, which can contribute to the national radiation map and evaluation of the adults and children exposure risk.

Bibliography

1. ENE, A. Ionizing radiation in the environment - Radiological risk. In: ZUBCOV, E.; ENE, A., eds. *Ecotoxicological methodological guide for environmental monitoring: problematics, laboratory techniques and health risk investigation.* Chișinău: Tipografia Centrală, 2021. pp. 97-111. ISBN 978-9975-157-99-5.
2. ENE, A; PANTELICĂ, A.; SLOATĂ, F.; ZAKALY, H.M.H.; TEKIN, H. O. Gamma spectrometry analysis of natural and man-made radioactivity and assessment of radiological risk in soils around steel industry**,** *Romanian Journal of Physics.* 2023, 68, 803. doi: 10.59277/RomJPhys.2023.68.803 (IF: 1.2).
3. ENE, A.; ZUBCOV, E.; GOSAV, S. Levels of outdoor gamma dose rates in selected sites from Romania, Moldova and Greece, *Inżynieria Mineralna* 2024, 1(53) (1), p. 653-660. ISSN 1640-4920. doi: 10.29227/IM-2024-01-75 (IF: 0.4).
4. MENDOZA, J.-M. F.; OLIVER-SOLÀ, J.; GABARRELL, X.; JOSA, A.; RIERADEVALL, J. Life cycle assessment of granite application in sidewalks, *International Journal for Life Cycle Assessment.* 2012, 17, p. 580-592. eISSN:1614-7502. doi: 10.1007/s11367-012-0391-1 (IF: 4.9).
5. MOGHAZY, N.M.; EL-TOHAMY, A.M.; FAWZY, M.M.; AWAD, H.A.; ZAKALY, H.M.H.; ISSA, S.A.M.; ENE, A. Natural radioactivity, radiological hazard and petrographical studies on Aswan granites used as building materials in Egypt. *Applied Sciences.* 2021, 11(14), 6471; ISSN:2076-3417. doi: 10.3390/app11146471 (IF 2.5).

REALIZĂRI ACTUALE ALE CHIMIEI ȘI PROTECȚIA MEDIULUI

CURRENT ACHIEVEMENTS IN CHEMISTRY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION

CZU: 544.142.3:546.73
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p71-77

ANALIZA SUPRAFEȚEI HIRSHFELD A UNUI COMPUS BINUCLEAR DE Co(II)-PIVALAT CU IZONICOTINAMIDĂ

HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF A NEW BINUCLEAR Co(II)-PIVALATE COMPOUND WITH ISONICOTINAMIDE

***Beleaev Ecaterina**, cercetător științific,*
Institutul de Fizică Aplicată, USM, Republica Moldova

***Beleaev Ecaterina**, Scientific Researcher,*
Institute of Applied Physics, MSU, Republic of Moldova
ORCID: 0000-0003-0266-5316, ecaterina.beleaev@ifa.usm.md

Rezumat. *A fost studiată natura contactelor intermoleculare în structura compusului binuclear cu formula $[Co_2(\mu\text{-}H_2O)(piv)_4(Hpiv)(ina)_2]$ (**1**) (unde: ina = izo-nicotinamidă, piv = pivalat), prin analiza suprafeței Hirshfeld (HS) și a graficelor de amprentă digitală, care sunt utilizate pentru comparațiile în diferite construcții de rețele supramoleculare. Identificarea cantitativă prin analiza HS indică că legăturile de H (în special H···H) joacă un rol predominant în stabilizarea structurii solide în ansamblu. În plus, legăturile de hidrogen intramoleculare O–H···O, intermoleculare N–H···O și legăturile neclasice (C–H···π and π···π) au un efect distinct asupra împachetării cristaline în 1.*
Cuvinte-cheie: *compus dinuclear, cobalt, interacțiune intermoleculară, izo-nicotinamidă, Suprafață Hirshfeld.*

Abstract. *The nature of intermolecular contacts in the structure of the binuclear compound with the formula $[Co_2(\mu\text{-}H_2O)(piv)_4(Hpiv)(ina)_2]$ (**1**) (where: ina = iso-nicotinamide, piv = pivalate) has been studied through the Hirshfeld surface (HS) analysis and two-dimensional fingerprint plots, which are used for comparison in the construction of different supramolecular networks. Quantitative identification via the HS analysis indicates that H-bonding (particularly H···H) plays a predominant role in stabilizing the solid structure as a whole. Additionally, intramolecular O–H···O hydrogen bonds, intermolecular N–H···O hydrogen bonds, and the non-classical H-bonding (C–H···π and π···π) have a distinct effect on the crystal packing of 1.*
Keywords: binuclear compound, cobalt, intermolecular interaction, iso-nicotinamide, Hirshfeld Surface.

Introducere

Construcția materialelor hibride anorganice-organice legate de forțe intermoleculare este un subiect de interes actual, ca modele structurale și spectroscopice în sisteme biologice și în stiința materialelor. Cercetarea modernă tot mai mult se axează pe proiectarea medicamentelor cu minimizarea efectele secundare toxice, înțelegerea mecanismului reacțiilor biologice și se concentrează pe utilizarea complexelor metalice în această direcție. Prin urmare, cercetările actuale privind utilizarea complexelor metalice ca agenți diagnostici / terapeutici necesită informații amănunțite despre interacțiunile acestora asupra selectivității și afinității ADN-ului. Compușii care conțin inel de piridină au un rol semnificativ în multe procese biologice *in vivo* și *in vitro*, iar proprietățile și aplicațiile acestora joacă un rol important în înțelegerea comportamentului ionilor metalici pentru sistemele biologice [1], aceștia sunt utilizați pe scară largă în sinteza proteinelor, vitaminelor și a acizilor nucleici. Izo-nicotinamida se bazează pe structura nicotinamidei [2], și posedă efect farmacologic puternic, iar în sintezele chimice aceștia sunt utilizați ca liganzi monodentați datorită situsurilor donore prezente în structură. Nicotinamida este un agent biologic

bine cunoscut, folosit și ca un inhibitor metabolic puternic al tulpinilor bacteriene și are potențialul de a se coordina la ionul metalic. În sistemele biologice, funcționează ca agent de transport de electroni și se combină cu riboză, acid fosforic și adenină pentru a forma coenzime. Recent, hidrazida izo-nicotinica si derivații ei au fost subiectul de interes pentru cercetatorii de diferite profiluri; unele dintre ele au fost deja folosite în practica medicală, întru-cât compușii cu izo-nicotinamidă și nicotinamidă sunt bine cunoscuți pentru activitatea lor antituberculoasă și antibacteriană [3]. La fel s-a observat că coordinarea lor în jurul unui ion metalic reprezintă o caracteristică importantă în activitatea fungicidă [4].

Liganzii de izo-nicotinamidă și nicotinamidă se pot lega la ionii metalici prin atomul de N de la ciclul aromatic cu formarea de legături puternice de coordinare cu acesta, în timp ce gruparea amidă participă la formarea legăturilor de hidrogen [5]. Ce ține de compușii coordinativi ai Co(II, III) ce au în compoziția sa acești liganzi organici, alternativ pot fi utilizați în tratamentul bolilor cu *Moraxella catarrhalis* [6], s-au dovedit a fi activi ca bactericid și prezintă acțiune / toxicitate pentru bacteriile *Streptococcus mutans* și *Escherichia coli* [7]. Pe lângă aceste aplicații, complexele metalice de nicotinamidă sunt, de asemenea, membri ai cadrelor metalo-organice (MOF), care sunt în prezent concentrate pentru aplicațiile lor în aparatele de stocare a hidrogenului [1]. Aceștia pot fi utilizați ca liganzi (linkeri liniari) pentru formarea cadrelor supramoleculare [8], în care legăturile de hidrogen joacă un rol important pentru generarea straturilor bidimenionale și a rețelelor tridimensionale în structura sa cristalină, evidențiind legăturile de tipul: O–H···O, N–H···O și / sau N–H···N. Ei sunt rigizi, cu mai multe moduri posibile de coordinare și pot extinde structura prin mai multe modalități, coordinând la metalul central fie prin legături de coordinare, legături de hidrogen, interacțiuni de stivuire $\pi\cdots\pi$ sau a forțelor van der Waals. Funcționalitatea legăturii de hidrogen pe bază ligandului, îmbunătățește stabilitatea structurii cristaline și oferă o oarecare flexibilitate pentru cazarea moleculei - oaspete în sau între straturile de coordinare. Modul în care compușii de coordinare se împachetează în cristale este direct influențat de interacțiunile intermoleculare prezente în structura acestuia.

Acest studiu reflectă analiza asupra Suprafeței Hirshfeld (HS) a compusului binuclear cu formula $[Co_2(\mu\text{-}H_2O)(piv)_4(Hpiv)(ina)_2]$ (**1**) [9] ce ne-a permis investigarea calitativă și cantitativă între contribuțiile prezente la împachetarea cristalină a diferitor tipuri de contacte intermoleculare. HS este una dintre metodele computaționale ce ține de recunoașterea, identificarea și cuantificarea informațiile despre contactele intermoleculare încorporate asupra suprafeței. Aceasta este o metodă grafică și se bazează pe proiecția densității electronice a moleculei ce permite vizualizarea distribuției interacțiunilor dintre acestea într-o rețea cristalină. Elementul central al acestei metode este derivarea HS - ce permite vizualizarea unei molecule în mediul său și descompunerea acestei suprafețe, pentru a oferi o „amprentă moleculară" – o hartă 2D care reflectă distribuția completă a contactelor, natura și distribuția interacțiunilor prezente. Metoda respectivă ne oferă posibilitatea de comparare a diferitor structuri, interpretarea stabilității acestora și studierea interacțiunilor pentru dezvoltarea noilor compuși cu o potențială activitate biologică [10]. Studiul este concentrat pe o analiză a seturilor de grafice a modelelor de legături de hidrogen pentru identificarea mai multor contacte intermoleculare ce pot fi identificate cu ușurință.

Metode şi materiale aplicate

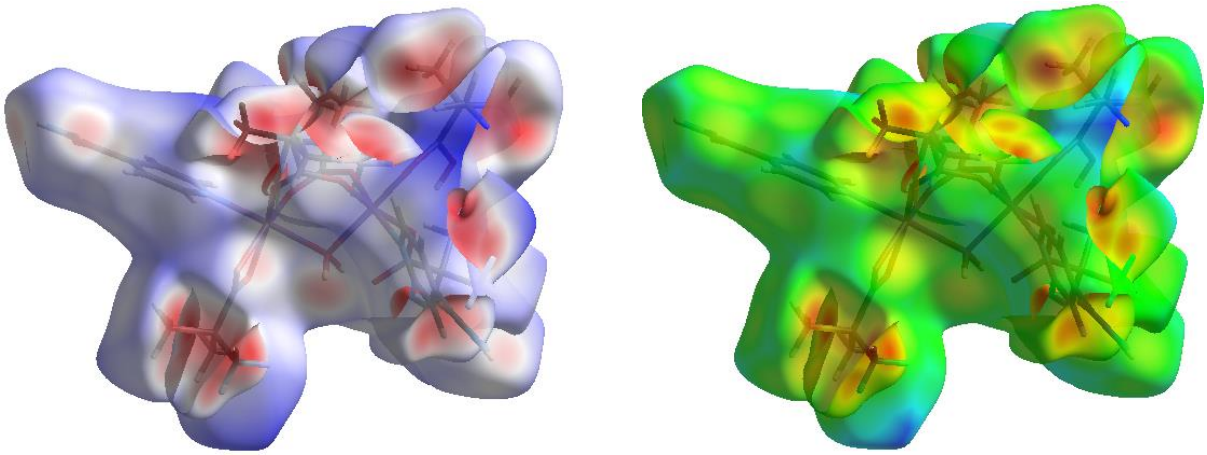
Pentru a analiza natura și contribuția cantitativă a diferitelor interacțiuni intermoleculare, precum și pentru a determina importanța acestora în stabilizarea structurilor cristaline, s-a efectuat analiza asupra suprafeței Hirshfeld (HS) utilizându-se programul de calcul *CrystalExplorer* 17.5.

[11]. Această analiză a permis definirea unei regiuni specifice care înconjoară molecula în cristal, facilitând integrarea distribuției electronice ale acesteia. Analiza computațională teoretică a HS [12] și graficele de amprentă bidimensionale a histogramei (2D) [13] au fost utilizate pentru a analiza contribuția diferitelor interacțiuni intermoleculare, incluzând legăturile O–H···O, N–H···O și stivuirea π···π. Diagrama de amprentă 2D este reprezentarea bidimensională ce arată modul în care fiecare atom dintr-o moleculă interacționează cu vecinii săi, întru-cât fiecare moleculă este unică și are amprenta sa caracteristică, aceasta ne permite compararea interacțiunilor intermoleculare prezente pentru diferite structuri în parte. Această metodă facilitează evaluarea contribuției interacțiunilor intermoleculare a tuturor contactelor apropiate în formarea și stabilizarea structurii supramoleculare. S-a constatat că acestea participă la stabilizarea structurii cristaline în 1 și sunt implicate la împachetarea moleculară a componentelor în cristalele compusului, dar la fel pot oferi și energii de interacţiune semnificative între relevante perechi de molecule.

Rezultate și discuții

Analiza HS a fost folosită pentru a analiza interacțiunile din cristal și au fost generate diagramele de amprentă cartografice pe d_{norm}. HS este cartografiată în funcție de proprietățile indicelui de formă, în care distanță de contact, d_{norm}, se combină cu d_e și d_i, normalizate în raport cu raza van der Waals pentru atomii implicați în raport strâns uniți cu suprafața și permite o identificare clară a tipurilor de interacțiuni prezente. Pentru contactele stabilite există regiuni electropozitive (albastre) și electronegative (roșii) care sunt în concordanță din punct de vedere electrostatic. Forma conturului albastru de pe suprafața curbei delimitează fără ambiguitate parcele de contact ale moleculelor. La suprafață, această caracteristică apare ca o regiune verde relativ plată, unde distanțele de contact sunt similare (Fig. 1). Punctele roșii și largi din apropierea grupărilor carboxilice, piridinice și din apropierea apei coordinate confirmă prezența și totodată posibilitatea formării legăturilor de tip donor-acceptore mapate peste d_{norm}.

Suprafețele moleculare Hirshfeld pentru **1** au fost obținute utilizând o rezoluție standard (înaltă) cu suprafețele tridimensionale mapate pe o scară de culori fixă de la -1,9220 la +2,39320 afișate pe axele graficului. Identificarea interacțiunilor intermoleculare precum legăturile de hidrogen pentru O—H···O și N–H···O sunt ilustrate ca regiuni roșii strălucitoare pe HS și respectiv, ca vârfuri ascuțite pe diagrama de amprentă 2D, pe când interacțiunile de stivuirea π···π aromatici prin regiunile albastre pe HS și plate dense în diagramele de amprentă, acestea datorate prezenței liganzilor organici aromatici de izo-nicotinamidă.



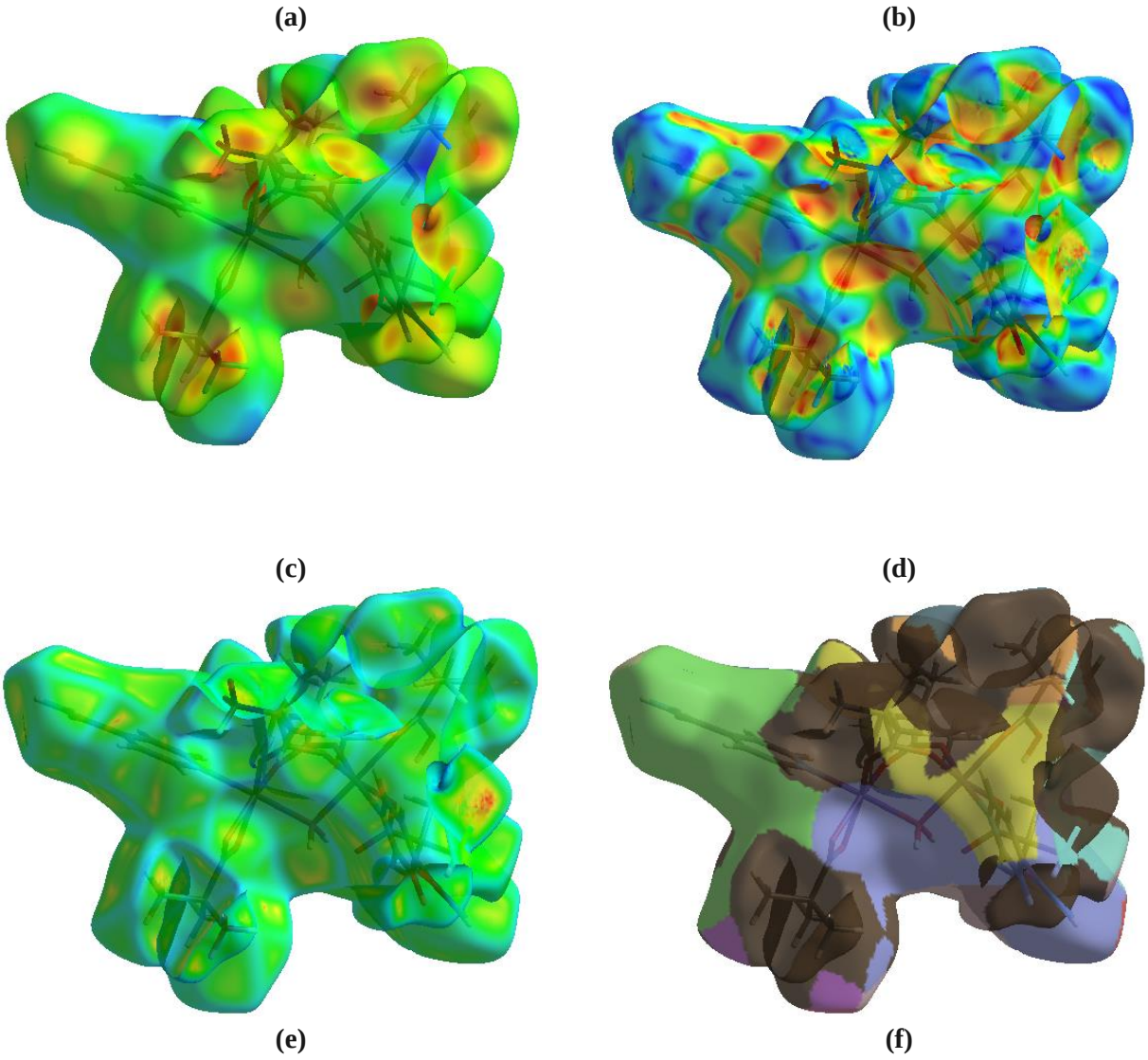
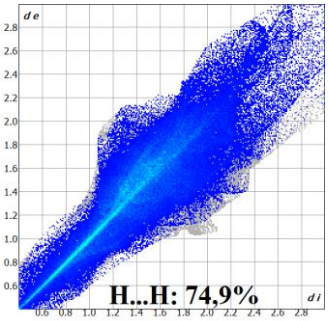
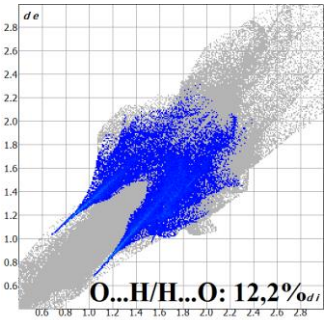


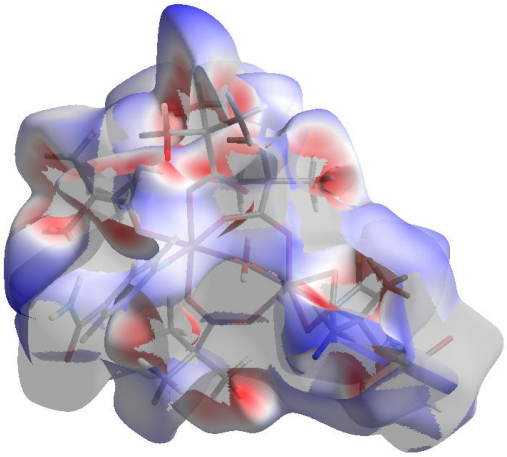
Fig. 1. Suprafețele Hirshfeld ale compusului 1 cartografiate cu (a) d_{norm}, (b) d_e, (c) d_i, (d) indice de formă, (e) curbura și (f) unități de fragmente

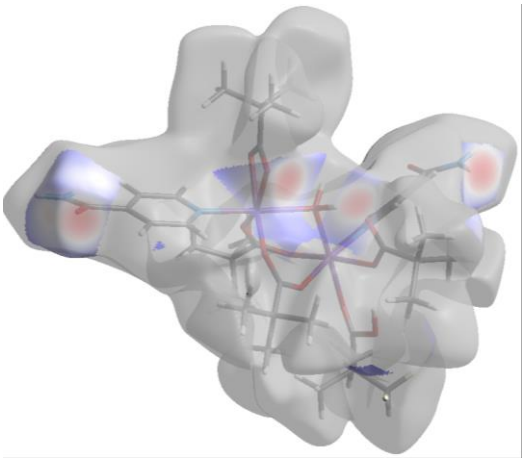
Analiza HS și a diagramelor de amprentă 2D evidențiază sumarul cantitativ și calitativ al contribuțiilor procentuale din diferite contacte interatomice la HS pentru clusterul binuclear **1,** acestea fiind descrise în Fig. 1 și 2. Rezultatele arată că principalele contacte apropiate pentru contribuțiile intermoleculare, de la perechile specifice dintre atom···atom sunt dominate de interacțiunile H···H, care acoperă 74,9% din suprafața HS. Aceste interacțiuni sunt distribuite pe întreaga diagramă bidimensională de amprentă digitală, reflectând prezența lor dominantă în structura compusului. De asemenea, interacțiunile O···H/H···O, asociate legăturilor H–O···H și N–H···O, au o pondere de 12,2% și joacă un rol important în consolidarea aranjamentului structural al cristalului. În plus, contactele C···C (4,9%) și C···H/H···C (6,1%), specifice interacțiunilor de stivuire π···π, contribuie la extinderea fragmentelor în straturi supramoleculare, contribuind la organizarea tridimensională a cristalului. Analiza diagramelor bidimensionale permite identificarea modelelor de interacțiune prezente în cristal, cum ar fi H···H, N···H, C···O și O···H, oferind o perspectivă detaliată asupra organizării structurale a compusului în cristal. Utilizarea metodei HS și a diagramelor 2D de amprentă

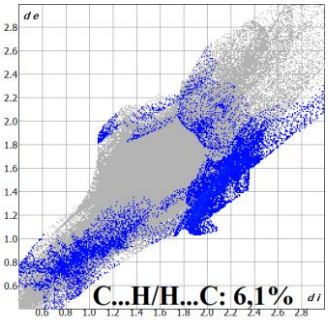
digitală reprezintă o abordare eficientă pentru evidențierea și interpretarea interacțiunilor interatomice din cristal.

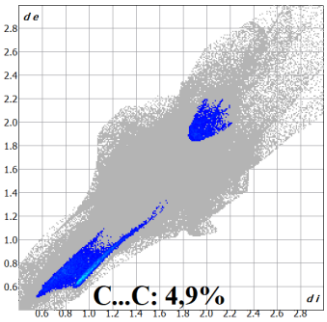


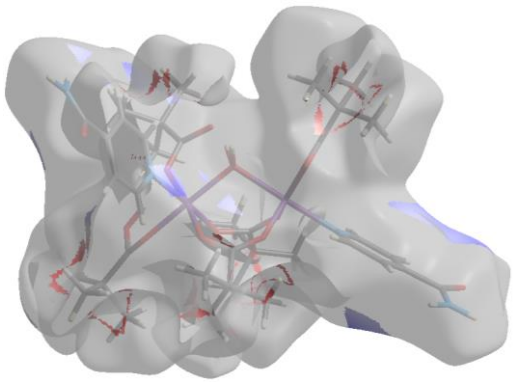


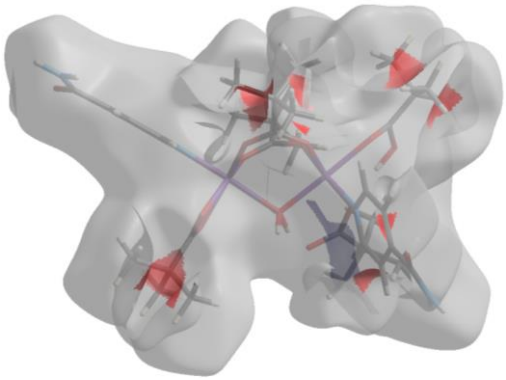












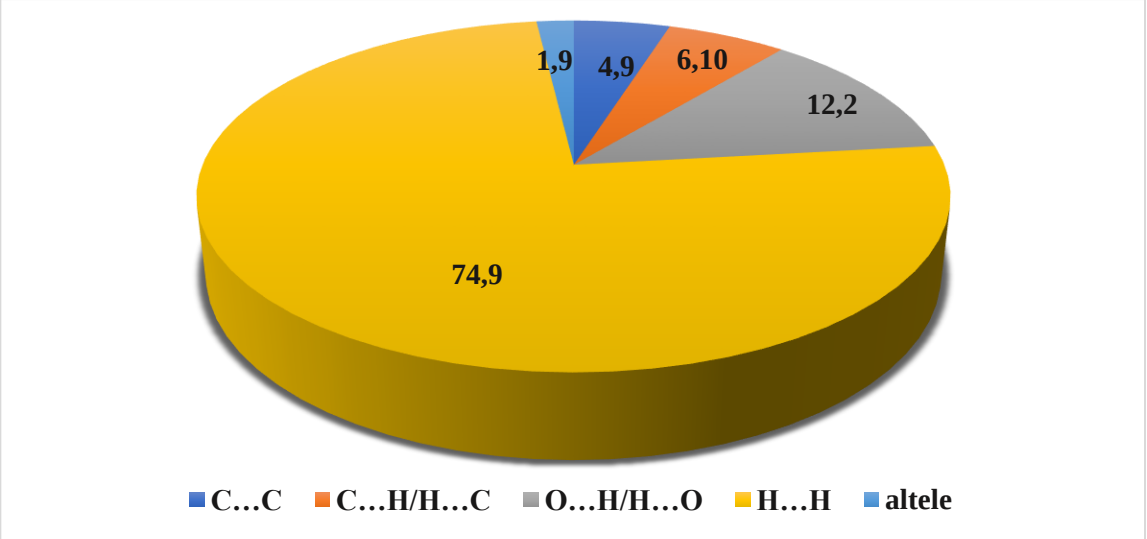


Fig. 2. Graficele de amprentă bidimensionale și contribuțiile relative corespunzătoare ale tuturor contactelor implicate în 1

Concluzii

Au fost identificate și cuantificate atât cantitativ, cât și calitativ interacțiunile intramoleculare prezente în cluster binuclear cu formula $[Co_2(H_2O)(piv)_4(Hpiv)(ina)_2]$ **(1)**. În acest sens, s-au utilizat diagramele de amprentă digitală 2D, obținute prin analiza HS, pentru a examina în detaliu interacțiunile intermoleculare din structura compusului. Rezultatele evidențiază prezența unor contacte puternice de tip H···H, distribuite pe întreaga suprafață Hirshfeld, urmate de interacțiunile O···H/H···O. Acestea sunt asociate cu legăturile intermoleculare C–O···H, H–O···H și N–H···O, contribuind semnificativ la organizarea structurală a cristalului. În plus, interacțiunile de stivuire π···π, corespunzătoare contactelor C···C și C···H/H···C, joacă un rol esențial în stabilizarea compusului. În **1** moleculele neutre și apa coordinată favorizează extinderea fragmentelor în straturi supramoleculare, facilitând formarea legăturilor de hidrogen atât intra- cât și intermoleculare și contribuind la aranjarea tridimensională a cristalului. Această aranjare structurală oferă o perspectivă mai clară asupra stabilității compusului și a interacțiunilor sale.

Mulțumire: *Autorii sunt recunoscători pentru subprogramul* ***011202*** *finanțat de Ministerul Educației și Cercetării din R. Moldova.*

Bibliografie

1. KALYANASUNDARAM, K., GRATZEL, M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices, În: *Coord. Chem. Rev*., 1998, V. 77, p. 347–414.
2. SAYIN, E., KÜRKÇÜOĞLU, G. S., YEŞILEL, O. Z., & HÖKELEK, T. Syntheses, crystal structures and spectroscopic properties of copper(II)–tetracyanometallate(II) complexes with nicotinamide and isonicotinamide ligands. În: *Journal of Molecular Structure*, 2015, V. 1096, p. 84–93.
3. YURDAKUL, Ş., ATAÇ, A., ŞAHIN, E., İDE, S. Synthesis, spectroscopic and structural studies on metal halide complexes of isonicotinamide. În: *Vibrational Spectroscopy*, 2003, V. 31(1), p. 41–49.
4. KOZLEVČAR, B., LEBAN, I., TUREL, I., ŠEGEDIN, P., PETRIC, M., POHLEVEN, F., SIELER, J. Complexes of copper (II) acetate with nicotinamide: preparation, characterization and fungicidal activity; crystal structures of [Cu2 (O2CCH3)4 (nia)] and [Cu2 (O2CCH3)4 (nia)2]. În*: Polyhedron*, 1999, V. 18(5), p. 755–762.

5. FURSOVA, E.YU., OVCHARENKO, V.I., BOGOMYAKOV, A.S., ROMANENKO, G. V. Structure of the complex of hexanuclear manganese pivalate with isonicotinamide. În*: J. of Str. Chem*, 2013, V. 54, p. 164–167
6. ÇOLAK, A.T., ÇOLAK, F., YEŞILEL, O.Z., AKDUMAN, D., YILMAZ, F., & TÜMER, M. Supramolecular cobalt(II)-pyridine-2,5-dicarboxylate complexes with isonicotinamide, 2-amino-3-methylpyridine and 2-amino-6-methylpyridine: Syntheses, crystal structures, spectroscopic, thermal and antimicrobial activity studies. În*: Inorganica Chimica Acta,* 2010, V. 363(10), p. 2149–2162.
7. GALVÃO, A.D., DE MORAES, F.T., DE SOUSA, C.C., DE SOUSA, K.M.D., DE MARCHI, P.G.F., FRANÇA, A.C.H., FRANÇA, E.L., SANTOS W.B.D. Synthesis and Characterization of a New Compound of Cobalt II with Isonicotinamide and Evaluation of the Bactericidal Potential. În: *Open Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, V. 9, p. 11-22.
8. MIHALČIAK, J., BERTOVÁ, P., RŮŽIČKOVÁ, Z., MONCOL, J., SEGĽA, P., BOČA, R. Structure and magnetism of novel dinuclear cobalt (II) complexes. În: *Inorganic Chemistry Communications*, 2015, p. 56-62.
9. BELEAEV, E., KRAVTSOV, V.CH., BACA, S.G. Dinuclear Co(II) complex with pivalate and isonicotinamide ligands: synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis. În: *Materials Science and Condensed Matter Physics* , V. 10, 2024, p. 97.
10. 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. În: *New J Chem*. V. **46(23)**, 2022, p. 11404—11421.
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. În: *J. Appl. Cryst.* V. 54, p. 1006-1011.
12. HIRSHFELD, F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities., În: *Theor. Chim. Acta,* V. 44, p. 129–138.
13. SPACKMAN, M. A. AND JAYATILAKA, D. Hirshfeld surface analysis, În: *CrystEngComm*, V. 11, p. 19–32.

CZU: 556.531:556.11(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p78-84

CALITATEA APEI RÂULUI BOTNA ȘI IMPACTUL ASUPRA NISTRULUI INFERIOR

WATER QUALITY OF THE BOTNA RIVER AND IMPACT ON THE LOWER DNIESTER

***Borodin Natalia**, dr., Institutul de Zoologie, USM*
***Zubcov Elena**, m.cor., dr. hab., prof. cerc., Institutul de Zoologie, USM*
***Bagrin Nina,** dr., cerc.conf., Institutul de Zoologie, USM*

***Borodin Natalia**, PhD, Institute of Zoology, SMU*
ORCID:0009-0005-9948-0490
***Zubcov Elena**, Corresponding Member of Academy,*
Professor, Dr. habilitatus in biology, Institute of Zoology, SMU
ORCID: 0000-0002-8437-8195
***Bagrin Nina,** PhD, Associate Professor, Institute of Zoology, SMU*
ORCID: 0000-0003-4816-4349, nataliaborodin100@gmail.com

Rezumat. *Studiul prezintă rezultatele investigațiilor hidrochimice a calității apei afluentului Botna și impactul acestuia asupra calității apei fluviului Nistru conform conținutului următorilor indicatori: ionii de amoniu, ionii nitrit, ionul nitrat, azot mineral, fosfor mineral, fosfor oraganic, fosfor total. S-a stabilit că, conținutul ridicat al ionilor de amoniu reflectă deteriorarea sanitară a apei râului Botna. Vara, conținutul de N-NH_4^+ la zona de confluență a depășit de 8 ori conținutul lui din apa fl. Nistru, totodată revenindu-i mai mult de 95% din conținutul de azot mineral. Dinamica spațială a cantității compușilor de fosfor se exprimă prin acumularea fosforului mineral la zona de confluență cu fl. Nistru, conținutul lor ridicat sunt înregistrați în mod regulat, indiferent de perioada sezonieră, ceea ce indică influență antropică continuă. Clasa de calitate apei r. Botna conform conținutului de Pmin și Ptot este a IV-V-V, ceea ce indică la starea deplorabilă și degradabilă a corpului de apă. Evaluarea calității și contribuției râurilor mici asupra arterei principale a Republicii Moldova, fl. Nistru, este destul de actuală și importantă și ține de protecția și gestionarea durabilă a ecosistemelor acvatice.*
Cuvinte-cheie: *Botna, Nistru, azot, fosfor, poluare*

Abstract. *The study presents the results of hydrochemical investigations regarding the water of the water quality of the Botna tributary and the impact on the water quality of the Dniester River according to the content of the following indicators: ammonium ions, nitrite ions, nitrate ion, mineral nitrogen, mineral phosphorus, organic phosphorus, total phosphorus. It was determined that the high content of ammonium ions reflects the sanitary deterioration of the water of the Botna River. In the summer, the content of N-NH_4^+ at the confluence zone exceeded 8 times its content in the water of the Dniester river, at the same time more than 95% constitutes mineral nitrogen content. The spatial dynamics of the amount of phosphorus compounds is expressed by the accumulation of mineral phosphorus at the mouth of the river, their high content is recorded regularly, regardless of the seasonal period, which indicates continuous anthropogenic influence. The water quality class of the Botna River according to the content of Pmin and Ptot is IV-V-V, which indicates the deplorable and degradable state of the water body. The assessment of the quality and contribution of small rivers on the main artery of the Republic of Moldova, the Dniester River, is quite current and important and is related to the protection and sustainable management of aquatic ecosystems.*
Key words: *Botna, Dniester, nitrogen, phosphorus, pollution*

Introducere

Râurile mici joacă un rol ecologic important al teritoriului prin care curge formând baza rețelei hidrografice, a debitului râurilor mari și determină regimul hidrochimic al acestora [8]. Prin urmare, râul Botna, ca și ceilalți afluenți, în cea mai mare parte determină starea ecologică a fluviului Nistru, care reprezintă artera principală de apă de suprafață cu scop în aprovizionarea cu apă a populației precum și utilizarea ei în diferite sectoare ale industriei și agriculturii. Problema degradării râurilor mici reprezintă o problemă ecologică actuală în toată lumea. Evaluarea calității apei râului Botna este importantă prin faptul determinării gradului de poluare a bazinului său hidrografic asupra sectorului inferior al fluviului Nistru. Necătând la faptul că mulți afluenți ai fluviului Nistru periodic seacă în perioada secetoasă, inclusiv fenomen întâlnit și pentru r. Botna, afluenții sunt supuși unui presing antropic și sunt extrem de sensibili la activitățile antropice nechibzuite, printre care, se enumeră: defrișarea, aratul, barajarea, captarea volumelor de apă pentru gospodăriile individuale, gunoiștele neautorizate, pășunatul excesiv, evacuarea direct în râu a apelor menajere și industriale neepurate sau slab epurate ș.a. Toate acestea în timp conduc la micșorarea capacității de autoepurare a apei, creștrea stratului de mâlcare servește ca sursă de poluare secundară și mărirea vulnerabilității către o nouă poluare. Ținând cont și de următoarele că, în cadrul bazinului hidrografic al râului Botna, 80,6% din suprafețe le revine sectorului agricol [2], aportul elementelor biogene de pe terenurile adiacente este esential. Astfel, apele râului Botna au un impact major asupra apei din sectorul inferior al fluviului Nistru, modificând în cele mai multe cazuri conținutul elementelor biogeneatât în zona de confluență cât și în aval de gura de vărsare. De aceea, studierea stării hidrochimice a r. Botna are un rol major pentru protecție și poluare.

Rezultate și discuții

Obiectul de studiu esterâul Botna - unul dintre cei trei mari afluenți de dreapta ai fluviului Nistru, fiind anticipat de afluenții Răut și Bâc. Râul izvorăște din Podișului Codrilor și se varsă în fl. Nistru lângă satul Chiţcani (r-nul Căuşeni) [7]. Lungimea totală a Botnei alcătuiește 152 km. Bazinul hidrografic al râului ocupă o suprafață de 1540 km^2, direcţia cursului de apă: NV→SE→E→NE, debitul mediu al apei (stația Căușeni) – 0,78 m^3 /s [1, p. 119]. Stratul scurgerii se încadrează în limitele 20,56 mm (Botna - or. Căușeni). Volumul scurgerii anuale (Căușeni), constituie 24,6 mil. m^3. Botna curge pe teritoriul a trei raioane administrative: Strășeni, Ialoveni și Căușeni. Pe teritoriul bazinului hidrografic al râului Botna se află 66 de așezări umane, cu aproximativ 136 mii locuitori [2], care conform datelor Biroului Național de Statistică din 2023, numărul populației care locuiește în bazinul hidrografic al r. Botna alcătuiește cca 8% din numărul total al populației din bazinul hidrografic al fl. Nistru.În r. Botna se revarsă 115 râulețe, dintre care 9 au o lungime de peste 10 km, cel mai mare fiind Botnișoara cu 24,7 km [6].În albia râului Botna au fost construite diverse lacuri de acumulare, însă cele mai mari trei lacuri de acest fel sunt: Ulmu (74 ha), Costești (231 ha) și Răzeni (102 ha).Un aspect pe larg abordat de către oamenii de știință este situația referitoare la îndiguirea râului (de cele mai multe ori ilegal), pentru construcția barajelor și lacurilor chear în albia majoră, începând chear în aval de localitatea Ulmu, transformând râul într-un canal. Din acest motiv, este afectată continuitatea râului și nu e asigurată scurgerea naturală necesară.

Metodologia de evaluare a stării ecosistemelor acvatice şi impactului asupra acestora este bazatăpe determinarea indicilor de bază a calităţii apelor în conformitate cu cerinţele naţionale şi internaţionale [5].

Cercetările realizate au inclus atât observaţii în câmp cât și de laborator cu determinarea conținutului formelor minerale de azot (azot de amoniu, azot de nitrit, azot de nitrat), fosfor mineral, organic și total. Probele hidrochimice au fost colectate în primăvară anului 2024, pe întreg curs al râului: Horodca, Horești și la gura de vărsare a afluentului precum și probe din fluviul Nistru în amonte și aval de afluent. Pentru perioada de vară (2024) și iarnă (2025) sunt indicate rezultatele doar din zona de confluență cu fluviul Nistru, amonte și aval de gura vărsare.

În perioada de primăvara, temperatura medie a apei în r. Botna a fost de 9.6 °C (Horodca), 13.7 °C (Horești) și 17.2 °C (Chițcani, gura de vărsare).Vara și toamna la zona de confluență cu fl. Nistru, respectiv, 26.0 °C și 1 °C. Conform datelor [10], luna ianuarie a fost caracterizată prin temperaturi sub 0°C, cu precipitații sub formă mixtă, regimul hidrologic în această lună a fost caracterizat prin debit scăzut. Reacția activă a apei, în toate cele trei perioade sezoniere, au înregistrat valori de la 8.2 până la 8.9, apele Botnei fiind bazice. De menționat că, în cadrul altor expediții efectuate în perioada de vară (august) și toamnă (octombrie), râul Botna la gura de vărsare era secat, aici pătrundea apa nistreană, pe când în perioada de iarnă râul avea curgere și se deversa în fl. Nistru.

Azotul de amoniu a fost depistat în toate eșantioanele hidrochimice investigate (Fig. 1). Primăvara, pe cursul râului cantitatea azotului de amoniu a indicat valoarea medie de 0,5 mgN/l și se referă la clasa III-ea de calitate. Cea mai sporită cantitate de azot de amoniu a fost înregistrată în de primăvară la stația Horești și vara la Chițcani, conținutul căruia a avut valoarea de 0,6 mgN/l. Cea mai mică concentrație a azotului de amoniu la gura vărsare a fot înregistrat în perioada de iarnă, valoarea căruia a fost de 0,22 mgN/l.

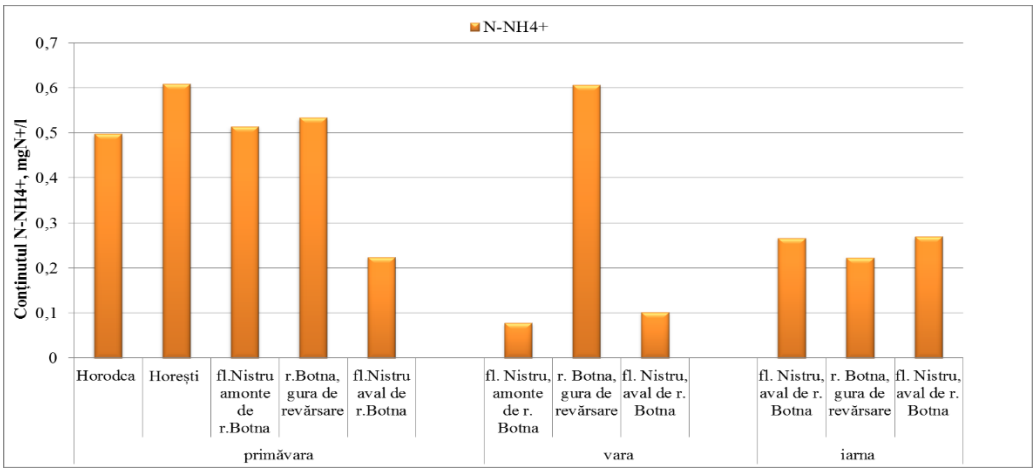


Fig. 1. Dinamica conținutului azotului de amoniu ($N\text{-}NH_4^+$) în apa r. Botna, mgN/l

Datele din Fig. 1 indică că, vara, conținutul azotului de amoniu în Botna a fost aproximativ de 8 ori mai mare decât în Nistru.

Primăvara, la Horodca și vara la Chițcani, forma dominantă dintre formele minerale ale azotului au fost ionii de amoniu (Fig. 3), care au constituit mai mult de 95% din conținutul de azot mineral. Aceasta explică un nivel înalt de poluare organică permanentă. Iar raportul dintre $N\text{-}NH_4^+$ / $N\text{-}NO_3^-$, la stațiile menționante indică la procesele încetinite de autoepurare a apei. Concentrațiile ridicate de ioni de amoniu sunt adesea asociate cu surse de poluare organice și apele uzate netratate sau insuficient tratate. Acestea pot include: deversările de ape uzate menajere sau industriale bogate în materii organice și scurgerile agricole din fermele de animale, care conțin amoniu din dejecțiile animale.Conform [3, 9] cele mai mari presiuni asupra r. Botna sunt produse din cauza deversărilor apelor uzate a orașului Căușeni.

Prezența nitriților în apa atât de-a lungul râului Botna cât și nemijlocit la gura de vărsare în Nistru indică la o poluare moderată, cu semne moderate de dereglare a funcţionării ecosistemuluidin cauza activităților umane (Fig. 2, Tab. 2). Nitriții reprezintă forma intermediară anorganică a azotului rezultat în urma proceseleor de destrucție a compușilor organici și a proceselor legate de acesta, nitrificarea și denitrificarea. Conținutul nitriților este mai mare cu cât intensitatea acestor procese este mai înaltă. De asemenea, conținutul lor sporit pot indica la un mediu slab oxigenat. Concentrații sporite ale azotului de nitrit au fost depistate în primăvara la Horești – 0.09 mg N/l și în iarnă la Chițcani – 0.11 mgN/l.

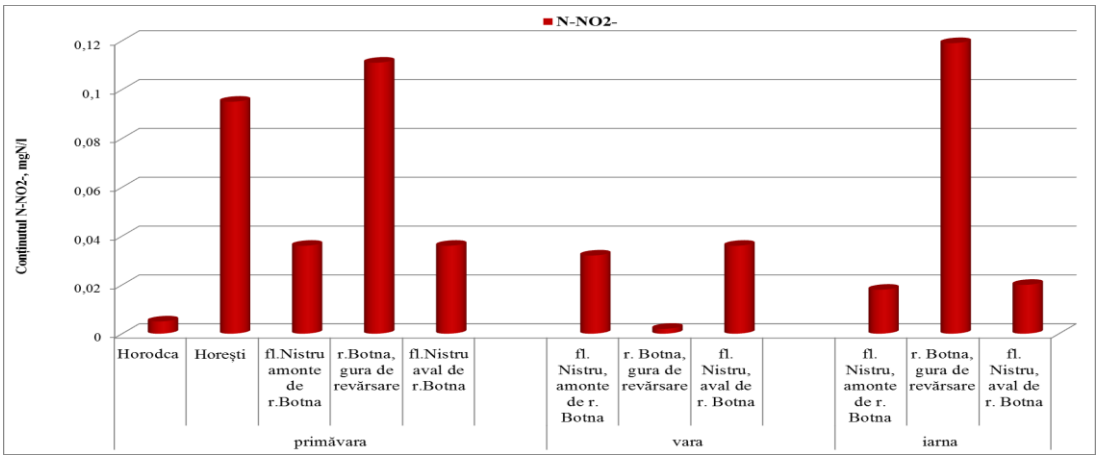


Fig. 2. Dinamica conținutului azotului nirit ($N\text{-}NO_2^-$) în r. Botna, mgN/l

La zona de confluență, apa r. Botna s-a caracterizat cu cel mai mic conținut al ionilor nitrit comparativ cu celelate două forme de azot mineral, atingând 1% din conținutul total mineral. Conținutul nitraților au fost sporite primăvara și iarnă (la gura de vărsare), având următoarea dinamică spațială: 0.002 mgN/l (Horodca), 9.8 mgN/l (Horești), 11.2 (Chițcani). La gura de vărsare, iarna, conținutul nitraților a fost de 13.2 mgN/l (Fig. 3).

În componența azotului mineral, în primăvară, la Horești și Chițcani au prevalat nitrații, conținutul lor au alcătuit mai mult de 90%. Același rezultat a fost înregistrat și iarna la gura de vărsare (Fig. 3).

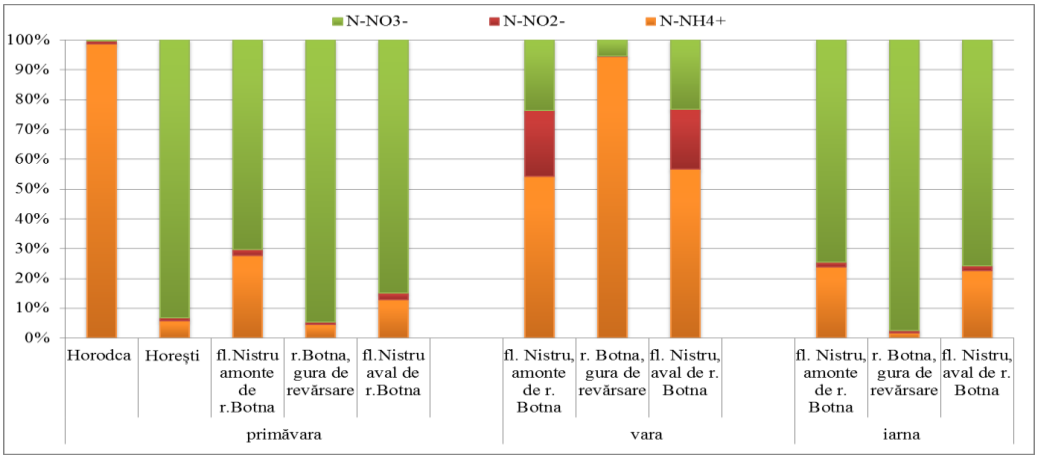


Fig. 3. Raportul dintre formele minerale de azot

În aspect spațial, conținutul fosforului mineral și total s-a majorat pe cursul râului (Fig. 4), apa fiind caracterizată ca poluată și foarte poluată, apele fiind hipertrofe (Tab. 2). Fosforul a fost prezent

în toate probele cercetate. Diferența de conținut a fosforului mineral din apa r. Botna în aspect sezonier este mică, totuși, se observă că cele mai mari valori sunt în perioada de iarna-primăvară iar cea mai mică în perioada de vară. Aceași tendință se observă și pentru conținutul de fosfor total.

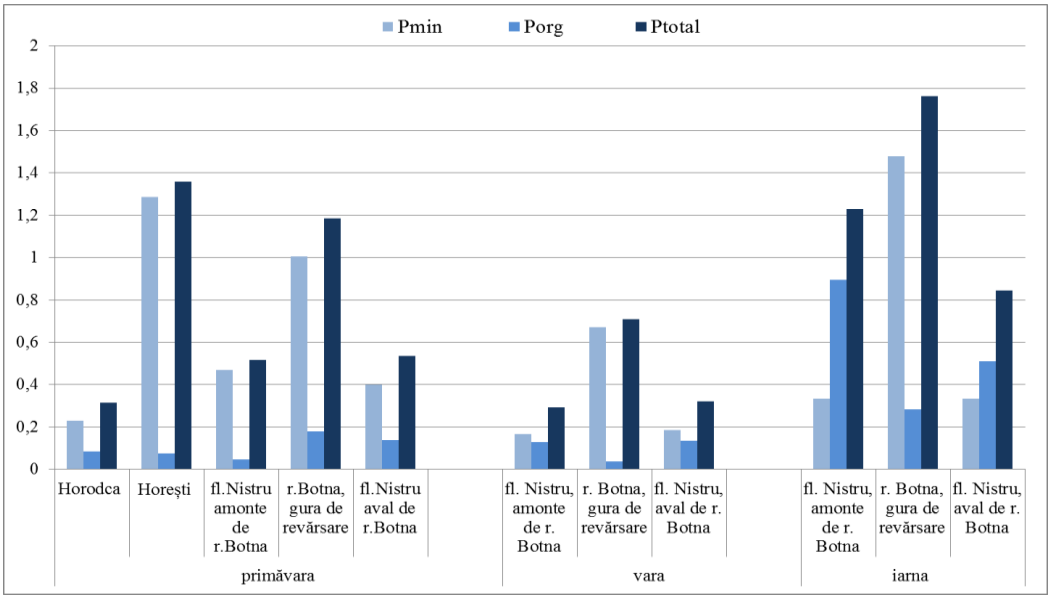


Fig. 4.Conținutului de fosfor mineral (Pmin), organic (Porg) și total (Ptot) în apa r. Botna și influența asupra calității apei din fl. Nistru, mgP/l

Necătând la faptul că, în toate probele de apă cercetate conținutul de fosfor mineral este mai mare decât conținutul de fosfor organic, care ar presupune mineralizarea compușilor de fosfor, în cazul dat se observă clar că râul Botna suferă o poluare cu fosfați (mai cu seamă îngrășăminte minerale de pe teritoriile adiacente), aceasta fiind explicată prin conținutul mare al fosforului mineral care atribuie apei clasele IV-V- >V de calitate. Acest fapt se răsfrânge negativ și asupra calității apei din fluviul Nistru.

Conținutul sumar al fosforului mineral în apa r. Botna a fost mai mic comparativ cu conținutul sumar al azotului mineral. Primăvara raportul dintre Nmin : Pmin a fost de 1:9 iar în perioada de vară și iarnă la gura de vărsare de 1:1.

Cantitatea totală a Nmin care a nimerit din r. Botna în fl. Nistru, în perioada cercetării, a alcătuit 500,7 t/an și a Ptot de – 70,3 t/an (Tab.1). calculele au fost efectuate ținând cont de scurgerea medie a râului de 0,61 m^3/s [10].

Tabelul 1. Scurgerea elementelor biogene din r. Botna în fl. Nistru, t/an.

	N-NH4+	N-NO2-	N-NO3-	Nmin	Pmin	Porg	Ptotal
primăvara	10,3	2,1	216,3	228,7	19,3	3,4	22,8
vara	11,7	0,0	0,7	12,4	12,9	0,7	13,6
iarna	4,3	2,3	253,0	259,6	28,5	5,5	33,9
Total	26,2	4,5	470,0	500,7	60,7	9,6	70,3

În dependență de indicatorul investigat și conform [4] calitatea apei râului Botna la diferite stații de colectare s-a caracterizat prin: clasa I-III pentru ionii de amoniu, clasa I-III pentru ionii nitrit, clasa I-V pentru nitrați, clasa III-V pentru conținutul de fosfor mineral și clasele III-V pentru conținutul de fosfor total (Tab. 2).

Tabelul 2. Calitatea apei r. Botna, a fl. Nistru în amonte și aval de afluent

perioada	stația de colectare	$N\text{-}NH_4^+$	$N\text{-}NO_2^-$	$N\text{-}NO_3^-$	Pmin	Ptot
primăvara	Horodca	III	I	I	IV	III
	Horești	III	III	IV	V	V
	fl.Nistru, amonte de r.Botna	III	II	II	IV	IV
	r.Botna, gura de vărsare	III	III	V	V	V
	fl.Nistru, aval de r.Botna	II	II	II	IV	IV
vara	fl. Nistru, amonte de r. Botna	I	II	I	III	III
	r. Botna, gura de vărsare	III	I	I	V	IV
	fl. Nistru, aval de r. Botna	I	II	I	III	III
iarna	fl. Nistru, aval de r. Botna	II	II	I	IV	V
	r. Botna, gura de vărsare	II	III	V	V	V
	fl. Nistru, aval de r. Botna	II	II	I	IV	IV

Concluzii

Din toate formele minerale de azot şi fosfor studiate, prezenţa azotului amoniu şi a fosforului mineral în apa râului Botna reflectă în cel mai direct mod impactul antropic continuu asupra râului. Primăvara, la Horodca și vara la gura de vărsare au prevalat ionii de amoniu asupra celorlate forme minerale ale azotului, alcătuind peste 95% din conținutul de azot mineral, fiind considerate stații cu o poluare antropică continuă.Aceasta poate indica faptul că râul Botna practic si-a pierdut capacitatea de autoepurare. Conținutul de fosfor mineral și total caracterizează apa r. Botna ca ape puternic poluate. Râul Botna anual transportă în fl. Nistru cca 600 t/an de forme minerale ale azotului și fosforului.

Mulțumiri. *Datele relatate în această lucrare au fost obținute în cadrul subprogramului 010701 al USM și a proiectului implementat de către AO „ECOTOX".*

Bibliografie

1. BACAL P.; LOZOVANU, D.; MATEI, C. Regiunea de Dezvoltare Centru. Aspecte geografice, socio-economice și ecologice. Chișinău: Dira-Ap, 2020. – 156 p., ISBN 978-9975-3236-5-9.
2. BEJAN, I., ANGHELUŢA, V., ŢÎŢU, P., BACAL, P., STRATAN, L., IURCIUC, B. Planul de gestionare a bazinului hidrografic al râului Botna, Chișinău, 2020.
3. DUCA, Gh.; GLADCHI, V.; GOREACEVA, N.; BUNDUCHI, E.; BORODAEV, R.; LIS, A.; ANGHEL, L.; ŞURÎGHINA, O.; ROMANCIUC, L. Impactul afluenţilor din dreapta asupra calităţii apelor fluviului Nistru în perioada de primăvară a anului 2009. În: *Studia Universitatis Moldaviae*, Revistă Științifică a Universității de Stat din Moldova, Seria "Științele ale naturii".2010, nr.1(31), p. 146-154. ISSN 1857-1735.

4. Hotărârea Guvernului nr. 890 din 12.11.2013 pentru aprobarea Regulamentului cu privire la cerinţele de calitate a mediului pentru apele de suprafaţă. MO din 22.11.2013, Nr. 262-267, art. Nr.: 1006.
5. Monitoringul calității apei și evaluarea stării ecologice a ecosistemelor acvatice: Îndrumar metodic/Acad. de Științe a Moldovei, Inst. de Zoologie, Univ. Acad. de Științe a Moldovei. – Chișinău, 2015, 84 p. ISBN 978-9975-66-503-2.
6. ROZLOGA, I.; PARAȘCIUC, V. Caracteristica hidrografică a bazinului râului Botna Buletinul Institutului de Geologie şi Seismologie al AŞM, N1, 2014, p. 162-166.
7. URSU, A. *Solurile Moldovei*. Chișinău: Ştiinţa, 2011, 323 p. ISBN 9789975676472.
8. ZUBCOV, E.; BAGRIN N.; ZUBCOV N.; JURMINSKAIA O.; CIORNEA V.; IVANOVA A. Calitatea apei în râurile mici și unele izvoare din bazinul râului Răut. În: Materialele simpozionului național „Starea ecosistemelor acvatice transfrontaliere ale Republicii Moldova", ediția I, Chișinău, 2024, pag. 30-61. ISBN 978-9975-62-810-5.
9. ГОРЯЧЕВА, Н.; ГЛАДКИЙ, В.;ДУКА, Г.; БУНДУКИ, Е.; ШУРЫГИНА,О. БиогенныйвыносвДнестрстерриториймалыхводосборов. În: *Studia Universitatis Moldaviae*, Revistă Științifică a Universității de Stat din Moldova, Seria „Științe reale și ale naturii", 2013, nr.1(61), p. 124 – 130.ISSN 1814-3237.
10. https://www.meteo.md/images/uploads/Hydro/caracteristica/Ianuarie_2025_ro_f.pdf (vizitat 03.02.2025).

CZU: 544.142.3
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p85-88

ANALIZA STRUCTURII CRISTALINE ȘI A INTERACȚIUNILOR INTERMOLECULARE ÎNTR-UN COMPUS DE CU(II) PIVALAT CU IZONICOTINAMIDĂ PRIN METODA HIRSHFELD

ANALYSIS OF THE CRYSTAL STRUCTURE AND INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN A Cu(II) PIVALATE COMPOUND WITH ISONICOTINAMIDE BY THE HIRSHFELD METHOD

***Capbătut Olga**, cercetătoare științifică,*
Institutul de Fizică Aplicată, USM, Chișinău

***Capbătut Olga**, Scientific Researcher,*
Institute of Applied Physics, MSU, Chisinau
ORCID: 0009-0006-6486-9911, olga.capbatut@ifa.usm.md

Rezumat. *Analiza Hirshfeld a fost utilizată pentru a investiga interacțiunile intermoleculare în structura cristalină a complexului [Cu(piv)$_2$(ina)$_2$] (nia = izonicotinamidă; Hpiv = acid pivalic). Complexul studiat prezintă un comportament stabil și ar putea fi utilizat în diverse aplicații, cum ar fi cataliza chimică, materialele funcționale și cercetarea biomoleculară. Analiza Hirshfeld oferă informații detaliate cu privire la modul în care interacțiunile intermoleculare influențează stabilitatea și proprietățile fizico-chimice ale complexului.*
Cuvinte-cheie: *Compus coordinativ de Cu(II), ligand de izonicotinamidă, acid carboxilic, analiză Hirshfeld, interacțiuni intermoleculare.*

Abstract. *Hirshfeld analysis was used to examine the intermolecular interactions in the crystal structure of the [Cu(piv)$_2$(ina)$_2$] complex (where nia = isonicotinamide; Hpiv = pivalic acid). The studied complex exhibits stable behavior and could be used in various applications such as chemical catalysis, functional materials and biomolecular research. Hirshfeld analysis provides detailed information on how intermolecular interactions influence the stability and physico-chemical properties of the complex.*
Keywords: *Cu(II) coordination compound, isonicotinamide ligand, carboxylic acid, Hirshfeld analysis, intermolecular interactions.*

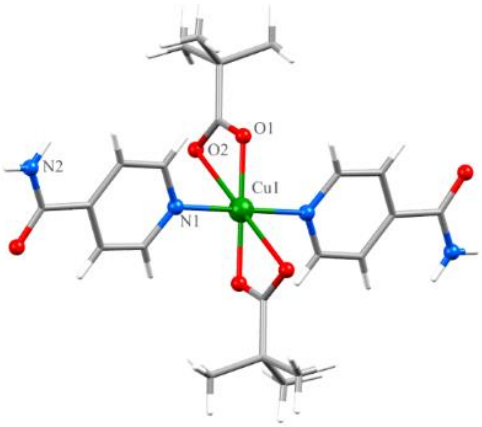
Introduction

Over the years, there has been considerable interest in Cu(II) coordination compounds due to the structural diversity achieved and the multiple ways of their utilization in medicine as metal-based drugs [1] and as functional materials, such as molecular sensors, catalysts for oxidation and reduction reactions, and for the development of new types of catalysts for sustainable industrial processes [2]. Notably, copper(II) complexes demonstrate greater biological activity than the parent drug, with Cu(II) coordination compounds containing N-donor ligands exhibiting enhanced biological activity compared to their original ligands [1]. The new Cu(II) coordination compound [Cu(piv)$_2$(ina)$_2$] (1), incorporating pivalic acid (Hpiv) and isonicotinamide (ina) as ligands, was synthesized and structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction analysis. Isonicotinamide belongs to a class of ligands capable of simultaneously coordinating metal ions and participating in strong

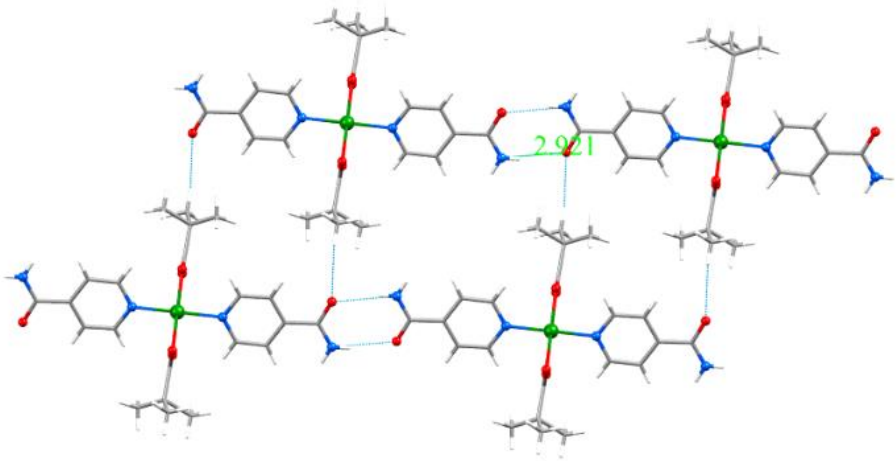
hydrogen bonding interactions [3-6]. To achieve a comprehensive analysis of the intermolecular interactions in 1, a combination of Hirshfeld surface analysis and 2D fingerprint plots was utilized [7]. These methods offer an intuitive representation of different interaction types, including hydrogen bonding, van der Waals interactions, and π-π interactions. This approach allowed a systematic investigation of all intermolecular interactions within compound **1**.

Results and Discussion

Following the reaction of $Cu(piv)_2$ with the isonicotinamide ligand, a new coordination compound with the structural formula $[Cu(piv)_2(ina)_2]$ was obtained (Figure 1). The compound crystallizes in the space group *P*-1 with cell parameters: a = 7.418(8), b = 9.5737(10), c = 10.2645(8) Å, α = 112.570(9), β = 98.521(8), γ = 99.893(9)°, and V = 644.49(12) Å^3. Two pivalates coordinate bidentately via their carboxylate oxygen atoms, resulting in Cu–O distances of 1.930 and 2.690 Å. Through the nitrogen atom, two isonicotinamide ligands coordinate monodentately, establishing a Cu–N distance of 2.039 Å. The isonicotinamide ligands form N–H...O hydrogen bonds of 2.921 Å with the neigboring complexes creating one-dimensional H-bonded chains, as shown in Figure 1b.



(a)

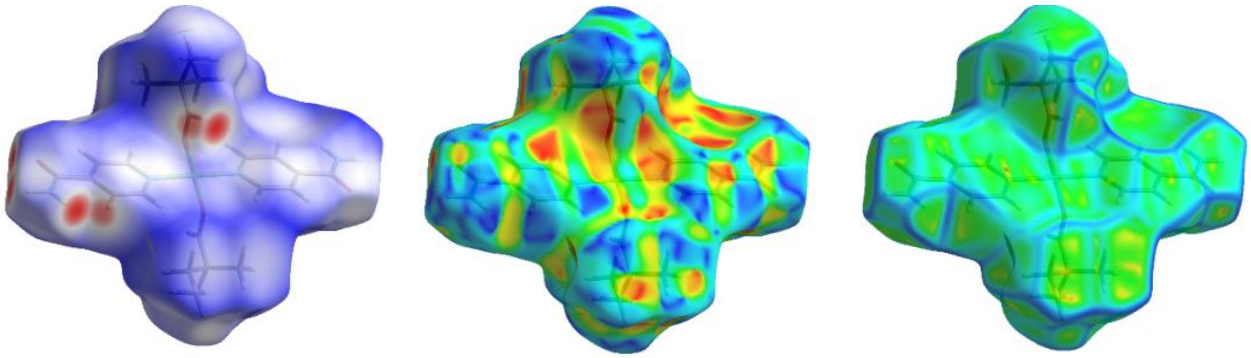


(b)

Fig. 1. Molecular structure (a) and hydrogen-bonded chains (b) in $[Cu(piv)_2(ina)_2]$

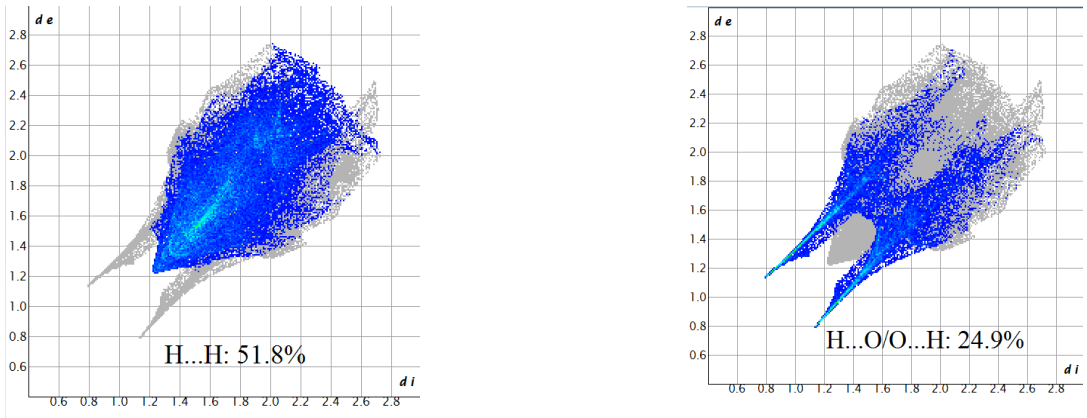
The Hirshfeld surface (HS) analysis and 2D fingerprint plots were generated using the *CrystalExplorer* 17.5 program [8]. The d_{norm} surface was mapped with the color coding used to illustrate intermolecular contacts: red, white, and blue spots indicate intermolecular contacts with distances less than, equal to, and larger than van der Waal radii, respectively. The 2D fingerprint plots (d_i vs. d_e) were displayed using the expanded 0.6–2.8 Å range. The Hirshfeld surfaces mapped with d_{norm}, shape index, and curvedness of the $[Cu(piv)_2(ina)_2]$ (**1**) compound are shown in Figure 2. The Hirshfeld analysis identified the primary interactions contributing to the crystal stability of 1 as H...H (51.8%), H...O/O...H (24.9%), C...H/H...C (15.4%), and N...H/H...N (4.7%) (Figure 3).

These predominant interactions contribute significantly to the structural organization of the crystal lattice and the self-assembly of the compound. Specifically, the H...H interactions highlight the dominant role of van der Waals forces in lattice formation, while the H...O/O...H hydrogen bonds underscore the importance of stabilization through hydrogen bonding interactions. The contributions of C...H/H...C and N...H/H...N interactions suggest the additional influence of aromatic and nitrogen-involving interactions on network stability. This analysis provides a detailed insight into intermolecular interactions and contributes to the understanding of how the isonicotinamide ligand influences the structural organization of the Cu(II) compound.



(a) **(b)** **(c)**

Fig. 2. Hirshfeld surface of compound 1 was mapped with d_{norm} (a), shape index (b), and curvedness (c) for 1



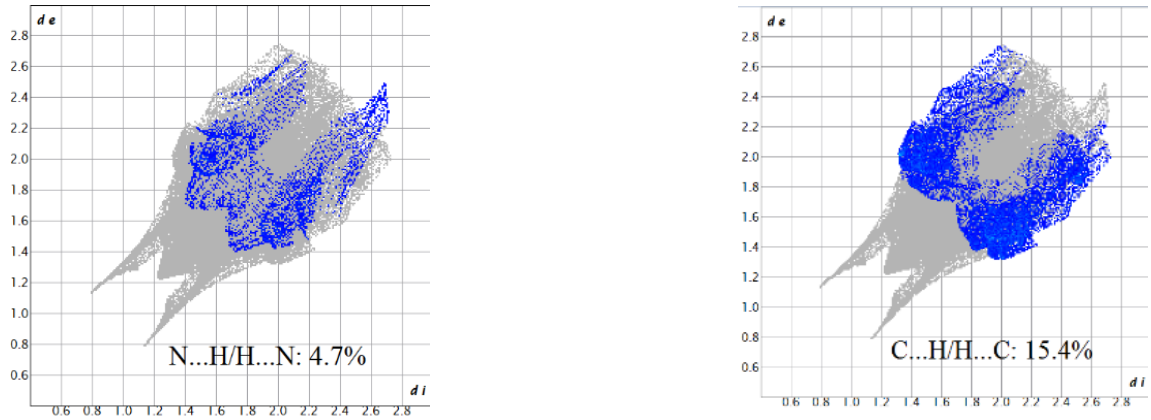


Fig. 3. 2D fingerprint plot for individual interactions in crystal packing of 1

Conclusion

A novel $[Cu(piv)_2(ina)_2]$ coordination complex was successfully synthesized and characterized. Single-crystal X-ray diffraction and Hirshfeld analysis confirmed the formation of a stable crystal lattice, driven by significant intermolecular interactions.The Hirshfeld analysis results revealed that H...H, H...O/O...H and C...H/H...C interactions dominate the stability of the network, suggesting good chemical stability. Thus, this study contributes to a better understanding of the structure and interactions in Cu(II) coordination compounds, highlighting their potential in various applications. Also, the Hirshfeld analysis proved to be a valuable tool for investigating the intermolecular interactions influencing the stability and properties of these compounds.

Acknowledgment. *The author acknowledges the financial support from the Ministry of Education and Research of the Republic of Moldova (subprogram 011202).*

References

1. HICKEY, J. L. DONNELLY, P. S. Diagnostic imaging of Alzheimer's disease with copper and technetium complexes. *Coordination Chemistry Reviews.* 2012. p.2367–2380. doi:10.1016/j.ccr.2012.03.035.
2. HUSILENG, LEE, XIUJUAN, WU . Licheng Sun. Copper-based homogeneous and heterogeneous catalysts for electrochemical water oxidation. *Nanoscale*. 2020. p. 4187-4218.doi: 10.1039/C9NR10437B
3. YURDAKUL, Ş, ATAÇ, A. Fourier Transform-Infrared Spectroscopic Study of Isonicotinamide Metal(II) Tetracyanonickelate and Halide Complexes. *Spectroscopy Letters*. 2004. p.33–42. doi:10.1081/sl-120028421.
4. AHUJA, I. S, PRASAD, I. Isonicotinamide complexes with some metal(II) halides and pseudohalides. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*. 1976. p.777–784. doi:10.1016/0020-1650(76)80065-7.
5. PASÁN, J, SANCHIZ, J, LLORET, F, JULVE, M, RUIZ-PÉREZ, C. Copper(II)-phenylmalonate complexes with the bifunctional ligands nicotinamide and isonicotinamide. *Polyhedron*. 2011. p. 2451–2458. doi:10.1016/j.poly.2011.06.006.
6. PEREC, M, BAGGIO, R. F, PEÑA, O, SARTORIS, R. P, CALVO, R. Synthesis and structures of four new compounds of the copper(II)–carboxylate–pyridinecarboxamide system. *Inorganica Chimica Acta*. 2011. p.117–123. doi:10.1016/j.ica.2011.03.065
7. SPACKMAN, M. A, JAYATILAKA, D. Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*. 2009. p. 19–32. doi:10.1039/b818330a.
8. TURNER, M.J. MCKINNON, J.J. WOLFF, S.K. GRIMWOOD, D.J. SPACKMAN, P.R. JAYATILAKA, D. SPACKMAN, M.A. Crystal Explorer 17; University of Western Australia. 2017.

CZU: 556.31
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p89-96

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ГИДРОМИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ В РУСПУБЛИКЕ МОЛДОВА НА ПРИМЕРЕ МЕЖДУНАРОДНОГО ОПЫТА

ANALYSIS OF THE POSSIBILITY OF EXTRACTING VALUABLE COMPONENTS FROM HYDROMINERAL RAW MATERIALS IN THE REPUBLIC OF MOLDOVA BASED ON INTERNATIONAL EXPERIENCE

Charushnikava Hanna, *Institute of Geology and Seismology,*
Moldova State University
ORCID: 0009-0007-8204-5104, hanna.charushnikava@sti.usm.md
Jeleapov Victor, *Institute of Geology and Seismology,*
Moldova State University
ORCID: 0009-0000-1995-550X, jeleapovictor@gmail.com
Cociu Irina, *Institute of Geology and Seismology,*
Moldova State University
ORCID: 0009-0006-3141-7687, irina.cociu@sti.usm.md

Rezumat. *Articolul este dedicat cercetării perspectivelor de extragere a componentelor valoroase din resursele hidrominerale. Acest termen include atât apele subterane intens mineralizate, cât și apele însoțitoare extrase în timpul exploatării zăcămintelor de hidrocarburi. În această lucrare sunt analizate perspectivele extragerii componentelor valoroase din apele industriale pe baza analizei surselor bibliografice existente și a experienței internaționale. Sunt identificate complexele acvifere care conțin concentrații economic semnificative de litiu, rubidiu, cesiu, stronțiu, iod, brom și altor elemente utile. Acest studiu determină condițiile tehnico-economice minime pentru extracția acestor componente și evidențiază particularitățile lor regionale în Republica Moldova. O atenție deosebită este acordată posibilităților de utilizare complex, a apelor însoțitoare din zăcămintele de petrol și gaze, ceea ce permite nu doar extracția elementelor utile, ci și reducerea impactului negativ asupra mediului. Rezultatele obținute pot fi utile în dezvoltarea tehnologiilor de valorificare a apelor însoțitoare extrase la zăcămintele de petrol active. În plus, aceste cercetări pot fi utilizate în evidența resurselor minerale, contribuind la creșterea eficienței utilizării resurselor naturale și la elaborarea strategiilor de gestionare a resurselor minerale ale țării.*
Cuvinte-cheie: *resurse hidrominerale, ape puternic mineralizate, saramuri, extracția elementelor rare, condiții.*

Abstract. *This paper focuses on the prospects of extracting valuable components from hydro-mineral resources. This term encompasses both highly mineralized underground waters and associated waters produced during the exploitation of oil and gas fields. The study examines the potential for extracting valuable components from industrial waters based on an analysis of existing literature sources and international experience. Aquifer systems containing economically significant concentrations of lithium, rubidium, caesium, strontium, iodine, bromine, and other elements have been identified. The study determines the minimum techno-economic thresholds for extracting these components and highlights their regional distribution within the Republic of Moldova. Special attention is given to the potential for integrated utilization of associated waters from oil and gas fields, which allows for the recovery of valuable elements while mitigating environmental impacts. The obtained results can be useful in developing technologies for the treatment and*

utilization of associated waters at operating oil fields. Furthermore, these findings can be applied in the assessment of mineral resource reserves, contributing to improved efficiency in natural resource management and the development of strategies for managing the country's mineral and raw material resources.
Keywords: *hydro-mineral raw materials, highly mineralized water, brines, extraction of rare elements, conditions.*

Введение

В условиях ограниченности традиционных источников минерального сырья и роста спроса на редкие и стратегически важные элементы, использование гидроминерального сырья становится все более актуальным. В данной работе рассматриваются перспективы извлечения ценных компонентов из гидроминерального сырья, на основе анализа существующих литературных источников. Проведен обзор международного опыта извлечения ценных компонентов. Составлена сводная таблица, содержащая пороговые концентрации различных элементов, представленных в работах разных авторов. Рассмотрены перспективные водоносные комплексы, из которых возможно извлечение ценных компонентов в Республике Молдова.

В таких странах, как США, Япония, Италия и Германия, были достигнуты значительные успехи в использовании гидроминерального сырья и извлечении редких элементов и минеральных солей. В мировом масштабе США занимают первое место по добыче из гидроминерального сырья: производство лития — около 16 тыс. тонн в год, производство брома — до 190 тыс. тонн в год, производство оксида магния — до 750 тыс. тонн в год, добыча поваренной соли — около 16 000 тыс.тонн в год. Япония добывает до 7 тыс. тонн йода, а Италия производит около 35 тыс. тонн боратов. Наблюдается тенденция к расширению использования различных видов гидроминерального сырья [12, стр. 3].

Хотя статистические данные о текущих объемах добычи ценных компонентов из гидроминерального сырья ограничены. Известно, что 80-90% от мировой добычи йода приходится на гидроминеральное сырье [11, стр. 1]. Более 700 тыс. тонн добытого брома также приходится на гидроминеральное сырье [7, стр. 7], что составляет около 85% от мировой добычи. Мировые запасы лития оцениваются в 13 млн тонн, при этом около 78% из них сосредоточены в различных видах гидроминерального сырья. По экспертным оценкам, в природных водах сосредоточено около 42% мировых запасов рубидия и 36% цезия [22, стр. 8].

Некоторые из содержащихся в гидроминеральном сырье элементов в настоящее время считаются стратегическими в разных регионах мира, например, в Европейском Союзе бор, литий, магний и марганец рассматриваются как стратегические сырьевые материалы, тогда как стронций и барий относятся к категории критически важных ресурсов.

Результаты и обсуждения

В данной работе под гидроминеральным сырьем авторы подразумевают то же самое, что и промышленные воды, а именно подземные воды и рассолы (высокоминерализованные подземные воды, содержащие значительные концентрации растворённых солей, обычно более 35 г/л), количество и качество которых позволяет в конкретных гидрогеологических условиях вести рентабельную добычу этих вод и извлекать из них полезную продукцию существующими техническими средствами с применением современных технологических процессов; а также поверхностные воды, из которых тоже возможно извлечения ценных

компонентов; под попутными водами – воды из подземных пластов, поступающие на поверхность в процессе добычи углеводородов.

Извлечение ценных компонентов из гидроминерального сырья имеет долгую историю, связанную с развитием технологий и ростом потребности в редких и полезных элементах. Использование рассолов для добычи соли (хлорида натрия) известно с древних времен. Добыча соли из морской воды и соленых озер была распространена в различных культурах. Например, около 500 г. до н.э. древние китайцы бурили сотни соляных колодцев, некоторые из которых достигали глубины более 100 метров. Они использовали бамбуковые конструкции и железные клинья для добычи рассола, который затем выпаривали для получения соли.

В настоящее время гидроминеральное сырье является источником таких элементов, как йод, бром, литий, рубидий, цезий, калий, магний, натрий, сульфат натрия, радий, стронций и другие [5, стр. 37].

Впервые магний из морской воды был получен в 1916 году в Англии. После Второй мировой войны в этой стране приступили к извлечению калия из морской воды. В 1940-х годах в Японии были разработаны методы извлечения из рассолов лития, рубидия и цезия. Впоследствии были получены патенты на извлечение из вод таких элементов, как медь, алюминий, уран, стронций, литий, йод, бром и другие [9, стр. 1]. Производство брома из гидроминерального сырья было налажено в конце XIX – начале XX в Италии (Тоскана) [2].

Промышленное производство магния из морской воды впервые было зафиксировано в 1923 году в районе залива Сан-Франциско, Калифорния, где солнечные соляные заводы извлекали магний из биттеров, оставшихся после осаждения соли. В 1916 году компания Dow Chemical начала производство магния из подземных вод в бассейне Мичигана. В 1941 году, в ответ на высокий спрос на магний для авиационной промышленности во время Второй мировой войны, Dow построила крупный завод во Фрипорте, Техас, для извлечения магния из морской воды. Подобные предприятия были созданы и в других частях США, включая Веласко, Техас. После Второй мировой войны большинство таких заводов прекратили работу, за исключением Фрипорта, который функционировал до 1998 года. В 1951 году компания Norsk Hydro открыла завод по извлечению магния из морской воды в Херёйе, Норвегия, используя гидроэнергетику. В 1950–1960-е годы эти два завода обеспечивали более половины мирового производства первичного магния. По состоянию на 2014 год единственным производителем магния в США оставалась компания U.S. Magnesium LLC, извлекающая металл из поверхностных рассолов Большого Солёного озера, а также компания Dead Sea Works в Израиле, где магний является побочным продуктом добычи поташа [15, 17].

Извлечение йода из рассолов также имеет важное значение. Крупные месторождения находятся в Японии и США, где йод добывают из попутно-добываемых вод нефтяных и газовых месторождений. В морской воде содержание йода составляет около 0,06 мг/кг, в то время как в глубоких подземных горизонтах концентрация может достигать 1560 мг/кг. Основным источником этого йода являются органические вещества в сланцах, которые также служат материнской породой для углеводородов. В Японии извлечение йода из гидроминерального сырья началось в 1934 году, йод извлекается в промышленных масштабах из газовых рассолов, в частности на месторождениях Минани-Канто (концентрация йода в рассоле составляет 93–130 мг/л), Ниигата (40–67 мг/л), Накадзё (около 85 мг/л) и Садовара (около 80 мг/л) Япония обеспечивает около 30% мирового производства йода из природных газовых рассолов и является вторым крупнейшим производителем йода [16, стр. 4].

В США с 1977 года йод извлекают из вод песчаника Морроу в Анадаркском бассейне на северо-западе Оклахомы, где содержание йода составляет около 300 ppm [13, стр. 74]. В России добыча йода из подземных вод осуществляется на Троицком йодном заводе в г. Крымск Краснодарского края [10]. Также, добычу йода из подземных вод ведут Азербайджан, на Нефтчалинском и Бакинском заводах, Иран, Туркменистан [5 стр. 39], Индонезия, Италия, Великобритания, Узбекистан [14, стр. 541-542].

Почти 50% извлекаемого в США брома производится из пластовых вод нефтяных месторождений в штатах Арканзас и Мичиган, где концентрация этого элемента достигает 3 г/л [2]. В России бром добывался из гидроминерального сырья получали при добыче поваренной соли из озер Бурлинское и Баскунчак, сульфата натрия – из озера Кучук в Алтайском крае, а также на Краснокамском месторождении йодобромных подземных вод. Однако в добыча была прекращена из-за нерентабельности [11, стр.2].

В Туркменистане совместная добыча брома и йода из гидроминерального сырья на полуострове Челекен идет с начала XX века [2]. На сегодняшний день там работают 6 заводов по производству йода из подземных вод.

По различным оценкам, от 35% до 75% мировых запасов лития сосредоточено в гидроминеральном сырье, включая подземные рассолы и соленые озера. В 2015 году около половины мирового производства лития приходилось на подземные рассолы, с концентрациями лития в них значительно превышающими таковые в морской воде. Крупнейшие операции по добыче лития из рассолов осуществляются в Чили, на солончаке Салар де Атакама, который на тот момент обеспечивал около трети мирового предложения [11, стр. 1].

В Молдове темой содержания ценных компонентов в промышленных вод занимались в 1950-х-1980-х гг. Фролов Н.М., Взнуздаев С.Т., Лазаревская Л.А. Синкарюк В.Т., Перцовский В.В., Киреев А.К. и др., в итоге была произведена региональная оценка прогнозных эксплуатационных ресурсов промышленных подземных вод, содержащих редкие химические элементы, на юге Молдовы, и рассчитаны их запасы по состоянию на 01.01.1985. Подземные воды Республики Молдовы содержат йод, бор, литий, рубидий, цезий, стронций и калий в юрских водоносных горизонтах [4, стр. 63-64]. Позднее данную тему продолжил Морару К.Е., который в 2000 г. сделал комплексную работу, в которой обобщил все имеющиеся геохимические данные по промышленным подземным водам [18].

Для анализа возможностей извлечения ценных компонентов из гидроминерального сырья на территории Республики Молдова авторами, на основе данных, представленных в различных научных источниках и исследованиях, выделены минимальные концентрации (технико-экономические кондиции), при которых добыча ценных элементов из гидроминерального сырья является целесообразной (Таблица 1).

Таблица 1. Технико-экономические кондиции гидроминерального сырья

Компонент/Источник	**[1]**	**[8]**	**[2]**	**[11, стр. 2]**	**[9, стр. 7]**	**[8, стр. 72]**
Бор (B)	250	250		250		
Бром (Br)	250	250	250	250	200	200
Германий (Ge)	0,05	0,05	0,05	0,05		0,05

Йод (I)	18	18	15	18	10	10
Калий (K)			350			10^3
Литий (Li)	10	10	10	10	10	10
Магний (Mg)			10^3			10^5
Радий (Ra)	10^{-5}		10^{-6}			
Рубидий (Rb)	3	3	3	3	3	3
Стронций (Sr)	300	300	300	300	300	300
Цезий (Cs)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Оксид бора (B_2O_3)			200	500/200	250	250
Поваренная соль (NaCl)			$5*10^4$			
Сульфат натрия (Na_2SO_4)			$5*10^4$			
Йод (I)+Бром(Br)	10+200	10+200	10+200	10+200		
Йод (I)+Бор (B_2O_3)			10+75			
Йод(I)+Бром(Br)+Бор(B_2O_3)	10+150+500	10+150+200				
$NaHCO_3$+Na_2CO_2			$5*10^4$			

По кондициям большинства элементов и соединений (B, Ge, Li, Sr, Cs, I+Br, I+Br+B2O2) в литературе нет расхождений. Уменьшение рентабельных содержаний брома с 250 мг/л на 200 мг/л и йода с 18 мг/л до 10 мг/л в последние годы можно объяснить активной добычей этих компонентов из гидроминерального сырья, а также развитием новых технологий – получение йода ионообменным методом, в отличие от угольно-адсорбционного способа, при которой возможно извлечение продукта из вод с содержанием йода 10-15 мг/л. Из рассолов с невысоким содержанием брома компонент извлекают воздушной десорбцией. Расхождение по технико-экономическим кондициям для калия связано с тем, что нет информации о промышленных испытаниях технологий получения калия из гидроминерального сырья, а приведенные значения получены лабораторными способами.

Наибольший интерес в Республике Молдова представляет юрский водоносный комплекс (воды байосско-батских и келловей-оксфордских отложений) в качестве йодо-бромного сырья. Концентрация йода и брома в этих породах возрастает – от южного борта Преддобружской впадины к северному, т.е. в сторону погружения отложений. Максимальное содержание йода достигает 55 мг/л, брома до 300 мг/л. [19, стр. 392]. Наибольшие концентрации этих элементов сосредоточены в центральной части Преддобруджской впадины [4, стр. 65]. В Таблице 2 представлен прогнозный расчет ресурсов гидроминерального сырья, из скважин, пробуренных на юрский водоносный комплекс) [3, стр. 126]. Также, воды юрского водоносного комплекса интересны как сырье на калий (содержание 773,0-2320,0 мг/л [4, стр. 66], при минимальных технико-экономических кондициях 350-1000 мг/л).

С точки зрения йодного сырья также можно рассматривать среднесарматский водоносный горизонт, где концентрация йода 0,02-14,8 мг/л, нижнесарматский водоносный

горизонт, с концентрацией йода 0,02-14,0 мг/л. Аномальные значения содержания йода в этих горизонтах наиболее выражены в районе г. Унгены [4, стр. 64-65].

Таблица 2. Прогнозный расчет ресурсов гидроминерального сырья

Водоносный горизонт	Место	Ср. дебит ($м^3$/сут)	Средние концентрации элементов, мг/л	Прогнозные годовые запасы*, тонн
Юрский водоносный комплекс (J)	Скв. Р-1 (с. Кочулия, Кантимирский р-н),	60	I = 18	I = 0,3942
			Br = 159,5	Br = 3,493
	Скв.Р-5 (с. Еникей, Кантемирский р-н)	256,4	I = 22,85	I = 2,138
			Br = 212,8	Br = 19,92

* Прогнозные годовые запасы, тонны = средний дебит, $м^3$/сут × средние концентрации элементов, кг/$м^3$ × 365

В водах венд-рифейского водоносного комплекса присутствуют промышленные содержания брома (200 мг/л) [20, стр. 48], также высокие концентрации брома (до 280 мг/л) встречаются в песчаниках и алевролитах кембрия и силура в районе г. Унгены [3, стр. 126].

Распространение редких элементов (лития, рубидия, цезия, стронция и калия) в подземных водах Республики Молдова изучено недостаточно. Однако в баден-сарматском водоносном комплексе Скифской платформы содержание цезия 0,01-0,7 мг/л [4, стр. 66], что превышает минимальную технико-экономическую кондицию. В подземных водах сарматских отложений юга Республики Молдовы содержание лития до 34 мг/л [4, стр. 67], а минимальной технико-экономической кондиция для его извлечения составляет 10 мг/л.

Особое внимание стоит обратить на возможность добычи ценных компонентов из попутно-добываемых вод нефтяных и газовых месторождений. Попутно-добываемая вода – один из источников серьезного загрязнения окружающей среды. Она содержит в себе остатки нефтепродуктов и химических реагентов, различные микрокомпоненты и примеси. Поэтому очень важен комплексный подход к ее очистке и утилизации и рациональное использование.

В Республике Молдова действует Валенское месторождение нефти (Кагульский район). Месторождение было открыто в 1957 г. и эксплуатируется до настоящего времени (с перерывом от 1972 по 1995 г.). Добыча нефти на Валенском месторождении достигает 20-30 тыс. т в год, а неразведанные запасы оценивают в 2-3 млн. т. Учитывая, что месторождение эксплуатируется уже на протяжении почти 30 лет, и сейчас находится на 4 стадии разработки, можно предположить, что обводненность продукции скважин может превышать 80%.

Гидрохимическая характеристика разреза позволяет считать, что нефтяные залежи Валенского месторождения переживают стадию разрушения, а режимы залежей – водонапорные [21, стр. 309], поэтому, в них могут попадать воды из нижележащих водоносных комплексов, а содержание йода в пластовых водах, подстилающих продуктивную часть разреза, составляет – 14,8 мг/л [21, стр. 312]. Также Валенский участок отдельно выделен как перспективный на промышленные воды. Йодо-бромные воды здесь приурочены к среднему сармату (содержание йода – до 15,4 мг/л) и триасу (содержание йода равно 14,8 мг/л)

[3, стр. 129-130]. Поэтому стоит провести подробные исследования о возможности использования попутных вод Валенского нефтяного месторождения для извлечения йода.

Подземные воды страны можно рассматривать как стратегический источник для промышленного извлечения йода, брома, калия, цезия, стронция и лития (Таблица 3).

Таблица 3. Перспективны использования гидроминерального сырья

Перспективные водоносные горизонты	Сырье	Перспективные районы РМ
Водоносный среднесарматский горизонт (конгериевый) (N_1s_2)	I	пойма р. Прут в южной части страны
Баден-сарматский водоносный комплекс (N_1b-s)	I, Cs, Li, Sr	Унгенский р-н, Кагульский р-н
Мел-силурийский водоносный комплекс (K_2-S)	I	Унгенский р-н
Юрский водоносный комплекс (J)	I, Br, K	Тараклийский и Кантемировский р-ны
Пермско-триасовый водоносный комплекс (P-T)	I	Валенский р-н
Палеозойский водоносный комплекс (P)	Br, Sr, Li	Унгенский р-н
Венд-рифейский водоносный комплекс (V-R)	Br	Унгенский р-н

Наиболее перспективными участками для разработки гидроминерального сырья являются: 1 – подземные воды сарматских отложений в районе г. Унгены, где возможно применение комплексных технологий для извлечения I, Cs, Li и Sr; 2 – юрский водоносный комплекс, который распространен на юге Молдовы, в качестве сырья на I, Br и K.

Для дальнейшего изучения возможностей использования гидроминеральных ресурсов Республики Молдова необходимо провести анализы подземных вод на содержание таких компонентов, как бор, бром, германий, йод, калий, литий, магний, радий, рубидий, стронций, цезий; произвести пересмотр технико-экономических кондиций с точки зрения рентабельности конкретных участков, разработать технологию извлечения для каждого перспективного участка, произвести оценку экономической и экологической целесообразности. Если дальнейшие исследования подтвердят рентабельность добычи, это может открыть новое направление в минерально-сырьевой промышленности Республики Молдова, снизить зависимость от импорта и создать дополнительные экономические возможности.

Acknowledgments: *Данное исследование выполнено в рамках подпрограммы институционного исследования с кодом 01.09.01*

Библиография/ссылки

1. БОНДАРЕНКО С.С. *Подземные промышленные воды*. М.: Недра, 1984. 358 с.
2. ВОРОНОВ, А.Н. *Минеральные воды (лечебные и промышленные).* СПб, 2005
3. ПЛОТНИКОВ, Н.А. *Гидрогеология СССР, том 7. Молдавская ССР. М.: Недра, 1984. 175 с.*
4. MORARU, C. Apele subterane industriale ale Republicii Moldova (1). Intellectus, 1, 2007. p. 63-68., Intellectus, 2, 2007. p. 57-63.
5. БЫСТРОВА, И.В., МЕРЧЕВА, В.С. Приоритеты развития гидроминерального производства в Астраханской области. Астраханский вестник экологического образования. 2014. 40 (30), 37-45.

6. ВИНОГРАД Н.А. Освоение гидроминерального сырья за рубежом. Вестник СПбГУ. 1995, 1 (7), 100-106.
7. ГАВРИЛЮК, О.В., СУЯРКО, Г.В. Использование пластовых вод нефтегазовых месторождений в качестве гидроминерального сырья на бром. Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія «Геологія. Географія. Екологія», 2017, 46, 7-14.
8. ГУДКОВА, А.А., САВЕЛЬЕВ, Е.А., КАСАТКИН, В.В., БЕЛЯКИН, И.Ю. Актуальные вопросы освоения гидроминерального сырья в качестве попутно добываемого полезного ископаемого при разработке нефтяных месторождений. Науки о Земле, 2019, 40(30), 70-78.
9. ЗИБАРЕВА, Н. Е. Экологические аспекты комплексного использования ресурсов пластовых вод нефтяных месторождений Томской области. Вестник науки Сибири. 2012. 1 (2), 5-9.
10. МЕРЧЕВА, В.С., КЛИМОНТОВА, В.А., КРАСИЛЬНИКОВА, О.В., СЕРЕБРЯКОВ, А.О. Геоэкологические и экологические особенности повышения компонентоотдачи месторождений нефти и газа при использовании попутно извлеченных минеральных ресурсов. Геология, География и Глобальная энергия, 2011, 2 (41), с. 133-144.
11. ПЛОТНИКОВА, Р.И. Состояние ресурсной базы промышленных подземных вод (гидро-минерального сырья) России и проблемы ее освоения. Георсурсы. Геоэнергетика. Геополитика. ФГБУ Институт проблем нефти и газа РАН, 2011, 2 (4), с. 1-8.
12. ILYUSHIN, Y.V., NOSOVA, V.A. Methodology to Increase the Efficiency of the Mineral Water Extraction Process. Water, 16 (11), 2024, p. 25. (IF: 3.0).
13. KRUKOWSKI, S.T. Iodine. Mining Engineering, 2011, vol. June, p. 74. (IF: 0.2).
14. KRUKOWSKI, S. T.; JOHNSON, K. S. Iodine. Industrial Minerals & Rocks, 2006. (IF: 1.2).
15. LIEBERMAN, M. Magnesium, industry in transition. Archived 2009-01-07 at the Wayback Machine, 2001. (IF: 1.2).
16. ROTKO, G., KNAPIK, E., PIOTROWSKI, M., MARSZAŁEK, M. Oilfield Brine as a Source of Water and Valuable Raw Materials—Proof of Concept on a Laboratory Scale. Water, 16 (11), 2024, p. 18. (IF: 3.0).
17. GROSS, W.H. Magnesium from the sea. In: FIRTH, F.E. (ed.). *The Encyclopedia of Marine Resources*. New York: Von Nostrand, 1969. 368-372.
18. MORARU C.E. Argumentarea ştiinţifică a posibilităţii extragerii substanţelor minerale utile din apele subterane ale Republicii Moldova. *Raport. Institutul de Geologie şi Seismologie al AŞM*, 2000.
19. ВЗНУЗДАЕВ С.Т. Использование подземных вод. *Геология ССР том 45.* Ред. СИДОРЕНКО, А.В. М: «Недра», 1969, стр. 386-392.
20. КОЗЛОВА, Э.В., САРГСЯНЦ, Н.А., ПЕТРАКОВ Е.В. Характеристика основных типов минеральных вод. *Минеральные воды Молдавии*. Ред. САМАРИНА В.С., ПЕТРАКОВА Е.В., КОЩЛОВА Э.В. Кишинев: «Картя Молдовеняскэ», 1973, стр. 33-51.
21. САФАРОВ, Э.И, ШНЫРЕВ, В.В., ЭДЕЛЬШТЕЙН, А.Я. Нефть и природные газы. *Геология ССР том 45*. Ред. СИДОРЕНКО, А.В. М: «Недра», 1969, стр. 300-317.
22. ИТЕМЕН, Н.М. Оценка освоения попутных пластовых рассолов на месторождениях нефти и газа Южного Мангышлака и разработка технологической схемы извлечения из них лития и его соединений. Диссертация на соискание степени доктора философии (PhD). Республика Казахстан, Алматы, 2023, 131 с.

CZU: 573.6:57.087
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p97-100

ACȚIUNEA ANTIOXIDANTĂ A EXTRACTULUI DE LESPEDEZA CAPITATA

ANTIOXIDANT ACTION OF LESPEDEZA CAPITATA EXTRACT

Chitială Roxana Delia, *PhD student, „Grigore T. Popa" University of Medicine and Pharmacy, Iasi, Romania*
roxanachitiala@yahoo.com
Cioancă Oana, *PhD, assoc. prof. habil., „Grigore T. Popa" University of Medicine and Pharmacy, Iasi, Romania*
ORCID: 0000-0001-9173-4832, oana.cioanca@umfiasi.ro
Ropciuc Răzvan, *„Grigore T. Popa" University of Medicine and Pharmacy, Iasi, Romania*

Rezumat. *Încă din istoria omenirii timpurii, produsele naturale au fost studiate și folosite pentru tratarea bolilor.Utilizarea produselor naturale, derivate din plante, ciuperci și ierburi, ca compuși terapeutici, este considerată un precursor semnificativ al medicinei moderne datorită efectelor secundare limitate, înregistrărilor fiabile de siguranță și eficiența costurilor. Lespedeza capitata este un arbust peren originar din estul Americii de Nord și folosit ca hrană pentru animale. Înregistrările de medicină populară de la nativii din America de Nord raportează utilizarea rădăcinii ca antidot pentru otrăvire și a tulpinilor ca moxibustie în tratamentul nevralgiei și reumatismului (Glyzin și colab., 1973, Linard și colab., 1978). Flavonoidele și taninurile sunt abundente în plantă și sunt presupuse pentru virtuțile sale terapeutice (Linard et al., 1978). Lespedeza capitata, cunoscută în mod obișnuit sub numele de roundhead lespedeza, posedă proprietăți antioxidante notabile datorită conținutului său bogat de compuși bioactivi, în special flavonoide, acizi fenolici și alți compuși polifenolici. Compușii antioxidanți cheie includ: Flavonoidele (Quercetin și kaempferol) sunt printre cele mai importante flavonoide găsite în Lespedeza capitata. Acești compuși sunt bine cunoscuți pentru activitatea lor antioxidantă puternică. Ele ajută la neutralizarea radicalilor liberi - molecule instabile care pot deteriora celulele și țesuturile, ducând la stres oxidativ. Flavonoidele au, de asemenea, efecte antiinflamatorii și anticancerigene, care sunt adesea legate de capacitatea lor de a proteja celulele împotriva daunelor oxidative. Acești antioxidanți sunt cruciali pentru protejarea organismului de stresul oxidativ, care poate contribui la îmbătrânire și la diferite boli, inclusiv afecțiuni cardiovasculare, cancer și tulburări neurodegenerative._Quercetina, un bioflavonoid unic, cunoscut chimic sub numele de 3, 3', 4', 5, 7-pentahidroxiflvanonă, un reprezentant major al subclasei de flavonoli, a demonstrat proprietăți terapeutice remarcabile și a fost benefic în numeroase boli degenerative prin prevenirea peroxidării lipidelor (Eity et al., 2024). Quercetina este benefică în diverse afecțiuni, cum ar fi ateroscleroza și inflamația cronică. Componentele chimice de interes medical din Lespedeza capitata conțin flavonoide, alcaloizi, terpene, acizi organici și stigmasteroli care au fost testate pentru reducerea zahărului din sânge, antioxidante, antiinflamatorii, anti-radiații, studii clinice experimentale, anticancerigen, anti-canceroase. capitata s-a raportat că exercită efecte pozitive asupra drenajului tisular, bolilor renale și cardiovasculare (Wagner și Elbl, 1992, Yarnell, 2002) și diabetului (Jorge și colab., 2004).*
Cuvinte-cheie: *compuși polifenolici, activitatea lor antioxidantă, flavonoide, , anticancerigen, ateroscleroza, drenajului tisular, boli renale, boli cardiovasculare*

Abstract. *Since early human history, natural products have been studied and used to treat diseases. The use of natural products, derived from plants, fungi, and herbs, as therapeutic compounds is considered a significant precursor to modern medicine due to their limited side effects, reliable safety records, and cost-effectiveness. Lespedeza capitatais a perennial shrub native to eastern North America and used as animal feed. Folk medicine records from North American natives report the use of the root as an antidote for poisoning and the stems as moxibustion in the treatment of neuralgia and rheumatism (Glyzin et al., 1973, Linard et al.,*

1978). Flavonoids and tannins are abundant in the plant and are hypothesized for its therapeutic virtues (Linard et al., 1978). Lespedeza capitata, commonly known as roundhead lespedeza, possesses notable antioxidant properties due to its rich content of bioactive compounds, particularly flavonoids, phenolic acids, and other polyphenolic compounds. Key antioxidant compounds include: Flavonoids (Quercetin and kaempferol) are among the most important flavonoids found in Lespedeza capitata. These compounds are well known for their strong antioxidant activity. They help neutralize free radicals—unstable molecules that can damage cells and tissues, leading to oxidative stress. Flavonoids also have anti-inflammatory and anticancer effects, which are often linked to their ability to protect cells from oxidative damage. These antioxidants are crucial for protecting the body from oxidative stress, which can contribute to aging and various diseases, including cardiovascular conditions, cancer, and neurodegenerative disorders. Quercetin, a unique bioflavonoid, chemically known as 3, 3', 4', 5, 7-pentahydroxyflvanone a major representative of the flavonol subclass, has demonstrated remarkable therapeutic properties and has been beneficial in numerous degenerative diseases by preventing lipid peroxidation (Eity et al., 2024). Quercetin is beneficial in various conditions, such as atherosclerosis and chronic inflammation. The chemical constituents of medical interest in Lespedezacapitata contain flavonoids, alkaloids, terpenes, organic acids and stigmasterols that have been tested for blood sugar-reducing, antioxidant, anti-inflammatory, anti-radiation, anti-cancer and anti-tumor effects.
Keywords*: atherosclerosis, chronic inflammation, flavonoids, alkal*oids*, antioxidant, anti-inflammatory, anti-radiation, anti-cancer and anti-tumor effects.*

Introducere

Conținutul total de fenolici(TPC) Conținutul total de fenolici al extractelor Lespedeza a fost determinat prin metoda spectrofotometrică Folin-Ciocalteu. 0,2 ml extract+2 ml Folin Ciocalteu (diluat 1:10)+ 1,8 ml carbonat de sodiu 7,5%, urmat de repaus la întuneric timp de 30 min urmat de citire la spectrofotometru de 750 nm (model Hitachi: U-1100 573 × 415). Etanolul și apa au fost folosite ca solvenți de extracție. Extracția a fost efectuată la două temperaturi diferite: 30°C și 50°C. Rezultatele au fost exprimate ca echivalent acid galic (GAE) mg/g fracție uscată.Datele pentru fiecare fracție au fost înregistrate în trei exemplare.

mg GAE/ml = concentrație (în mg/ml)×(Volumul extractului luat în considerare)/(greutatea produsului)

Activitatea de captare a radicalilor DPPH

Activitatea antioxidantă a fost evaluată în sistemul de captare a radicalilor DPPH folosind acid gallic și acid ascorbic ca martor pozitiv, iar scăderea absorbanței a fost determinată la 517 nm într-un spectrofotometru(HITACHI. Model: U-1100 573 × 415). 0,1 ml extract + 2,9 ml DPP urmat de odihnă întunecată timp de 30 de minute. și citirea la 517 nm

$$DPPH = \left(1 - \frac{A_{sample}}{A_{blank}}\right) \times 100$$

Unde: A blank a fost absorbanța reacției de control și A a fost absorbanța în prezența probei.

Digestibilitatea in vitro a substanței uscate.

Conținutul de fibre a fost determinat prin metoda descrisă de AACC 32-05.01. Proba (1 g ± 0,1, cântărită în dublu exemplar) a fost suspendată în 400 ml de soluție tampon fosfat 0,08 M (pH 6,00), apoi s-au adăugat 50 ml de soluție de alfa amilază stabilă termic și amestecul a fost ținut într-o baie de apă cu agitare la 95 °C timp de cel mult 15 minute până la amidon. Conţinutul a fost răcit la temperatura camerei, pH-ul a fost ajustat la 7,5 cu hidroxid de sodiu 0,275 N. Proteinele au fost digerate cu 100 µl de pepsină la 60 °C timp de 30 de minute. După răcire, pH-ul a fost ajustat la 4,5 cu acid clorhidric 0,325 N. Mai târziu, s-au adăugat 200 ui de amiloglucozidază și amestecul a fost incubat la 60 °C timp de 30 de minute. În final, proba solubilă a fost precipitată prin adăugarea a 80 ml de etanol cald 95%. Precipitatul a fost filtrat şi spălat cu 3 porţii de 20 ml etanol 78%, urmate de

2 porţii de 10 ml etanol 95% şi 2 porţii de 10 ml acetonă. Reziduul s-a uscat timp de 24 de ore la 30 °C, s-a pus într-un esicator până se răcește și s-a cântărit. Dintre cele două resturi de probă, unul a fost analizat pentru conținutul de proteine și celălalt pentru conținutul de cenușă. Digestibilitatea in vitro a DM a fost calculată folosind următoarea ecuație

$$DM\% = \frac{(MMR - CP - CC) \times 100}{m}$$

Unde: MMR – masa medie a rezidurilor obținute după precipitare, spălare și uscare, mg

CP – conținutul proteic al primului reziduu(obținut prin MMR minus conținutul proteic/100), %

CC – conținutul de proteine al celui de-al doilea reziduu (obținut prin MMR minus conținutul de cenușă/100), %

m – masa produsului luat în lucru, g.

Rezultate și discuții

Rezultatele conținutului de polifenoli total sunt prezentate în Tabelul 1. Probele codificate cu P1-P8 participare în polifenoli din produs farmaceutic Renodrage (P) iar probele codificate cu R1-R8 rezerve obținute din planta pudră (R). Conținutul de polifenoli în produsul farmaceutic variază între 84.04 mg GAE/g și 222.11mg GAE/g. Polifenolii in pudra din planta Lespedeza prezinta continut usor mai ridicat decat in produs farmaceutic. Etanolul folosit ca solvent de extractie are eficienta de trei ori mai mare dacat apa chiar si la temperatura de 30 ºC. Rezultatele obținute sunt similare cu Yoo,G., 2015 care a extras compusii flavonici din partile aeriene ale plantei utilizate ca solvent de extractie metanol 80%.

S-a realizat determinarea activității antioxidante la extractele din produsul farmaceutic Renodrage și pudra de planta Lespedeza capitata. Activitatea antioxidanta a extractelor este prezentata în Tabelul 1. Rezultatele obținute pe extractele din produsul farmaceutic si pudra de planta demonstreaza un puternic efect antioxidant datorat prezentei compușilor fenolici si flavonoidelor. Se remarca activitate antioxidanta mai ridicata la probele la care s-a folosit etanolul ca solvent.

Tabel 1. Rezultatele activității antioxidante

Sample	COD	Solvent	Activitate antioxidantă
Renodrage	P1	etanol, 30˚C	0.554
Renodrage	P2	etanol, 50˚C	0.569
Renodrage	P3	etanol, 30˚C	0.688
Renodrage	P4	etanol, 50˚C	0.559
Renodrage	P5	apa, 30˚C	0.342
Renodrage	P6	apa, 50˚C	0.511
Renodrage	P7	apa, 30˚C	0.519
Renodrage	P8	apa, 50˚C	0.477
Lespedeza capitata powder	R1	etanol, 30˚C	0.501
Lespedeza capitata powder	R2	etanol, 50˚C	0.668
Lespedeza capitata powder	R3	etanol, 30˚C	0.887
Lespedeza capitata powder	R4	etanol, 50˚C	0.893
Lespedeza capitata powder	R5	apa, 30˚C	0.974
Lespedeza capitata powder	R6	apa, 50˚C	0.889
Lespedeza capitata powder	R7	apa, 30˚C	0.902

Sample	COD	Fibre totale, %
Renodrage	P1.1	0.820
Renodrage	P1.2	0.820
Renodrage	P1.3	0.884
Lespedeza capitata powder	R1.1	0.628
Lespedeza capitata powder	R1.2	0.620
Lespedeza capitata powder	R1.3	0.589
Lespedeza capitata powder	R8 apa, 50˚C	0.890

Concluzii

Rezultatele privind determinarea conținutului de fibre totale (solubile și insolubile) în Lespedeza este o priemieră în cercetare. Fibrele alimentare sunt abundente în multe fructe și legume. Pe baza solubilității lor, fibre alimentare pot fi clasificate în fibre alimentare solubile (SDF) și fibre alimentare insolubile. Fibrele solubile conține hemiceluloză solubilă, geluri vegetale și pectină, în timp ce fibrele insolubile conține lignină, celuloză, chitosan și hemiceluloză insolubilă. Datorită caracteristicilor sale fizico-chimice prospective și proprietăți funcționale, fibrele au primit o atenție mai mare decât cele insolubile. Fibrele solubile ar putea întârzia progresia obezității prin creșterea volumului fecal, reducerea timpului de tranzit, contribuind la reducerea acumulării de grăsime, crearea profilului lipidic seric și creșterea metabolismului bazal. Rezultatele obținute pe proba in triplicat sunt reprezentate în Tabelul 3. Produsul farmaceutic prezintă un conținut mai ridicat de fibre, fapt care se explică prin adaosurile aplicate la formula comprimatelor. În compoziția comprimatelor intră diferite substanțe cu rol de îngrășare, de glazurare și de stabilizare care contribuie la aportul total de fibre în produs.

Bibliografie

1. ALESSANDRO DI CERBO, A nutraceutical diet based on Lespedeza spp., Vaccinium macrocarpon and Taraxacum officinale improves spontaneous feline chronic kidney disease, Physiological Reports ISSN 2051-817X.
2. C. MULROW, V LAWRENCE, B JACOBS, C DENNEHY, J SAPP, G RAMIREZ, C AGUILAR, K MONTGOMERY, L MORBIDONI, JM ARTERBURN, E CHIQUETTE, M HARRIS, D MULLINS, A VICKERS, K FLORA, MILK THISTLE: Effects on Liver Disease and Cirrhosis and Clinical Adverse Effects: Summary, Evidence Report/Technology Assessment: Number 21, September 2000.
3. C. SOTO, J. PÉREZA, V. GARCÍAA, E. URÍAB, M. VADILLOC, L. RAYA, Effect of silymarin on kidneys of rats suffering from alloxan-induced diabetes mellitus, Phytomedicine 17 (2010) 1090–1094.
4. CARMEN TAMAYO AND SUZANNE DIAMOND, Integrative Cancer Therapies 6(2); pp. 146-157, 2007.
5. EMEA, Assessment report on Silybum marianum (L.) Gaertn., fructus, HMPC/294188/2013, 20 September 2016.
6. ERIC YARNELL, Botanical medicines for the urinary tract, World J Urol (2002) 20: 285–293.
7. ERIC YARNELL, Botanical Medicines Used for Kidney Disease in the United States, Iranian Journal of Kidney Diseases | Volume 6 | Number 6 | November 2012.

CZU: 544.142.3
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p101-107

STRUCTURA CRISTALINĂ ȘI ANALIZA SUPRAFEȚELOR HIRSHFELD A UNUI POLIMER COORDINATIV AL Cd(II) CU ACIDUL ADIPIC

CRYSTAL STRUCTURE AND HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF Cd(II) COORDINATION POLYMER WITH ADIPIC ACID

***Craciun Nicoleta**, cerc. șt., Institutul de Fizică Aplicată, USM*
***Melnic Elena,** dr., Institutul de Fizică Aplicată, USM*
***Fonari Marina,** dr, conf. cerc., Institutul de Fizica Aplicată, USM*

***Craciun Nicoleta,** Scientific Researcher, Institute of Applied Physics, MSU*
ORCID: 0000-0001-9918-0678, nicoletacaimac@gmail.com
***Melnic Elena**, PhD., Institute of Applied Physics, MSU*
ORCID: 0000-0003-0212-3445
***Fonari Marina**, PhD, Institute of Applied Physics, MSU*
ORCID:0000-0002-2508-5368

Rezumat. *Având la bază sinteza realizată prin reacția sării $Cd(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ cu acidul adipic (H_2adi) și 4,4'-diaminodifenilmetan (dadpm) în prezența solvenților DMF și CH_3CN, s-a obținut un polimer coordinativ 1D cu prezența metalului de tranziție Cd(II). În urma acestui studiu s-a reușit caracterizarea unui polimer coordinativ nou cu formula $\{[Cd(adi)(dmf)_2(H_2O)](H_2O)_2\}_n$. Structura a fost determinată prin difracția razelor X pe monocristal, confirmând polimerul 1D. Analiza spectroscopică IR a evidențiat prezența grupărilor funcționale, confirmând integrarea ligandului în compus. Acest studiu contribuie la dezvoltarea materialelor complexe cu aplicații în chimia materialelor și tehnologiile avansate.*
Cuvinte-cheie: *polimer coordinativ, Cd(II), structura cristalină.*

Abstract. *The reaction of $Cd(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ salt with adipic acid (H_2adi) and 4,4'-diaminodiphenylmethane (dadpm) in the mixture of DMF and CH_3CN solvents, resulted in new Cd(II)-based 1D coordination polymer with the composition $\{[Cd(adi)(dmf)_2(H_2O)](H_2O)_2\}_n$. The crystal structure was determined by X-ray single crystal diffraction, confirming a 1D polymer. IR spectroscopic analysis revealed the presence of functional groups, confirming the integration of the ligand into the compound. This study contributes to the development of complex materials with applications in materials chemistry and advanced technologies.*
Keywords: *coordination compound, Cd(II), crystal structure.*

Introducere

Chimia coordinativă reprezintă un domeniu fundamental al chimiei, axat pe studiul complexelor metalice, în care un ion central de metal interacționează cu liganzi prin legături coordinative. Această ramură a chimiei joacă un rol esențial în diverse aplicații, de la biologie și cataliză, până la dezvoltarea de materiale avansate [1]. Un aspect deosebit de important al chimiei coordinative este ingineria cristalelor, o disciplină care explorează modul în care moleculele se autoasamblează în rețele cristaline ordonate, influențate de interacțiuni coordinative, legături de hidrogen și forțe van der Waals. Această abordare permite proiectarea și dezvoltarea unor materiale funcționale, cum ar fi rețelele metal-organice și rețelele covalente organice, cu aplicații în stocarea gazelor, separarea moleculară, senzori și cataliză heterogenă [2]. Ingineria cristalelor oferă o perspectivă inovatoare în chimia materialelor, contribuind la descoperirea de noi structuri cu

proprietăți personalizate, optimizate pentru aplicații specifice. Aceasta se bazează pe principiile auto-asamblării moleculare și pe interacțiunile precise dintre ioni și liganzi, deschizând noi direcții în domeniul științei materialelor și nanotehnologiei [3]. Astfel, prin chimia coordinativă și ingineria cristalelor, cercetătorii pot proiecta materiale complexe cu utilizări variate, consolidând legătura dintre chimia fundamentală și inovațiile tehnologice de vârf. Studiind Baza de Date Structurale Cambridge (BDSC) s-a observat că numărul compușilor complecși cresc semnificativ, ceea ce permite avansarea cercetătorilor în domeniile implicate. Acidul adipic, $(CH_2)_4(COOH)_2$, este un acid dicarboxilic alifatic utilizat frecvent în chimia coordinativă datorită capacității sale de a participa, în diverse moduri, bidentat sau polidentat în compușii complecși [4]. Scheletul său flexibil și prezența celor două grupări carboxilice permit coordonarea simultană la unul sau mai mulți centri metalici, favorizând formarea rețelelor metal-organice și a altor materiale cristaline funcționale.

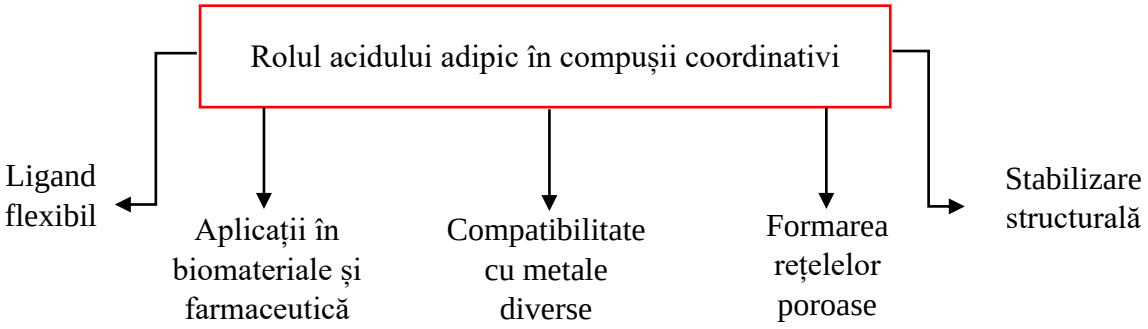


Fig. 1. Rolul acidului adipic în compușii complecși

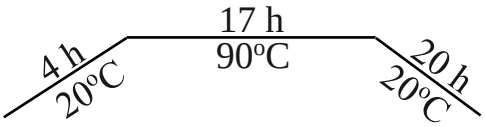
1. **Ligand flexibil** – Lanțul alifatic dintre cele două grupări carboxilice permite ajustarea geometriei complexelor în funcție de natura ionului metalic, favorizând formarea unor structuri variate, inclusiv a polimerilor coordinativi;
2. **Stabilizare structurală** – Acidul adipic poate stabiliza complexele metalice, crescând solubilitatea și rezistența termică a acestora, ceea ce îl face util în materiale avansate;
3. **Formarea rețelelor poroase** – Prin interacțiunea cu metale de tranziție, acidul adipic contribuie la dezvoltarea unor rețele metalo-organice utilizate în adsorbția și separarea gazelor, cataliză și senzori chimici;
4. **Compatibilitate cu metale diverse** – Se poate cu cationii metalelor tranziționale (Cu(II), Zn(II), Co(II), Cd(II), Ni(II)) și metalelor pământoase rare, permițând dezvoltarea unor materiale multifuncționale [5,6];
5. **Aplicații în biomateriale și farmaceutică** – Compușii săi complecși sunt investigați pentru utilizări biomedicale, datorită biocompatibilității sale și interacțiunii favorabile cu moleculele organice.

Datorită aplicării acidului adipic în diverse domenii ce joacă un rol important în chimia coordinativă, este implicat activ în dezvoltarea materialelor avansate cu aplicații industriale, tehnologice și medicale. Implicarea acidului adipic în domeniul medical îi permite impactul major în diverse arii, cum ar fi: proiectarea biomaterialelor, transportul controlat al ionilor metalici esențiali din medicamentele administrate, imitarea situsurilor active ale enzimelor etc. [7].

Rezultate și discuții

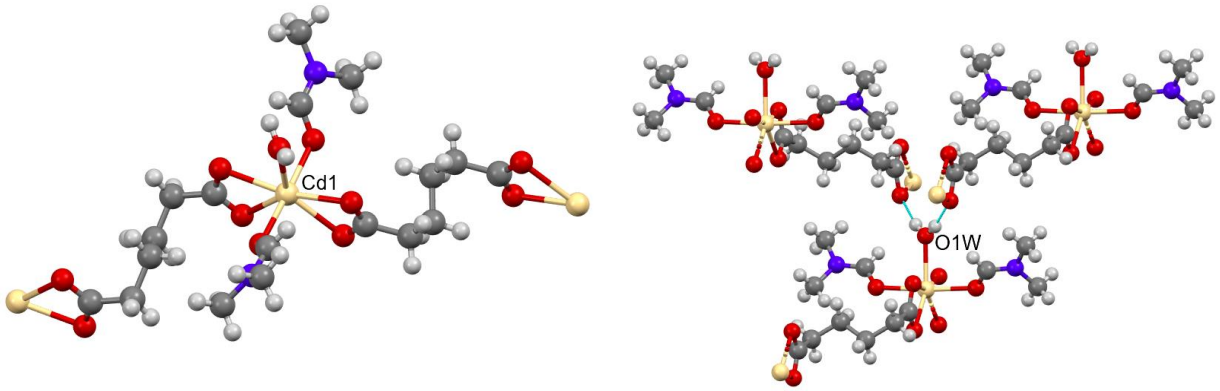
În urma acestor studii teoretice s-a decis realizarea sintezelor având la bază acidul adipic și diverse metale de tranziție. În cadrul lucrării date vom prezenta un nou compus coordinativ cu formula

chimică $\{[Cd(adi)(dmf)_2(H_2O)](H_2O)_2\}_n$ care a fost obținut în urma interacțiunii sării $Cd(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (0,1 mmol, 0,031 g) cu liganzii dadpm (0,2 mmol, 0,038g) și H_2adi (0,2 mmol, 0,028g) în prezența solvenților DMF și CH_3CN, având raportul soluției 4:4 ml. Soluția obținută a fost plasată în vasul de teflon într-un reactor chimic ermetic din metal şi încălzită la 90 °C timp de 17 ore, apoi răcită până la temperatura camerei.



Soluția obținută a fost filtrată și lăsată la temperatura camerei pentru evaporare. Peste 103 zile au apărut cristale de culoare brună. Cristalele colectate au fost spălate cu acetonitril și uscate sub vid. (Randament: 58%). Reacția dintre sarea metalului de tranziție Cd(II) și liganzii denumiți a condus la obținerea compusului coordinativ 1D sub formă de monocristal, compoziția căruia a fost determinată folosind metoda difracției razelor X pe monocristal și confirmată prin metoda spectroscopică IR ceea ce ne indică prezența liganzilor în structura obținută, având vibrațiile ce ne permit descrierea succintă a stucturii prin benzi characteristice. Studiul interacțiunilor din această structură cristalină au fost evaluate cu ajutorul analizei suprafeței Hirshfeld.

Compusul coordinativ reprezintă un polimer 1D ce cristalizează în sistemul monoclinic având grupa spațială *C*2/*c* (Tabelul 1). Anionul adipat (adi) care este situat pe un centru de inversiune, coordinează în mod bidentat chelat la atomul de Cd(II) și dimetilformamida (DMF) coordinează monodentat. Poliedrul de coordinare al Cd(II) în acest compus este sub formă de bipiramidă pentagonală, format de setul de atomi donori O_7. Cinci atomi O din planul ecuatorial provin de la două reziduri adi bidentat-chelate și de la aqua-ligandul monodentat, două poziții axiale le ocupă molecule DMF (Fig. 2a). Distanțele și unghiurile de legătură în poliedrul de coordinare a Cd(II) au valori comune (Tabelul 2). Împachetarea cristalină este stabilizată prin legături de hidrogen OH···O cu participarea moleculelor de apă coordinate și din sfera exterioară. Lanțurile coordinative sunt unite prin legături de hidrogen $OH(H_2O)\cdots O$(adi) cu parametrii H···O 1,86, O···O 2,742(2) Å, ∠OHO 169,1° formând rețelele supramoleculare (Fig. 2b), unde golurile sunt ocupate de moleculele de apă exterioare (Fig. 3).



(a) **(b)**

Fig. 2. Fragment al rețelei coordinative 1D (a); fragmente a trei lanțuri coordinative asociate prin legături de hidrogen $OH(H_2O)\cdots O$(adi) (b)

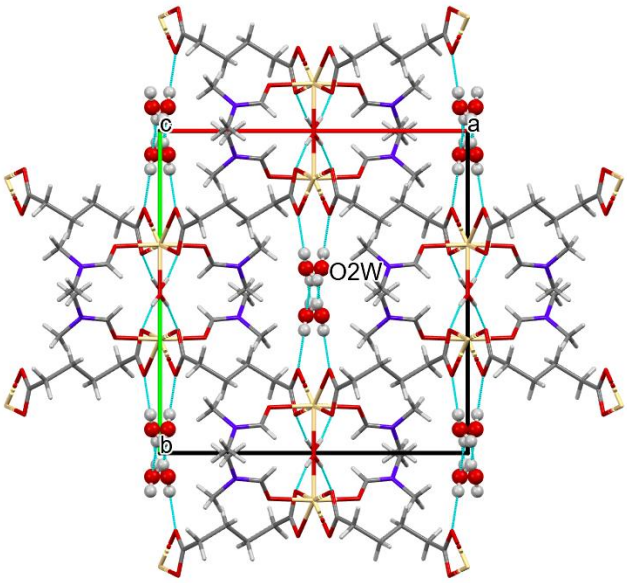


Fig. 3. Împachetarea în cristal cu includerea moleculelor de apă în golurile accesibile

Tabelul 1. Date cristalografice şi parametrii de structură pentru compusul sintetizat

CCDC	**2422626**		
Formula chimică	$C_{12}H_{28}CdN_2O_9$	*V*/Å^3	1849.90(11)
T, K	293 (2)	*Z*	4
Mr (g mol^{-1})	456.76	*D*calcd g/cm^3	1.640
Singonia	monoclinic	μ/mm^{-1}	1.225
Grupa spațială	*C*2/*c*	*F*(000)	*936*
a/Å	14.9338(5)	Reflecțiile colectate/unice	3275
b/Å	15.2133(5)	Reflexe [$I>2\sigma(I)$]	1633
c/Å	8.3432(3)	Parametrii fitați	1633/ 1/ 119
α/deg	90	*GOOF*	1.059
β/deg	102.594(4)	R_1, wR_2 [$I>2\sigma(I)$]	0.0236, 0.0558
γ/deg	90	R_1, wR_2 (pentru toate datele)	0.0249, 0.0567

Tabelul 2. Distanţele interatomice (Å) şi unghiurile de valenţă (grad) în poliedrul de coordinare a Cd(II)

Parametrii	***Valoarea, Å/deg***	***Parametrii***	***Valoarea, Å/deg***
	1		
Cd(1)-O(3)	2.282(2)	Cd(1)-O(1*w*)	2.378(2)
Cd(1)-O(2)	2.376(2)	Cd(1)-O(1)	2.434(2)

O(3)-Cd(1)-O(3)	176.02(8)	O(2)-Cd(1)-O(1)	54.01(6)
O(3)-Cd(1)-O(2)	89.58(7)	O(1*w*)-Cd(1)-O(1)	133.74(4)
O(3)-Cd(1)-O(1)	88.78(6)	O(2)-Cd(1)-O(1*w*)	79.83(4)
O(3)-Cd(1)-O(1w)	88.01(4)		

Spectrul IR al compusului sintetizat, dar și al acidului adipic corespunde conturului lor și confirmă prezența acidului în structura obținută, având la bază vibrațiile grupelor C=O, CH_2 reprezentate în Tabelul 3.

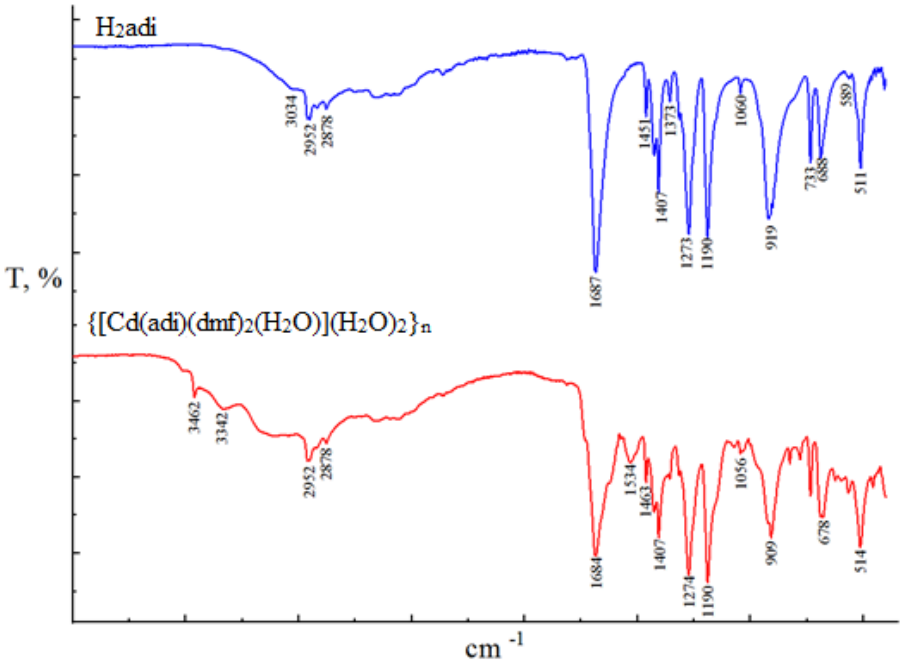


Fig. 4. Spectrul IR pentru compusul $\{[Cd(adi)(dmf)_2(H_2O)](H_2O)_2\}_n$

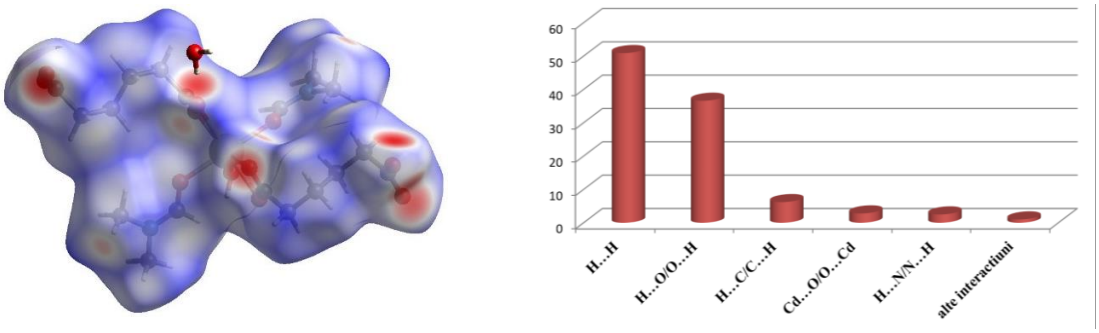
Tabelul 3. Date din spectrele IR ale H_2adi și compusului $\{[Cd(adi)(dmf)_2(H_2O)](H_2O)_2\}_n$

Benzi	ν, cm^{-1}	
caracteristice	**H_2adi**	**Compusul coordinativ**
ν_{as}(H-O)	3034	2952
ν_s(H-O)	2878	2878
ν_s(C=O)	1678	1684
ν_{as}(C-H)	1451	1534
ν_s(C-H)	1273	1274
ν_{as}(C-O)	1190	1190
ν_s(C-O)	1060	1056
δ(CH)	919-511	909-514

În spectrul IR al compusului obținut, picurile ascuțite al acidului adipic au fost înregistrate pe benzile 3034 și 2878 cm^{-1}. În comparație cu spectrul compusului având benzile înregistrate la 2952

și 2878 cm^{-1}, ceea ce corespunde cu valorile înregistrate în literatura de specialitate pentru grupările H-O coordinate și necoordinate [8]. Spectrul H_2adi a înregistrat pic pe banda 1687 cm^{-1} în comparație cu spectrul compusului obținut având aceeași bandă 1684 cm^{-1}, specificând prezența anionului adipic în compus ce corespunde cu valorile înregistrate în literatura de specialitate pentru grupările C=O. Pentru vibrația de îndoire în plan, semnalul puternic a fost observat la 1451-1273 cm^{-1}, iar în compus la 1534-1274 cm^{-1}, confirmând prezența grupărilor C-H. Benzile de întindere din regiunea 1190-1060 cm^{-1}, corespund grupării C-O din acid, iar regiunea 1190-1056 cm^{-1}, corespunde aceleiași grupări din compus. Oscilațiile de deformare ale grupărilor alifatice sunt prezente în regiunile 919-511 cm^{-1}.

Pentru investigarea și cuantificarea contribuției diferitor interacțiuni intermoleculare la stabilizarea structurii, s-a efectuat analiza suprafețelor Hirshfeld (HS), utilizând programul CrystalExplorer 17.5. HS și graficele de amprentă bidimensională (2D) au confirmat prezența interacțiunilor intermoleculare prezente în structura compusului (Fig. 6). Pentru contactele evidențiate există porțiuni electropozitive (albastre) și electronegative (roșii) clar recunoscute, complementare electrostatic (Fig. 5).



a **b**

Fig. 5. Suprafața Hirshfeld d_{norm} în (a) și diagrama de distribuție a interacțiunilor (b)

Graficele de amprentă 2D relevă că predomină contactele de tipul H...H cu un procentaj de 50,9%, urmate de cele de tipul O...H/O...H cu valorile de 36,6% din HS.

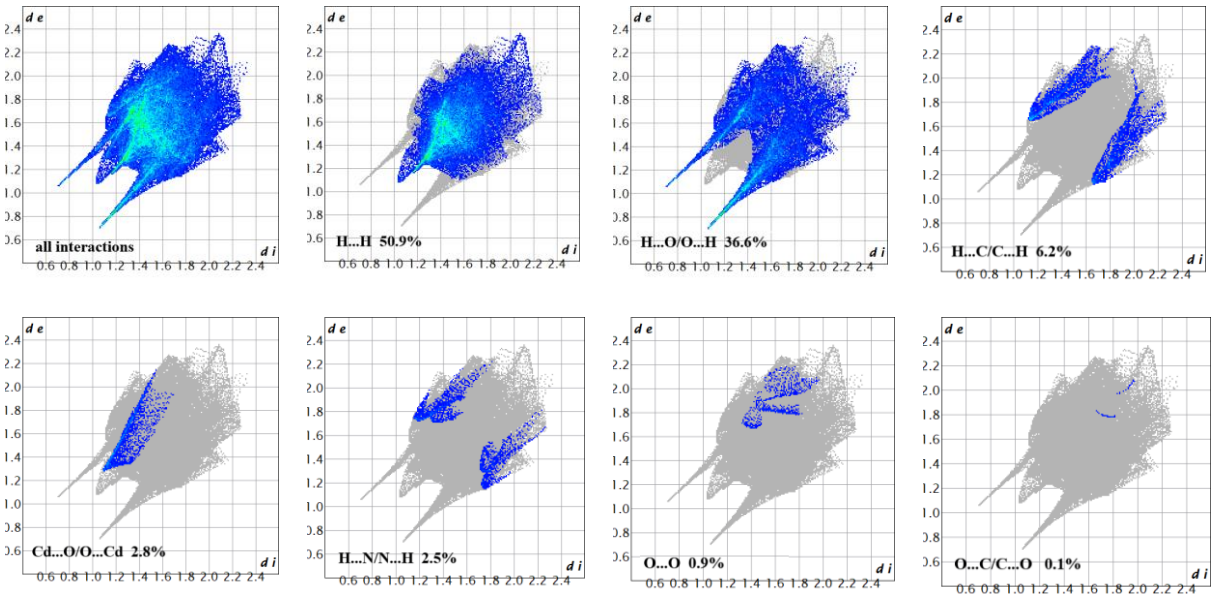


Fig. 6. Diagramele de amprentă 2D calculate din analiza HS

Concluzii

În amestecul de reacţie, în prezenţa cromoforului dianilin (dadpm) s-a obţinut un nou polimer coordinativ 1D, $\{[Cd(adi)(dmf)_2(H_2O)](H_2O)_2\}_n$. Concurența dintre co-reactanți cu diferite abilități de coordinare a dus la coordinarea preferabilă a oxo-liganzilor cu Cd(II) în produsul final. Hidrofilicitatea noului compus este indicată de asociații de apă din rețeaua cristalină. Analiza suprafeței Hirshfeld a dezvăluit, de asemenea, impactul esențial al legăturilor de hidrogen puternice de tipul ON⋯O asupra stabilității cristalului.

Problema soluționată constă în stabilirea condițiilor de sinteză și obținerea compusului coordinativ nou, prin combinarea cationului metalului tranzițional Cd(II) cu liganzii H_2adi și dadpm. Realizând o analiză a rezultatelor obținute, putem afirma că s-a reușit obţinerea compusului coordinativ, care a fost studiat prin metodele de cercetare ca: difracția razelor X pe monocristal, spectroscopia IR și analiza suprafețelor Hirshfeld, stabilindu-se astfel particularitățile sale structurale.

Mulțumiri. *Rezultatele incluse în acest studiu au fost realizate în cadrul subprogramului de cercetare 011202 cu titlul: Proiectarea și fabricarea de materiale inteligente cu proprietăți avansate magnetice, de adsorbție, luminiscente și biologic active.*

Bibliografie

1. CROITOR, L.; COROPCEANU, E. B.; MASUNOV, A. E.; RIVERA-JACQUEZ, H. R.; SIMINEL, A. V.; ZELENTSOV, V. I.; DATSKO, T. Y.; FONARI, M. S. Polymeric luminescent Zn(II) and Cd(II) dicarboxylates decorated by oxime ligands: tuning the dimensionality and adsorption capacity. *Crystal Growth & Design.* 2014, 14(8), 3935–3948. (IF: 4.891).
2. CRACIUN, N.; CHISCA, D.; MELNIC, E.; FONARI M. S. Unprecedented coordination compounds with 4,4′-diaminodiphenylethane as a supramolecular agent and ditopic ligand: synthesis, crystal structures and Hirshfeld Surface Analysis. *Crystals.* 2023, 13(2), 289. (IF: 2.4).
3. CHISCA, D.; CROITOR, L.; PETUHOV, O.; KULIKOVA, O. V.; VOLODINA, G. F.; COROPCEANU, E. B.; MASUNOV; A. E. FONARI, M. S. Tuning structures and emissive properties in a series of Zn(II) and Cd(II) coordination polymers containing dicarboxylic acids and nicotinamide pillars. *CrystEngComm.* 2018, 20, 432-447 (IF: 3.382).
4. CHISCA, D.; CROITOR, L.; COROPCEANU, E. B.; PETUHOV, O.; VOLODINA, G. F.; BACA, S. G.; KRÄMER, K.; HAUSER, J.; DECURTINS, S.; LIU, S.-X.; FONARI, M. S. Six flexible and rigid Co(II) coordination networks with dicarboxylate and nicotinamide-like ligands: impact of noncovalent interactions in retention of dimethylformamide solvent. *Crystal Growth & Design.* 2016, 16, 7011–7024. (IF: 4.055).
5. CROITOR, L.; GRABCO, D. Z.; COROPCEANU, E. B.; PYRTSAC, C.; FONARI, M.S. Structure and mechanical features of one-dimensional coordination polymer catena-{(μ2-adipato-O,O′)-bis(pyridine-4-aldoxime)-copper(II)}. *CrystEngComm.* 2015, 17, 2450-2458. (IF: 3.849).
6. CROITOR, L.; COROPCEANU, E. B.; FONARI, M. S. Anion–pyridine-n-oxime interplay to control metal–metal separations in a series of Cu(II) coordination polymers. *CrystEngComm*. 2022, 24, 6146-6154. (IF: 3.1).
7. LIAO, Z.; YEOH, Y. K.; PARUMASIVAM, T.; KOH, W.; ALROSAN, M.; ALU'DATT, M. H.; TAN, T.-C. Medium-chain dicarboxylic acids: chemistry, pharmacological properties, and applications in modern pharmaceutical and cosmetics industries. RSC Adv. 2024, 14, 17008-17021. (IF: 3.9).
8. STUART, B. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications. John Wiley & Sons, Ltd, 2004. 46 p.

CZU: 544.142.3:546.73
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p108-115

INFLUENȚA INTERACȚIUNILOR NECOVALENTE ASUPRA ARHITECTURII SUPRAMOLECULARE A COMPUȘILOR COORDINATIVI AI Co(II)

EFFECT OF NONCOVALENT INTERACTIONS ON THE SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURE OF Co(II) COORDINATION COMPOUNDS

***Danilescu Olga**, dr., conf. univ., USM, Institutul de Chimie, Chișinău*
Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău
***Bulhac Ion**, dr. hab., conf. cerc., USM,, Institutul de Chimie, Chișinău*
***Cocu Maria**, dr., conf. cerc., USM,, Institutul de Chimie, Chișinău*
***Bouroș Paulina**, dr., conf. univ., USM, Institutul de Fizică Aplicată, Chișinău*
***Ciumacov Iurii**, dr., conf. cerc., USM, Institutul de Fizică Aplicată, Chișinău*

***Danilescu Olga**, PhD, assoc. prof., MSU, Institute of Chemistry*
Technical University of Moldova
ORCID: 0000-0001-9090-7164, olgadanilescu@gmail.com
***Bulhac Ion**, dr. hab., assoc.prof., MSU, Institute of Chemistry*
ORCID: 0000-0002-2437-2875
***Cocu Maria**, PhD, assoc. prof., MSU, Institute of Chemistry*
ORCID: 0000-0001-8572-0258
***Bourosh Paulina**, PhD, assoc. prof., MSU, Institute of Applied Physics*
ORCID: 0000-0002-3418-531X
***Chumakov Yurii**, PhD, assoc. prof., MSU, Institute of Applied Physics*
ORCID: 0000-0003-2582-2871

Rezumat. *A fost efectuat un studiu comparativ al complecșilor izomeri ai Co(II) în baza 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonei) (H_2L^1) $[Co(H_2L^1)(H_2O)_2]Cl_2{\cdot}3H_2O$ (**1**) și 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonei) (H_2L^2) $[Co(H_2L^2)(H_2O)_2]Cl_2{\cdot}2{,}25H_2O$ (**2**). Compoziția chimică și structurală a complecșilor **1** și **2** au fost definite prin metoda difracției razelor X pe monocristal. A fost demonstrată prezența legăturilor de hidrogen și evaluată influența interacțiunilor necovalente de tip π···π prin intermediul calculelor suprafeței Hirshfeld și energiei de rețea.*
Cuvinte-cheie: *agent de coordinare, complex al Co(II), difracție a razelor X, izomer, interacțiuni π···π, legătură de hidrogen.*

Abstract. *The comparative study of isomeric Co(II) complexes based on 2,6-diacetylpyridine bis(isonicotinoylhydrazone) (H_2L^1) $[Co(H_2L^1)(H_2O)_2]Cl_2{\cdot}3H_2O$ (**1**) and 2,6-diacetylpyridine bis(nicotinoylhydrazone) (H_2L^2) $[Co(H_2L^2)(H_2O)_2]Cl_2{\cdot}2.25H_2O$ (**2**) has been realized. The chemical and structural composition of complexes 1 and 2 were established by the single crystal X-ray diffraction. The influence of hydrogen bonds and π···π interactions on supramolecular architecture were evaluated by Hirshfeld surface analysis followed by lattice energies calculations.*
Keywords*: coordination agent, Co(II) complex, X-ray diffraction, isomer, π···π interactions, hydrogen bond.*

Introducere

Actualmente, rolul interacțiunilor intermoleculare necovalente în sistemele supramoleculare este reflectat în numeroase rezultatele publicate, care demonstrează importanța acestora în arhitectura

și designul materialelor supramoleculare noi. Rolul proeminent al interacțiunilor necovalente, care implică molecule aromatice (*de exemplu*, π···π *stacking*, C-H···π, N-H···π, anion···π sau cation···π) atât în procesele chimice, cât și în cele biologice este foarte important, spre exemplu, interacțiunile necovalente dirijează arhitectura structurală a biomoleculelor precum ADN, ARN, proteine *etc.*, manifestând un rol esențial și în majoritatea funcțiilor vitale.

Interacțiunile cation···π și anion···π au un rol esențial în formarea combinațiilor complexe cu aplicații asupra proiectării de noi materiale, senzori chimici și în dezvoltarea medicamentelor. Spre exemplu, interacțiunile cation···π sunt esențiale în legarea neurotransmițătorilor (precum acetilcolina (ACh)) de receptorii lor, influențând astfel procesele neurofiziologice [1].

În plus, aceste interacțiuni au un impact major asupra autoasamblării moleculelor în materiale nanostructurate și în cristalizarea substanțelor organice. Astfel, studiul și controlul acestor interacțiuni sunt de mare interes pentru chimia farmaceutică, bioinginerie și nanotehnologie, deschizând calea spre dezvoltarea unor noi strategii de proiectare moleculară bazate pe recunoaștere specifică și autoorganizare [2].

Cele mai importante interacțiuni necovalente sunt cele de tip π···π, cunoscute și ca legături fine, dar apar de cele mai multe ori între sistemele aromatice precum inelele benzenice, piridinice, metalociclurile formate ca rezultat al coordinării ligandului la ionul metalic. Bazele Schiff cu fragmente aromatice, în calitate de precursori în obținerea compușilor coordinativi noi, pot constitui agenți de coordinare versatili și favorabili în proiectarea arhitecturilor supramoleculare stabilizate prin interacțiuni de tip π···π [3].

Studiile și constatările recente evidențiază importanța interacțiunilor necovalente, precum legăturile de hidrogen și cele de tip π···π în combinațiile complexe, având un rol esențial în proiectarea, asamblarea și stabilizarea rețelelor supramoleculare.

În materialul prezentat sunt descrise rezultatele experimentale obținute în sinteza a doi compuși coordinativi izomeri ai Co(II), care se deosebesc prin poziția atomului de azot din fragmentele piridinice ale ligandului organic, indicând prezența și valoarea interacțiunilor de tip π···π între sistemele aromatice de natură piridinică, precum și influența legăturilor de hidrogen intramoleculare și intermoleculare asupra proiectării sistemelor supramoleculare.

Rezultate și discuții

Recent a fost prezentată sinteza unei serii de complecși ai Co(II) în baza 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonei) (H_2L^1) [4] prin utilizarea procesului de protonare-deprotonare, eliminând protonii de origine amidică în mediu de reacție bazic (pH>7) și adiționare a protonilor în mediu de reacție acid (pH<7). Utilizând condiții de sinteză similare a fost obținut compusul Co(II) (**2**) în baza agentului de coordinare de tip bază Schiff, 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonă) (H_2L^2). Studiul monocristalelor prin metoda difracției razelor X (SCXRD) și calculele teoretice au demonstrat că complecșii Co(II) studiați în baza ambilor agenți de coordinare, H_2L^1 și H_2L^2, reprezintă izomeri de poziție.

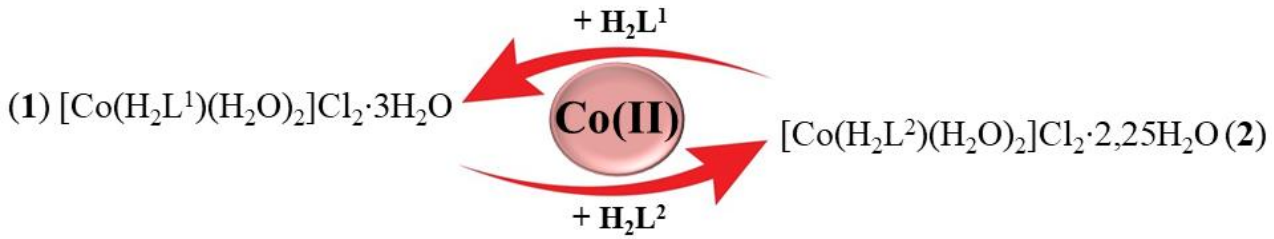


Fig. 1. Co(II) generator de complecși izomeri sintetizați în baza 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonei) și 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonei)

Prin sinteza templată a $Co(SCN)_2 \cdot 3H_2O$, 2,6-diacetilpiridină și hidrazida acidului nicotinic (raport molar de 1:1:2) la refluxare în mediu metanolic, a fost sintetizat un complex molecular mononuclear al cobaltului(II) $[Co(H_2L)^2(NCS)_2] \cdot CH_3OH$ (H_2L^2 = 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonă)) [5].

Structura moleculară a compusului $[Co(H_2L)^2(NCS)_2] \cdot CH_3OH$ a fost definită prin SCXRD, analiza elementală și spectroscopia IR. Cristalele de culoare oranj ale complexului $[Co(H_2L)^2(NCS)_2] \cdot CH_3OH$, solubile în alcooli, dimetilformamidă și dimetilsulfoxid, au fost utilizate în sinteza compușilor coordinativi noi ai Co(II). Suspensia metanolică a complexului $[Co(H_2L)^2(NCS)_2] \cdot CH_3OH$ a fost tratată succesiv cu amestec $HCl:CH_3OH$ (în raport 1:5). Ca rezultat, a fost obținut complexul mononuclear al Co(II) cu structură ionică $[Co(H_2L^2)(H_2O)_2]Cl_2 \cdot 2{,}25H_2O$ (**2**) (Figura 2).

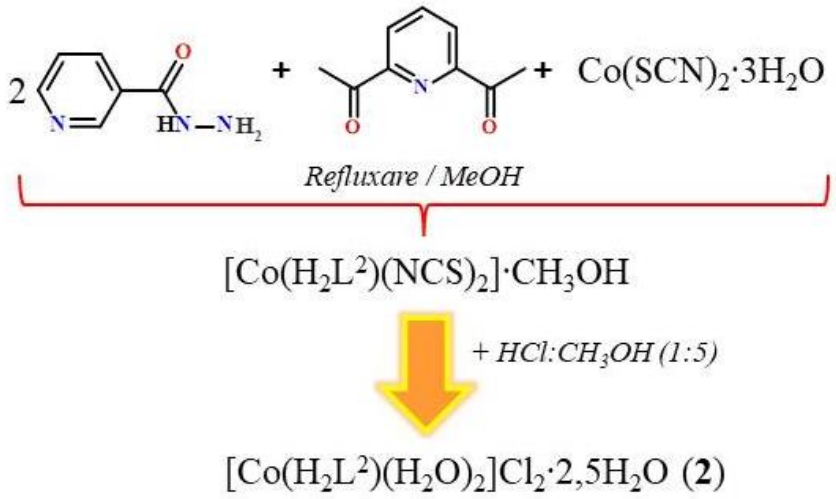


Fig. 2. Schema de sinteza a compusului coordinativ $[Co(H_2L^2)(H_2O)_2]Cl_2 \cdot 2{,}25H_2O$

Compusul coordinativ **2** a fost studiat aplicând SCXRD, datele cristalografice și parametrii de structură și valorile lungimilor legăturilor metal-ligand ale cărui sunt prezentate în Tabelele 1 și 2. Analog complexului **1**, $[Co(H_2L^2)(H_2O)_2]Cl_2 \cdot 2{,}25H_2O$ are structură cristalină ionică construită din cationul complex $[Co(H_2L^2)(H_2O)_2]^{2+}$, doi anioni Cl^- și molecule de apă în sfera externă.

Tabelul 1. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru complecșii 1 [4] și 2

Compusul coordinativ	**1**	**2**
Formula chimică	$C_{21}H_{29}Cl_2CoN_7O_7$	$C_{21}H_{27,50}Cl_2CoN_7O_{6,25}$
Sistem de cristalizare	monoclinic	monoclinic
Grup spațial	C2/c	C2/c
a, Å	13,579(5)	22,2960(10)
b, Å	15,643(5)	15,4810(10)
c, Å	14,208(5)	7,4950(3)
β, º	117,820(5)	95,462(4)
V, Å^3	2669,2(16)	2575,3(2)
Z	4	4

Compusul coordinativ **2** cristalizează în grupul spaţial centrosimetric *C*2/*c*, care corespunde singoniei monoclinice. Poliedrul coordinativ al atomului Co(1) are forma unei bipiramidăe

pentagonale, în care planul ecuatorial îl constituie atomii ligandului neutru pentadentat (N_3O_2), iar în pozițiile apicale coordinează două molecule de apă (Figura 3).

Tabelul 2. Distanțele legăturilor în poliedrul de coordinare al Co(1) în complexul 2

Legătura	Distanța, Å
Co(1)-O(1)/O(2)	2,134(2)
Co(1)-N(3)/N(5)	2,182(2)
Co(1)-N(4)	2,135(3)
Co(1)-O(1*w*)/O(2*w*)	2,149(2)

Studiul geometriei ligandului de tip bază Schiff (H_2L^2) confirmă că acesta are o structură aproape planară și, ca rezultat al coordinării la atomul Co(1) formează patru metalocicluri din cinci atomi. Două dintre acestea fiind reprezentate de setul de atomi O(1)C(6)N(2)N(3)Co(1), iar celelalte două sunt formate din N(3)C(7)C(8)N(4)Co(1) (Figura 3).

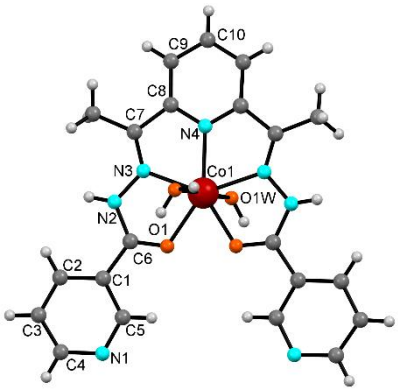
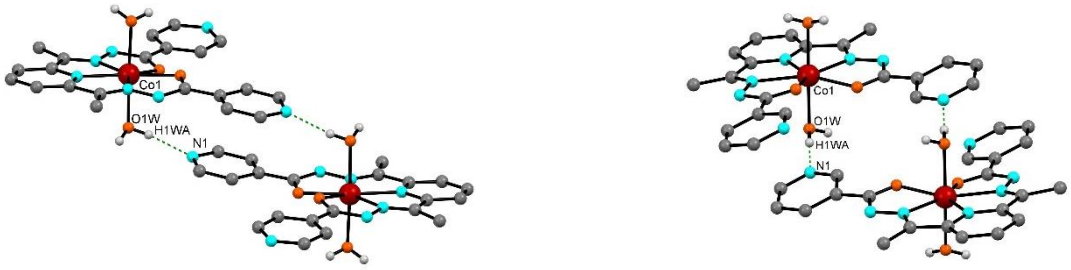


Fig. 3. Poliedrul coordinativ al atomului Co(1) cu numerotarea atomilor în cationul complex $[Co(H_2L^2)(H_2O)_2]^{2+}$

Studiul structural comparativ al izomerilor de poziție **1** și **2** demonstrează rolul legăturilor de hidrogen și interacțiunilor de tip π···π în asamblarea arhitecturii supramoleculare. Caracteristic ambilor complecși este faptul că cationii complecși, $[Co(H_2L^1)(H_2O)_2]^{2+}$ în **1** și $[Co(H_2L^2)(H_2O)_2]^{2+}$ în **2**, formează dimeri stabilizați prin legături intermoleculare de tip O-H···N, care implică moleculele de apă coordinată și azotul piridinic terminal (N(1)) al cationului vecin, distanța donor···acceptor fiind 2,791(3) (**1**) și respectiv 2,778(3) Å (**2**), cu formarea macrociclurilor metalice de tipul $R^2_2(18)$ (Figura 4*a*) și $R^2_2(16)$ (Figura 4*b*).

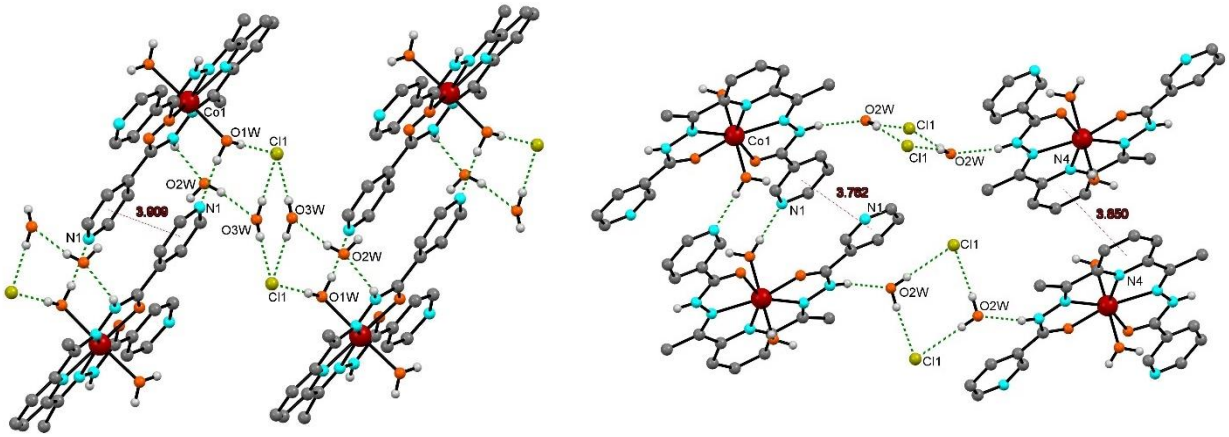


(a) (b)

Fig. 4. Formarea dimerului stabilizat prin intermediul legăturilor de hidrogen O(1)-H(1wA)···N(1) în 1 (*a*) și în 2 (*b*)

În dimerul constituit din cationi complecși, concomitent cu legăturile de hidrogen sunt identificate și alte interacțiuni necovalente. Împachetarea cristalină a complecșilor cu structură ionică în **1** și **2** dezvăluie apariția interacțiunilor necovalente de tip π···π, antrenând sistemele aromatice de origine piridinică.

Realizând o analiză a arhitecturii supramoleculare pentru compusului cooordinativ **1**, se poate observa că interacțiuni π···π se stabilesc între inelele piridinice terminale (N(1)), legate prin centre de inversiune, având valorile $Cg_{Py(N(1))}$···$Cg_{Py(N(1))}$ 3,909 Å, indicând o aranjare de tip *face-to-face* cu deplasare (Figura 5*a*). Pe când în cazul complexului **2**, ligandul H_2L^2 este antrenat în interacțiunile π···π prin inelele piridinice centrale (N(4)) și terminale (N(1)), înregistrând valorile $Cg_{Py(N(1))}$···$Cg_{Py(N(1))}$ 3,762 Å și respectiv $Cg_{Py(N(4))}$···$Cg_{Py(N(4))}$ 3,850 Å (Figura 5*b*).



(a) (b)

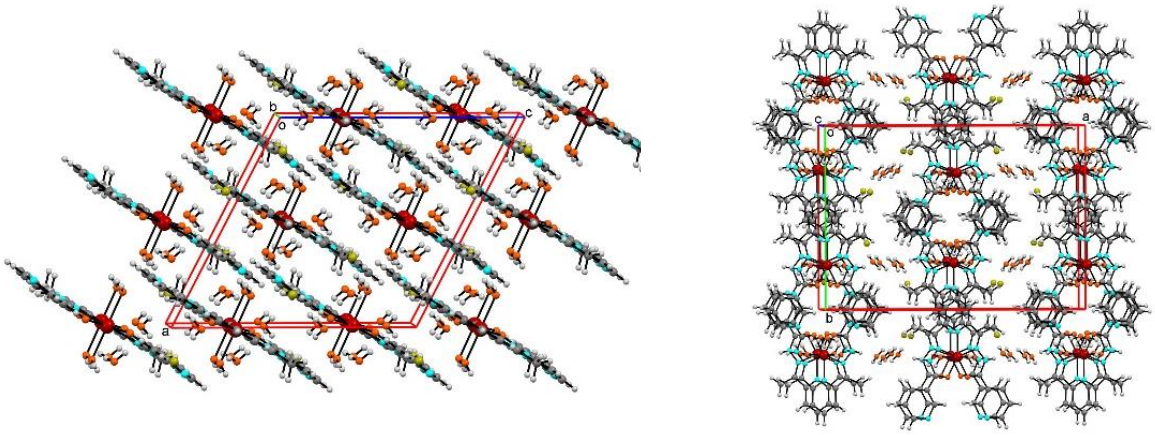
Fig. 5. Fragment al împachetării complecșilor $[Co(H_2L^1)(H_2O)_2]Cl_2{\cdot}3H_2O$ (a) și $[Co(H_2L^2)(H_2O)_2]Cl_2{\cdot}2{,}25H_2O$ (b) cu indicarea legăturilor necovalente

Pentru elucidarea contribuției interacțiunilor necovalente de tip π···π și calcularea energiei acestor interacțiuni în compușii studiați, pe lângă rezultatele cristalografice experimentale, pot fi aplicate tehnologii revoluționare precum logica cuantică și chimia computațională, care se bazează pe calcule teoretice. Astfel, pentru confirmarea și vizualizarea energiei interacțiunilor de tip π···π în complecșii izomeri 1 și 2, a fost realizată analiza suprafețelor Hirshfeld (SH), iar diagramele de amprentă 2D au fost prezentate utilizând programul CrystalExplorer [6].

Suprafețele Hirshfeld se datorează distribuției spațiului în interiorul unui cristal, în care raportul dintre densitățile electronice ale promoleculei și procristalului este egal cu 0,5 și sunt reprezentate prin distanța de contact normalizată (d_{norm}). Au fost calculate două distanțe pentru fiecare punct de pe izosuprafața SH: d_e și d_i, care reprezentă distanța dintre SH și cel mai apropiat atom extern/intern. Valoarea d_{norm} este negativă sau pozitivă atunci când contactele intermoleculare sunt mai scurte sau mai lungi decât raza van der Waals (*vdW*). Dependența d_{norm} în funcție de 'd_e' and 'd_i' este exprimată prin următoarea formulă:

$$d_{norm} = (d_i - r_i^{vdW})/ r_i^{vdW} + (d_e - r_e^{vdW})/r_e^{vdW}$$

în care, r_i^{vdW} și r_e^{vdW} sunt razele *vdW* a atomilor interni sau externi apropiați suprafeței.

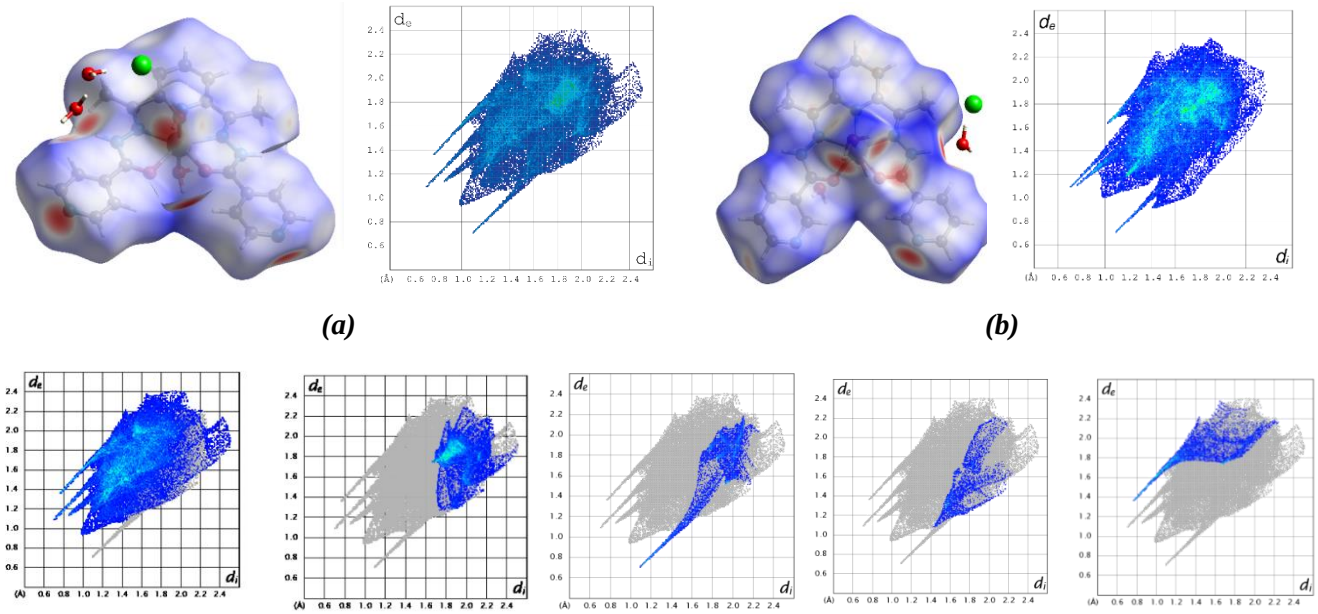


(*a*) (*b*)

Fig. 6. Fragment din diagrama de împachetare a compușilor 1 (a) și 2 (b), în care r_i^{vdW} și r_e^{vdW} sunt razele *vdW* a atomilor interni sau externi apropiați suprafeței

Contactele cu distanțe egale cu suma razelor *vdW* sunt marcate în alb, iar contactele cu distanțe mai scurte sau mai lungi decât razele *vdW* sunt prezentate cu culoare roșie sau respectiv albastră. În ambii izomeri de poziție studiați, pot fi observate depresiuni circulare distincte (pete roșii), care se datorează legăturilor de hidrogen O-H···O, O-H···N, N-H···O, C-H···O, O-H···Cl și C-H···Cl (Figura 7*c*,*d*).

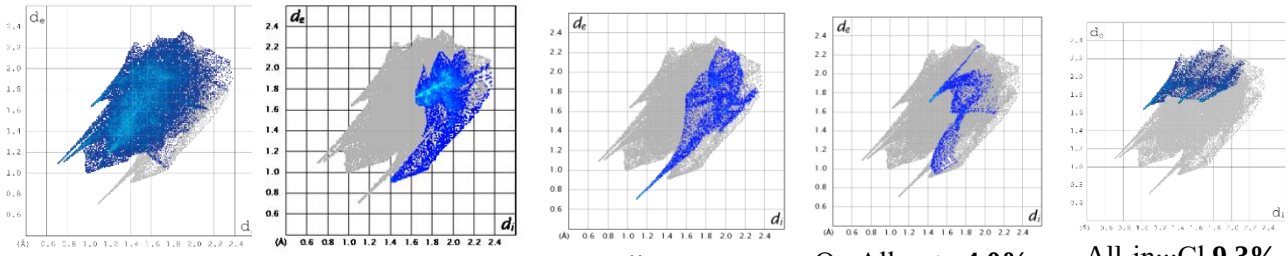
Prezența interacțiunilor π···π în cristalele studiate sunt confirmate și de prezența regiunilor plate din jurul inelelor piridinice de pe SH, deoarece o suprafață cu curbură scăzută desemnează o regiune plată, colorată în galben (Figurile 7*c*,*d*), confirmând prezența interacțiunilor de tip π···π în cristal. Derivate din suprafața Hirshfeld, diagramele de amprentă 2D (Figurile 7*a*,*b*) oferă un rezumat vizual al frecvenței fiecărei combinații d_e și d_i pe suprafața unei molecule, astfel încât nu indică doar interacțiunile intermoleculare prezente, ci și aria relativă a suprafeței corespunzătoare fiecărui tip de interacțiune. Interacțiunile intermoleculare prezente în structură pot fi descompuse pentru a cuantifica contribuțiile individuale a fiecărei interacțiuni intermoleculare din structură.



(a) ***(b)***

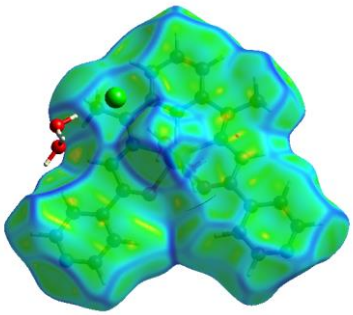
H···All-out **68,3%** C···All-out **18,3%** N···All-out **8,9%** O···All-out **4,4%** All-in···Cl **8,2%**

(*c*)

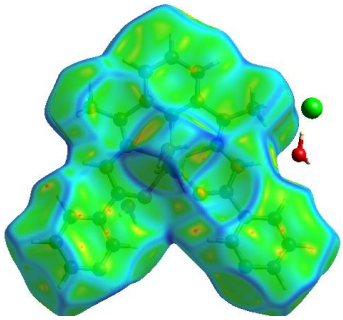


H···All-out **68,8%** C···All-out **18,7%** N···All-out **8,5%** O···All-out **4,0%** All-in···Cl **9,3%**

(*d*)



(*e*)



(*f*)

Fig. 7. Suprafața tridimensională Hirshfeld (HS) mapată pe d_{norm} pentru 1 (*a*) și 2 (*b*) în unitatea asimetrică în intervalele -0,629 la 1,854 și, respectiv, -0,055 la +1,393 unități arbitrare; Graficele bidimensionale de amprentă digitală pentru toate interacțiunile intermoleculare din 1 (*c*) și 2 (*d*) și contribuția procentuală totală a diferitelor interacțiuni la zona SH X···All-out (X = H, C, N, O), All-in···Cl; suprafața Hirshfeld mapată peste curbură, indicând regiuni plate (culoare galbenă) din jurul inelelor piridinice pentru 1 (*e*) și 2 (*f*)

Pentru complecșii izomeri **1** și **2**, a fost calculată contribuția procentuală a contactelor pe suprafață pentru interacțiunile X···All-out, în care X = H, C, N, O, sunt atomii din interiorul SH, în timp ce All-out - atomii din afara HS. În **1** și **2** interacțiunile H···All-out, asociate cu legăturile de hidrogen și interacțiunile *vdW*, aparent manifestă o contribuție majoră la împachetarea componentelor în cristal (68,8 și 68,3 %), urmate de interacțiunile la care participă atomii de C, N, O. Rezultatele analizei SH pentru izomerii de poziție **1** și **2** indică faptul că interacțiunile intermoleculare, care implică atomii de clor sunt în afara SH și constituie 8,2 și respectiv 9,3%.

Comparând diagramele de amprentă bi-dimensionale pentru **1** și **2**, pot fi observate foarte clar diferențele, care apar în regiunea $d_e + d_i < 3$Å, cauza fiind distribuția diferită a interacțiunilor dintre atomii H, N și cei aflați în afara SH.

O altă metodă de calcul teoretic, care determină prezența interacțiunilor intermoleculare în cristale, dar utilizată și pentru studierea comparativă a stabilității complecșilor de tip izomeri de poziție cu structura ionică **1** și **2** este calcularea energiei de rețea (E_{lat}) (*Lattice Energy*), pentru care a fost aplicat programul Siesta 4.1.5 [7], cu gradientului de aproximație general (GGA) și corelația cu funcționalul de schimb Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [8].

Expresia matematică ce exprimă energia de rețea este prezentată prin formula:

$$E_{lat} = E_{cristal}/Z - E_{mol} - n \cdot E_{H2O} - 2 \cdot E_{Cl}$$

în care, $E_{cristal}$ constituie energia cristalului în celula elementară, Z – numărul moleculelor în celula elementară, E_{mol}, E_{H2O}, E_{Cl} – energia unui complex izolat, moleculelor de apă și atomilor de clor în fază gazoasă, n - numărul de molecule H_2O.

Analiza rezultatelor calculelor E_{Lat} indică că izomerul de poziție **2** este mai stabil decât **1**, fapt confirmat prin valoarele energiei de rețea, -16,235 eV (**1**) și -14,569 eV (**2**). Valoarea negativă a energiei de rețea calculată ne indică că în procesul formării cristalului are loc degajarea energiei, deci procesul este unul exoterm.

Concluzii

Au fost obținuți și investigați doi complecși mononucleari ai cobaltului(II), cu structură moleculară, în baza agenților de coordinare 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonă) (H_2L^1) și 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonă) (H_2L^2). Studiul structural și o serie de calcule teoretice (analiza suprafeței Hirshfeld cu diagramele de amprentă 2D și calculul energiei de rețea) au demonstrat prezența interacțiunilor necovalente, precum și au confirmat contribuția acestora în modelarea arhitecturilor supramoleculare și rolul interacțiunilor necovalente în compușii coordinativi studiați.

Mulțumiri. *Rezultatele incluse în acest studiu au fost realizate în cadrul a două subprograme de cercetare cu titlul: "Sinteza și studiul materialelor noi în baza combinațiilor complexe cu liganzi polifuncționali și cu proprietăți utile în medicină, biologie și tehnică"(cod: 010602) și "Proiectarea și fabricarea de materiale inteligente cu proprietăți avansate magnetice, de adsorbție, luminiscente și biologic active" (cod: 011202).*

Bibliografie

1. GAMEZ Patrick. The anion–π interaction: naissance and establishment of a peculiar supramolecular bond. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2014, vol. 1(1), pp. 35-43,. https://doi.org/10.1039/C3QI00055A
2. BRANDI L. Schottel, CHIFOTIDES Helen T. and DUNBAR Kim R. Anion-π interactions. *Chemical Society Reviews*, 2008, vol. 37, pp. 68-83. https://doi.org/10.1039/B614208G.
3. DANILESCU O., BULHAC I., BOUROSH P.N. , CROITOR L. Anion-assisted Fe(III)-coordination supramolecular systems based on 2,6-diacetylpyridine dihydrazone. *Polyhedron*. 2022, Vol. 215, pp. 115679. https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115679
4. DANILESCU, O., BULHAC, I., COCU, M., BOUROSH, P., SHOVA, S. Coordination compounds of Co(II) assembled through deprotonation-protonation of the ligand. *International scientific and practical conference "EDUCATION THROUGH RESEARCH FOR A PROSPEROUS SOCIETY"*, the XIth edition, march 16-17 2024, Chisinau, vol. I, *Contemporary achievements in natural sciences*, pp.79-85 ISBN 978-9975-46-902-9 (PDF) https://doi: 10.46727/c.v1.16-17-05-2024.p79-85
5. BULHAC, I., DANILESCU, O., RIJA, A., SHOVA, S., KRAVTSOV, V.CH., BOUROSH, P.N. Cobalt(II) complexes with pentadentate Schiff bases 2,6-diacetylpyridine hydrazones: syntheses and structures. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2017, vol. 43(1), pp. 21-36. https://doi.org/10.1134/S1070328417010018
6. SPACKMAN P. R., TURNER, M. J., McKINNON J. J., WOLFF S. K., GRIMWOOD D. J., JAYATILAKA D., SPACKMAN, M. A. *J. Appl. Cryst.* (2021), vol. 54(3), pp. 1006–1011 https://doi.org/10.1107/S1600576721002910
7. SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCA, A.; JUNQUERA, J.; ORDEJON, P; SANCHEZ-PORTAL, D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2002, vol. 14, pp. 2745-2767. https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/0111138
8. PERDEW J., BURKE K., ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett*. 1996, vol. 77, pp. 3865-3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
9. TROULLIER N., MARTINS J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization. *Phys. Rev*. 1991, B 43, pp. 8861-8869. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.8861

CZU: 665.324:543
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p116-123

VALORIFICAREA INDICILOR FIZICO-CHIMICI A UNOR ULEIURI VEGETALE, ASPECTUL COMPARATIV ȘI UTILIZAREA ÎN PRACTICĂ A ULEIULUI DE NUCĂ

THE VALORIZATION OF THE PHYSICO-CHEMICAL INDICATORS OF CERTAIN VEGETABLE OILS, COMPARATIVE ASPECTS, AND THE PRACTICAL USE OF WALNUT OIL

Gheorghița Claudia, *studentă, UPS „Ion Creangă" din Chișinău*
Melentiev Eugenia, *dr., conf. univ., UPS „Ion Creangă"*

Gheorghița Claudia, *student, UPS „Ion Creanga" from Chisinau*
ORCID: 0009-0007-9034-5764, claudiabaciu533@gmail.com
Melentiev Eugenia, *PhD, lecturer, UPS „Ion Creanga" from Chisinau*
ORCID: 0000-0003-4919-4726, eugenia.melentiev@gmail.com

Rezumat. *Uleiurile vegetale reprezintă surse valoroase de nutrienți, având o compoziție complexă. Acestea sunt produse naturale obținute prin extracția lipidelor din semințe, nuci sau fructe și sunt alcătuite, în principal, din trigliceride, acizi grași esențiali, vitamine liposolubile (A, D, E, K) și antioxidanți naturali, precum tocoferolii, care protejează împotriva stresului oxidativ. Lucrarea prezintă rezultatele unui studiu dedicat analizei indicilor fizico-chimici pentru patru tipuri de uleiuri vegetale: uleiul de nucă (soiurile „Codrene", „Pescianski" și „Chandler"), uleiul de cocos, uleiul de in și uleiul din semințe de struguri. Studiul include o analiză comparativă a principalilor parametri (indicele de aciditate, indicele de iod și indicele de peroxid) înainte și după procesarea termică. Pe baza concluziilor, a fost propusă o metodă inovatoare de utilizare a uleiurilor de nucă, in, cocos și struguri pentru fabricarea unui săpun de calitate superioară.*
Cuvinte-cheie: *uleiuri vegetale, de nucă, de cocos, de in, din struguri, acizi grași , oleic, linoleic, linolenic, lauric, caprilic, compuși bioactivi, antioxidanți.*

Abstract. *Vegetable oils represent valuable sources of nutrients, having a complex composition. These are natural products obtained through the extraction of lipids from seeds, nuts, or fruits and are mainly composed of triglycerides, essential fatty acids, fat-soluble vitamins (A, D, E, K), and natural antioxidants, such as tocopherols, which protect against oxidative stress. This paper presents the results of a study dedicated to the analysis of physicochemical indicators for four types of vegetable oils: walnut oil (the varieties "Codrene," "Pescianski," and "Chandler"), coconut oil, flax oil, and grape seed oil. The study includes a comparative analysis of the main parameters (acidity index, iodine index, and peroxide index) before and after thermal processing. Based on the conclusions, an innovative method was proposed for using walnut, flax, coconut, and grape oils in the manufacture of high-quality soap.*
Keywords: *Vegetable oils, walnut, coconut, flaxseed, grape seed oils, fatty acids, oleic, linoleic, linolenic, lauric, caprylic, bioactive compounds, antioxidants.*

Introducere

Uleiurile vegetale au devenit din ce în ce mai populare datorită avantajelor lor pentru sănătate și diverselor lor utilizări în domeniul culinar, cosmetic și terapeutic. Printre cele mai apreciate se numără uleiurile de nucă, in, cocos și semințe de struguri. Fiecare dintre aceste uleiuri are o

compoziție chimică distinctă și beneficii specifice, fiind obținute din plantele oleaginoase: nuc *(Juglans regia),* in *(Linium Usitatiessimum),* viță de vie *(Vitis vinifera),* nuc de cocos *(Cocos nucifera).*

Caracteristica uleiurilor vegetale selectate pentru investigare. Uleiurile vegetale sunt printre cele mai utilizate produse alimentare, fiind folosite atât în forma lor naturală, cât și în procesarea termică a alimentelor. Studiile recente asupra proprietăților chimice ale acizilor grași polinesaturați, în condiții de temperatură înaltă, evidențiază fenomenul de oxidare a lipidelor, ce conduce la formarea unui spectru larg de compuși care pot fi toxici pentru organism. Cercetările privind modificările oxidative ale uleiurilor supuse tratamentului termic arată o scădere considerabilă a capacității antioxidante a acestora. Procesul de oxidare a grăsimilor este mai pronunțat pe măsură ce gradul de nesaturare al acizilor grași crește, iar eficiența antioxidanților din uleiuri este influențată de prezența compușilor antioxidanti. Majoritatea uleiurilor vegetale utilizate în alimentație sunt bogate în acizi grași polinesaturați. Uleiurile vegetale au fost dintotdeauna apreciate pentru valorile lor nutriționale și beneficiile aduse sănătății (Tabelul 1).

Tabelul 1. Conținutul de macro- și micronutrienți din componența uleiurilor vegetale selectate pentru investigare [1]

	Nutrienți în 100g ulei	**Gama de uleiuri vegetale**					
		Ulei de nucă			**Ulei de struguri**	**Ulei de in**	**Ulei de cocos**
		Pescianski	**Codrene**	**Chandler**			
1	*Valoare energetică kcal*	884	884	884	900	900	900
2	*Lipide:*	99,0	99,0	99,0	99,0	98,0	99,9
	Acizi grași saturați:	9-10	9-10	9-11	9-10	9-12	62-64
	acid stearic	0,6-1,6	0,6-1,6	0,7-1,7	1,6-3,6	2,1-5,9	1,9-2
	acid palmitic	3,6-6,3	3,6-6,3	3,7-6,5	9,34-10	3,6-6,3	8-9
	acid lauric						44-47
	Acizi grași mononesaturați:	20	19	20-22	20-21	20-23	20-25
	acid oleic	10-20	11-20	12-20	18-20	10-20	7 - 8
	Acizi grași polinesaturați	65-70	65-70	68-75	65-70	65-75	7-12
	acidul linoleic ω-6	48,6-62	48,6-62	50-63	48,6-62	13-19	2-3
	acidul linolenic ω-3	0,3-2,13	0,3-2,13	0,4-2,2	0,3-2,13	49-62	0,5-1,0

În baza datelor se conchide că uleiul de cocos are cel mai ridicat conținut de acizi grași saturați (62-64%), ceea ce îl face stabil la temperaturi mari, dar mai puțin sănătos pentru consum frecvent. Uleiurile de nucă, de struguri și de in au un conținut redus de acizi grași saturați (9-12%), dar cu un

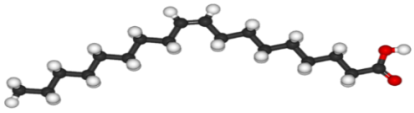
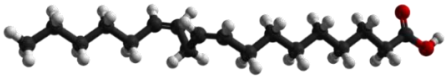
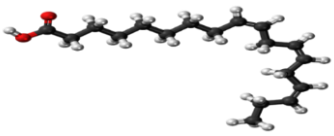
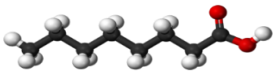
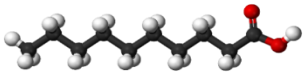
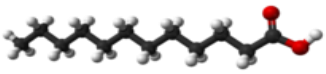
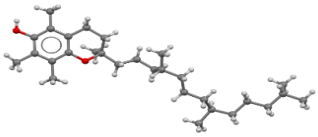
conținut semnifecativ de acizi grași polinesaturați, fiind mai sănătoase. Uleiul de in are cel mai ridicat conținut de omega-3 (49-62%), iar uleiurile de nucă au un raport echilibrat între omega-6 și omega-3, oferind beneficii generale pentru sănătate.

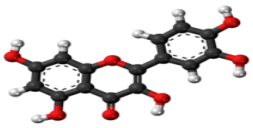
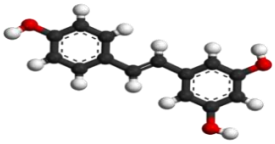
Printre cele mai studiate și utilizate se numără uleiurile de nucă, de cocos, de in și de struguri, fiecare cu o compoziție chimică unică și proprietăți benefice remarcabile.

Uleiul de nucă – o sursă bogată de nutrienți esențiali

Acest produs deosebit este recunoscut pentru compoziția sa complexă, care include acizi grași saturați, mononesaturați și polinesaturați, precum și vitaminele K și E. Uleiul de nucă se remarcă prin raportul optim dintre acizii grași ω-6 și ω-3, superior majorității uleiurilor vegetale. Uleiul de nucă oferă multiple beneficii sănătății, precum: scăderea nivelului de colesterol; prevenirea dezvoltării celulelor cancerigene datorită acidului elagic; îmbunătățirea elasticității arterelor și a circulației sangvine; reglarea echilibrului hormonal datorită fitonutrienților:uleiul de nucă are și aplicații în cosmetică. Cei mai importanți acizi grași din compoziția sa acidul oleic (18:1), linoleic (18:2) și linolenic (18:3) sunt redați în Tabelul 2 [7].

Tabelul 2. Structura chimică, formulele moleculare și denumirile compușilor prezenți în uleiurile de nucă, in, cocos și semințe de struguri

Nr.	Formula de structură	Denumirea compusului
1.		acid oleic (ω-9) $C_{17}H_{33}COOH$
2.		acid linoleic (ω-6) $C_{17}H_{31}COOH$
3.		acid linolenic (ω-3) $C_{17}H_{29}COOH$
4.		acid caprilic
5.		acid capric
6.		acid lauric
7.		α-tecoferol

8.		quercetina
9.		resveratrol

Uleiul de cocos – „super alimentul" sănătății. Acest ulei este un aliment clasificat ca „super aliment", datorită grăsimelor sănătoase numite acizi grași cu lanț mediu MCFA, care includ 3 acizi principali lauric, caprilic și capric (Tabelul 2). Aproximativ 62% din uleiurile de cocos sunt alcătuite din acești trei acizi grași, iar 91% din uleiul de cocos sunt grăsimi saturate sănătoase. Majoritatea grăsimelor pe care le consumăm necesită un mult timp pentru digerare, dar MCFA - urile din uleiurile de cocos se asimilează rapid, reprezentând o sursă perfectă de energie. Datorită prezenței unui nivel înalt de antioxidanți, ajută la diminuerea efectelor produse de de radicalii liberi. MCFA-urile din uleiul de cocos ajută la echilibrarea nivelului de insulină din celulă. Spre deosebire de alte uleiuri, uleiul de cocos are un punct de topire ridicat (24-25^{0}C), este solid la temperatura camerei și se topește atunci când temperatura crește considerabil [2].

Uleiul de in – „elixirul sănătății" prezintă un conținut bogat în acizi mono- și polinesaturați.Uleiul din semințe de in abundă în acizi grași polinesaturați cum ar fi *omega-3, omega-6* și *omega-9*, sunt esențiali pentru sănătatea organusmului uman. Acești acizii nu pot fi sintetizați de organism, astfel e necesară preluarea lor din hrană. El mai conține compuși antioxidanți, vitamine, tocoferoli (Tabelul 2) și minerale. Uleiul de in are o înaltă capacitate nutrițională și energie calorică, dar în rezultatul tratamentului termic se supune unei oxidări mai profunde și pierde în calitate, de aceea e mai folositor de utilizat în stare naturală pentru salate și de limitat folosirea lui la prăjitul alimentelor. Astfel uleiul de in numit și „*elixirul sanătății*" posedă un șir de calități pentru organismul uman: imunostimulator, antiinflamator, anticancer, normalizează tensiunea arterială, micșorează nivelul de colesterol, cardioprotector, previne osteoporoza.

Uleiul din struguri – „elixirul tinereții" extras din semințe, fiind veritabil numit „*elexir al tinereței"* cu un conținut benefic de substanțe biologic active precum flavonoide, acizi grași polinesaturați (ω-9, ω-6, ω-3) vitamine, acizi polifenolici, macro- și micronutrituenți, adoptă un potențial mare în folosirea lui în calitate de substanțe biologic active în materialelor cosmetice.

Uleiul din strugurii protegaeză organismul de la accidente cardiovasculare, previne apariția aterosclerozei, iar acidul ω-6 oferă o protecție vasculară, reduce riscul de cancer pulmonar. Substanțele precum quercetina, resveratrolul (Tabelul 2) au un puternic efect antitumoral, contribuind la prevenirea și inhibarea dezvoltării celulelor canceroase [3].

În cadrul experimentului au fost selectate și analizate patru tipuri de uleiuri: ulei de nucă (trei sortimente), ulei de cocos, ulei de in și ulei din semințe de struguri. Scopul lucrării s-a axat pe studiul celor mai importanți parametri fizico-chimici esențiali, precum indicele de umiditate, de saponificare, de aciditatea, de iod și indicele de peroxid pe parcursul anului 2024 până și după pocesarea termică. De asemenea, s-a realizat o evaluare comparativă a valorilor nutritive ale uleiurilor investigate. În plus, s-a propus utilizarea uleiului în fabricarea unui sortiment de săpun de calitate superioară.

Materiale și metode

Ca studiu de caz a servit selectarea a petru sorturi de ulei vegetal: ulei de nucă, obținut prin presare la rece a trei soiuri de nuci: *„Codrene"*, *„Pescianski*" și *„Chandler"*; ulei de cocos, extravirgin; ulei din semințe de in extras prin metoda Soxhlet; ulei din semințe de struguri, din comerț „Relax" [6].

În urma analizei fizico-chimice, realizate conform standardelor în vigoare, au fost determinați principalii indici de calitate ai uleiurilor vegetale selectate, utilizând metodele titrimetrică, spectrofotometrică și refractometrică. Parametrii care au fost utilizați pentru evaluarea calității uleiurilor sunt: indicele de umiditate, de refracție, de saponificare, de aciditate, de iod și indicele de peroxid [5].

Indici fizico-chimici au fost analizați atât la începutul procesului, cât și după procesarea termică. Valorile indicatorilor testați pentru uleiurile selectate sunt prezentate în Tabelul 3.

Tabelul 3. Valorile indicilor fizico-chimici din uleiurile vegetale alese pentru analiză

Indici fizico-chimici	***Sortimentul de ulei vegetal***											
	Ulei Pescianski		***Ulei Codrene***		***Ulei Chandler***		***Ulei de in***		***Ulei din struguri***		***Ulei de cocos***	
	I	P	I	P	I	P	I	P	I	P	I	P
Indice de umiditate, g/100g	0,0952		0,0964		0,0986		0,21		0,2		0,05	
Densitatea, g/cm^3	0,9267		0,9204		0,9182		0,921		0,923		0,903	
Indice de refracție	1,4741		1,4737		1,4734		1,483		1,475		1,448	
Indice de saponificare, mgKOH/ 100 g	184,39		192,22		193,21		191		180		250	
Indice de aciditate, mgKOH/ 100g	2,244	2,68	2,81	3,1	2,53	2,76	1,80	2,2	1,25	1,70	0,5	1.2
Indice de iod, g I_2/g	133,23	131,97	130,38	129,43	135,96	129,79	183	124	139,3	102	12	8,3
Indice de peroxid, mmol O/kg	0,5	1,15	1,3	1,7	1,0	1,8	2,5	6,0	6,8	9,8	0,5	2,5

Analizând datele prezentate în tabel, se constată o modificare oxidativă semnificativă a lipidelor cu un conținut ridicat de acizi grași polinesaturați în urma procesării termice, în special la uleiurile din semințe de struguri și de in. Această modificare se reflectă prin creșterea indicilor de aciditate și de iod, indicând o degradare a calității uleiurilor respective.

Rezultate și discuții

Rezultatele obținute pe parcursul anului 2024 privind modificările oxidative ale principalilor indici de calitate (indicele de aciditate, de iod și de peroxid) ale uleiurilor selectate pentru testare sunt prezentate în Figura 1, 2 și 3.

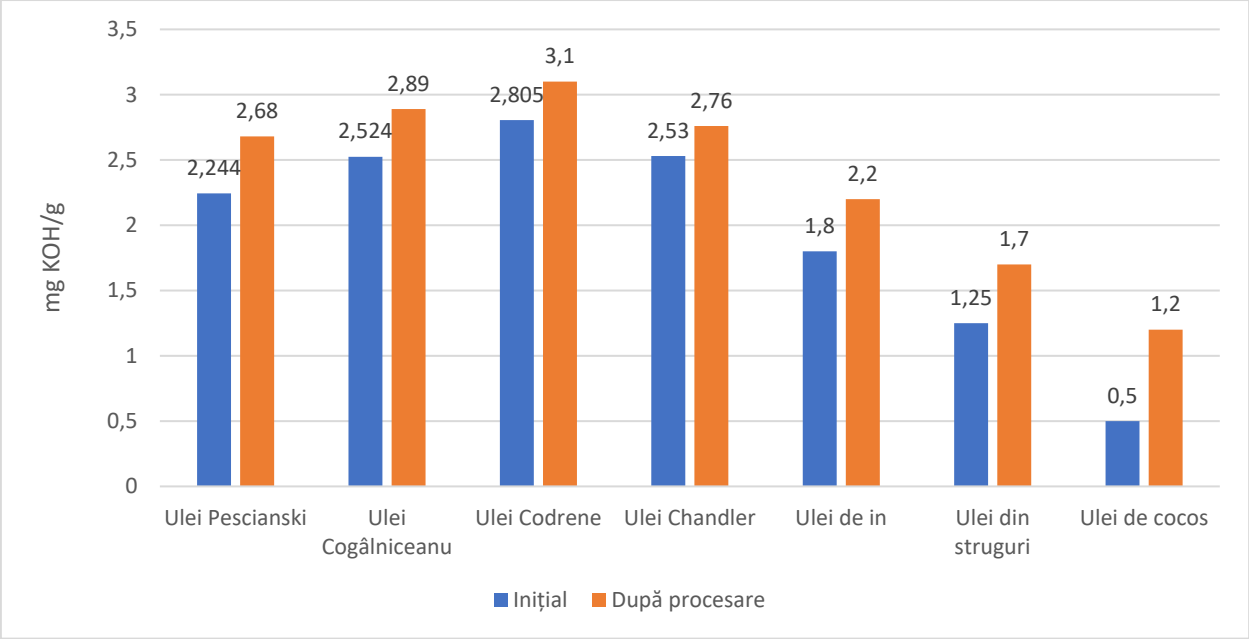


Fig. 1. Dinamica indicelui de aciditate a uleiurilor analizate inițial și în urma procesării

Datele experimentale în baza analizei indicelui de aciditate a uleiurilor examinate denotă că uleiurile de nucă au valori ale indicelui de aciditate semnificativ mai mari (2,244 – 2,805 mg KOH/100 g) comparativ cu uleiurile de in și de cocos (0,5 – 1,8 mg KOH/100 g), indicând o concentrație mai mare de acizi grași liberi și o posibilă degradare a calității.

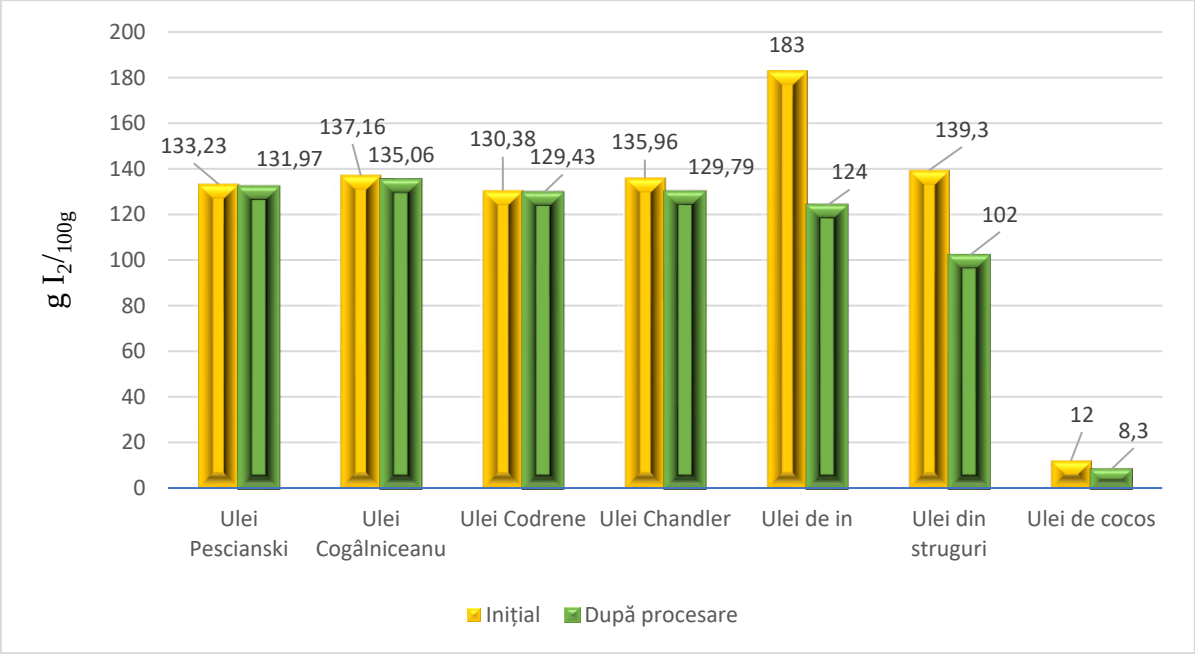


Fig. 2. Variația indicelui de iod a uleiurilor investigate

Analizând datele prezentate în diadramă, se observă că uleiurile de nucă au valori ale indicelui de iod cuprinse între 129,43 și 137,16 g I_2/100 g, ceea ce sugerează un conținut moderat de acizi grași nesaturați. În contrast, uleiurile de in și de struguri prezintă valori semnificativ mai mari de 183 g I_2/100 g, indicând un conținut mai ridicat de acizi grași nesaturați. Uleiul de cocos prezintă cel mai scăzut indice de iod (8,3 g I_2/g), semnalând o saturație ridicată a acizilor grași și o stabilitate adecvată.

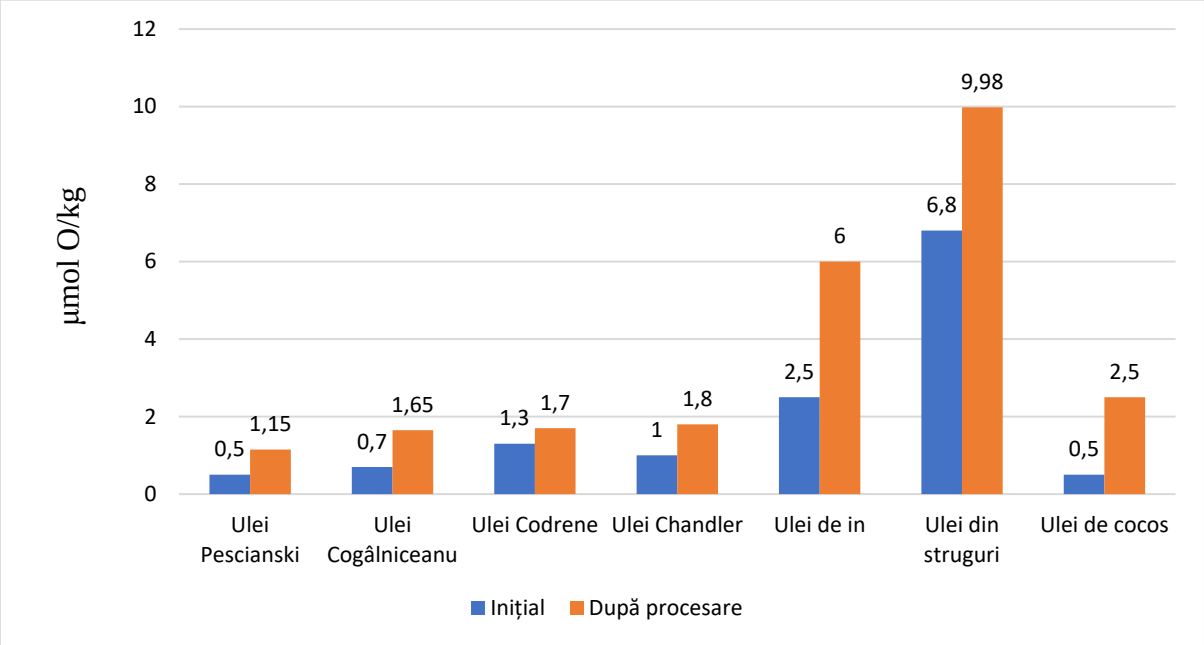


Fig. 3. Variația indicelui de peroxid a uleiurilor analizate

Indicele de peroxid este un parametru esențial pentru evaluarea gradului de oxidare a acizilor grași nesaturați din grăsimi, indicând procesul de rîncezire al uleiurilor. Datele privitor la indicelul de peroxid denotă o valoare minimă la uleiurile de nucă și cocos (0,5µO_2/kg) și un conținut mai ridicat pentru uleiul de struguri (9,98 µO_2/kg).

Metodica de obținere a săpunului

Săpunul fiind un produs de igienă esențial în viața cotidiană, a evoluat de-a lungul istoriei, reflectând progresele tehnologice performante. În acest context, studiul săpunului din uleiuri vegetale, precum cel de nucă, de in și de cocos, oferă o perspectivă asupra beneficiilor și proprietăților acestor ingrediente naturale.

Pentru a obține săpun din uleiurile de nucă, de in, de struguri și de cocos, se poate utiliza metoda de saponificare la rece, care implică reacția chimică dintre uleiul vegetal și o bază (hidroxid de sodiu) [3].

Ingrediente necesare pentru prepararea a 100 g săpun:

- *Uleiuri vegetale:* ulei de nucă, de in, de struguri, de cocos în cantitate de 25g fiecare;
- *Hidroxid de sodiu (NaOH):* 20,3 g;
- *Apă distilată:* 40,6 ml – folosită pentru a dizolva hidroxidul de sodiu.

Echipament necesar: vas termorezistent pentru prepararea soluției de NaOH, termometru, mănuși și ochelari de protecție, forme pentru săpun, lingură de lemn sau mixer de mână.

Instrucțiuni:

1. *Prepararea soluției de NaOH:* într-un vas termorezistent, la soda caustică se adaugă apa distilată, amestecând până la dizolvarea completă. Soluția se răcește până la aproximativ 38°C.

2. *Încălzirea uleiurilor: se c*ombină cele patru uleiuri într-un alt vas și se încălzesc până la 38°C. *3) Amestecarea:* se *t*oarnă treptat soluția de NaOH în uleiuri, amestecând constant cu o lingură de lemn sau un mixer de mână până când amestecul ajunge la consistența dorită (stadiul de „trasă de coadă").
3. *Turnarea în forme: se t*oarnă amestecul în formele pentru săpun și se lasă să se întărească timp de 24-48 de ore.
4. *Maturarea:* după întărire, săpunul se scoate din forme și se lase să se matureze într-un loc uscat și răcoros timp de 4-6 săptămâni înainte de utilizare [4].

Notă: Manipularea NaOH necesită măsuri de siguranță adecvate, inclusiv mănuși și ochelari de protecție. Asigurați-vă că lucrați într-un spațiu bine ventilat și respectați toate procedurile de siguranță.

Concluzii

Valorificarea indicilor fizico-chimici la uleiurilor de nucă, de in de cocos și de struguri determină calitatea nutrițională ale acestora la folosirea lor în alimentație și în alte domenii.

Rezultatele recente privind evaluarea unor parametri fizico-chimici ai uleiurilor selectate pentru investigare arată că, în urma procesării termice a acestora, datorită proceselor oxidative, de hidroliză și de degradare, se modifică semnificativ valoarea și scade calitatea lor.

Săpunul obținut din combinația uleiurilor de nucă, de cocos, de in și de struguri prezintă o calitate excelentă datorită proprietăților fiecărui ulei în parte. Uleiul de cocos contribuie la spumarea eficientă, în timp ce uleiul de nucă și de struguri oferă un grad ridicat de hidratare și protecție a pielii. În ansamblu, săpunul are o textură plăcută, iar utilizarea sa poate adresa atât nevoile de curățare, cât și cele de îngrijire a pielii, având în vedere beneficiile fiecărui ulei utilizat în procesul de saponificare.

Bibliografie

1. BANU, C. Calitatea și analiza sezorială a produselor alimentare. Ed Agir, București, 2007.
2. CALMUȚCHI L., MELENTIEV E., PITUȘCAN D. Cercetarea fitochimică a substanțelor biologic active din struguri Vitis vinifera. *Materialele Conferinței științifico-practică „Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă*" Vol. II. UST, Chișinău, 2020, pp. 91-96, ISBN 978-9975-76-3066.
3. DRAGAN, V. *Compoziția chimică a uleiurilor și grăsimilor.* Timișoara: Banatul, 2011.
4. JUNGHIETU G., VERDES G. Chimia cosmetică: Introducere în cosmetologie. Chișinău, 2005, p. 13-21, 101-122.
5. TATAROV, P. *Chimia produselor alimentare.* Chișinău: MS Logo, 2017, 450 p. ISBN: 978-9975-4264-2-8.
6. RUSNAC A. Tehnologia uleiurilor vegetale. Universitatea „Politehnica". Timișoara, 1995.
7. SAVEL I. Substanțe biologic active. Vitamine, Enzime, Hormoni. București,1998, p. 13.

CZU: 556.531:556.11+504.453(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p124-131

RÂUL CIORNA – CREATORUL DEFILEULUI MARE: ANALIZA STĂRII ACTUALE

THE CIORNA RIVER – THE CREATOR OF THE GREAT GORGE: ANALYSIS OF THE CURENT STATE

***Ghiriac Ghenadie**, asist. univ., UPS „Ion Creangă" din Chişinău*

***Ghiriac Ghenadie**, univ. assist., UPS "Ion Creanga" from Chisinau,*
ORCID: 0000-0001-8504-6486

Rezumat. *Râul Ciorna, un afluent al Nistrului, joacă un rol esențial în ecosistemul local și în viața comunităților din raioanele Șoldănești și Rezina. Studiul de față analizează importanța ecologică a râului, calitatea apei și factorii care contribuie la poluarea acestuia. Rezultatele analizelor chimice indică o variabilitate a pH-ului și a oxigenului dizolvat de-a lungul cursului râului, evidențiind influența activităților antropice. Biodiversitatea râului Ciorna este amenințată de poluarea provenită din agricultură, industrie și gestionarea defectuoasă a deșeurilor. Studiul subliniază necesitatea unor măsuri de protecție ecologică pentru conservarea acestui ecosistem valoros.*
Cuvinte-cheie*: Râul Ciorna, biodiversitate, poluare, calitatea apei*

Abstract. *The Ciorna River, a tributary of the Dniester, plays a crucial role in the local ecosystem and the communities of Șoldănești and Rezina districts. This study examines the ecological importance of the river, water quality, and contributing pollution factors. Chemical analyses reveal variations in pH and dissolved oxygen along the river's course, highlighting the impact of human activities. The biodiversity of the Ciorna River is threatened by pollution from agriculture, industry, and improper waste management. The study emphasizes the need for ecological protection measures to preserve this valuable ecosystem.*
Keywords: *Ciorna River, biodiversity, pollution, water quality*

Introducere

Râul Ciorna este un afluent de dreapta al râului Nistru, situat în partea de est a Republicii Moldova. Acesta traversează câteva localități importante din raionele Șoldănești și Rezina și are un rol esențial în viața comunităților locale din această regiune. Bazinul hidrografic al râului Ciorna are o suprafață de 294 km^2.

Fig. 1. Bazinul hidrografic al râului Ciorna

De-a lungul anilor, râul Ciorna a devenit nu doar o sursă vitală de apă, ci și un punct de interes ecologic, în contextul presiunilor tot mai mari asupra resurselor de apă și biodiversității. Râul Ciorna are o lungime de aproximativ 42 km și traversează mai multe sate și orașe din raioanele Șoldănești și Rezina. Izvorând din apropierea localității Cușelăuca, râul curge în direcția sud-est, vărsându-se în Nistru, lângă orașul Rezina.

Fig. 2. Izvorul râului Ciorna lângă hotarul dintre raioanele Șoldănești și Florești

Localitățile principale aflate în proximitatea râului Ciorna includ: orașul Șoldănești situat aproape la mijlocul cursului râului – una dintre cele mai mari localități din regiune și un punct central pentru activitățile economice și administrative ale raionului; orașul Rezina localizat în apropierea vărsării râului Ciorna în Nistru, este un centru industrial important pentru Republica Moldova, cunoscut pentru fabricile sale de ciment și alte industrii. Satele din raionul Șoldănești: Cușelăuca, Cotiujenii Mari, Cobâlea, Olișcani, Șestaci etc. depind de râul Ciorna și afluenții lui pentru agricultură și alte activități. Localitatea Cușelăuca este cunoscută și pentru Mănăstirea Cușelăuca, un important centru religios și istoric din regiune, care atrage anual numeroși pelerini. După ce străbate orașul Șoldănești, râul Ciorna primește un afluent cu un curs de apă moderat în perioadele secetoase. Înainte de a se revărsa în râul Ciorna, acest afluent formează o cascadă cu o înălțime de 8-9 metri (Fig. 3), ceea ce favorizează o mai bună oxigenare a apei. râul Ciorna formează Defileul Mare, care pe o distanță de aproape 15 km protejează valea râului cu pereții săi stâncoși (Fig. 4, 5). De asemenea, în apropierea defileului se găsesc mai multe peșteri și formațiuni geologice spectaculoase, care pot fi de interes pentru cercetători și turiști. Pe viitor, valorificarea durabilă a acestei zone prin ecoturism și măsuri de conservare ar putea sprijini dezvoltarea economică locală și protejarea ecosistemului.

Datorită aspectului său unic (cascadele afluenților de stânga după orașul Șoldănești, peisajele pe segmentul Șoldănești-Rezina etc.) Defileul Mare al râului Ciorna ar trebui introdus în lista rezervațiilor peisajistice a Republicii Moldova.

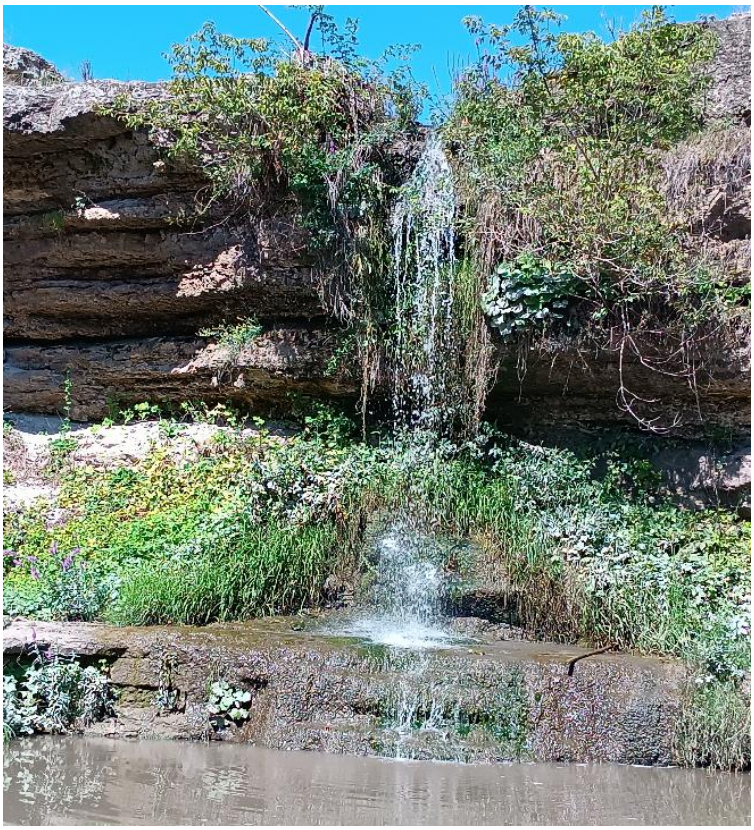


Fig. 3. Cascada afluentului de stânga al râului Ciorna, în aval de or. Șoldănești

Fig. 4. Vedere de sus a Defileul Mare al râului Ciorna

Fig. 5. Versanți stâncoși ai Defileul Mare al râului Ciorna

Importanța ecologică a râului Ciorna

Râul Ciorna și ecosistemul său joacă un rol esențial în menținerea biodiversității locale. Malurile râului găzduiesc o varietate de specii de plante acvatice și semi-acvatice, care ajută la stabilizarea solului și la filtrarea substanțelor poluante. Vegetația de pe malurile râului Ciorna ajută și la prevenirea eroziunii solului, problemă frecventă în această regiune din cauza defrișărilor și agriculturii necontrolate.

În cadrul expediției ecologice care a avut loc pe data de 23 august 2024 au fost efectuate unele analize chimice cum ar fi determinarea pH-ului, oxigenului dizolvat (DO), conductibilității, totalul solidelor dizolvate (TDS), etc. Rezultatele experimetale colectate din diferite punte ale cursului râului sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Valorile pH, DO, TDS și conductibilitatea pentru probele analizate pe râul Ciorna

LOCAȚIA	pH	DO (mg/L)	TDS (ppm)	Con. (*µS/cm*)
Izvor, **Cușelăuca, Șoldănești**	5.5	3.2	512	1002
1,5 km de la izvor	6.50	3.8	610	1226
Mănăstirea Culașeuca	6.80	4	624	1235
9.3 km de la izvor, Cobâlea (stație c.f.), Șoldănești apa trece subteran	-	-	-	-
27.2 km, Șoldănești, amonte	6,93	3.3	803	1611
Șoldănești, aval	6.7	3.8	800	1600
Cemfort, amonte	6.66	4.1	532	1105
Cemfort, aval	6.72	8.0	356	722
La revărsare în Nistru	6.7	9.5	205	409

Despre calitatea apei râului Ciorna, în baza rezultatelor analizelor efectuate, este următoarea:

pH-ul apei variază între 5.5 și 6.93, ceea ce indică o ușoară aciditate în unele zone izvorul râului Cușelăuca și o tendință spre neutralitate în alte sectoare. Valorile mai mici ale pH-ului pot indica o influență a solurilor acide sau a unor surse de poluare.

Oxigenul dizolvat (DO) prezintă valori reduse în zonele superioare ale râului (3.2-4.1 mg/L), ceea ce poate sugera o calitate mai scăzută a apei din cauza poluării sau a activităților biologice intense. În apropierea revărsării în Nistru, DO crește semnificativ (9.5 mg/L), indicând o îmbunătățire a oxigenării apei.

Totalul solidelor dizolvate (TDS) și conductibilitatea scad semnificativ în aval, mai ales la revărsarea în Nistru (TDS: 205 ppm, Con.: 409 µS/cm), ceea ce sugerează o diluare a poluanților în această zonă.

Valorile ridicate ale TDS și conductibilității în anumite sectoare de exemplu, Șoldănești, amonte: 803 ppm și 1611 µS/cm indică o creștere cu săruri dizolvate, posibil din surse antropice adică deversări, agricultură.

Calitatea apei râului Ciorna variază pe parcursul său, având sectoare cu o poluare moderată, mai ales în zonele cu activități antropice. Nivelurile reduse de oxigen dizolvat și valorile mari ale TDS în unele puncte indică o influență negativă a factorilor industriali și agricoli. Totuși, la revărsarea în Nistru, parametrii sugerează o îmbunătățire a calității apei, datorită proceselor naturale de autoepurare și diluție. Aceste aspecte subliniază necesitatea unor măsuri de protecție și monitorizare continuă a râului pentru a preveni deteriorarea ecosistemului său.

Au mai fost realizate o serie de observări asupra florei și faunei, particularităților de relief și peisagistice a Marelui Defileu al râulu Ciorna, care se caracterizează printr-o relativă izolare de acțiunea factorului antropic. Putem afirma, că pe lungimea totală de 42 km ai cursului râului, doar 2 localități sunt situate nemilocit pe malurile lui: satul mic Cușălăuca și orașul Șoldănești. Aceasta se datorează particularităților de relief și accesibilității reduse spre râu mai ales pe segmentul Șoldănești-Rezina. Aceasta a permis păstrarea condițiilor naturale pentru ecosistemuele din valea râului Ciorna.

Fauna râului Ciorna include diferite specii de pești de apă dulce: roșioara și bibanul, carasul – specii comune în râurile mici din Republica Moldova. Diverse specii de păsări acvatice se adăpostesc și se hrănesc în zonele umede de lângă râu.

Flora luncii râului Ciorna de asemenea se caracterizează printr-o diversitate mare a speciilor caracteristice zonelor cu umiditate înaltă. În regiunea inferioară a Defileului Mare sunt zone cu o bogată vegetație de *Equisetum arvense* L. (Fig. 6).

Fig. 6. Populație de *Equisetum arvense* L. în regiunea inferioară a Defileului Mare a râului Ciorna

Protejarea acestui habitat natural este esențială pentru menținerea sănătății ecologice a întregii regiuni. Cu toate acestea, biodiversitatea râului Ciorna este amenințată de activitățile economice și de poluarea cauzată de deversările industriale și agricole.

Problemele ecologice și poluarea râului Ciorna.

Una dintre cele mai mari provocări pentru râul Ciorna este poluarea. Apele uzate din satele și orașele din apropiere, precum și scurgerile de substanțe chimice utilizate în agricultură, afectează calitatea apei. În special, folosirea pesticidelor și a îngrășămintelor chimice în agricultură contribuie la contaminarea apelor râului, afectând flora și fauna locală, dar și sănătatea populației care folosește apa râului pentru irigații sau consum casnic. Industria joacă, de asemenea, un rol important în poluarea

râului Ciorna. Uzina de ciment din Rezina este cunoscută pentru emisiile de praf și alte substanțe care pot contamina aerul și apa din zonă. În plus, activitățile industriale generează ape reziduale care pot ajunge în bazinele hidrografice, contribuind la poluarea râului. Eroziunea solului este o altă problemă majoră, cauzată de defrișările din zonele de lângă râu și de agricultură intensă pe malurile râului. Lipsa vegetației riverane duce la destabilizarea malurilor, ceea ce poate provoca alunecări de teren și poate reduce calitatea apei din râu. Chiar dacă relieful protejează valea râului Ciorna, mai ales pe segmentul Șoldănești-Rezina, cu regret, pe versanții defileului sunt depozitate neautorizat deșeuri menajere (Fig. 7). Pe malurile râului la fel sunt depozitate diverse tipuri de deșeuri (Fig. 8, 9).

Fig. 7. Gunoiște neautorizată pe versantul de stânga al Defileului Mare al Râului Ciorna

Fig. 8. Gunoi pe malul râului

Fig. 9. Gunoi în apele râului

Datorită aspectului pitoresc și a condițiilor de teren accidentat în Defileul Mare al râului Ciorna se organizează o serie de competiții nesancționate cu automobile de teren, care trecând peste albia râului Ciorna distrug malurile râului.

Pentru a proteja râul Ciorna și a preveni deteriorarea acestuia, este necesară implementarea unor măsuri de protecție ecologică riguroase. Printre aceste măsuri se numără:

- Îmbunătățirea sistemelor de canalizare și tratare a apelor uzate în localitățile din apropierea râului. În multe sate din Republica Moldova, inclusiv cele din preajma râului Ciorna, sistemele de canalizare sunt fie inexistente, fie subdezvoltate, ceea ce duce la deversarea directă a apelor uzate în râu;

- Educația fermierilor cu privire la utilizarea responsabilă a pesticidelor și îngrășămintelor chimice pentru a preveni contaminarea apelor de suprafață.

- Programe de reîmpădurire și protejare a zonelor riverane, pentru a preveni eroziunea și pentru a îmbunătăți calitatea apei. Reîmpădurirea malurilor râului poate contribui la stabilizarea solului și la reducerea poluării prin filtrarea substanțelor chimice înainte ca acestea să ajungă în râu. Comunitățile din raionele Șoldănești și Rezina au un rol important în protejarea râului Ciorna. Implicarea lor în proiectele de conservare este esențială pentru succesul pe termen lung al acestora. Oamenii care locuiesc în satele de lângă râu depind direct de resursele naturale ale acestuia pentru agricultură și alte activități economice, ceea ce le oferă un interes direct în protejarea sănătății râului. Organizațiile non-guvernamentale (ONG-uri) din Republica Moldova au început să colaboreze cu comunitățile locale pentru a dezvolta soluții durabile. Aceste inițiative includ programe de educație ecologică, care îi ajută pe localnici să înțeleagă impactul activităților lor asupra râului și să adopte practici mai sustenabile.

Perspective de viitor pentru râul Ciorna.

Pentru a asigura un viitor sănătos pentru râul Ciorna și comunitățile din preajmă, sunt necesare măsuri suplimentare de monitorizare a calității apei, protecție a biodiversității și management durabil al resurselor naturale. Colaborarea între autoritățile locale, industria din zonă și ONG-uri este esențială pentru a preveni degradarea râului și pentru a proteja acest ecosistem vitale. Prin aplicarea unor măsuri stricte de protecție ecologică, reîmpădurire și gestionare durabilă, râul Ciorna poate rămâne o sursă valoroasă de apă și biodiversitate pentru generațiile viitoare.

Concluzii

Râul Ciorna reprezintă un ecosistem important pentru regiunea Șoldănești-Rezina, având un rol esențial în menținerea biodiversității și asigurarea resurselor de apă pentru comunitățile locale. Analiza calității apei indică o degradare semnificativă a parametrilor fizico-chimici, mai ales în zonele apropiate de sursele de poluare industrială și agricolă. Identificarea unor niveluri ridicate de TDS și valori scăzute ale oxigenului dizolvat sugerează un impact negativ asupra faunei acvatice. Deși porțiuni semnificative ale râului rămân relativ protejate datorită accesibilității reduse,oricum un impact major îl au activitățile umane nesupravegheate, precum competițiile motorizate și depozitarea ilegală a deșeurilor care pun în pericol echilibrul ecologic al acestui habitat. Pentru protejarea râului Ciorna, sunt necesare măsuri stricte, inclusiv îmbunătățirea sistemelor de epurare a apelor uzate, educarea comunităților privind practicile agricole durabile și promovarea reîmpăduririi zonelor riverane. Implementarea unor politici eficiente de protecție va asigura conservarea acestui ecosistem.

Bibliografie

1. https://www.moldovenii.md/md/news/view/section//id/8697
2. Resursele acvatice ale Republicii Moldova. Volumul 1: Apele de suprafață. Chișinău: Știința, 2007. 248 p. ISBN 978-9975-67-294-8.
3. ZONACI, AUREL; NICULIȚĂ, ION; BĂȚ, MIHAIL. "Situri din epoca fierului în bazinul râului Ciorna."** În *Fortificațiile din epoca fierului în spațiul tiso-nistrean*, 14-17 iulie 2016, Saharna. Chișinău-Brăila: 2017, pp. 7-46.
4. ZONACI, AUREL; NICULIȚĂ, ION; BĂȚ, MIHAIL. "Cercetări perieghetice în bazinul râului Ciorna." În *Cercetări arheologice în Republica Moldova: Campania 2016. Sesiunea Națională de Rapoarte*, 24 mai 2017, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Comisia Națională Arheologică, 2017, pp. 38-40. ISBN 978-9975-84-029-3.
5. URS SILVIA. "Defileul Mare al Ciornei." *Revista Natura*, Nr. 330, Decembrie 2020. www.natura.mdileul-mare-al-ciornei?utm_source=chatgpt.com))

CZU: 547
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p132-135

ROLUL TAUTOMERULUI DE CARNITINĂ ÎN REACȚIA SA CU ACIDUL ALIMENTAR GENTISIC: STUDIU DFT

KEY ROLE OF THE HIGH-ENERGY TAUTOMER OF CARNITINE IN ITS REACTION WITH GENTISIC FOOD ACID: DFT STUDY

Gorbachev Mikhail, *PhD, senior researcher, MSU, Institute of Chemistry*
ORCID: 0009-0005-3058-5497, mikhailgorbaciov778@gmail.com
Gorinchoy Natalia*, PhD, leading researcher, MSU, Institute of Chemistry*
ORCID: 0000-0003-4529-9061
Balan Iolanta*, PhD, senior researcher, lecturer, MSU, Institute of Chemistry*
ORCID: 0000-0002-8704-1344
Moroz Olga*, researcher, MSU, Institute of Chemistry*

Rezumat. *Folosind metoda DFT B3LYP, s-a demonstrat că tautomerul de înaltă energie al carnitinei este responsabil pentru realizarea reacției sale cu acidul alimentar 2,5-dihidroxibenzen (gentisic) și că produsul acestei reacții este perechea ionică formată dintr-un zwitterion protonat de carnitină și un anion gentisat.*
Cuvinte-cheie: *tautomerii carnitinei, acid gentizic, cale de reacție, calcule DFT.*

Abstract. *Using the DFT B3LYP method, it was shown that the high-energy tautomer of carnitine is responsible for the realization of its reaction with 2,5-dihydroxybenzene (gentisic) food acid and that the product of this reaction is the ionic pair formed by a protonated zwitterion of carnitine and a gentisate anion.*
Keywords: *carnitine tautomers, gentisic acid, reaction pathway, DFT calculations.*

Introduction

One of the most powerful natural antioxidants is carnitine (the betaine of γ-amino-β-hydroxybutyric acid or vitamin Bt). In the 120 years since the discovery of carnitine in 1905 it was established that carnitine (its L-stereoisomer) has various types of biological activity. For example, it has anti-inflammatory and protective properties for the smooth muscles of the stomach. Moreover, L-carnitine can prevent oxidative stress and can regulate the content of nitric oxide in the process of cellular respiration. Also it demonstrates a clearly expressed antioxidant activity, participating in the work of enzymes that protect living cells from oxidative damage [1]. The direct ability of L-carnitine to remove free radicals is due to its negatively charged carboxyl group, which is capable of converting cell-hazardous free radicals into their harmless diamagnetic derivatives. It should be noted here that, from a chemical point of view, the carnitine molecule is a stable zwitterion in which the negative charge is concentrated on its ionized carboxyl group and the positive one is located on the quaternary nitrogen atom which is connected with three methyl groups. Such bipolarity of the carnitine molecule plays a key role both in its reactions with organic biomolecules and in its orientation in the electrostatic field of charged cellular membranes. In turn, the ionized carboxyl group of carnitine can be protonated when it interacts with compounds that are effective proton donors (see, for example, the work [2]).

However, the antioxidant properties of carnitine can be significantly enhanced by the formation of some of its derivatives. Such enhancement can be achieved by using the fact that

carnitine, being a stable zwitterion, is capable of forming salts with organic acids, which are also antioxidants themselves. In this case, the carnitine zwitterion is protonated and forms its cation, and the acid residue acts as the corresponding anion. As a rule, the antioxidant activity of the resulting salt significantly exceeds the total antioxidant activity of the original components. So, in the work [2] it was developed the experimental method of the synthesis of various salts formed by the protonated zwitterion of carnitine and anions of food acids in a methanol medium.

The salts obtained in [2], existing under normal conditions as ionic liquids, do indeed show high antioxidant activity in tests with the free radicals $ABTS^{+*}$ and DPPH*.

Nevertheless, the question of the mechanism of the carnitine protonation reaction remained in [2] unsolved. The only attempt to describe the proton transfer from the molecules of food phenolic acids to the zwitterion of carnitine was the scheme presented in [2], according to which the proton transfers from the non-ionized carboxyl group of the food acid to the ionized zwitterionic carboxyl group of carnitine.

Results and discussion

In order to verify the correctness of the scheme proposed in [2] or to find an alternative new one, we studied in detail the reaction of the interaction of the carnitine zwitterion with gentisic (2,5-dihydroxybenzene) acid using the quantum-chemical DFT B3LYP method. All necessary calculations were performed in the 6-31G AO basis set in a methanol medium using the GAUSSIAN 09 program [3], and the IEFPCM option of this program was used to optimize the geometry of the studied molecular systems.

At the beginning of our study we have defined the optimized geometry of the main tautomeric forms of carnitine. Both these forms are presented in Figure 1. The tautomeric form of carnitine with the non-ionized carboxyl group is shown on the left in Fig. 1. The second tautomeric form with the ionized (due to the intramolecular hydrogen bond) carboxyl group is presented on the right in Fig. 1. One can see that the second form has the lower energy than the first one does.

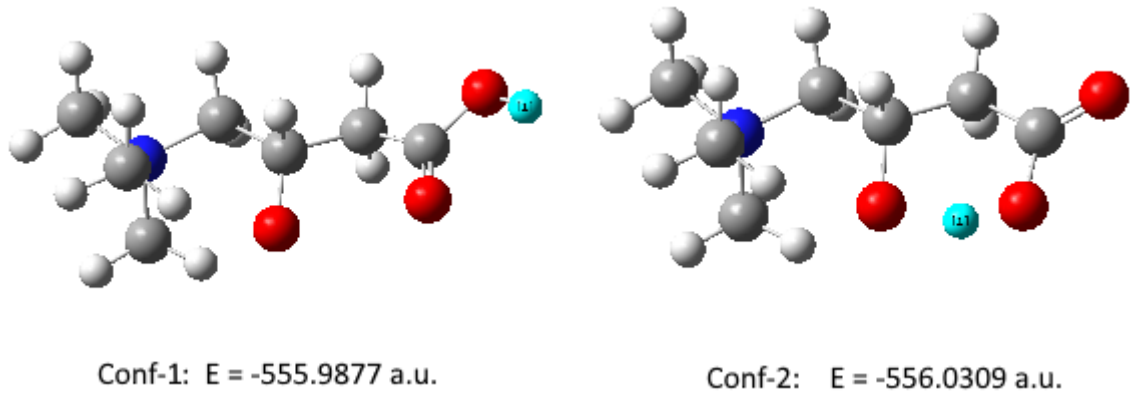


Fig. 1. The optimized structures of the main tautomeric forms of carnitine

In order to verify the proposed in [2] pathway of the reaction between carnitine and gentisic acid we have calculated the electronic and geometry structure of the complex formed between Conf-2 (see Fig. 1) and a non-ionized molecule of gentisic acid. The final optimized structure of this complex is given in Figure 2.

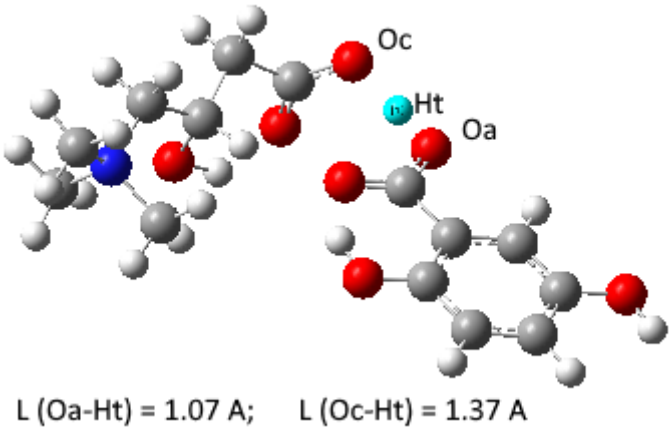


Fig. 2. The optimized structure of the complex formed by Conf-2 and a non-ionized molecule of gentisic acid

The calculation results shown in Figure 2 indicate that the hydrogen atom Ht is not passed from the oxygen atom Oa of the acid to the oxygen atom Oc of carnitine. Thus, we cannot conclude that the interaction of the non-ionized carboxyl group of gentisic acid with the ionized carboxyl group of carnitine leads to the formation of their corresponding salt. Based on this calculation result, we assumed that the above mentioned salt could be formed by the interaction of the tautomeric form Conf-1 of carnitine with a neutral molecule of gentisic acid. One can see in Figure 1 that the tautomeric form Conf-1 contains the ionized hydroxyl group, whose oxygen atom is capable to interact with the corresponding hydrogen atom of the hydroxyl group of gentisic acid. The data of our DFT geometry optimization are given in Figure 3 which shows the initial and final geometries of the complex [carnitine & gentisic acid].

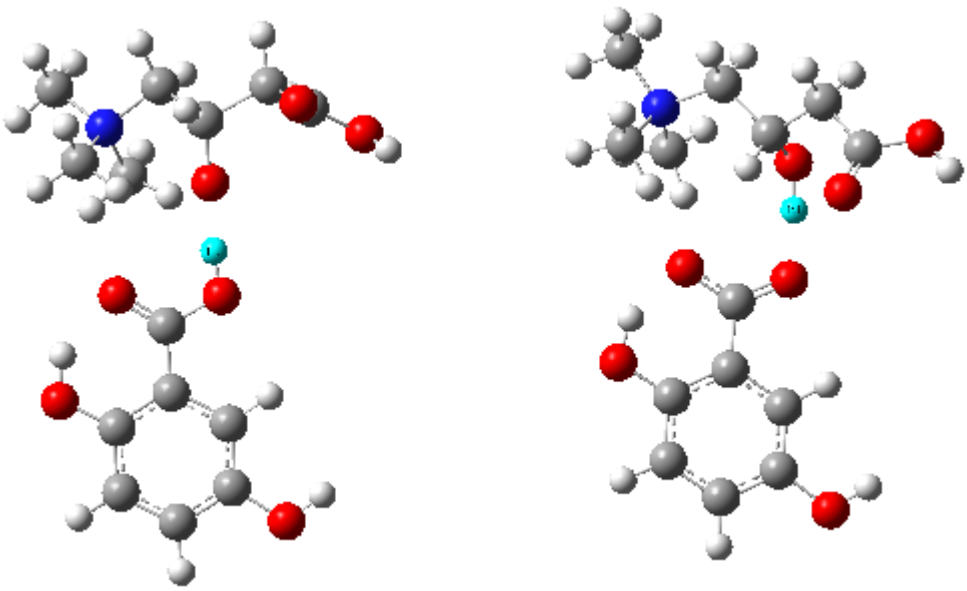


Fig. 3. The initial and final geometries of the complex [carnitine & gentisic acid].

The total calculated charges of the gentisic acid anion and the protonated carnitine zwitterion presented on the right in Fig. 3 are equal respectively to -0.743 and +0.743. Thus, the salt of carnitine and gentisic acid can be formed only due to the transfer of a proton from the non-ionized carboxyl

group of the neutral molecule of gentisic acid to the ionized hydroxyl group of carnitine (see its conformation Conf-1). The spatial view of the HOMO and the LUMO of the system presented on the right hand side in Fig. 3 are shown below in Figure 4.

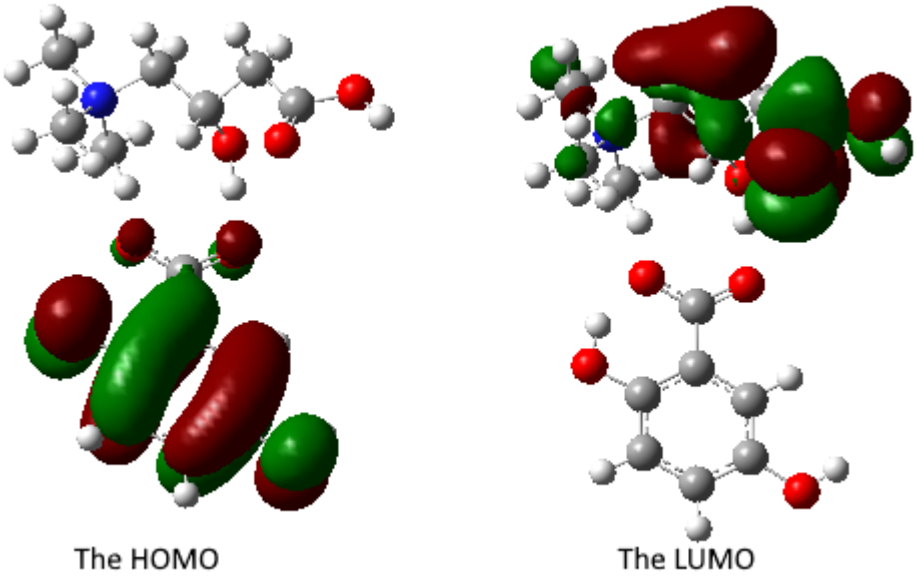


Fig. 4. The HOMO and the LUMO of the complex [carnitine & gentisic acid] transformed (due to the proton transfer) in the corresponding ionic pair

The complete localizations of the HOMO of the complex [carnitine & gentisic acid] on the anion of gentisic acid and its LUMO on the protonated carnitine zwitterion also indicate the formation of the above-considered ionic pair.

Thus, bearing in mind all the above calculation results, one can conclude the high energy tautomeric form of carnitine plays the key role in the realization of its reaction with gentisic food acid.

References

1. RIBAS, G.S.; VARGAS, C.R.; WAJNER, M. L-carnitine supplementation as a potential antioxidant therapy for inherited neurometabolic disorders. Gene, 2014, 533(2), 469e76.
2. CZERNIAK, K.; PERNAK, J. L-Carnitine-Based Bio-Ionic Liquids as Antioxidants. Chemistry Select, 2021, 6, pp. 1994 –2001. DOI: https://doi.org/10.1002/slct.202100420
3. FRISCH, M.J.; TRUCKS, G.W.; SCHLEGEL, H.B.; SCUSERIA, G.E.; ROBB, M.A.; CHEESEMAN, J.R.; et al., Gaussian 09, Revision B.01., 2009, Gaussian, Inc., Wallingford.

CZU: 544.142.3
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p136-141

STUDIUL STRUCTURAL ȘI ANALIZA SUPRAFEȚELOR HIRSHFIELD AL 3–AMINOACETOFENONEI

STRUCTURAL INVESTIGATION AND HIRSHFIELD SURFACE ANALYSIS OF 3–AMINOACETOPHENONE

***Gorobeț Anastasia**, Institutul de Fizică Aplicată al USM din Chișinău*

***Gorobet Anastasia**, Institute of Applied Physics of MSU from Chisinau,*
ORCID:0000-0002-6850-1456, anastasia.gorobet@ifa.usm.md

Rezumat. *Este reprezentată structura cristalină a 3-aminoacetofenonei. Compusul cristalizează în grupul spațial C2/c cu patru molecule independente în unitatea asimetrică, care sunt în continuare legate într-un lanț supramolecular prin legăturile de hidrogen. Caracteristicile de suprafață și investigarea cantitativă a interacțiunilor intermoleculare din structura cristalină arată că predomină contactele H···H, în timp ce interacțiunile C–H···π joacă, de asemenea, un rol semnificativ la împachetarea cristalină.*
Cuvinte-cheie: *3–aminoacetofenonă, structura cristalină, studiul cu raze X, suprafața Hirshfield.*

Abstract. *The crystal structure of 3-aminoacetophenone is presented. The compound crystallizes in the monoclinic C2/c space group, with four independent molecules in the asymmetric unit, which are further hydrogen-bonded into a supramolecular chain. Surface characteristics and a quantitative analysis of intermolecular interactions in the crystal structure reveal that H···H contacts dominate, while C–H···π interactions also contribute significantly to the crystal packing.*
Keywords: *3–aminoacetophenone,crystal structure, X-ray study, Hirshfield surface.*

Introducere

3'–Aminoacetofenona(3–AAP), cunoscută și sub denumirea de 3–acetilaninilina, reprezintă un compus organic din clasa aminelor aromatice. Datorită prezenței simultane a două grupuri funcționale, acesta reprezintă un intermediar versatil în chimia organică, având multiple aplicații, de la producția industrială la cercetare avansată Fig. 1: (a) acționează ca intermediar în sinteza analgezicelor, antipireticelor și agenților antiinflamatori [2, 8, 13]; (b) servește drept precursor al erbicidelor, pesticidelor și fungicidelor; (c) contribuie la sinteza coloranților azoici prin reacția de diazotizare; (d) funcționează ca reagent cu funcție dublă în sinteza organică: gruparea amino facilitează substituția electrofilă (orto/para-direcționare), în timp ce gruparea acetil permite decurgerea reacțiilor specifice cetonelor (precum condensări și adiții nucleofile); în final (e) joacă un rol esențial în producția de rășini de specialitate și materiale de înaltă performanță [7]. În plus, este bine cunoscut pentru utilizarea sa în sinteza antagoniștilor selectivi ai receptorilor adenozinei A2B umani și a inhibitorilor integrazei HIV–1 [5].

3–AAP a fost mai puțin studiată decât moleculele organice similare, precum acidul 3–și 4–aminobenzoic sau 4–aminoacetofenona. Studiul Bazei de Date Structural Cambridge (BDSC) [3] a arătat că în majoritatea cazurilor 3–AAP a fost folosit pentru sintetizarea noilor molecule organice și patru compuși conțin 3–AAP în structura lor cristalină exclusiv în formă cationică [1] şi doar un caz de cocristalizare [15].

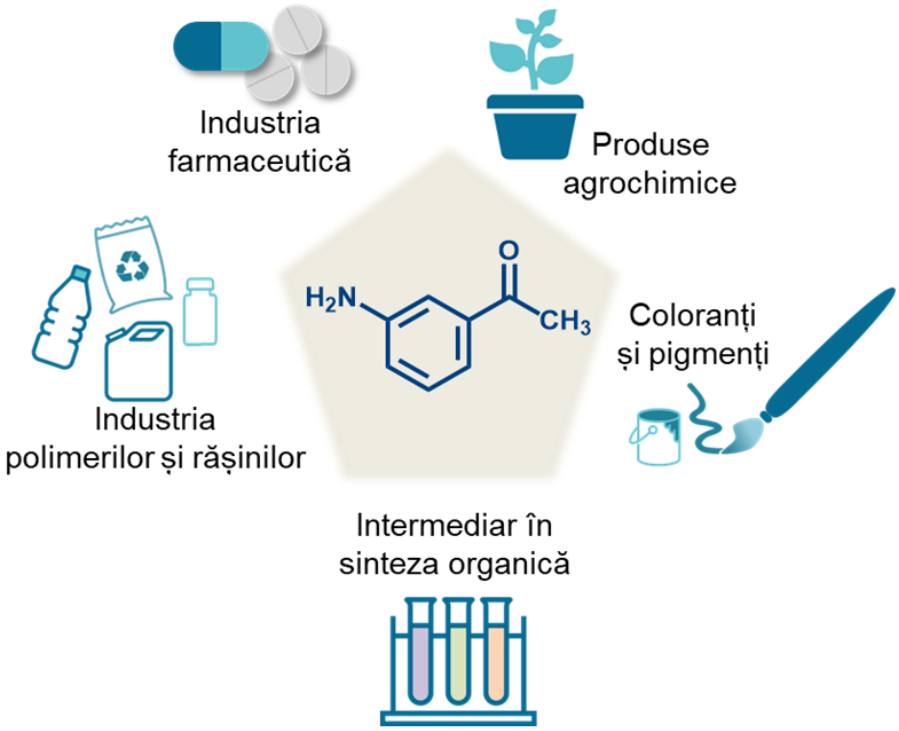


Fig. 1. Domeniile principale în care este utilizată 3-AAP

Din cele menționate mai sus, observăm că structura cristalină a 3–AAP nu este bine cunoscută precum și rolul acestui fragment la obținerea noilor compuși, atât organici, cât și coordinativi. În acest studiu, sunt raportate caracterizarea cristalografică cu ajutorul analizei razelor X pe monocristal şi pulbere, cât şi suprafeţele Hirshfeld a 3–AAP.

Rezultate și discuții

3–AAP a fost achiziționat din surse comerciale și a fost utilizat fără purificare suplimentară. Cristalele formei pure de 3–AAP au fost obținute în mod neașteptat, după încercarea de a o condensa cu acidul 4–aminosalicilic.

A fost efectuat experimentul cu Raze X pe monocristal, iar dimensiunile finale ale celulei unitare au fost obținute și rafinate pe un set complet de date. Toate calculele pentru rezolvarea structurilor și pentru rafinarea modelelor propuse au fost efectuate cu programele SHELXS97 și SHELXL97 [9, 10]. Atomii de hidrogen legați de atomii de carbon au fost localizaţi în poziţiile calculate şi au fost tratate cu ajutorul unui model aproximativ cu $U_{iso}(H)=1.2_{eq}(C)$.

Compusul obținut cristalizează în grupul spațial monoclinic *C2/c* (a=19.504(3), b=16.0669(17), c=19.556(2)Å, β=109.761(14)°), V =5767.5(13) (Å^3), Z/Z'/Z" 32/4/4 cu patru molecule în unitatea asimetrică Fig. 2. Toate moleculele formează sisteme planere, întrucât unghiul diedric dintre planurile inelului fenil și gruparea acetil este de 3.82, 5.49, 5.54 și 2,29 ° și au aproximativ aceleași conformații. Configurația atomilor de azot din grupele aminice este piramidală cu unghiurile de legătură în intervalul 107.20 – 111.02°, stând la baza formării legăturilor de hidrogen intermoleculare N–H···N/O. Legăturile de hidrogen unesc moleculele bazice și simetrice legate prin două axe duble într-un lanț supramolecular de-a lungul axei cristalografice b.

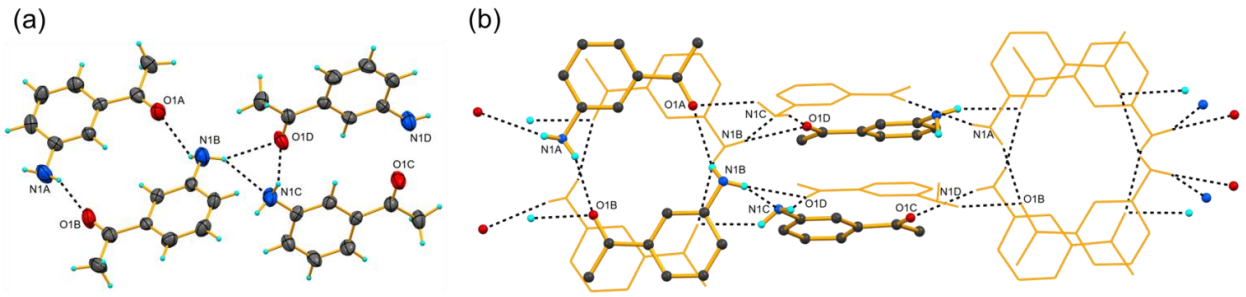


Fig. 2.(a) Unitatea asimetrică a compusului 3–AAP cu numerotare atomică parțială. (b) Fragmentul lanțului supramolecular

Tabelul 1. Parametrii legăturilor de hidrogen în compus(Å, ◦)

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)	Transformarea simetriei pentru acceptori
N(1A)-H(1A1)···O(1B)	0,86	2,31	3,127(5)	159,0	*x, y, z*
N(1B)-H(1B1)···O(1A)	0,86	2,43	3,088(4)	134,1	*x, y, z*
N(1B)-H(2B1)···O(1D)	0,86	2,50	3,202(5)	138,8	*x, y, z*
N(1C)-H(1C1)···O(1D)	0,87	2,29	3,119(5)	160,7	*x, y, z*
N(1C)-H(2C1)···O(1A)	0,86	2,60	3,219(5)	129,1	-*x*+2, *y*-1/2, -*z*+3/2
N(1D)-H(1D1)···O(1C)	0,87	2,36	3,092(5)	142,6	*x, y, z*
N(1D)-H(2D1)···O(1B)	0,87	2,53	3,256(5)	141,1	*x, y*+1, *z*

Puritatea compusului obținut a fost confirmată prin difracție cu raze X pe pulbere (PXRD). Difractograma ligandului achiziționat a fost comparat cu difractogramele PXRD experimentale și calculate a produsului obținut, astfel demonstrând că cristalele compusului obținut sunt similare cu cele procurate Fig. 3.

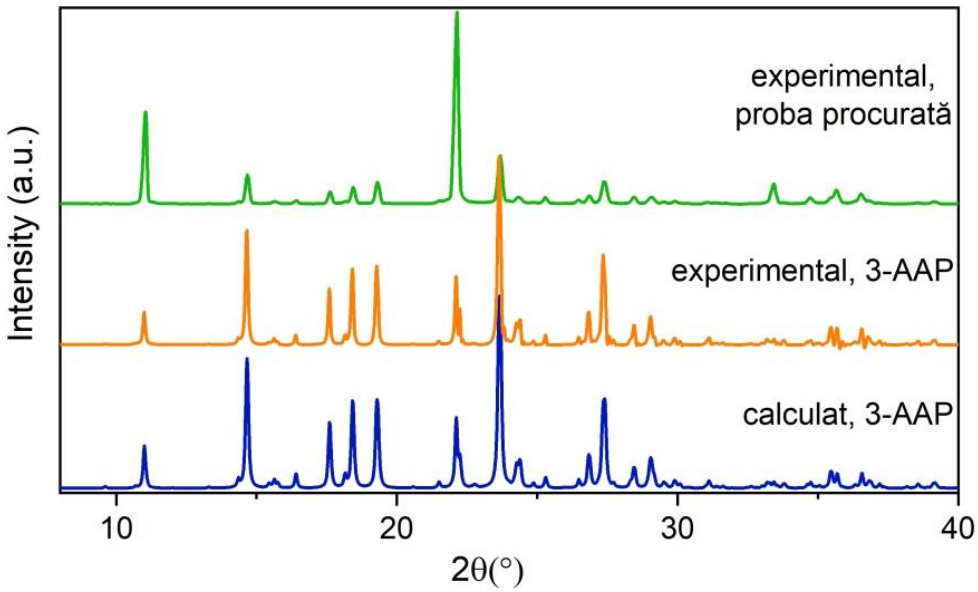


Fig. 3. Difractogramele experimentale și calculate pentru compusul 3–AAP obținut, comparativ cu difractograma experimentală a produsului procurat

Analiza suprafeței de interacțiune Hirshfeld (HS) [4] și a graficelor bidimensionale (2D) ale amprentelor [11], generate cu ajutorul programului CrystalExplorer17 [14], a fost realizată pentru a examina natura și contribuțiile cantitative ale interacțiunilor intermoleculare din structura cristalină a compusului obținut. Distanța normalizată a interacțiunii în analiza Hirshfeld (d_{norm}) variind de la -0,2414 (roșu) la 1,3019 (albastru) Å) a fost prezentată în Fig. 4(a), în care punctele roșii (puncte sferice de depresiune) corespund interacțiunilor proeminente O-H···O în cristal. Regiunile triunghiulare roșu-albastru (modele) în HS sub funcția indicelui de formă Fig. 4(d)(de la -1,0 (roșu) la 1,0 (albastru) Å) demonstrează prezența interacțiunilor de stacking în cristal. Valorile globularității (0,619) și asfericității (0,160) cuantificate prin măsurarea HS arată că structura se abate de la o suprafață și simetrie sferică.

Descompunerea hărților digitale complete pentru compus arată șapte tipuri principale de interacțiuni care includ contacte H···H, H···C/C···H,O···H/H···O, H····N/N···H, C····C,O····C/C···O și O····N/N···O, în ordine descrescătoare Fig. 4(e).

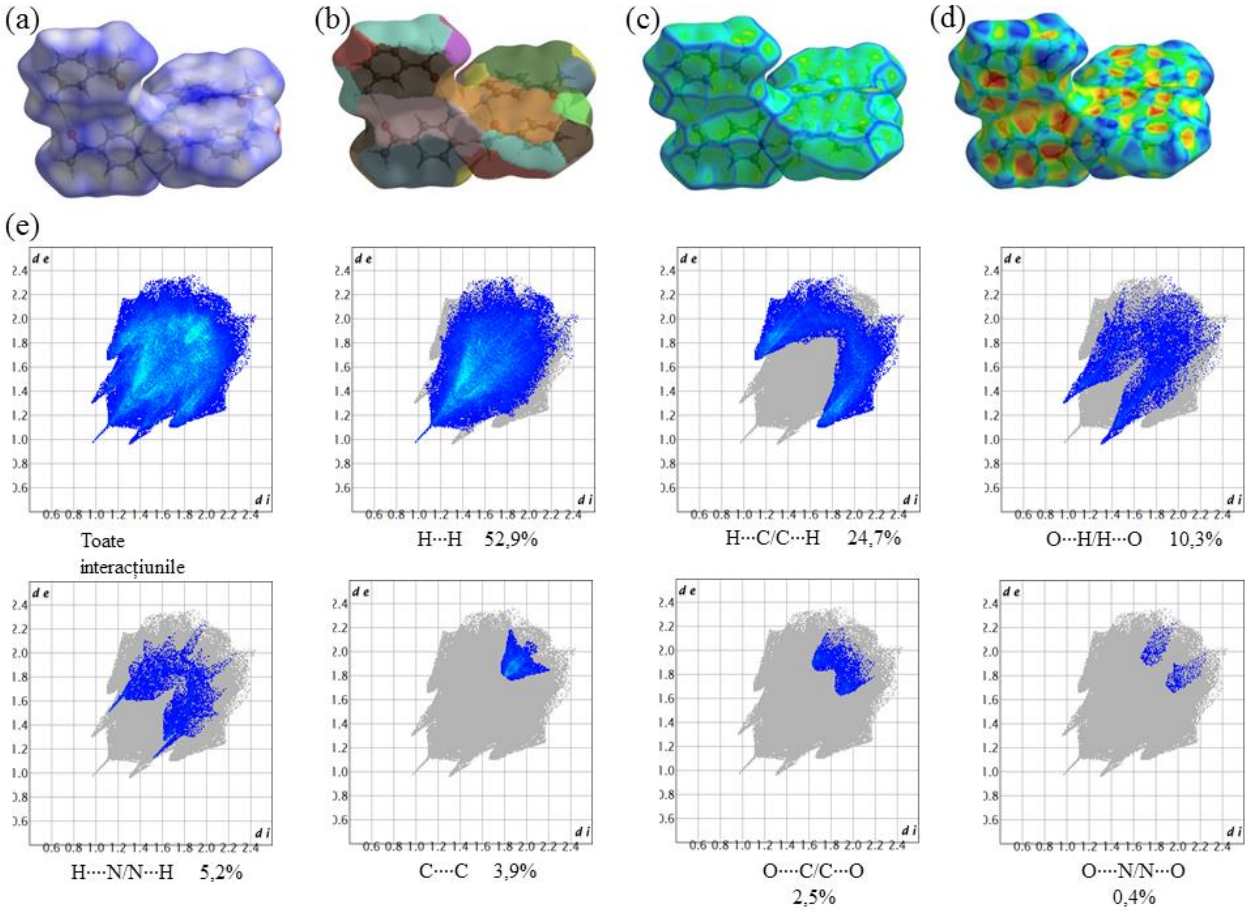


Fig. 4. Suprafețele Hirshfeld mapate pe: (a) distanța normalizată a interacțiunii în analiza Hirshfeld (d_{norm}), (b) divizarea în zone unice, (c) deformarea, (d) indicele geometric și (e) graficele de amprentă 2D calculate din analiza HS

Cea mai mare contribuție la HS totală o au interacțiunile H···H, care apar în mijlocul punctelor împrăștiate în hărțile amprentelor, și este de aproximativ 52,9%. Contactele H···C/C···H de obicei reprezintă interacțiunile C–H···π cuprind 24,7% din întreaga suprafață și sunt observate ca două vârfuri în formă de aripi parțial late în graficul amprentei 2D (Fig. 4(e)), iar cu o contribuție

semnificativ mai mică o au contactele O···H/H···O, care reprezintă 10,3% din întreaga suprafață și sunt observate sub forma a două vârfuri în formă de aripi late în graficul amprentelor 2D. Aceste date sunt în acord cu cele observate în structură și descrise mai sus. Restul HS se datorează interacțiunilor intermoleculare, precum H····N/N···H, C····C, O····C/C···O, și O····N/N···O, care contribuie cu 5,2% până la 0,4%.

Contactele C···C formează 3,9% din totalul contactelor. Ele indică interacțiunile de tip π···π și pot fi observate în graficul amprentei 2D (Fig. 4 (e)) ca o regiune triunghiulară albastră (model) sau ca triunghiuri roșii și albastre pe suprafața indicelor de formă (Fig.4(d)). Investigarea structurii în programele Platon [12] și Mercury [6] a găsit interacțiuni de tip stacking π···π slabe, cu distanța centroid–centroid cu valorile 4,754 Å, 4,803 Å, 4, 859 Å. Analiza interacțiunilor inter- și intramoleculare în 3–AAP, a arătat că sunt prezente două tipuri de interacțiuni de tip stacking: π···π și C–H···π. Lanțurile supramoleculare formate în baza legăturilor de hidrogen reprezentate în Fig. 2b sunt în continuare interconectate prin interacțiuni C–H···π cu distanțe H···centroid egale cu 3,036 Å. Investigarea structurii cristaline a compusului 3–AAP indică faptul că interacțiunile H···H au cea mai mare dominantă în structura cristalină, iar interacțiunile intermoleculare necovalente, precum C–H···π, contribuie adaugător la împachetarea cristalină.

Concluzii

Studiul structurii cristaline a 3-aminoacetofenonei sugerează că interacțiunile intermoleculare, cum ar fi H···H și C–H···π, joacă un rol important în organizarea componentelor în cristal. Analiza suprafeței Hirshfeld și a graficele de amprentă 2D a fost realizată pentru a cuantifica aceste interacțiuni și pentru a evidenția importanța lor relativă.

Mulțumiri. *Rezultatele incluse în acest studiu au fost realizate în cadrul laboratorului Metode Fizice de Studiere a Solidului "Tadeusz Malinowski", subprogramul "Proiectarea și fabricarea de materiale inteligente cu proprietăți avansate magnetice, de adsorbție, luminiscente și biologic active" (cod 011202).*

Bibliografie

1. CINČIĆ, D.; KAITNER, B. 3-Acetylanilinium bromide, nitrate and dihydrogen phosphate: hydrogen bonding motifs in one, two and three dimensions. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications.* 2008.
2. DHAR, D. N.; TAPLOO, C. L. Schiff bases and their applications. *J. Sci. Ind. Res.*, 1982, 41, p. 501-506.
3. GROOM, C. R.; BRUNO, I. J.; LIGHTFOOT, M. P.; WARD, S. C. The Cambridge structural database. *Acta Crystallographica*. 2016, B72, p. 171–179.
4. HIRSHFELD, F. L. Theor. Chim. Acta, 1977, 44, p. 129–138.
5. KIM, Y. C.; JI, X., MELMAN, N.; LINDEN, J.; JACOBSON, K. A. Anilide Derivatives of an 8-Phenylxanthine Carboxylic Congener Are Highly Potent and Selective Antagonists at Human A2B Adenosine Receptors. *Journal of medicinalchemistry*. 2000, 43(6).
6. MACRAE, C.F.; EDGINGTON, P.R.; MCCABE, P.; PIDCOCK, E.; SHIELDS, G.P.; TAYLOR, R.; TOWLER, M.; STREEK J. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr*. 2006, 39, p. 453–457.
7. PATRA, S., LENKS, A., NAYAK, P. L. Synthetic resins: II: Preparation and characterization of resins prepared from aminoacetophenone. *Journal of applied polymer science.* 1986.
8. PRZYBYLSKI, P., HUCZYNSKI, A., PYTA, K., BRZEZINSKI, B., BARTL, F. Biological properties of Schiff bases and azo derivatives of phenols. *Curr. Org. Chem.* 2009, 13, p. 124–148.

9. SHELDRICK, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica*, 2008, *A*64 (1), p. 112-122. *ISSN*1600-5724. doi: 10.1107/S0108767307043930 (IF: 2.331).
10. SHELDRICK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica*, 2015, C71 (1), p. 3-8. *ISSN* 0108-2701. doi: 10.1107/S2053229614024218 (IF: 1.184).
11. SPACKMAN, M. A.; JAYATILAKA, D. *CrystEngComm*. 2009, 11, p. 19–32.
12. SPEK, A. L. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Crystallogr*. 2003, 36, p. 713.
13. SUBRAMANIAN, M. K.; ANBARASAN, P. M.; ILANGOVAN, V.; MOORTHY, BABU S. FT-IR, NIR-FT Raman and gas phase infrared spectra of 3-aminoacetophenone by density functional theory and ab initio Hartree–Fock calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2008, 71(1), p. 59-67.
14. WOLFF, S. K., GRIMWOOD, D. J., MCKINNON, J. J., TURNER, M. J., JAYATILAKA, D., SPACKMAN, M. A. CrystalExplorer, University of Western Australia, Australia. 2012.
15. ZBACNIK, M.; VITKOVIC, M.; VULIC, V.; NOGALO, I.; CINCIC, D. Competition Between Halogen Bonds in Cocrystals of Imines Derived from o-Vanillin. *Cryst. Growth Des.* 2016. doi: 10.1021/acs.cgd.6b01037.

CZU: 615
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p142-147

AD ASTRA PER ASPERA: ASTROFARMACIA – DEPĂŞIREA LIMITELOR TELURICE

AD ASTRA PER ASPERA: ASTROPHARMACY – OVERCOMING TERRESTRIAL BOUNDARIES

Marin George-Alexandru*, student, "Grigore T. Popa"*
University of Medicine and Pharmacy, Iasi, Romania
ORCID: 0009-0004-4528-4710, george17marin@gmail.com
Lungu Ionut-Iulian*, PhD, Assistant Prof., "Grigore T. Popa"*
University of Medicine and Pharmacy, Iasi, Romania
ORCID: 0009-0005-4803-3746, ionut-iulian.lungu@umfiasi.ro
Ochiuz Lacramioara*, PhD, Professor, "Grigore T. Popa"*
University of Medicine and Pharmacy, Iasi, Romania
ORCID: 0000-0001-6447-0958, lacramioara.ochiuz@umfiasi.ro
Stefanache Alina*, PhD, Associate Professor, Grigore T. Popa"*
University of Medicine and Pharmacy, Iasi, Romania
ORCID: 0009-0006-6604-0453, alina.stefanache@umfiasi.ro

Rezumat. *Astrofarmacia este un domeniu în creștere, aflat la intersecția dintre medicina spațială, științele farmaceutice și bioproducție, abordând provocările legate de stabilitatea, producția și administrarea medicamentelor în spațiu. Pe măsură ce călătoriile spațiale de lungă durată avansează, necesitatea soluțiilor farmaceutice durabile devine esențială din cauza microgravitației, radiațiilor, capacității limitate de stocare și constrângerilor de reaprovizionare. Farmaciștii ar putea juca un rol în misiunile spațiale, dar studiile sugerează provocări în integrarea lor din cauza limitărilor de echipaj. Modelele de instruire propuse, precum cadrul PAR, pun accent pe simulări în microgravitație și gestionarea situațiilor de criză, dar lipseşte validarea în condiții reale. Stabilitatea medicamentelor este o preocupare majoră, cercetările arătând că 40% dintre medicamentele de pe ISS își pierd efectul într-un an din cauza radiațiilor și limitărilor de depozitare. Bioproducția oferă soluții potențiale, studiile demonstrând sinteza microbiană și producția de proteine fără celule pentru medicamente. Cu toate acestea, testarea în microgravitație reală este necesară pentru a asigura eficiența și consistența. Progresele în farmacoterapia bazată pe AI și gestionarea automată a medicamentelor ar putea îmbunătăți îngrijirea astronauților, dar necesită adaptare la mediul spațial. Cercetările viitoare ar trebui să prioritizeze validarea în orbită a stabilității medicamentelor, fezabilitatea bioproducției și modelele farmacocinetice bazate pe AI. Programele standardizate de instruire pentru farmaciștii spațiali și formulările îmbunătățite de medicamente rezistente la radiații ar trebui dezvoltate. Abordarea acestor provocări este fundamentală pentru asigurarea îngrijirii medicale eficiente în misiunile spațiale, sprijinind sănătatea astronauților și explorarea durabilă dincolo de Pământ.*
Cuvinte-cheie: *astrofarmacie, ştiinţe farmaceutice, planificare farmaceutică, stabilitatea medicamentului.*

Abstract. *Astropharmacy is a growing field at the intersection of space medicine, pharmaceutical sciences, and biomanufacturing, addressing challenges in drug stability, production, and administration in space. As long-duration space travel advances, the need for sustainable pharmaceutical solutions becomes critical due to microgravity, radiation, limited storage, and resupply constraints. Pharmacists may play a role in space missions, but studies suggest challenges in integrating them due to crew role limitations. Proposed training models, like the PAR framework, emphasize microgravity simulations and crisis management, but lack real-world validation. Drug stability is a major concern, with research showing 40% of ISS medications losing*

potency within a year due to radiation and storage limitations. Biomanufacturing offers potential solutions, with studies demonstrating microbial synthesis and cell-free protein production of drugs. However, real microgravity testing is needed to ensure efficiency and consistency. Advances in AI-driven pharmacotherapy and automated medication management could enhance astronaut care, but require adaptation for space environments. Future research must prioritize in-orbit validation of drug stability, biomanufacturing feasibility, and AI-driven pharmacokinetics. Standardized training programs for space pharmacists and improved drug formulations resistant to radiation should be developed. Addressing these challenges is fundamental for ensuring effective healthcare in deep-space missions, supporting astronaut health, and enabling sustainable exploration beyond Earth.
Keywords: *astropharmacy, pharmaceutical sciences, pharmaceutical planning, drug stability.*

Introduction

Astropharmacy is an evolving discipline at the intersection of space medicine, pharmaceutical sciences, and biomanufacturing, aiming to address the unique challenges associated with medication stability, production, and administration in extraterrestrial environments. As humanity moves closer to long-duration space travel, the necessity for effective drug formulation, preservation, and administration methods grows exponentially. Unlike terrestrial pharmaceutical systems, space-based medical care faces unique stressors such as microgravity, radiation exposure, limited storage capacity, and restricted resupply opportunities. These factors make it imperative to develop novel solutions tailored to off-Earth environments.

The necessity of astropharmacy extends beyond the International Space Station (ISS) and short-term lunar missions; as space agencies like NASA, ESA, and private enterprises such as SpaceX push towards Mars and deep-space exploration, sustainable pharmaceutical systems will become a cornerstone of astronaut health and survival. A recent wave of research focuses on understanding how drug stability changes in space, how medications can be synthesized on demand, and the role of pharmacists in mission planning and execution. Moreover, the emergence of in-space biomanufacturing opens new frontiers for personalized medicine in space, addressing challenges of degradation and supply-chain constraints.

This review critically examines key literature addressing astropharmacy, focusing on pharmacist roles, drug stability, biomanufacturing, safety considerations, and emerging technologies. The discussion evaluates the methodologies, experimental designs, and limitations presented in these studies, highlighting gaps that require further investigation. Furthermore, the review synthesizes findings to propose future research directions that will be fundamental for ensuring the efficacy, accessibility, and sustainability of pharmaceuticals in extraterrestrial settings.

Results and Discussion

Pharmacist Roles and Training in Space

Several studies have explored the role of pharmacists in space missions, underscoring their potential contributions to pharmaceutical care in microgravity. *Sawyers et al.* (2022) and *Aziz et al.* (2022) provide qualitative discussions on pharmacist integration into mission planning, emphasizing their responsibilities in medication management, biopharmaceutical synthesis, and astronaut health monitoring (Figure 1). While these studies highlight essential aspects, they lack empirical data on real-world feasibility. A major challenge in pharmacist inclusion on long-duration missions is the

competition for crew roles, as each individual aboard a spacecraft must serve multiple functions to maximize efficiency [1,2].

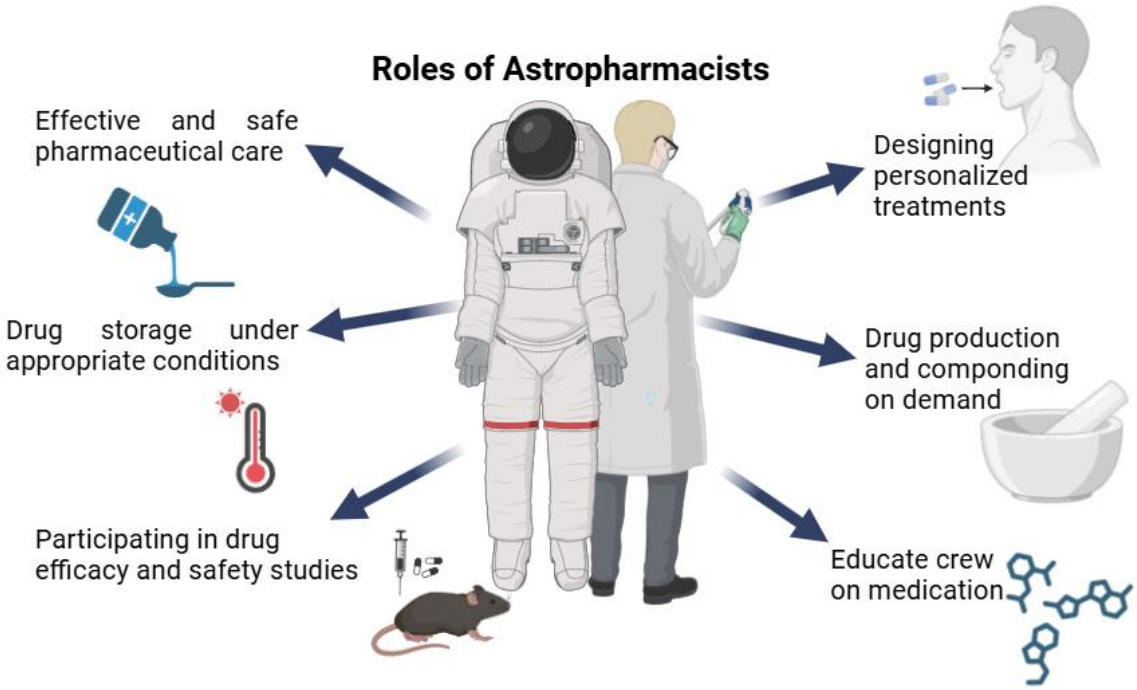


Figure 1. The extended roles and importance of astropharmacists

Raza (2024) introduced the PAR (Preparation, Administration, and Regulation) model, proposing a structured framework for training space pharmacists. The study suggests that space pharmacists should undergo microgravity simulations, crisis management drills, and extensive pharmaceutical training tailored for space missions. However, a key limitation is the absence of experimental validation or pilot studies evaluating the effectiveness of such training methodologies. Given the high costs and logistical constraints of astronaut training, it remains unclear whether pharmacist roles will be prioritized over automation and AI-driven medical assistance [3]. An earlier study by the same author elaborates on training requirements, advocating for a comprehensive curriculum that includes pharmacokinetics in altered gravity, stability assessments, and emergency medication protocols. The study underscores that in microgravity, fluid redistribution alters drug absorption and metabolism, making traditional pharmacokinetic models unreliable. Despite these recommendations, no standardization efforts have been implemented, and funding constraints remain a concern [4].

Drug Stability and Biomanufacturing in Space

A critical concern in space pharmacology is the stability and efficacy of medications under microgravity and radiation exposure. *Diaz et al.* (2024) conducted an expiration analysis of the ISS formulary, revealing that 40% of medications exhibited significant potency loss within 12 months. The primary contributors to this degradation were radiation-induced molecular breakdown, temperature fluctuations, and packaging limitations. The study highlights the urgency of developing improved storage solutions and reformulation strategies (Figure 2). However, it does not account for variations in storage conditions across different mission architectures (e.g., Mars transit missions vs. ISS storage) [5].

Vallota-Eastman et al. (2023) and *Shivakumar* (2023) explore innovative biomanufacturing techniques for on-demand pharmaceutical production. *Vallota-Eastman et al*. engineered *Bacillus subtilis* to produce pharmaceutical peptides, achieving an 85% efficiency rate under simulated space conditions. This breakthrough suggests that microbial synthesis could be a viable alternative to pre-packaged medications for long-duration missions. However, a significant limitation is the unknown impact of microgravity on microbial gene expression, which could affect yield consistency [6].

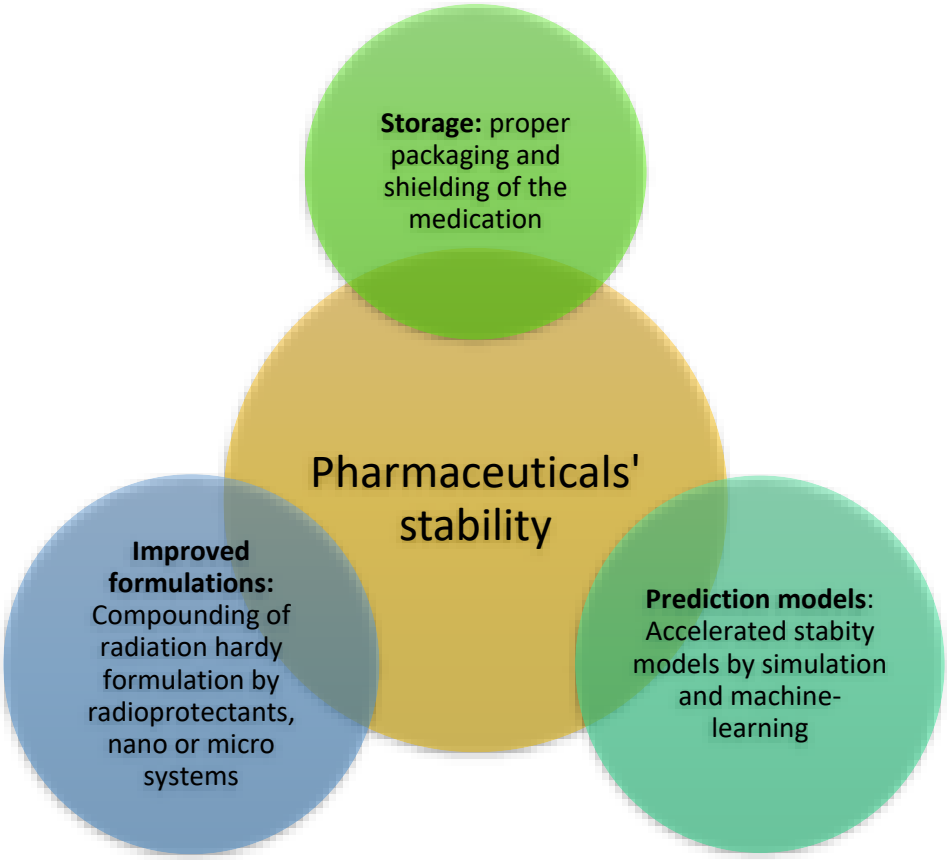


Figure 2. Methods of improving drug stability for proper in orbit and outer space storage

While the latter study highlights the feasibility of cell-free protein synthesis, which allows for *in-situ* biomanufacturing of essential drugs. This approach eliminates the need for living cells, reducing contamination risks and simplifying storage requirements. The study demonstrates successful production of insulin and erythropoietin under simulated conditions. While promising, these approaches require further validation in real microgravity conditions and must address concerns about contamination control, system scalability, and astronaut training. Additionally, questions remain about whether biomanufacturing will be cost-effective compared to increased payload allowances for pharmaceuticals [7].

Pantoja Angles et al. (2022) discuss microbial biocontainment systems, which are essential for maintaining biosafety in space laboratories. These containment strategies, while well-developed for terrestrial applications, must be tailored to space environments to ensure that engineered microbes do not compromise spacecraft systems. Given that biomanufacturing would require a controlled microbial ecosystem, advanced fail-safe measures must be integrated to prevent unintended interactions with human microbiota or spacecraft infrastructure [8].

Technological Advancements and Safety Considerations

The application of advanced pharmaceutical technologies in space has the potential to revolutionize medication management. *Tolley et al.* (2021) studied the impact of bedside medication scanning devices in terrestrial hospitals, reporting a 32% reduction in administration errors. This technology could be adapted for space missions to minimize dosage errors in weightless environments, though hardware modifications would be necessary to account for microgravity constraints. Automated pill-dispensing systems integrated with AI-driven diagnostics could further optimize medication management, reducing reliance on manual administration by astronauts [9].

Alraiisi et al. (2021) examine pharmacist prescribing for chronic kidney disease patients, highlighting the importance of precision dosing. Although not directly related to space medicine, this study underscores the need for individualized pharmacotherapy in astronauts, who experience physiological changes such as fluid shifts and altered metabolism. The findings suggest that adaptive AI-driven pharmacokinetics models could enhance medication precision in space, dynamically adjusting doses based on biometric monitoring [10]. *Barchetti et al.* (2024) argue for a redefined pharmacological framework to address deep-space missions, emphasizing drug safety under prolonged radiation exposure. However, their study is primarily theoretical and lacks experimental data [11].

Strey (2024) discusses space toxicology, a critical yet underexplored area, highlighting potential toxicokinetic alterations in space environments. More quantitative research is needed to determine specific dosage adjustments required for astronauts. Without concrete pharmacodynamic studies in microgravity, space medicine remains highly dependent on terrestrial assumptions [12].

Conclusions and Future Research Directions

Astropharmacy has made significant theoretical progress, but many proposed concepts lack real-world validation. While research highlights the need for specialized pharmaceutical expertise in space, practical implementation remains limited. Drug stability continues to be a major concern, with studies showing significant potency loss within a year of storage in microgravity. Efforts to develop biomanufacturing techniques, such as microbial synthesis of pharmaceuticals, have shown promise in controlled environments but require further testing in actual space conditions to assess feasibility and efficiency.

Technological advancements in medication management, such as automated scanning and precision dosing, have the potential to improve safety in space missions but have yet to be adapted for microgravity. The physiological changes astronauts experience, including altered metabolism and immune suppression, make traditional dosing models unreliable, emphasizing the need for precision pharmacotherapy. Additionally, strategies for biocontainment must be optimized to prevent unintended microbial contamination during pharmaceutical production in extraterrestrial environments.

Future research must prioritize real-world testing aboard the ISS and planned lunar missions to validate these concepts. Standardized training programs for space pharmacists should be developed, along with improved drug formulations that resist radiation degradation. Automation and AI-driven inventory systems should be tested to enhance medication management in space. Biomanufacturing efforts need in-orbit trials to determine their viability for long-duration missions, while pharmacokinetic studies on astronauts should refine dosing guidelines for deep-space travel.

Addressing these challenges will be critical for ensuring astronauts' health and mission success in future space exploration.

Bibliography

1. SAWYERS, L.; ANDERSON, C.; BOYD, M. J.; HESSEL, V.; WOTRING, V.; WILLIAMS, P. M.; TOH, L. S. Astropharmacy: pushing the boundaries of the pharmacists' role for sustainable space exploration. Research in Social and Administrative Pharmacy. 2022, 18 (9), p. 3612-3621. ISSN 1551-7411. doi: 10.1016/j.sapharm.2022.05.024. (IF: 3.871).
2. AZIZ, S.; RAZA, M. A.; NOREEN, M.; IQBAL, M. Z.; RAZA, S. M. Astropharmacy: Roles of Pharmacist in Space. INNOVATIONS in Pharmacy. 2022, 13 (3). ISSN 2155-7917.
3. RAZA, A. Advancing Astropharmacy: PAR Model and Space Pharmacy Council to Preparing Pharmacists for Space Missions. INNOVATIONS in Pharmacy. 2024, 15 (4), p. 1-1. ISSN 2155-7917.
4. RAZA, M. A. Training and Education Requirements for Pharmacists in Zero Gravity Environments. Innovations in Pharmacy. 2023, 14 (2). ISSN 2155-7917.
5. DIAZ, T. E.; IVES, E. C.; LAZARE, D. I.; BUCKLAND, D. M. Expiration analysis of the International Space Station formulary for exploration mission planning. npj Microgravity. 2024, 10 (1), p. 76. ISSN 2059-7614. doi: 10.1038/s41526-024-00115-5.
6. VALLOTA-EASTMAN, A.; BUI, C.; WILLIAMS, P. M.; VALENTINE, D. L.; LOFTUS, D.; ROTHSCHILD, L. Bacillus subtilis engineered for aerospace medicine: a platform for off-planet production of pharmaceutical peptides. bioRxiv. 2023. doi: 10.1101/2023.02.12.528559.
7. SHIVAKUMAR, T. Cell-free protein synthesis for on-site and on-demand biomanufacturing in extreme and low resource environments. Doctoral dissertation, University of Nottingham, 2023.
8. PANTOJA ANGLES, A.; VALLE-PÉREZ, A. U.; HAUSER, C.; MAHFOUZ, M. M. Microbial biocontainment systems for clinical, agricultural, and industrial applications. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. 2022, 10, p. 830200. ISSN 2296-4185. doi: 10.3389/fbioe.2022.830200.
9. TOLLEY, C. L.; WATSON, N. W.; HEED, A.; EINBECK, J.; MEDOWS, S.; WOOD, L.; SLIGHT, S. P. The Impact of a Bedside Medication Scanning Device on Administration Errors in the Hospital Setting: A Prospective Observational Study. International Journal of Pharmacy Practice. 2021, 29 (Supplement_1), p. i9-i9. ISSN 2042-7174. doi: 10.1111/ijpp.12632.
10. ALRAIISI, F.; STEWART, D.; FAHMY, M.; CUNNINGHAM, S. A qualitative exploration of pharmacist prescribing for patients with Chronic Kidney Disease in the United Kingdom. International Journal of Pharmacy Practice. 2021, 29 (Supplement_1), p. i10-i11. ISSN 2042-7174. doi: 10.1111/ijpp.12637.
11. BARCHETTI, K.; DEROBERTMASURE, A.; BOUTOUYRIE, P.; SESTILI, P. Redefining space pharmacology: bridging knowledge gaps in drug efficacy and safety for deep space missions. Frontiers in Space Technologies. 2024, 5, p. 1456614. ISSN 2674-8920. doi: 10.3389/fsate.2024.1456614.
12. STREY, K. Astropharmacy and toxicology in space travel. CHEMIE IN UNSERER ZEIT. 2024.

CZU: 543.3
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p148-151

DETERMINAREA IONULUI AMONIU ÎN DIVERSE SURSE DE APĂ – IMPACT ASUPRA CALITĂȚII APEI POTABILE

DETERMINATION OF AMMONIUM ION IN VARIOUS WATER SOURCES – IMPACT ON DRINKING WATER QUALITY

***Mândru Alexandra**, Liceul Teoretic "Varlaam" Mitropolitul*
***Balan Aruna**, Liceul Teoretic "Varlaam" Mitropolitul*
***Lungu Ionuț Iulian**, Prof. Dr. University of Medicine and Pharmacy "Grigore T. Popa", Iași (Romania)*

***Mândru Alexandra**, "Varlaam" Metropolitan Theoretical High School,*
alexandra.mandru@liceulvarlaam.ro
***Balan Aruna**, "Varlaam" Metropolitan Theoretical High School*
***Lungu Ionuț Iulian**, PhD, professor, University of Medicine and Pharmacy "Grigore T. Popa", Iasi (Romania),*
ORCID: 0009-0005-4803-3746, Ionut_lungu95@yahoo.com

Rezumat. *În cadrul acestui studiu ne-am propus să determinăm prezența ionului amoniu în apă prelevată din patru-cinci surse diferite. Această analiză este esențială deoarece prezența amoniului poate indica poluare provenită din surse agricole sau industriale și poate afecta potabilitatea apei. Am utilizat Reactivul Nessler pentru a identifica prezența ionului amoniu și am comparat rezultatele cu valorile standard furnizate de Apavital. Scopul cercetării este de a evidenția potențialele riscuri asociate cu consumul apei contaminate.*
Cuvinte-cheie: *calitatea apei; ion amoniu; Reactiv Nessler; potabilitate; poluare*

Abstract. *In this study we aimed to determine the presence of ammonium ion in water taken from four to five different sources. This analysis is essential because the presence of ammonium can indicate pollution from agricultural or industrial sources and can affect the potability of the water. We used the Nessler Reagent to identify the presence of ammonium ion and compared the results with the standard values provided by Apavital. The purpose of the research is to highlight the potential risks associated with the consumption of contaminated water.*
Keywords*:* *quality of water; ammonium ion; Nessler Reagent; potability; pollution*

Introducere

Calitatea apei reprezintă un factor critic în asigurarea sănătății publice, fiind esențială pentru menținerea unui echilibru sanitar în mediul înconjurător și pentru prevenirea riscurilor de contaminare care ar putea afecta sănătatea umană. Prezența ionului amoniu în sursele de apă este un indicator important al poluării, iar acest ion poate proveni din diverse surse, atât naturale, cât și antropice. În general, ionul amoniu este un compus care poate fi introdus în mediu prin activități agricole, în special prin utilizarea îngrășămintelor chimice pe bază de azot, precum și prin ape uzate industriale sau prin procesele naturale de descompunere a materiei organice.

Fertilizatorii cu conținut ridicat de azot pot contribui semnificativ la contaminarea apelor cu ion amoniu, în special în zonele agricole unde utilizarea intensivă a acestora este frecventă. De asemenea, în zonele unde se efectuează tratarea apelor uzate, o gestionare necorespunzătoare a acestora poate duce la scurgeri sau infiltrarea acestora în sursele de apă. În aceste condiții, apa poate deveni contaminată cu ion amoniu, iar concentrațiile ridicate ale acestuia pot duce la depășirea limitelor admise de siguranță pentru consumul uman. În mod natural, ionul amoniu poate apărea și în urma proceselor de descompunere a materiei organice în mediile acvatice, în special în condiții de oxigen scăzut.

Monitorizarea continuă și corectă a calității apei, în special a prezenței ionului amoniu, este esențială pentru evaluarea riscurilor de poluare și pentru garantarea siguranței apei destinate consumului uman. Aceste analize permit identificarea timpurie a unor surse de poluare și intervenirea rapidă pentru a preveni posibilele efecte negative asupra sănătății umane. Prezența ionului amoniu poate influența în mod semnificativ calitatea apei, fiind asociată cu riscuri de sănătate, cum ar fi apariția unor afecțiuni ale sistemului nervos, ale rinichilor și ale ficatului, în special în cazul consumului prelungit de apă contaminată.

Este, de asemenea, important ca reglementările și standardele de calitate a apei să fie actualizate constant în funcție de noile descoperiri științifice și de monitorizarea riscurilor emergente, pentru a proteja sănătatea publică și a preveni poluarea apelor. Astfel, o colaborare eficientă între autoritățile de reglementare, cercetători și comunitățile locale este esențială pentru menținerea unui mediu sănătos și sigur, în care resursele de apă să fie protejate și utilizate corespunzător.

Rezultate

În cadrul studiului nostru, am prelevat patru probe de apă din locații diferite pentru a evalua concentrațiile de ion amoniu. Probele au fost extrase dintr-o sursă de apă potabilă urbană, un râu, un lac și o fermă agricolă, fiecare dintre aceste locații având caracteristici distincte care ar putea influența concentrația de amoniu din apă.

Prima probă a fost prelevată dintr-o sursă de apă potabilă urbană, un loc unde apa este tratată înainte de a ajunge la consumatori. Deși apa este filtrată și tratată în mod regulat pentru a respecta standardele de potabilitate, am considerat important să evaluăm prezența ionului amoniu în apă pentru a ne asigura că nu există depășiri ale limitelor admise. A doua probă a fost extrasa dintr-un râu care traversează o zonă agricolă, unde utilizarea îngrășămintelor azotate este frecventă. Este bine cunoscut că aceste substanțe pot ajunge în râuri prin scurgerea de suprafață sau infiltrarea în sol, influențând astfel calitatea apei. A treia probă a fost prelevată dintr-un lac situat într-o zonă naturală, dar aproape de un complex industrial. Deși nu există o sursă directă de contaminare cu îngrășăminte, riscul de contaminare cu substanțe chimice industriale rămâne o problemă, iar evaluarea acestei ape a fost esențială pentru a identifica eventualele riscuri. Ultima probă a fost prelevată dintr-o fântână aflată într-o fermă agricolă activă, unde îngrășămintele pe bază de azot sunt utilizate frecvent pentru a susține producția agricolă. Această locație a fost aleasă pentru a evalua impactul utilizării intensive a îngrășămintelor asupra calității apei din zona agricolă.

După prelevarea probelor, am procedat la tratarea acestora cu Reactiv Nessler, un agent chimic utilizat pentru a determina prezența ionului amoniu. Această metodă presupune adăugarea reactivului în apă, iar în cazul unui rezultat pozitiv, reacția generează o colorare galben-maronie, indicând prezența ionului amoniu. În urma testării, am observat că trei dintre cele patru probe nu prezentau concentrații semnificative de amoniu, respectând limitele admise de legislația în vigoare, în timp ce

proba prelevată din fântâna agricolă a dat un rezultat pozitiv. Colorarea galben-maronie s-a manifestat clar în această probă, ceea ce a indicat o concentrație mai mare de ion amoniu decât valorile recomandate. Acest rezultat este corelat cu utilizarea intensivă a îngrășămintelor azotate în fermă, care poate duce la infiltrarea ionilor de amoniu în fântânile de apă potabilă.

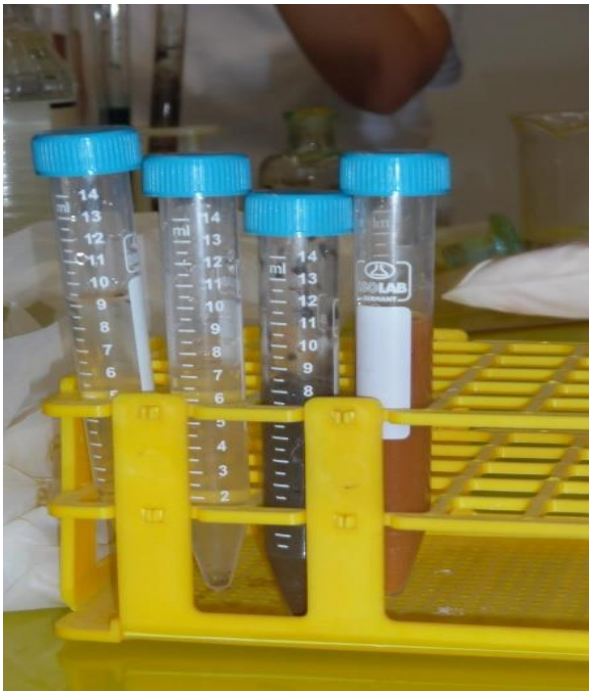


Fig. 1. Testarea probelor

În urma analizelor de laborator, am confirmat că apa din sursa urbană, din râu și din lac respectă limitele de siguranță pentru consum, iar calitatea apei este adecvată pentru utilizarea zilnică. Însă, în cazul apei prelevate din ferma agricolă, nivelul ridicat al ionului amoniu depășește limitele permise, fapt ce poate afecta calitatea apei și sănătatea consumatorilor. Aceste rezultate sugerează că utilizarea excesivă de îngrășăminte pe bază de azot are un impact semnificativ asupra calității apei, iar măsurile de gestionare a apei din fermele agricole ar trebui să fie mai stricte pentru a preveni contaminarea cu substanțe dăunătoare precum ionul amoniu.

Analiza probelor de apă a evidențiat că, deși majoritatea surselor testate respectă limitele de siguranță, apa provenită din zonele agricole cu utilizare intensă a îngrășămintelor poate prezenta riscuri de contaminare cu ion amoniu, ceea ce subliniază importanța monitorizării regulate a calității apei și implementarea unor măsuri de protecție a resurselor de apă.

Concluzii

Trei dintre probele analizate au respectat standardele de calitate stabilite de Apavital, indicând faptul că aceste surse de apă sunt conforme cu reglementările de potabilitate și siguranță. Aceste rezultate sugerează că, în majoritatea cazurilor, calitatea apei este adecvată pentru consumul uman, fără a prezenta riscuri semnificative de contaminare cu substanțe dăunătoare. Proba prelevată din zona agricolă, însă, a prezentat o concentrație ridicată de ion amoniu, ceea ce a indicat o contaminare semnificativă a apei din acea sursă. Acest rezultat a fost de așteptat, având în vedere utilizarea intensă a îngrășămintelor pe bază de azot în fermele agricole din apropiere, care pot ajunge în apele subterane și pot afecta astfel calitatea apei potabile. Această situație subliniază importanța monitorizării

constante a calității apei, în special în zonele agricole, unde activitățile agricole intensive pot avea un impact direct asupra resurselor de apă. Detectarea precoce a unor contaminări cu substanțe precum ionul amoniu este esențială pentru prevenirea riscurilor asupra sănătății publice. Prin urmare, implementarea unor măsuri eficiente de protecție a resurselor de apă și verificarea periodică a acestora sunt fundamentale pentru asigurarea unui mediu sănătos și sigur pentru comunități.

Bibliografie

1. PINTOR, A.; ESCALONA, H.B.; TOTOSAUS, A. Effect of inulin on melting and textural properties of low-fat and sugar reduced ice cream: Optimization via a response surface methodology. Int. Food Res. J. 2017, 24, p. 1728–1734.
2. SMITH, J.; TAYLOR, H.; Thompson, C. Ammonium ion removal from drinking water using zeolite and activated carbon. Water Research 2018, 118, p. 152–159.
3. BARKER, J.; STEVENS, R.; MILLER, G. Determination of ammonium ions in surface water using ion chromatography. Environ. Chem. Lett. 2019, 17, p. 613–620.
4. KIM, H.; LEE, Y.; CHOI, J. Ammonium ion concentration in groundwater: A comparative study of various analytical techniques. J. Hazard. Mater. 2020, 384, p. 121288.
5. LIU, S.; ZHANG, Y.; LI, Q. Monitoring of ammonium ion levels in aquatic ecosystems: Impacts and management strategies. Aquatic Toxicology 2021, 235, p. 105350.

CZU: 546-3
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p152-158

SINTEZA ȘI STRUCTURA CRISTALINĂ A UNUI NOU COMPUS COMPLEX CU 2,3-BIS(2-PIRIDIL)PIRAZINA

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF A NOVEL COMPLEX WITH 2,3-BIS(2-PYRIDYL)PYRAZINE

***Melnic Elena**, dr., Institutul de Fizică Aplicată al USM, Chișinău*
***Ratnicova Anastasia**, studentă, USM, Chișinău*
***Bouroș Pavlina**, dr., conf.cerc., Institutul de Fizică Aplicată al USM, Chișinău*

***Melnic Elena**, Dr., Institute of Applied Physics of MSU, Chisinau,*
ORCID: 0000-0003-0212-3445, elena.melnic2@gmail.com
***Ratnicova Anastasia**, student, MSU, Chisinau*
***Bourosh Pavlina**, Dr., Assoc. Prof., Institute of Applied Physics of MSU, Chisinau*
ORCID: 0000-0002-3418-531X

Rezumat. *La interacțiunea clorurii de zinc cu 2,3-bis(2-piridil)pirazină (bppz), acidul 2,5-piridindicarboxilic și acetilacetona având ca solvenți metanol și acetonitril a fost obținut un compus nou cu formula $(Hbppz)_2[ZnCl_4]$, în care acidul 2,5-piridindicarboxilic și acetilacetona nu au fost antrenați la formare. Analiza cu raze X, folosită pentru a determina structura cristalului, a arătat că acest compus are o natură ionică. În această structură, o componentă, cationul organic, este format prin protonarea bppz, în timp ca anion este anionul complex al tetraclorurii de zinc. În cristal între aceste două componente, pe lângă interacțiuni de natură ioncă, mai acționează și legături de hidrogen fine de tipul C–H···Cl. Ultimile unesc în aranjament alternativ două câte două aceste componete, formand un macrometalociclu din 24 de atomi, care la rândul lor se unesc între ei de asemenea prin leguturi fine de hidrogen. Cationul organic în cristal este stabilizat de legătura de hidrogen puternică N–H···N.*
Cuvinte-cheie: *compus ionic, cation organic, anion complex.*

Abstract. *The interaction of zinc chloride with 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine (bppz), 2,5-pyridinedicarboxylic acid and acetylacetone with methanol and acetonitrile as solvents has yielded a new compound with the formula $(Hbppz)_2[ZnCl_4]$ in whose formation 2,5-pyridinedicarboxylic acid and acetylacetone were not involved. The X-ray analysis, used to determine the crystal structure, revealed that this compound has an ionic nature. In this structure, one component, the organic cation, is formed by the protonation of bppz, while the anion is the complex anion of zinc tetrachloride. In the crystal between these two components, in addition to interactions of an ionic nature, there are also fine hydrogen bonds of the C–H···Cl type. The latter connect these components in an alternating arrangement of two by two, forming a macrometallocycle of 24 atoms, which in turn are also connected by fine hydrogen bonds. The organic cation in the crystal is stabilized by the strong hydrogen bond N–H···N.*
Keywords: *ionic compound, organic cation, complex anion.*

Introducere

Proiectarea și sinteza solidelor hibride organice-anorganice bazate pe conceptul de inginerie cristalină ține de materialele hibride organice-anorganice și este un compartiment atractiv din chimia supramoleculară datorită proprietăților lor magnetice, electronice și optice, precum și posibilității de

a schimba atât geometria de coordinare, cât și proprietățile funcționale prin variația componentelor organice și a ionilor metalici.

O analiză a Bazei de Date Structurale Cambridge (BDSC) a aratat un număr mare de compuși (1212 hituri), având ca componentă anionul complex $[ZnCl_4]$. Printre aceștea se pot enumăra compuși în care cationul, care compensează sarcina negativă a anionului, este organic [1-5], compuși în care cationul este anorganic ori cation complex, dar în care aceste componente, cationul și anionul, sunt legate doar prin legături de hidrogen [6-10], însă un număr cu mult mai mic, în care anionul complex $[ZnCl_4]^{2-}$ coordinează la atomul central de metal din cation [10-15]. În BDSC este structura proligandului bppz [16] și există exemple de compuși ai metalelor de tranziție cu bppz, în care acest ligand coordinează în mod diferit, antrenând parțial ori complet atomii donori la formarea legăturilor coordinative [17-21]. Încercările de a obține compus de Zn(II) cu liganzi micști prin interacțiunea clorurii de zinc cu 2,3-bis(2-piridil)pirazină (bppz), acidul 2,5-piridindicarboxilic și acetilacetona având ca solvenți metanol și acetonitril au dus la formarea unui compus nou, în care acidul 2,5-piridindicarboxilic și acetilacetona nu au fost antrenați. Studiul cu raze X a stabilit că a fost obținut un compus cu formula $(Hbppz)_2[ZnCl_4]$.

Partea experimentală

Sinteza compusului $(Hbppz)_2[ZnCl_4]$

Un amestec de $ZnCl_2$ (0,013 g, 0,1 mmol), 2,3-bis(2-piridil)pirazină (0,234 g, 0,1 mmol), acid 2,5-piridindicarboxilic (0,017 g, 0,1 mmol) și acetilacetonă (0,02 ml) au fost dizolvate în 6 ml de apă și același volum de alcool etilic. La amestec s-a adugat 3 ml de alcool metilic și 3 ml de acetonitril. Soluția obținută s-a agitat magnetic pentru 10 minute fără încălzire, ca următoarele 10 minute amestecul să fie încălzit până la 70 °C. În câteva zile s-au format cristale incolore de formă plăcuțe alungite.

Găsit, %: C, 49,58; H, 3,22; N, 16,49; Zn, 9,58;

Pentru $C_{28}H_{22}Cl_4N_8Zn_1$

calculat, %: 49,62; H, 3,27; N, 16,53; Zn, 9,65;

Studiul cristalografic

Determinarea structurii cristaline a cristalului a fost realizată în baza datelor experimentale obținute la difractometrul Xcalibur E echipat cu detector CCD și monocromator de grafit utilizând radiația MoKα (λ = 0,71073 Å). Stabilirea parametrilor celulei elementare și prelucrarea datelor experimentale au fost efectuate folosind complexul de program CrysAlis de la Oxford Diffraction Ltd [22]. Identificarea și precizarea coordonatelor atomilor structurii și stabilirea parametrilor geometrici a interacțiunilor chimice, inclusiv a celor fine, au fost efectuate în cadrul complexelor de program SHELXS97 și SHELXL2014 [23, 24]. Atomii nehidrogenici au fost calculați în aproximație anisotropică, iar cei de hidrogen – în aproximație isotropică. Atomii de H uniți cu C au fost plasați în pozițiile calculate cu ajutorul unui model rigid. Datele cristalografice obținute sunt expuse în Tabelul 1.

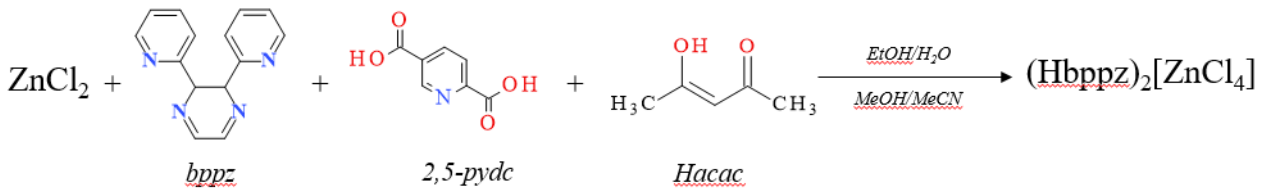
Tabelul 1. Datele cristalografice și caracteristicile experimentale pentru compusul obținut prin difracție de raze X

Parametrii	Compus
Formula	$C_{28}H_{22}Cl_4N_8Zn$
Mr	677.70
Singonia	Monoclinică
Grupul spațial	*C*2/*c*

a/Å	18.486(2)
b/Å	7.6132(6)
c/Å	20.849(2)
β/°	103.816(9)
V/Å^3	2849.3(4)
Z	4
$\rho_{calc.}$/ g/cm^3	1. 580
μ/mm^{-1}	0.273
F(000)	1376
Dimensiunile cristalului	0.180 x 0.080 x 0.030
Reflexe colectate / Reflexe independente	5153/2626
Completitudinea / % (θ = 25,24)	99.0
Numărul parametrilor precizați	186
GOOF	0.879
R_1, wR_2 final	R_1 = 0.0662, wR_2 = 0.0718
Indice *R* (toate date)	R_1 = 0.1608, wR_2 = 0.0922

Rezultate și discuții

Interacțiunea dintre $ZnCl_2$ și 2,3-bis(2-piridil)pirazina, în prezență mai multor componente a dus la crearea unui nou compus nou, la formarea cărui au fost antrenate doar aceste două componente cu formula finală *(Hbppz)$_2$[ZnCl$_4$]*, în care 2,5-pydcH_2 = acidul 2,5-piridindicarboxilic. Ecuația reacției a decurs conform schemei:



Studiul Structural

Studiul cu raze X a confirmat crearea unui nou compus și a stabilit structura acestuia. Compusul primit este unul hibrid organic/anorganic, în care sarcina anionului complex $[ZnCl_4]^{2-}$ este compensată de sarcina a doi cationi primiți prin protonarea unui fragment piridinic din moleculele organice de bppz. Ca urmare raportul stoichiometric cation:anion este 2:1, ceea ce conduce la formula compusului $(Hbppz)_2[ZnCl_4]$.

Compusul analizat cristalizează în grupul spațial *C*2/*c* a singoniei monoclinice (Tabelul 1). Partea asimetrică a celulei elementare conține un cation organic $(Hbppz)^+$, care se află în poziție generală, și un anion anorganic cu simetria C_2. Așa cum fiecare cation organic este monoprotonat, protonul fiind localizat la unul din atomii de azot al unui fragment piridinic, cele două fragmente piridinice se unesc prin legatura de hidrogen intramoleculară N(3)–H···N(4). Această interacțiune în mare parte dictează configurația cationului (Figura 1).

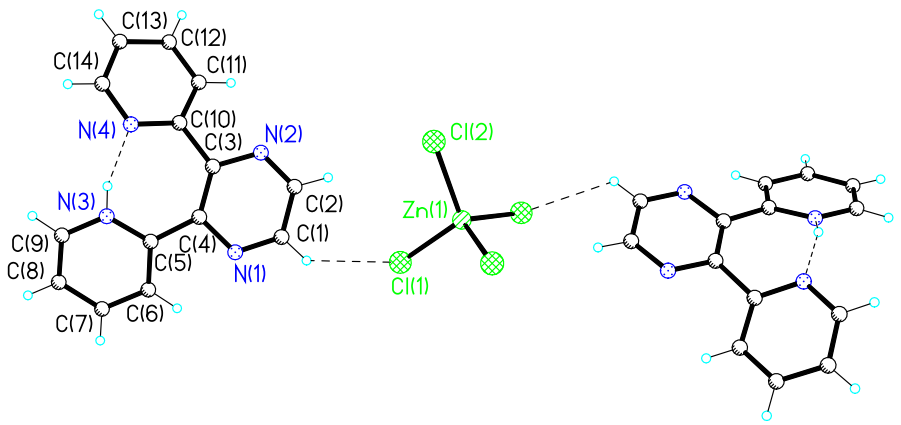


Fig. 1. Structura compusului (Hbppz)$_2$[ZnCl$_4$] cu notarea atomilor de bază

În cristal anionul anorganic se unește cu cei doi cationi prin intermediul a două legături de hidrogen C(1)–H···Cl(1), formând molecula neutră cu simetria C_2 (Tabelul 2, Figura 1). Așa cum atomul Cl(1) ca acceptor formează și legături de hidrogen cu gruparea care ca donor de proton are atomul C(12), în cristal se pot evidenția macrocicluri din 24 atomi, unite în lanțuri (Figura 2). Aceastea se asociază într-o rețea supramoleculară 3D prin intermediul legăturilor de hidrogen C(1)–H···Cl(1) și C(12)–H···Cl(2), care este stabilizată și prin interacțiuni fine de tipul π···π între ciclurile pirazinice ce alternează având distanțele egale cu 3,728 și 4,351 Å (Figura 3).

Tabelul 2. Parametrii legăturilor de hidrogen din compusul (Hbppz)$_2$[ZnCl$_4$] (Å și º)

D–H···A	*d*(D–H), Å	*d*(H···A), Å	*d*(D···A), Å	∠(DHA),º
N(3)–H···N(4)	0.86	1.76	2.548(6)	152
C(1)–H···Cl(1)	0.93	2.81	3.445(7)	126
C(12)–H···Cl(1) $^{\#1}$	0.93	2.69	3.497(6)	145
C(14)–H···Cl(2) $^{\#2}$	0.93	2.79	3.640(6)	152

Tansformările simetrice pentru generarea atomilor echivalenți:
$^{\#1}$ *x*, –*y*+2, *z*–1/2; $^{\#2}$ *x*–1/2, –*y*+5/2, *z*–1/2.

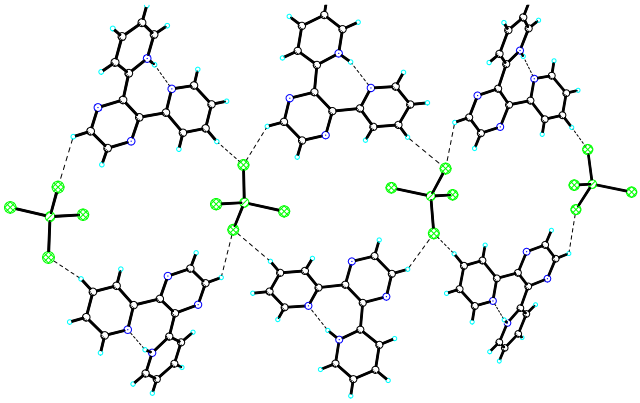


Fig. 2. Formarea lanțurilor în cristal cu evidențierea macrociclurilor din 24 atomi

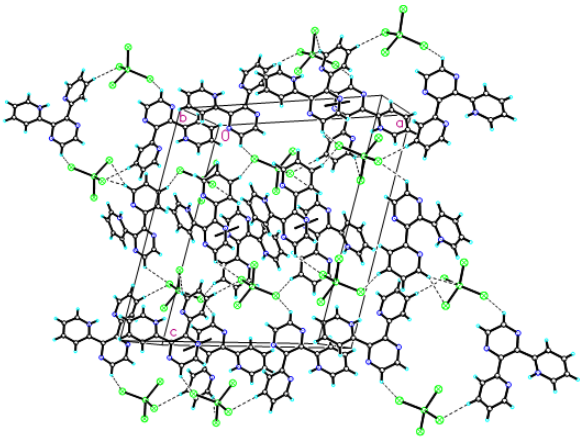


Fig. 3. Formarea în cristal a rețelei supramoleculare 3D cu antrenarea cationilor organici și a anionilor anorganici. Evidențierea interacțiunilor fine π···π dintre fragmentele pirazinice ale cationilor

Concluzii

Prin interacțiunea clorurii de zinc cu 2,3-bis(2-piridil)pirazină, în prezența unor componente organice și a unui amestec de solvenți, a fost creat un nou compus de tip ionic hibrid organic/anorganic. Studiul structural a demonstrat că acesta este constituit din cationi organici și anioni anorganici într-un raport de 2:1. În cristal, cationii $(Hbppz)^+$ și anionii $[ZnCl4]^{2-}$ formează o rețea supramoleculară tridimensională, aceștea fiind conectați doar prin legături intermoleculare fine de tipul C–H···Cl. Cationii organici, stabilizați prin legătura de hidrogen intramoleculară N–H···N, se asociază între ei prin interacțiuni subtile de tip π···π, care se manifestă între fragmentele pirazinice ale acestora.

Mulțumiri. *Această lucrare de cercetare a fost efectuată în cadrul subprogramului 011202 al proiectului instituțional din Institutul de Fizică Aplicată USM și este parte componentă a tezei de licență a studentei de la Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică a USM A. Ratnicova.*

Bibliografie

1. SALAH, T.; AHMED, A.-B.; KRAYEM, N.; GUESMI, A.; HAMADI, N.B.; KHEZAMI, L.; NAILI, H.; HAMDI, B. Two different coordination polyhedra in the crystal structure of a novel Zn(II) hybrid complex: DFT investigation, biological activities and emission properties *Journal of Molecular Structure*. 2023, 1296(2), p. 136823. ISSN: 0022-2860. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136863 (IF: 4.0).
2. LIM, A. R.; KIM, S. H. Processing on crystal growth, structure, thermal property, and nuclear magnetic resonance of organic–inorganic hybrid perovskite type $[NH_3(CH_2)6NH_3]ZnCl_4$ crystal. *RSC Advances*. 2023, 13(44), p. 31027-31035. ISSN: 2046-2069 https://doi.org/10.1039/D3RA05752F (IF: 3.9).
3. LI, H.; GUO, Z.; LIU, T.; XINA, L.; GUO, F. Solid-state reaction among $[CoCl_4]^{2-}$, $[CuCl_4]^{2-}$ and $[CuCl_4(H_2O)]^{2-}$ ions through transmetalation and liquid-assisted grinding. *CrystEngComm*, 2024, 26(3), p. 381-387. ISSN: 1466-8033 https://doi.org/10.1039/D3CE01038D (IF: 2.6).
4. BOGDAN, M.; SIERAŃSKI, T.; ŚWIĄTKOWSKI, M.; TRZĘSOWSKA-KRUSZYŃSKA, A. Lightning Up the Structural Complexity: Challenging Bromine's 'Heavy' Reputation in Fluorescence Properties of Organic–Inorganic Hybrid Materials with 5,7-Dichloro-8-Hydroxyquinolinium. *Crystal Growth & Design*. 2024, 24(1), p. 93–102. ISSN: 1528-7483. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00668 (IF: 3.2).
5. LONG, S.; MA, P.; XIAO, X.; ZHENG, J.; MA, Y.; YANG, X.; CHEN. Minghua Construction of supramolecular self-assembly of cyclobutanocucurbit[5]uril and six aromatic amines. J*ournal of*

Molecular Structure. 2024, 1302 (2024), p. 137487. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137487 (IF: 4.0).

6. ANZELLOTTI, A.; BRICEÑO, A. Hexakis(acetonitrile)ruthenium(II) tetrachlorozincate 2.55-hydrate. *Acta Crystallographica E*. 2001, E57, p. m538-m540. ISSN: 2056-9890. https://doi.org/10.1107/S1600536801017469.
7. SØTOFTE, I.; HAZELL R. G.; S. RASMUSSEN, E. Hexaacetonitrilenickel(II) tetrachlorozincate. A crystal structure with serious overlap in the Patterson function. *Acta Crystallographica B*. 1976, B32, p. 1692-1696. ISSN: 2052-5206. https://doi.org/10.1107/S0567740876006249 (IF: 2.0).
8. D'ALESSANDRO, D. M.; DINOLFO, P. H.; DAVIESJOSEPH, M.S.; HUPP, T.; RICHARD KEENE, F. Underlying Spin−Orbit Coupling Structure of Intervalence Charge Transfer Bands in Dinuclear Polypyridyl Complexes of Ruthenium and Osmium. *Inorganic Chemistry.* 2006, 45(8), p. 3261–3274. ISSN 0020-1669. https://doi.org/10.1021/ic051841f (IF: *1.862*).
9. MOON, D.; SUBHAN, M. A.; CHOI, J.-HA. Bis[trans-dichloridobis(propane-1,3-diamine-κ2N,N′)chromium(III)] tetrachloridozincate determined using synchrotron radiation. *Acta Crystallographica E*. 2012, 68(6), p. m832. ISSN: 2056-9890. https://doi.org/10.1107/S1600536812023355.
10. SPRINGBORG, J.; GEUE, R. J.; SARGESON, A. M.; TAYLOR, D.; SNOW, M. R. Stereoselective chelate and amino-acid synthesis with chelated 2-iminopropionate; X-ray crystal and molecular structures of α-(N2-2-aminoethylamidino)alaninato-ONN″N‴-(ethylenediamine)cobalt(III) and α-(N2-2-aminoethylamidino)alanine-NN″N‴-(chloro)ethylenediaminecobalt(III) tetrachlorozincates *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1978, 15(1978), p. 647-649. ISSN: 0022-4936 https://doi.org/10.1039/C39780000647 (IF: 4.0).
11. BOKOUENDE, S. S.; KULASEKARA, D. N.; WORKU, S. A.; WARD, C. L.; KAJJAM, A. B.; LUTTER, J. C.; ALLEN, M. J. Expanding the Coordination of f-Block Metals with Tris[2-(2-methoxyethoxy)ethyl]amine: From Molecular Complexes to Cage-like Structures. *Inorganic Chemistry*. 2024, 63(21), p. 9434–9450. ISSN 0020-1669. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c02752 (IF: 4.3).
12. CURTIS, N. F. AND GLADKIKH, O. P. A Copper(II) Compound of a Tetradentate Amine Imine Ligand with Coordinated Tetrachlorozincate Ion. *Australian Journal of Chemistry. 2000,* 53(7), p 597 – 600. ISSN 1445-0038. https://doi.org/10.1071/CH00007 (IF: 0.726).
13. PETRICEK, S.; DEMSAR, A. Syntheses and crystal structures of manganese, nickel and zinc chloride complexes with dimethoxyethane and di(2-methoxyethyl) ether. *Polyhedron.* 2010, 29, p. 3329-3334. ISSN: 0277-5387. https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.09.014 (IF: (IF: 4.3).
14. KOFOD, P.; HARRIS, P. NMR Spectroscopic and X-ray Crystallographic Study of Methylcobalt(III) Compounds with Saturated Amine Ligands. *Inorganic Chemistry.* 2004, 43(8), p. 2680–2688. ISSN 0020-1669. https://doi.org/10.1021/ic0302682 (IF: 1.693).
15. PETRUS, R.; CHOMIAK, K.; UTKO, J.; WILK-KOZUBEK, M.; LIS, T.; CYBINSKA, J. SOBOTA, P.; Convenient Route to Heterometallic Group 4–Zinc Precursors for Binary Oxide. *Nanomaterials*. 2020, 59(12), p. 8108–8120. ISSN 2079-4991. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00399 (IF: 5.239).
16. HUANG, N.-T.; PENNINGTON, W. T. and PETERSEN, J. D. Structure of 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine. *Acta Crystallographica C*. 1991, C47, p. 2011-2012. ISSN:2053-2296. https://doi.org/10.1107/S010827019100272X
17. MELNIC, E.; KRAVTSOV,V. CH.; KRÄMER, K.; VAN LEUSEC, J.; DECURTINS, S.; LIU, SH.-X.; KÖGERLER, P.; BACA, S. G. Versatility of copper(II) coordination compounds with 2,3-bis(2-pyridyl) pyrazine mediated by temperature, solvents and anions choice. *Solid State Science*. 2018, 82, p. 1-12. ISSN 1293-2558. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.05.008 (IF: 2.155).
18. RACITI, E.; DONZELLO, M. P.; VIOLA, E.; BASSETTI, M.; PETTITI, I.; BELLUCCI, N.; RIZZOLI, C. AND ERCOLANI, C. Palladium(II) and Platinum(II) Mononuclear Complexes and Tendency to

Undergo Dehydrogenation of the Multiple N-Donor Ligand Di-(2-pyridyl)dihydropyrazine. *Inorganic Chemistry*. 2020, 59(13), p. 8893-8905. ISSN 0020-1669. https://pubs.acs.org/action/showCitFormats?doi=10.1021/acs.inorgchem.0c00699&ref=pdf (IF: 5.165).

19. GROVE, H.; SLETTEN, J.; JULVE, M.; LLORET, F.; LEZAMA, L. Chains and channels in polynuclear copper(II) complexes with 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine (dpp) as bridging ligand; syntheses, crystal structures and magnetic properties. *Inorganica Chimica Acta*. 2000, 310(2), p 217–226. ISSN: 0020-1693. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)00300-5 (IF: 2.545).
20. GUTIÉRREZ, A.; PERPIÑÁN, M. F.; SÁNCHEZ, A. E.; TORRALBA, M. C.; TORRES, M. R.; PARDO, M. P. Influence of the counter anion and solvent in the structure of copper derivatives with the 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine ligand. *Inorganica Chimica Acta*. 2010, 363(11), p 2443–2451. ISSN: 0020-1693. https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.03.080 (IF: 1.899).
21. ZHOU, Z.-Y.; CAI, Y.; FANG, H.-C.; ZHAN, Q.-G.; JIN, H.-J.; FENG, Y.-H.; CAI, Y.-P. Assembly of two low-dimensional coordination polymers from Ag(I) and Cd(II) and 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine. *Inorganica Chimica Acta.* 2010, 363(5), p. 877–883. ISSN: 0020-1693. https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.12.045 (IF: 1.899).
22. CrysAlis RED, O.D.L. Version 1.171.34.76.2003.
23. SHELDRICK, G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica, Section A*, 2008, 64(1), p. 112-122. ISSN: 2053-2733. doi.org/10.1107/S0108767307043930 (IF: 2.331).
24. SHELDRICK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica, Section C*. 2015, C71(1), p. 3-8. ISSN:2053-2296. doi.org/10.1107/S2053229614024218 (IF: 1.184).

CZU: 544.3
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p159-164

ANALIZA TERMODINAMICĂ A EFECTELOR SINERGICE ȘI ANTAGONISTE ÎN EXTRACȚIA METALELOR CU SOLVENT

THERMODYNAMIC ASSESSMENT OF SYNERGISTIC AND ANTAGONISTIC EFFECTS IN METAL SOLVENT EXTRACTION

Povar Igor, *dr. hab., prof. univ., Institutul de Chimie al USM*
ORCID: 0000-0003-2536-6706
Spînu Oxana, *cerc. științific, Institutul de Chimie al USM*
ORCID: 0000-0002-3166-1931, email: ipovar@yahoo.ca

Rezumat. *Lucrarea propune o abordare termodinamică detaliată pentru analiza echilibrelor chimice complexe, aplicată pentru prima dată în scopul de a prezice fenomenele de sinergism și antagonism în sisteme lichid-lichid multicomponente cu două faze. Este dezvoltată o metodologie termodinamică specifică pentru studiul reacțiilor de extracție a metalelor cu solvent în astfel de sisteme, bazându-se pe utilizarea datelor termodinamice standard disponibile în literatură. Abordarea propusă permite evaluarea detaliată a condițiilor experimentale care favorizează apariția fenomenelor de sinergism și antagonism în timpul proceselor chimice. Rezultatele obținute pentru sistemele eterogene investigate sunt în concordanță cu datele experimentale existente, demonstrând astfel validitatea și eficiența metodei propuse. Acest cadru teoretic oferă o platformă solidă pentru predicția sinergismului și antagonismului chimic, utilizând datele termodinamice standard și luând în considerare factori esențiali precum compoziția chimică a sistemului și pH-ul în procesele de extracție lichid-lichid.*
Cuvinte-cheie: *Antagonism, echilibre chimice, extracția metalelor cu solvent, coeficient sinergic, termodinamică, sistem cu bifazic.*

Abstract. *This paper presents a rigorous thermodynamic approach to complex chemical equilibria, applied for the first time to theoretically predict synergism and antagonism phenomena in multicomponent two-phase liquid-liquid systems. A thermodynamic methodology is introduced for analyzing metal solvent extraction reactions in these systems, utilizing tabulated standard thermodynamic data. This approach allows for the evaluation of experimental conditions where synergism and antagonism occur during the chemical process. The results for the studied heterogeneous systems are consistent with experimental data from the literature, confirming the reliability of the developed method. This framework provides a theoretical basis for predicting chemical synergism and antagonism based on tabulated thermodynamic data, considering specific experimental conditions such as chemical composition and pH in liquid-liquid extraction systems.*
Keywords: *Antagonism, chemical equilibria, metal solvent extraction, synergistic coefficient, thermodynamics, two-phase system.*

Introducere

Extracția lichid-lichid (*LLE*) constituie transferul unei substanțe dizolvate dintr-un solvent într-un alt solvent imiscibil (sau parțial miscibil) cu primul. Acest transfer se realizează între două faze ale unui sistem lichid-lichid, care este, de obicei, format dintr-o fază apoasă (reprezentată de o soluție de electrolit ce conține, de cele mai multe ori, substanța supusă extracției) și o fază organică (care constă într-un solvent organic sau un amestec de agent de extracție și un diluant adecvat). *LLE* este utilizată pe scară largă pentru separarea și purificarea metalelor, dar și în tratarea apelor uzate, remedierea solului și în diverse industrii chimice [1-5]. Efectul sinergic a fost observat de Cunningham și al. [6] în procesul de extracție al *Pr*(III) și *Nd*(III) cu amestecurile de 2-tenoiltrifluoracetonă (*HTTA*) și tributilfosfat (*TBP*) în kerosen, dar sinergismul și-a căpătat numele în

1958, când un grup de oameni de știință de la laboratorul Oak Ridge a investigat extracția de *U*(VI) prin combinații de agenți de extracție organofosforici [7]. În extracția metal solvent „sinergismul" se referă la eficiența sporită a amestecurilor de extractanți în comparație cu suma performanțelor individuale [5-8]. Aceste sisteme implică mai multe componente, ceea ce face ca analiza echilibrelor să fie dificilă datorită complexității și numărului de specii implicate [9]. Disocierea, asocierea, formarea complecșilor, hidroliza și distribuția speciilor influențează simultan comportamentul sistemului. Cercetările ample de-a lungul anilor au demonstrat că sinergismul se manifestă cel mai pronunțat atunci când un ligand acid (*HL*) și unul neutru (*A*) sunt utilizați împreună, deși alte combinații de liganzi pot fi, de asemenea, eficiente [9].

Rezultate și discuții

Sistemele analizate sunt descrise ca fiind formate din două faze: o fază apoasă și o fază organică, în cadrul cărora se desfășoară numeroase reacții simultane. Contribuția fiecărei reacții depinde de compoziția chimică a sistemului, în special de raportul de concentrații al componentelor sale. Această abordare pune accent pe o analiză termodinamică a condițiilor procesului, evidențiind caracteristici cheie, cum ar fi constantele de echilibru.

Vom examina sistemul de extracție bifazic Zn^{2+} - *HTTA – TBP* (benzen în calitate de solvent) în absența anionilor anorganici. Cele mai simple și mai larg cercetate sisteme de extracție sinergică constau dintr-un ligand chelator acid asociat cu un aduct neutru pe bază de fosfor, cum ar fi fosfatul de tributil (TBP). În astfel de sisteme, β-dicetonele, de ex. *HTTA* sunt utilizați în mod obișnuit ca liganzi chelatori *L* [10]. Sistemul Zn^{2+} - *HTTA* - *TBP* este utilizat pentru a ilustra aspectele termodinamice cheie ale fenomenelor sinergice și antagoniste.

De-a lungul timpului, numeroase cercetări au evidențiat aplicațiile *HTTA* în procesele de extracție. Aciditatea sa pronunțată în forma enolică, datorită prezenței grupării trifluormetil, conferă *HTTA* o eficiență remarcabilă în extragerea ionilor metalici la valori scăzute ale pH-ului. Această proprietate permite *HTTA* să funcționeze ca un „captator" versatil pentru o gamă variată de ioni metalici, facilitând proiectarea sistemelor de solvenți personalizate pentru extragerea eficientă a metalelor țintă specifice. *TBP*, la rândul său, se remarcă drept un extractant eficient, cu o stabilitate chimică ridicată și o selectivitate excelentă pentru diverși ioni metalici. Procesul de extracție sinergică a ionilor metalici implică mai mulți pași esențiali. Formarea unui complex neutru cu ionul metalic în faza apoasă este descrisă de ecuația:

$$Zn^{2+} + 2HL = ZnL_2 + 2H^+, \quad \beta_{aq} \quad (1)$$

având constanta de stabilitate β_{aq}. Concentrația ligandului „liber" în forma sa anionică, [L^-], este determinată de distribuția extractantului chelator *HL* între cele două faze și de procesul de disociere al acestuia în faza apoasă:

$$HL = HL_{(o)}, \quad K_{d,HL} \quad (2)$$

$$HL = L^- + H^+, \quad K_1, \quad (3)$$

fiind caracterizat de constanta de distribuție $K_{d,HL}$ și de constanta de disociere K_1 a extractantului.

1. Transferul complexului din faza apoasă în faza organică prin distribuție:

$$ZnL = ZnL_{(o)}, \quad K_{d,ZnL} \quad (4)$$

cu o constantă de echilibru echivalentă cu constanta de distribuție al complexului $K_{d,ZnL}$.

2. Transferul ligandului neutru în faza organică și formarea unui aduct în faza organică:

$$A = A_{(o)}, \quad K_d \quad (5)$$

$$ZnL_{2(o)} + A_{(o)} = ZnL_2 \cdot A_{(o)}, \quad \beta_o \quad (6)$$

HTTA există în diverse forme: cetonică, enolică și cetonică hidrată. Ionul metalic tinde să interacționeze cu forma enolică, care, în general, este predominantă în solvenții organici; spre

exemplu în benzen constanta de echilibru $K = [HTTA]_{enol}/[HTTA]_{keto} \approx 6$. Transformarea formei cetonice în cea enolică are loc rapid și pare să fie catalizată de *TBP*. Aductul rezultat reacționează cu ușurință cu forma enolică în solvenți mai uscați, însă în medii mai apoase nu poate concura eficient cu apa. În sistemele sinergice, se remarcă un efect suplimentar de hidratare. Healy a cuantificat hidratarea, raportând concentrații specifice de apă în hexan [11]. Ca urmare, în astfel de sisteme sunt frecvent prezente ambele specii, $HTTA \cdot TBP_{(o)}$ și $TBP \cdot H_2O_{(o)}$, conform următoarelor ecuații:

$$HL_{(o)} + A_{(o)} = HL \cdot A_{(o)}, K_{LA} \quad (7)$$

$$H_2O + A_o = H_2O \cdot A_o, K_{d,w} \quad (8)$$

Interacțiunea dintre liganzii neutri$A_{(o)}$ și extractantul $HL_{(o)}$ poate avea un impact semnificativ asupra comportamentului sistemului. Astfel, în baza echilibrului (7) pe măsură ce concentrația ligandului neutru crește, poate avea loc o reducere semnificativă a gradului de extracție a ionilor metalici. În faza organică ligandul neutru poate, de asemenea, să dimerizeze și să interacționeze cu solventul (de ex. benzenul):

$$2A_{(o)} = A_{2(o)}, \ K_{dim,o} \quad (9)$$

$$A_{(o)} + C_6H_{6(o)} = A \cdot C_6H_{6(o)}, \quad K_{d,b,o} \quad (10)$$

Echilibrele (7) - (10) pot complica considerabil interpretarea legii acțiunii maselor în sistemul de extracție.

Coeficienții de distribuție pentru sistemul analizat sunt descriși prin expresiile (11):

$$D_{12} = [ZnL_2 \cdot A]_o/\left([Zn^{2+}] + \sum_{i=1}[Zn(OH)_i^{2-i}] + \sum_{j=1}[ZnCl_j^{2-j}] + [ZnL^+]\right) = [ZnL_2 \cdot A]_o/C_{Zn^{2+}}^{0\prime}$$

$$D_1 = [ZnL_2]_o/\left([Zn^{2+}] + \sum_{i=1}[Zn(OH)_i^{2-i}] + \sum_{j=1}[ZnCl_j^{2-j}] + [ZnL^+]\right) = [ZnL_2]_o/C_{Zn^{2+}}^{0\prime\prime} \quad (11)$$

$$D_2 = 0.$$

Dacă complexul "sinergic" $ZnL_2 \cdot A_{(o)}$ este mai stabil decât complexul $ZnL_{2(o)}$, concentrația totală a tuturor speciilor ce conțin ionul de zinc în soluția apoasă $C_{Zn^{2+}}^{0\prime}$ pentru sistemul sinergic ar trebui să fie mai mică decât $C_{Zn^{2+}}^{0\prime\prime}$ în prezența doar a ligandului anionic. Dacă aceste concentrații sunt considerate egale, de exemplu $C_{Zn^{2+}}^{0\prime} \approx C_{Zn^{2+}}^{0\prime\prime}$, expresia pentru coeficientul sinergic (*SC*) se simplifică semnificativ:

$$SC \cong log([ZnL_2 \cdot A]_o/[ZnL_2]_o) = log\left(\beta_0\beta_1K_{d,HL}^2K_d[HL]^2[A][H^+]^{-2}/\beta_1K_{d,HL}^2[HL]^2[H^+]^{-2}\right) =$$
$$= log(\beta_0K_d[A]) \quad (12)$$

Folosind valorile numerice ale constantelor de echilibru din Tabelul 1, obținem:

$$SC = 3.56 + 0.13 + \log[A] = 3.69 + \log[A].$$

Deoarece ligandul neutru *A* este de obicei adăugat în exces, rezultă că *SC* este întotdeauna mai mare decât 0, dacă $log[A] > -3.69$ și $[A] \geq 2.04 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}. Din aceasta se poate deduce o concluzie importantă: în absența complexării ligandului neutru *A* sau dacă *A* formează doar complecși extrem de slabi în faza organică, atunci când sunt analizate separat, fenomenul de antagonism nu se manifestă. Acest fapt contrazice convingerea generală conform căreia antagonismul apare întotdeauna atunci când ligandul neutru *A* este prezent în exces față de ligandul anionic *L* sau, invers, când *L* este în exces față de *A* [5,9,11-15].

S-au realizat calcule computerizate pentru a construi diagramele de distribuție ale speciilor ce conțin ionul de zinc în fazele apoasă și organică, utilizând ecuațiile Legii Acțiunii Maselor (*LMA*)

(Tabelul 1) împreună cu ecuațiile bilanțului de masă. Aceste diagrame oferă o reprezentare a echilibrului chimic eterogen.

Tabelul 1. Constantele de echilibru ale reacțiilor analizate la 25 °C în sistemul $Zn^{2+} - HL - A$ (solvent benzen)

Speciile	Ecuația reacției	logK	Sursa
L ≡ HTTA, 2-thenoyltrifluoroacetone			
HL	$HL = L^- + H^+,\ K_1$	-6.23	[5]
$HL_{(o)}$	$HL = HL_{(o)}, K_{d,HL}$	1.61	[16]
$ZnL_{2(o)}$	$Zn^{2+} + 2HL_{(o)} = ZnL_{2(o)} + 2H^+, \beta_1$	-7.83	[17]
$ZnL_2 \cdot A_{(o)}$	$Zn^{2+} + 2HL_{(o)} + A_{(o)} = ZnL_2 \cdot A_{(o)} + 2H^+, \beta_2$	-4.24	[17]
$ZnL_2 \cdot A_{(o)}$	$ZnL_{2(o)} + A_{(o)} = ZnL_2 \cdot A_{(o)}, \beta_o$	3.56	[17]
ZnL^+	$Zn^{2+} + L^- = ZnL^+,\ \beta_{aq}$	-3.28	[18]
$HL \cdot A_{(o)}$	$HL_{(o)} + A_{(o)} = HL \cdot A_{(o)}, K_{LA}$	0.46	[19]
A ≡ TBP, tri-n-butyl phosphate			
$A_{2(o)}$	$2A_{(o)} = A_{2(o)}, K_{dim,o}$	0.82	[20]
$A_{(o)}$	$A = A_{(o)}, K_d$	0.13 K_d = 1.34	[20]
$A_{(enol)}$	$A_{(keto)} = A_{(enol)}, K_{enol}$	0.78	[10]
$H_2O \cdot A_{(o)}$	$H_2O + A_o = H_2O \cdot A_o, K_{d,w}$	-0.379	[21]
$(H_2O)_2 \cdot A_{(o)}$	$H_2O + H_2O \cdot A_o = (H_2O)_2 \cdot A_o, K_{d,w}$	-0.106	[10]
$A \cdot C_6H_{6(o)}$	$A_{(o)} + C_6H_{6(o)} = A \cdot C_6H_{6(o)}, K_{d,b,o}$	-0.7 (0.13)	[20]
$C_6H_{6(o)}$	$C_6H_6 = C_6H_{6(o)}, K_b$	0.77	[22]
Echilibrele Zn^{2+} în faza apoasă			
$ZnOH^+$	$Zn^{2+} + H_2O = ZnOH^+ + H^+, K_{11}$	-8.96	[23]
$Zn(OH)_2^0$	$Zn^{2+} + 2H_2O = Zn(OH)_2^0 + 2H^+, K_{12}$	-17.82	[23]
$Zn(OH)_3^-$	$Zn^{2+} + 3H_2O = Zn(OH)_3^- + 3H^+, K_{13}$	-28.05	[23]
$Zn(OH)_4^{2-}$	$Zn^{2+} + 4H_2O = Zn(OH)_4^{2-} + 4H^+, K_{14}$	-40.41	[23]
$Zn(OH)_{2(S)}$	$Zn(OH)_{2(S)} + 2H^+ = Zn^{2+} + 2H_2O, K_{S,H}$	11.38	[23]

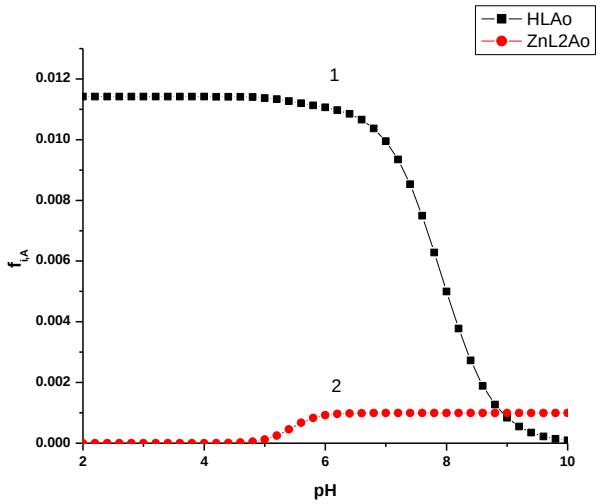


Fig. 1. Diagrama distribuției speciilor care conțin A în fazele apoasă și organică (benzen) pentru sistemul „Zn^{2+} - *HTTA - TBP*". Concentrațiile, mol L^{-1}: C^0 (Zn^{2+}) = 1 ·10^{-4}; C^0 (HTTA) = 0.1; C^0 (TBP) = 0.5; 1) $HL \cdot A_{(o)}$; 2) $ZnL_2 \cdot A_{(o)}$

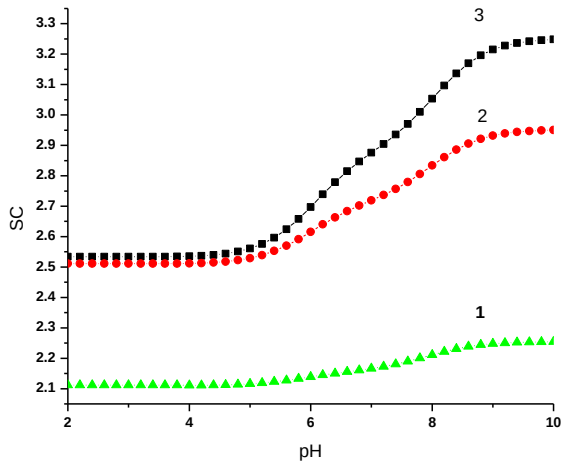


Fig. 2. Variația coeficientului sinergic (*SC*) în funcție de pH pentru sistemul „Zn^{2+} - *HTTA - TBP*". Concentrațiile, mol L^{-1}: C^0(Zn^{2+}) = 1 ·10^{-4}; C^0(HTTA) = 0.1; C^0(TBP): 1) 0.1; 2) 0.5; 3) 1.0

Figura 1 prezintă distribuția speciilor *A* în ambele faze. Excluzând speciile predominante *A*, A_o și $H_2O{\cdot}A_{(o)}$, doar două specii persistă în cantități semnificative în benzen: $HL \cdot A_{(o)}$ și $ZnL_2 \cdot A_{(o)}$, fiecare incluzând cei doi liganzi. Conform așteptărilor, în absența anionilor anorganici, *SC* rămâne pozitiv pe întregul interval de pH, așa cum este descris de formula (12) (Figura 2). În această figură, *SC* > 2.51. Creșterea valorii *SC* odată cu creșterea pH-ului se explică prin reducerea concentrației de echilibru a ligandului neutru *A*.

Concluzii

Acest studiu prezintă un cadru termodinamic pentru prezicerea sinergismului și antagonismului chimic în sistemele de extracție lichid-lichid multicomponente. Metodologia propusă definește precis coeficientul sinergic (*SC*), permițând identificarea exactă a efectelor sinergice și antagoniste. Rezultatele arată că efectele sinergice sunt influențate de stabilitatea termodinamică a complecșilor micști, în timp ce antagonismul apare din reacții specifice în faza organică, cum ar fi complexarea competitivă, instabilitatea aductului și formarea perechilor de ioni. Studiul subliniază importanța interacțiunilor dintre liganzi pentru a evita interpretările greșite ale comportamentului antagonist și propune strategii pentru optimizarea rezultatelor sinergice.

Bibliografie

1. LIU W.; SU H.; ZHANG J.; WANG L.; LIU Y.; LIANG J.; ZHU Z. Synthesis of N-(2-ethylhexyl) - 506 pyridine-4-carboxamide and its synergistic behaviors with dinonylnaphthalene sulfonic acid 507 for the selective extraction of nickel and cobalt. In: *Separation and Purification Technology*. 2022, 286, 120385. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120385
2. ALVIAL-HEIN, G.; MAHANDRA, H.; GHAHREMAN, A. Separation and recovery of cobalt and nickel from end of life products via solvent extraction technique: A review. In: *Journal of Cleaner Production*. 2021, 297, 126592. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126592
3. ZOU, D.; DENG, Y.; CHEN, J.; LI, D. A review on solvent extraction of scandium. In: *Journal of Rare Earths*. 2022, 40(10), 1499-1508. https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.12.009
4. DOURDAIN, S.; ŠPADINA, M.; REY, J.; BOHINC, K.; PELLET-ROSTAING, S.; DUFRÊCHE, J. F.; ZEMB, T. How acidity rules synergism and antagonism in liquid–liquid extraction by lipophilic extractants—Part I: determination of nanostructures and free energies of transfer. In: *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2022, 40(1-2), 86-105. https://doi.org/10.1080/07366299.2021.1899606
5. ATANASSOVA, M. Thenoyltrifluoroacetone: Preferable molecule for solvent extraction of metals—Ancient twists to new approaches. In: *Separations*. 2022, 9(6), 154. https://doi.org/10.3390/separations9060154
6. CUNNINGHAM, J. G.; SCARGILL, D. & WILLIS, H. H. *Harwell, UKAEA-Research group*. AERE-C/M, 1954, 215.
7. BLAKE, C. A.; BROWN, K. B.; COLEMAN, C. F. Solvent Extraction of Uranium (and Vanadium) from Acid Liquors with Trialkylphosphine Oxides. Oak Ridge National Lab. (ORNL), TN, 1955.
8. MARCUS, Y.; KERTES, A. *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*. New York: Wiley-Interscience, 1969, 1037 p. ISBN 9780471568582.
9. ATANASSOVA, M. Assessment of the equilibrium constants of mixed complexes of rare earth elements with acidic (chelating) and organophosphorus ligands. In: *Separations*. 2022, 9(11), 371. https://doi.org/10.3390/separations9110371
10. CHOPPIN, G. R. Studies of the synergistic effect. In: *Separation Science and Technology*. 1981, 16(9), 1113-1126. https://doi.org/10.1080/01496398108057602

11. HEALY, T. V. Synergism with Thenoyltrifluoracetone in the Solvent Extraction of Metallic Species. In: *Nuclear Science and Engineering*. 1963, 16, 413. https://doi.org/10.13182/nse63-a26553
12. ATANASSOVA, M.; KURTEVA, V.; DUKOV, I. The interaction of extractants during synergistic solvent extraction of metals. Is it an important reaction? In: *RSC Advances*. 2016, 6, 81250–81265. https://doi.org/10.1039/c6ra18478b
13. QUINN, J.; SOLDENHOFF, K.; STEVENS, G.; LENGKEEK, N. Solvent extraction of rare earth elements using phosphonic/phosphinic acid mixtures. In: *Hydrometallurgy*. 2015, 157, 298–305. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.005.
14. ZHANG, A.; WANYAN, G. & KUMAGAI, M. Association behavior of 4-acylpyrazolone derivative and tertiary amine of high molecular weight in antagonistic synergistic extraction of palladium. In: *Journal of Solution Chemistry*. 2004, 33, 1017-1028. https://doi.org/10.1023/B:JOSL.0000048052.86416.76.
15. HASEGAWA, Y.; NAKAKO, T.; CHOPPIN, G. Synergistic extraction of europium(III) with benzoic acid and thenoyltrifluoroacetone. In: *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 1983, 1, 745–753. https://doi.org/10.1080/07366298308918425.
16. RYDBERG, J.; CHOPPIN, G. R.; MUSIKAS, C.; SEKINE, T. Solvent extraction equilibria. In: *Solvent extraction principles and practice, revised and expanded.* CRC Press, 2004, pp. 121-217.
17. NASH, K. L.; CHOPPIN, G. R. The thermodynamics of synergistic solvent extraction of zinc (II). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1977, 39.1: 131-135. eBook ISBN 9780429215452
18. POSKANZER, A.M.; FOREMAN, B. M. JR. A summary of TTA extraction coefficients. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1961, 16, 323 – 336. https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80507-1
19. RAMAKRISHNA, V. V.; PATIL, S. K.; PRAKAS, B. H. Solvent extraction and spectrophotometric studies on synergistic extraction of plutonium (IV) by mixtures of thenoyltrifluoroacetone (HTTA) and tri-n-butylphosphate (TBP) in benzene. In: *Separation Science and Technology*. 1979, 14(7), 571-589. https://inis.iaea.org/records/r9b8q-p8g81
20. CHOI, K.; TEDDER, D. W. Molecular Interactions in Tri-n-butyl Phosphate− Diluent Mixtures. In: *Industrial & engineering chemistry research*. 1996, 35(6), 2048-2059. https://doi.org/10.1021/ie950626b
21. LUM, K. H.; STEVENS, G. W.; PERERA, J. M.; KENTISH, S. E. The modelling of $ZnCl_2$ extraction and HCl co-extraction by TBP diluted in ShellSol 2046. In: *Hydrometallurgy*. 2013, 133, 64-74. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.12.001
22. WANG, Y.; WONG, P. K. Determination of Partition Coefficient of Benzene in Water and Its Content Using Phase Ratio Variation Method with Static Headspace Gas Chromatography. In: *Chinese journal of chromatography*. 2003, 21(6), 614-616.
23. POWELL, K. J.; BROWN, P. L.; BYRNE, R. H.; GAJDA, T.; HEFTER, G.; ... WANNER, H. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 5: The Zn^{2+}+ OH^-, Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, and PO_4^{3-} systems (IUPAC Technical Report). In: *Pure and Applied Chemistry*. 2013, 85(12), 2249-2311. http://dx.doi.org/10.1351/PAC-REP-13-06-03

CZU: 577.164.2
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p165-171

STUDIUL TEORETIC AL STRUCTURILOR GEOMETRICE ALE CONFORMERILOR ACIDULUI ASCORBIC

STUDY OF MOLECULAR STRUCTURES OF HIGHLY STABLE CONFORMERS OF ASCORBIC ACID

Purcel Viorica, *UPS „Ion Creangă" din Chișinău*
Arsene Ion, *dr., conf. univ., UPS „Ion Creangă" din Chișinău*

Purcel Viorica, *University Assistent,*
"Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau
ORCID ID: 0000-0002-2785-6277
Arsene Ion, *PhD, Associate Professor,*
"Ion Creanga" State Pedagogical University of Chisinau,
Institute of Chemistry, Chisinau
ORCID ID: 0000-0003-3102-3507

Rezumat. *În această lucrare, conformațiile acidului ascorbic au fost determinate prin calcule computaționale utilizând metoda DFT (teoria funcționalei de densitate) la nivelul teoriei* B3LYP *și setul de bază standard* 6-*31G cu optimizare completă a geometriei. Au fost obținute energiile moleculare și structurile optimizate a 1163 de conformeri ai acidului ascorbic. Analiza suprafeței de energie potențială (SEP) a relevat dependența acesteia de rotația unghiurilor diedre ale grupelor hidroxilice de pe inelul furanic și ale lanțului lateral. Această rotație influențează semnificativ stabilitatea relativă a diferitelor conformații.*
Cuvinte-cheie: *acid ascorbic, stabilitate energetică, conformer, calcule DFT.*

Abstract. *In this paper, the conformations of ascorbic acid were determined by computational calculations using the DFT method (density functional theory) at the B3LYP level of theory and the standard 6-31G basis set with full geometry optimization. The molecular energies and optimized structures of 46 conformers of ascorbic acid were obtained. Analysis of the potential energy surface (PES) revealed its dependence on the rotation of the dihedral angles of the hydroxyl groups on the furanose ring and the side chain. This rotation significantly influences the relative stability of the different conformations.*
Keywords: *ascorbic acid, energetic stability, conformers, DFT calculations.*

Introducere

Vitamina C sau acidul ascorbic, este un nutrient esențial pentru organismul uman, solubil în apă, cu multiple roluri biologice. Una dintre funcțiile sale principale este aceea de antioxidant puternic, protejând celulele împotriva stresului oxidativ cauzat de radicalii liberi. Stabilitatea structurală a vitaminei C este influențată de factori precum pH-ul, temperatura și tipul de solvent. Aceste condiții pot afecta structura conformațională a moleculei, influențând astfel reactivitatea și funcționalitatea sa. Grupele funcționale hidroxilice joacă un rol esențial în stabilitatea și reactivitatea vitaminei C, influențând conformația, capacitatea antioxidantă și interacțiunea cu mediul înconjurător. Studiile computaționale și experimentale arată că poziția și orientarea spațială a acestor grupări determină comportamentul chimic și eficiența biologică a Vitaminei C.

Studiile cristalografice cu raze X au evidențiat structura vitaminei C în stare solidă [1], ceea ce nu arată flexibilitatea sa conformațională în soluție, unde dinamica moleculară este influențată de interacțiunile cu solventul, aspect evidențiat prin tehnici spectroscopice precum [2].

Studiile teoretice anterioare privind stabilitatea conformațională a vitaminei C au utilizat metode de calcul precum teoria funcțională a densității (DFT) și metode ab initio pentru a analiza structura și proprietățile acestei molecule [3]. Aceste cercetări au oferit informații valoroase despre conformațiile preferențiale și stabilitatea energetică a vitaminei C. Au fost analizați un total de 36 de conformeri, dezvăluind că suprafața de energie potențială este influențată în primul rând de rotația lanțului lateral. Lucrarea [4] se concentrează pe geometria optimizată a acidului ascorbic folosind teoria funcțională a densității (DFT), unde se analizează diferite moduri vibraționale, inclusiv vibrațiile de întindere C-C și C-H, care contribuie la înțelegerea conformației sale. Studiul examinează, de asemenea, potențialul electrostatic molecular (MEP) și densitatea electronică (ED), oferind informații despre distribuția sarcinii și interacțiunile moleculare care influențează conformația acidului ascorbic.

Studiul conformației acidului ascorbic în lucrarea [5] a utilizat metode chimice cuantice și metode ab initio Hartree Fock pentru a determina structura și energiile conformerilor stabili. Cercetarea s-a concentrat pe diferite tipuri de complexe de acid ascorbic/DMSO atât în fază gazoasă, cât și în soluție, dezvăluind o corelație satisfăcătoare între predicțiile experimentale și teoretice cu privire la proprietățile lor structurale. În lucrarea [6], autorii analizează diferitele conformații geometrice ale acidului ascorbic și stabilesc stabilitatea acestora în funcție de solventul utilizat. Studiile au demonstrat că toate conformațiile posibile ale acidului ascorbic devin mai stabile în prezența unui solvent, în special în apă. Referitor la stabilitatea conformațiilor bazate pe orientarea grupelor hidroxil, s-a identificat o structură moleculară stabilă, indicând o stabilitate energetică superioară.

Cu toate acestea, o analiză detaliată a suprafeței de potențial în funcție de unghiurile diedrale ale grupărilor hidroxil (-OH) nu a fost realizată pe larg. O astfel de scanare ar permite o înțelegere mai profundă a structurilor conformaționale și a influenței diferitelor orientări ale grupărilor -OH asupra stabilității și reactivității vitaminei C. Pentru a aborda acest aspect, ar fi necesare studii suplimentare care să efectueze o scanare detaliată a suprafeței de potențial, variind sistematic unghiurile diedrale ale grupărilor hidroxil, cu calcula energiilor relative ale diferitelor conformații și pentru a identifica barierele energetice asociate cu tranzițiile între aceste conformații.

Scopul acestui studiu este de a explora conformațiile posibile ale acidului ascorbic, determinând structurile și stabilitatea lor relativă prin utilizarea unei metode computaționale avansate, (DFT). Acest demers include înțelegerea modului în care energia moleculară și rotația grupelor hidroxilice influențează stabilitatea și proprietățile chimice ale acestei molecule. Acest studiu urmărește să cartografieze suprafața de potențial a vitaminei C prin scanarea simultană a două unghiuri diedrale asociate grupărilor OH. Astfel de studii ar contribui la o înțelegere mai cuprinzătoare a dinamicii conformaționale a vitaminei C.

Metode computaționale

Geometria conformerilor acidului ascorbic a fost optimizată folosind metoda DFT la nivelul teoriei B3LYP/6-31G [12] cu pachetul de programe GAUSSIAN 09 [13]. Optimizarea completă a geometriei moleculare și a energiei a fost realizată în fază gazoasă, fără restricții de simetrie. Identificarea conformațiilor minime și maxime ale moleculei de acid ascorbic a fost efectuată prin

scanarea unghiurilor diedre din jurul grupelor hidroxilice, atât la nivelul inelului furanic, cât și al lanțului lateral.

Rezultate și discuții

Deși are o dimensiune moleculară relativ mică, acidul ascorbic prezintă o arhitectură structurală complexă, caracterizată printr-o flexibilitate conformațională semnificativă, datorită celor patru grupe hidroxil și a celor doi atomi de oxigen, capabili să formeze interacțiuni intra- și intermoleculare, având un aspect cu un impact major asupra proprietăților sale fizico-chimice și a reactivității biologice. Pornind de la o geometrie inițială aleatorie, s-a realizat o explorare sistematică a suprafeței de potențial a acidului ascorbic printr-o scanare conformațională a unghiurilor diedrale asociate grupărilor hidroxilice.

Scanarea a fost efectuată prin variația simultană a câte două unghiuri diedrale, permițând identificarea conformerilor stabili și a barierelor energetice asociate tranzițiilor conformaționale. Figura 1 ilustrează structura moleculară a vitaminei C, evidențiind unghiurile diedrale selectate pentru investigare, fiind scanate sistematic pentru a explora suprafața de potențial și a identifica conformațiile stabile. Această analiză permite obținerea unor rezultate teoretice cât mai precise și mai corecte, esențiale pentru înțelegerea influenței conformației asupra reactivității vitaminei C.

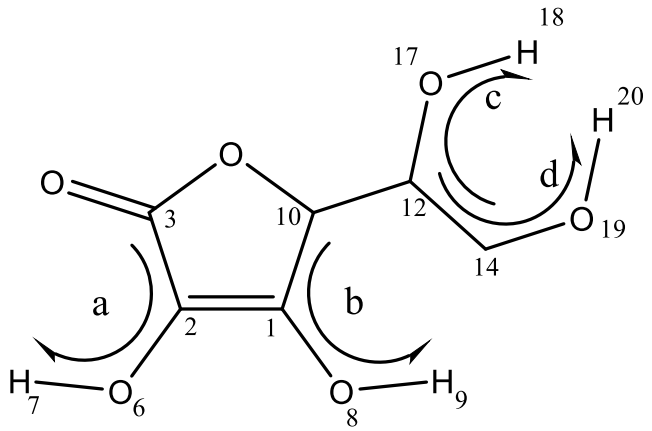


Fig. 1. Structura geometrică inițială a acidului ascorbic unghiurile diedre scanate

Pentru a realiza aceste calcule, s-a convenit asupra selectării câte două grupări hidroxilice apropiate, luând în considerare influențele lor reciproce, care pot contribui la stabilitatea vitaminei C. Astfel, au fost analizate combinațiile **a-b, c-d** și **b-d**, urmărind variația energiei potențiale de suprafață și identificarea conformațiilor cele mai favorabile energetic.

1. **Analiza unghiurilor diedrale *a(C3-C2-O6-H7)* și *b(C10-C1-O8-H9)* în stabilitatea conformațională a vitaminei C**

Prin scanarea unghiurilor diedrale ***a(C3-C2-O6-H7)*** și ***b(C10-C1-O8-H9)***, conform structurii moleculare ilustrate în Figura 1, au fost generate un număr total de 361 de conformații geometrice distincte. Prin analiza energetică a conformațiilor generate, au fost selectate câteva structuri în funcție de valoarea unghiurilor diedrale (Tabelul 1), acestea fiind identificate prin calcularea suprafeței de energie potențială (SEP), unde regiunile de minim energetic sunt evidențiate printr-un gradient cromatic albastru (Figura 2). Diferența de energie dintre conformația C1.1 și C2.4 este, de aproximativ 11,47 kcal/mol, indicând o flexibilitate conformațională semnificativă a sistemului.

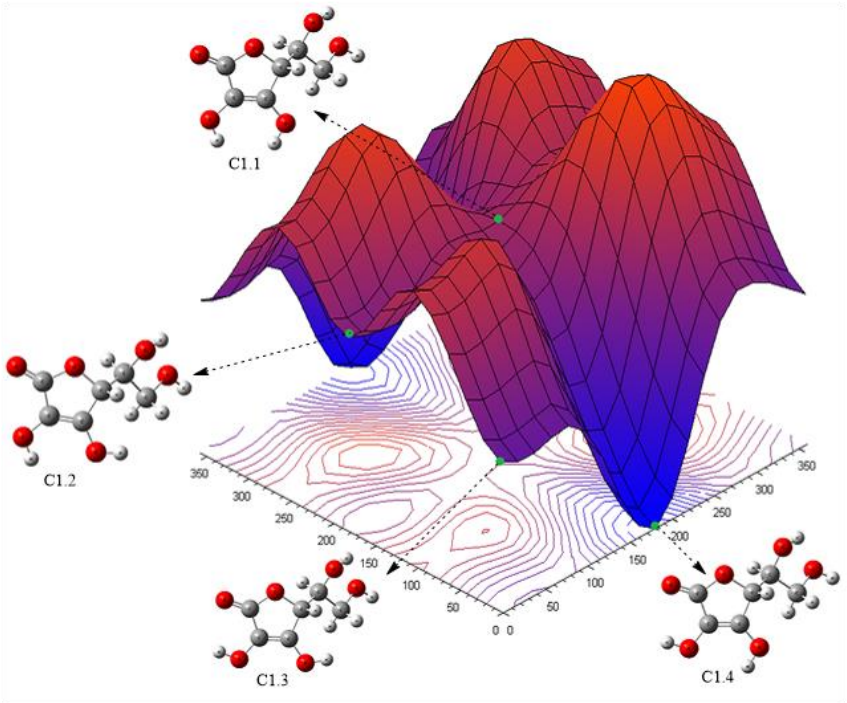


Fig. 2. Suprafața de energie potențială, reprezentată de energia totală în funcție de valorile unghiurilor diedre *a(C3-C2-O6-H7)* și *b(C10-C1-O8-H9)*

Structura moleculară atinge stabilitatea maximă atunci când unghiul diedru definit de atomii ***a(C3-C2-O6-H7)*** are valoarea de 0° și ***b(C10-C1-O8-H9)*** este de 180°. Aceste condiții indică o configurație optimă a moleculei, unde interacțiunile dintre atomi sunt cele mai favorabile, minimizând tensiunile structurale și asigurând o configurație energetică stabilă. Diferența energetică dintre cel mai stabil și cel mai instabil conformer este de -10,47 kcal/mol, evidențiind o variabilitate considerabilă a stabilității acestor forme conformaționale, prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Energia totală pentru conformerii obținuți în urma rotirii unghiurilor diedrale *a(C3-C2-O6-H7)* și *b(C10-C1-O8-H9)*

Conformerul	Energia totală (u.a.e.)	Valorile unghiului diedral	
		a	b
C1.1	-684,504785	180	180
C1.2	-684,507094	180	0
C1.3	-684,510402	0	0
C1.4	**-684,521471**	**0**	**180**

Analizând valorile energetice obținute, putem concluziona că conformerul C1.4 prezintă cea mai mare stabilitate.

2. Ungiurile diedrale *c(C3-C2-O6-H7)* și *d(C10-C1-O8-H9)*

A doua serie de calcule a fost realizată pentru a investiga comportamentul geometric al moleculei sub constrângere parțială, în care anumite unghiuri dihedrale au fost menținute fixe, având scopul de a analiza efectele acestora asupra conformațiilor lanțului lateral. Astfel, unghiurile dihedrale ale inelului furanic, ***a(C3-C2-O6-H7)*** și ***b(C10-C1-O8-H9)***, au fost menținute la valorile de 0° și respectiv 180°, pentru a păstra structura de referință, cea mai stabilă energetic la prima

scanare. Aceste constrângeri au fost aplicate pentru a asigura un punct de plecare stabil al geometriei moleculare.

În paralel, atenția a fost concentrată pe optimizarea poziției unghiurilor diedrale ale lanțului lateral, anume ***c(C14-C12-O17-H18)*** și ***d(C12-C14-O19-H20)***, care au fost ajustate pentru a identifica configurațiile energetic favorabile ale moleculei. Astfel, calculele au vizat în mod specific aceste unghiuri, având în vedere interacțiunile dintre segmentele moleculare și influența acestora asupra stabilității energetice.

Din cele 441 forme conformaționale obținute, au fost selectați 4 conformeri cu diferite valori ai unghiului diedral (Tabelul 2), fiind ilustrate pe diagrama suprafeței de energie potențială (Figura 3).

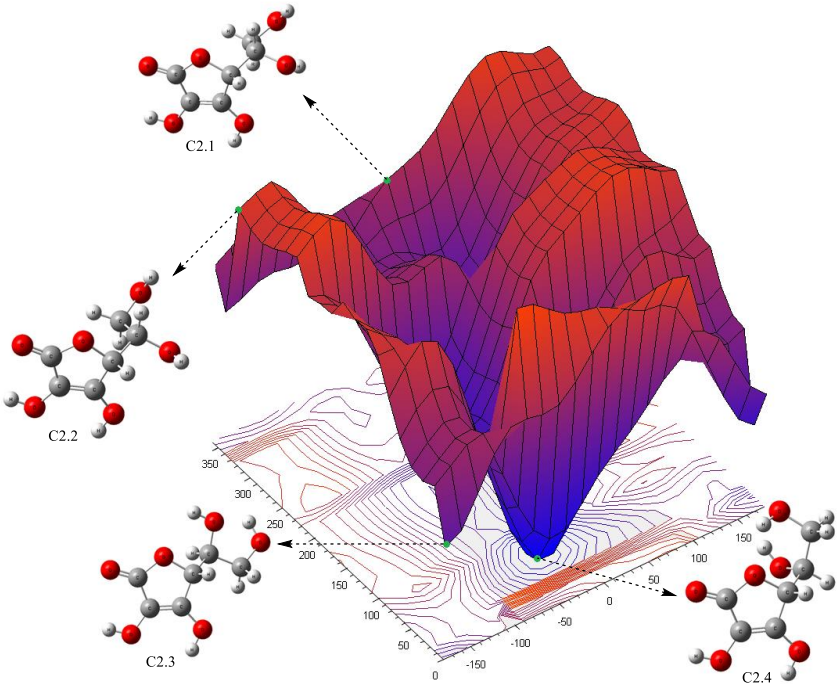


Fig. 3. Suprafața de energie potențială, reprezentată de energia totală în funcție de valorile unghiurilor diedrale *c(C14-C12-O17-H18)* și *d(C12-C14-O19-H20)*

Structura moleculară atinge stabilitatea maximă atunci când unghiul diedru definit de atomii ***a(C3-C2-O6-H7)*** are valoarea de 0° și ***b(C10-C1-O8-H9)*** este de 180°. Aceste condiții indică o configurație optimă a moleculei, unde interacțiunile dintre atomi sunt cele mai favorabile, minimizând tensiunile structurale și asigurând o configurație energetică stabilă. Diferența energetică dintre cel mai stabil și cel mai instabil conformer este de -8,18 kcal/mol, evidențiind o variabilitate considerabilă a stabilității acestor forme conformaționale, prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 2. Energia totală pentru conformerii obținuți în urma rotirii unghiurilor diedrale *c(C14-C12-O17-H18)* și *d(C12-C14-O19-H20)*

Conformerul	Energia totală (u.a.e.)	Valorile unghiului diedral	
		c	d
C2.1	-684,517658	0	0
C2.2	-684,511557	180	35
C2.3	**-684,522437**	**180**	**0**
C2.4	-684,530700	36	54

3. Ungiurile diedrale *b(C2-C1-O8-H9) și d(C12-C14-O19-H20)*

Pentru a explora în detaliu structura conformațională a Vitaminei C, s-a efectuat o a 3-a serie de calcule computaționale, începând cu o structură geometrică inițială în care unghiurile diedrale ***b(C2-C1-O8-H9)*** și ***d(C12-C14-O19-H20)*** au fost setate la 0° și 70°. A fost utilizat o scanare sistematică a unghiurilor diedrale ***b*** și ***d***, cu un increment de 20°, rezultând un total de 361 de conformeri. În Figura 2 este ilustrată suprafața de energie potențială asociată rotațiilor în funcție de unghiurile diedrale ***b(C2-C1-O8-H9)*** și ***d(C12-C14-O19-H20)***, iar regiunile de energie minimă sunt redate de un gradient albastru pronunțat.

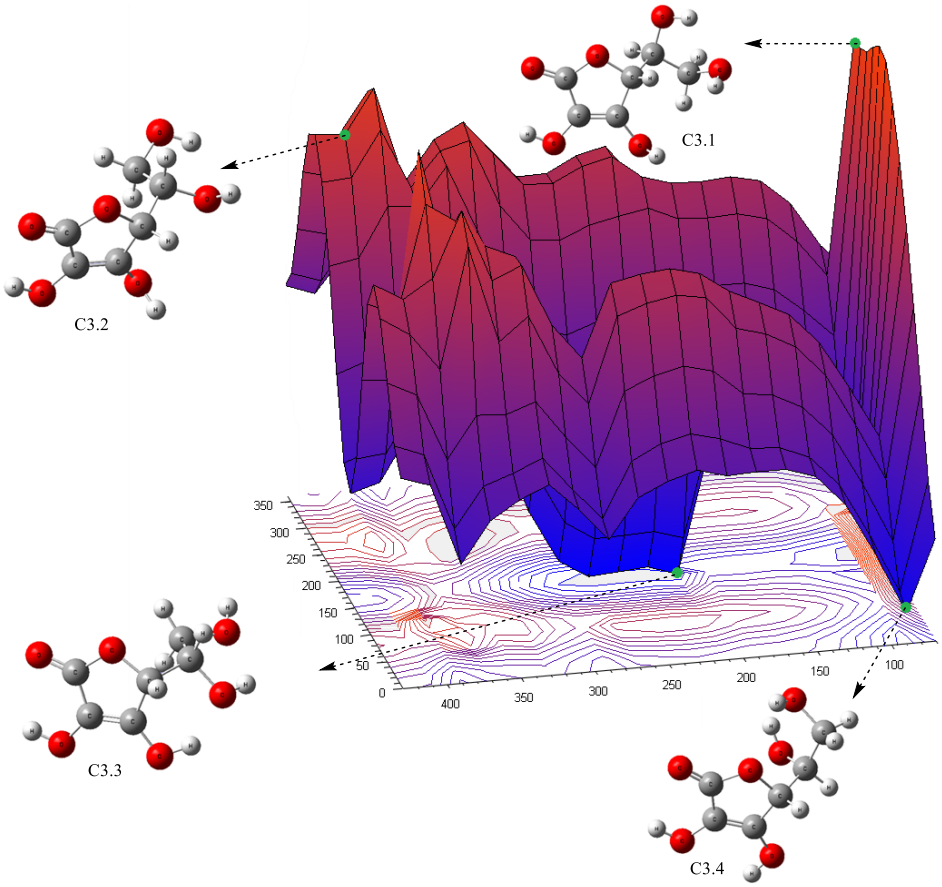


Fig. 4. Suprafața de energie potențială, reprezentată de energia totală în funcție de valorile unghiurilor diedtrale *b(C2-C1-O8-H9)* și *d(C12-C14-O19-H20)*

Specia moleculară C3.3 atinge energia minimă în punctul corespunzător unghiului ***b*** de 160° și ***d*** de 150°. Energia de stabilitate a acestui conformer este de -15,6 kcal/mol, indicând o configurație favorabilă din punct de vedere energetic.

Tabelul 3. Energia totală pentru conformerii cei mai stabil oținuți în urma rotirii unghiurilor diedrale *c(C14-C12-O17-H18)* și *d(C12-C14-O19-H20)*

Conformerul	Energia totală (u.a.e.)	Valorile unghiului diedral	
		b	d
C3.1	-684.506216	120	70
C3.2	-684.509452	100	50
C3.3	**-684.531086**	**160**	**150**
C3.4	-684.529390	0	90

Studiul a demonstrat influența semnificativă a rotației grupelor hidroxilice de pe inelul furanic și lanțul lateral asupra stabilității energetice și proprietăților acidului ascorbic. Analiza suprafeței de energie potențială a permis identificarea celor mai stabile conformații la fiecare dintre cele trei etape de investigare, evidențiind o evoluție clară a stabilității conformaționale. Dintre cele 1163 de conformații evaluate, C1.4, C2.3 și C3.3 au prezentat cele mai scăzute valori energetice în fiecare etapă, **C3.3** fiind cel mai stabil conformer la finalul analizei. Această tendință sugerează o preferință energetică crescută pentru anumite aranjamente specifice ale grupelor hidroxilice, ceea ce poate avea implicații în reactivitatea și interacțiunile moleculare ale acidului ascorbic.

Mulțumiri. *Această lucrare a fost realizată în cadrul subprogramului de cercetare 010603 „Identificarea proceselor tehnologice de epurare, formarea calității și cantității apei și cercetări avansate în chimie computațională și ecologică".*

Concluzii

În urma utilizării calculului DFT la nivelul B3LYP/6-31G, au fost obținute structuri geometrice stabile la fiecare etapă, în funcție de orientarea grupelor hidroxilice, oferind o descriere detaliată a configurațiilor moleculare. Energiile calculate pentru fiecare conformer au permis determinarea stabilității lor relative, iar analiza variatiilor energetice în funcție de rotația grupelor hidroxilice, a furnizat informații despre barierele energetice între diferite forme conformaționale. Studiul a evidențiat impactul rotației grupelor hidroxilice de pe inelul furanic și lanțul lateral asupra stabilității energetice și proprietăților acidului ascorbic, oferind astfel posibilitatea cercetării comportamentului acestei molecule în diverse condiții fizico-chimice.

Bibliografie

1. HVOSLEF J. The crystal structure of L-ascorbic acid, "vitamin C". The x-ray analysis. Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem. 1968 Jan 23;24(1):23-35. doi: 10.1107/s0567740868001664. PMID: 5694641.
2. STEFAN BERGER RMN Vitamin C—A 13C magnetic resonance study, Tetrahedron, Volume 33, Issue 13, 1977, Pages 1587-1589, ISSN 0040-4020, https://doi.org/10.1016/0040-4020(77)80166-X.
3. M.A MORA, F.J MELENDEZ, Conformational ab initio study of ascorbic acid, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, Volume 454, Issues 2–3, 1998, Pages 175-185, ISSN 0166-1280, https://doi.org/10.1016/S0166-1280(98)00288-7.
4. MAGAR, P. G., UPRETY, R., & RAI, K. B. (2024). First-Principles DFT Study of the Molecular Structure, Spectroscopic Analysis, Electronic Structures and Thermodynamic Properties of Ascorbic Acid. The Himalayan Physics. https://doi.org/10.3126/hp.v11i1.65329)
5. NIAZAZARI, N. (2013). Quantum Chemical Study of the Structural Properties of Ascorbic Acid (Vitamin C) in DMSO.
6. ARSENE, Ion, PURCEL, Viorica, CERNEAVSCAIA, Iana. Studiul DFT al influienței solventului asupra stabilității conformerilor neutri ai acidului ascorbic. In: Higher education: traditions, values, perspectives. 27-28 septembrie 2024, Chisinau. Chișinău: CEP UPS „I.Creangă", 2024, pp. 297-301. DOI: https://doi.org/10.46727/c.27-28-09-2024.p297-301, https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/219262
7. A. BECKE, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. In: J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648-5652. doi: 10.1063/1.464913
8. P. STEPHENS, et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. J. Phys. Chem. 1994, 98, 11623-11627. doi: 10.1021/j100096a001

CZU: 546-3
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p172-177

SINTEZA ȘI STRUCTURA CRISTALINĂ A COCRISTALULUI $(2\text{-}O^{-}\text{-}PyH^{+})_2\cdot(2,6\text{-}pydcH_2)$

SYNTHESIS AND CRYSTALLINE STRUCTURE OF THE COCRYSTAL $(2\text{-}O^{-}\text{-}PyH^{+})_2\cdot(2,6\text{-}pydcH_2)$

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

***Ureche Dumitru**, Dr., Institute of Chemistry of MSU, Chisinau,*
ORCID:0000-0001-6511-3426, d.ureche@yahoo.com
***Bulhac Ion**, Dr. Hab., Assoc. Prof., Institute of Chemistry of MSU, Chisinau*
ORCID: 0000-0002-2437-2875
***Bourosh Pavlina**, Dr., Assoc. Prof., Institute of Applied Physics of MSU, Chisinau*
ORCID: 0000-0002-3418-531X

Rezumat. *La interacțiunea 2-hidroxipiridinei (2-OH-Py) cu 2,6-piridindicarbonil diclorură, utilizând acetonitrilul ca solvent, a fost obținut un compus nou de tip cocristal cu formula $(2\text{-}O^{-}\text{-}PyH^{+})_2\cdot(2,6\text{-}pydcH_2)$, în care $2\text{-}O^{-}\text{-}PyH^{+}$ = piridin-1-iu-2-olat, iar $2,6\text{-}pydcH_2$ = acidul 2,6-piridindicarboxilic. Studiul cu raze X, în baza cărui a fost determinată structura cristalină a acestui cocristal, a stabilit că ambii componenți sunt neutri, însă 2-hidroxipiridina este stabilizată ca zwitter-ion. În cristal $2\text{-}O^{-}\text{-}PyH^{+}$ se unesc în dimeri prin intermediul a două legături de hidrogen N–H···O, ca rezultat se evidențiează synthoni de tip $R^2_2(8)$. În lanțuri supramoleculare acești synthoni se unesc prin intermediul legăturilor de hodrogen O–H···O, în care ca donori de protoni sunt antrenate grupările carboxilice, iar ca acceptori – atomii de oxigen din dimeri.*
Cuvinte-cheie: *cocristal, zwitter-ion, synthon.*

Abstract. *The interaction of 2-hydroxypyridine (2-OH-Py) with 2,6-pyridinedicarbonyl dichloride using acetonitrile as solvent led to the formation of a new cocrystal compound with the formula $(2\text{-}O^{-}\text{-}PyH^{+})_2\cdot(2,6\text{-}pydcH_2)$, where $2\text{-}O^{-}\text{-}PyH^{+}$ = pyridin-1-ium-2-olate and $2,6\text{-}pydcH_2$ = 2,6-pyridinedicarboxylic acid. The X-ray study, which was used to determine the crystal structure of this compound, showed that in this compound both components are neutral, but 2-hydroxypyridine is stabilized as a zwitterion. In the crystal, $2\text{-}O^{-}\text{-}PyH^{+}$ associates in dimers via two N–H···O hydrogen bonds, as a result, the synthons $R^2_2(8)$ can be highlighted. In supramolecular chains these synhtons join together through O–H···O hydrogen bonds, involving the carboxyl groups as proton donors and the oxygen atoms in the dimers as acceptors.*
Key words: *cocrystal, zwitter-ion, synthon.*

Introducere

Având ca scop crearea de produse chimice noi în baza 2,6-piridindicarbonil diclorurei a fost realizată reacția dintre aceasta cu 2-hidroxipiridina (2-OH-Py). Ca urmare s-a format un compus nou de tip cocristal cu formula $(2\text{-}O^{-}\text{-}PyH^{+})_2\cdot(2,6\text{-}pydcH_2)$, ca solvent fiind utilizat acetonitrilul. O analiză a Bazei de Date Structurale Cambridge (BDSC) a aratat un singur compus cu așa componente, acesta însă fiind un compus de vanadiu(V), în care carboxilatul bideprotonat coordinează la atomul de metal

tridentat prin setul de atomi ONO, sarcina anionului complex fiind compensată de cationul organic 2-OH-PyH$^+$ [1]. În BDSC există exemple în care 2-OH-Py acționează ca zwitterion, formând cocristale atât cu componente organice [2,3], cât și cu metalorganice [4]. Încercări de a obține liganzi noi prin reacția de condensare au fost efectuate, însă în baza dioximelor [5,6].

Partea experimentală

Metode

Analiza elementală. Conținutul elementelor C, H, N în acest compus a fost stabilit la analizatorul elemental Elementar Analysensysteme GmbH Vario El III.

Spectroscopie IR. La spectrometrul FTIR cu accesoriu ATR (reflexie totală atenuată) Spectrum-100 Perkin-Elmer în intervalul 4000-650 cm^{-1} și în ulei de vaselină în intervalul 4000-400 cm^{-1} au fost înregistrate spectrele FTIR (ATR).

Studiul cristalografic. Structura moleculară și cristalină a compusului a fost stabilită în baza experimentului cu raze X pe monocristal la difractometrul Xcalibur E cu detector CCD și monocromator de grafit, (MoKα cu λ = 0,71073 Å). Parametrii celulei elementare și datele experimentale au fost prelucrate în cadrul complexului de program CrysAlis Oxford Diffraction Ltd [7]. Coordonatele atomilor cristalografic independenți din structura cristalină și parametrii geometrici au fost calculați și precizați folosind complexele de program SHELXS97 și SHELXL2014 [8, 9]. Atomii nehidrogenici și atomii de hidrogen au fost precizați în aproximație anizotropică și izotropică, respectiv. Atomii de H uniți cu C au fost localizați în pozițiile calculate cu ajutorul unui model rigid cu $U_{iso}(H)=1,2U_{eq}(C)$ și $U_{iso}(H)=1,5U_{eq}(C)$, în timp ce atomul de H din fragmentul piridinic a fost găsit din sintezele Fourier, luând în considerație restricțiuni geometrice. Datele cristalografice primite sunt prezentate în Tabelul 1.

Sinteza

Sinteza compusului (2-O$^-$-PyH$^+$)$_2$·(2,6-pydcH$_2$)

Într-un balon se cântăresc 0,060 g (0,20 mmoli) de 2,6-piridindicarbonil diclorură și 0,075 g (0,65 mmoli) de 2-hidroxipiridină, care se dizolvă în 12 mL acetonitril (CH_3CN). Amestecul este pus la refluxare timp de 2 ore (t° ≈ 60-70°C). După dizolvarea componentelor se formează o soluție slab-gălbuie. După 2 ore de refluxare, soluția este filtrată și lăsată la temperatura camerei pentru cristalizare. In 3 zile se formează cristale incolore hexagonale potrivite pentru studiul cu raze X pe monocristal. Randament – 56% (0,060 g).

Găsit, %: C, 57.18; H, 4,41; N, 11.70;

Pentru $C_{17}H_{15}N_3O_6$

calculat, %: C, 57.14; H, 4,23; N, 11.76.

Spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3496 m, 3444 f.s, 3283 s, 3220 m, 3089 m, 2924 s, 2839 m, 2480 s, 1889 m, 1761 m, 1722, f.p, 1671 f.s, 1638 s, 1611 p, 1586 p, 1537 m, 1533 um, 1453 f.s, 1439 m, 1356 f.p, 1350 um, 1290 s, 1260 p, 1227 p, 1179 m, 1151 m, 1136 um, 1097 s, 1079 s, 1026 f.s, 1000 m, 990 s, 955 f.s, 908 s, 892 s, 873 f.s, 853 f.s, 847 s, 773 f.p, 748 f.p, 727 m, 706 f.s, 693 um, 683 p, 642 f.s, 624 f.s, 579 s, 554 f.s, 527 s, 515 s, 473 s, 418 f.s. (Intensitatea relativă a benzilor de absorbție: f.p – foarte putermică, p – puternică, m – medie, s – slabă, f.s – foarte slabă, um – umăr).

Tabelul 1. Date cristalografice și caracteristicile experimentului cu raze X ale cocristalului

Parametrii	Compus
Formula chimică	$C_{17}H_{15}N_3O_6$
Masa moleculară	357.32
Sistemul cristalografic	Monoclinică
Grupul spațial	*I*2/*a*
a, Å	13.2742(6)
b, Å	9.8808(5)
c, Å	12.7094(5)
β, grad	97.168(4)
V, Å^3	1653.94(13)
Z	4
$d_{calc.}$/ g/cm^3	1.435
μ/ mm^{-1}	0.111
F(000)	744
Dimensiunile cristalului	0.22x0.20x0.12
Reflexe colectate / Reflexe independente	2770/1295
Completitudinea / % (θ = 25,24)	99.7
Numărul parametrilor precizați	150
GOOF	1.002
R_1, wR_2 final	R_1 = 0.0404, wR_2 = 0.0986
Indice *R* (toate date experimentale)	R_1 = 0.0563, wR_2 = 0.1083

Rezultate și discuții

În reacția dintre 2-hidroxipiridină (2-OH-Py) și 2,6-piridindicarbonil diclorură (raport molar 1:2) ca solvent acetonitrilul a fost obținut un compus nou de tip cocristal cu formula (*2-O*$^-$-*PyH*$^+$)$_2$·(2,6-pydcH$_2$). Ecuația reacției a decurs conform schemei de mai jos (Figura 1).

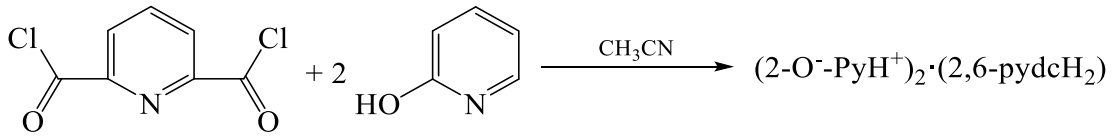


Fig 1. Schema reacției de sinteză a compusului

Spectrul IR al produsului chimic obținut are un contur complicat cu foarte multe benzi de absorbție pe toată regiunea 4000-400 cm^{-1}. Utilizarea metodei spectroscopiei IR a permis identificarea acidului dipicolinic în formă obișnuită, în care se conțin grupe carboxilice –COOH cu formarea unui

set de legături de hydrogen. Această formă se confirmă prin prezența benzii de absorbție ν(OH)$_{\text{liberă}}$ la 3496 și ν(C=O) la 1722 cm^{-1} [10]. Benzile de absorbție la 3444, 3283, 3220 și 2743 cm^{-1} sunt cauzate de gradul diferit de asociere a grupelor –COOH. Benzile de absorbție la 1638, 1586 și 1453$_{(\text{umăr})}$ cm^{-1} se atribuie oscilațiilor planare ale inelului aromatic. Benzile de absorbție la 3089 și 3001 cm^{-1} se atribuie oscilațiilor ν(CH) din inelele aromatice [11, 12]. Benzile de absorbție late la 2468 și dublă cu picuri la 1890 și 1827 cm^{-1} se atribuie oscilațiilor ν(C=NH$^+$), iar banda dublă include și oscilațiile legăturilor de hidrogen mai puternice formate de către acidul dipicolinic. Tipul substituției în inelele aromatice din componentele cocristalului au fost confirmate de benzile de absorbție intensive de la 772 și 748 cm^{-1}: prima valoare este pentru tipul de substituție 1, 2, 3- , deci pentru trei atomi de hidrogen alăturați, iar a doua valoare – pentru tipul de substituție 1,2-, deci pentru patru atomi de hidrogen alăturați.

Studiul Cristalografic

Studiul cu raze X a stabilit structura compusului obținut și a confirmat crearea unui nou cocristal, format din două componente neutre.

Compusul obținut cristalizează în grupul spațial *I*2/*a* din singonia monoclinică (Tabelul 1). Studiul structural a stabilit că în partea asimetrică a celulei elementare sunt localizați în poziție generală o moleculă de hidroxipiridină și ½ din acidul dicarboxilic. Cu atât mai mult, în rezultatul determinării structurii moleculare s-a evidențiat că molecula de hidroxipiridina este stabilizată ca zwitter-ion - *2-O$^-$-PyH$^+$*, așa cum în ea a avut loc transferul de proton de la gruparea hidroxilică la atomul de azot piridinic. Raportul stoichiometric între aceste componente cristalografic independente conduce la formula compusului (*2-O$^-$-PyH$^+$*)$_2$·(2,6-pydcH$_2$). Structura acestui compus este prezentată în Figura 2.

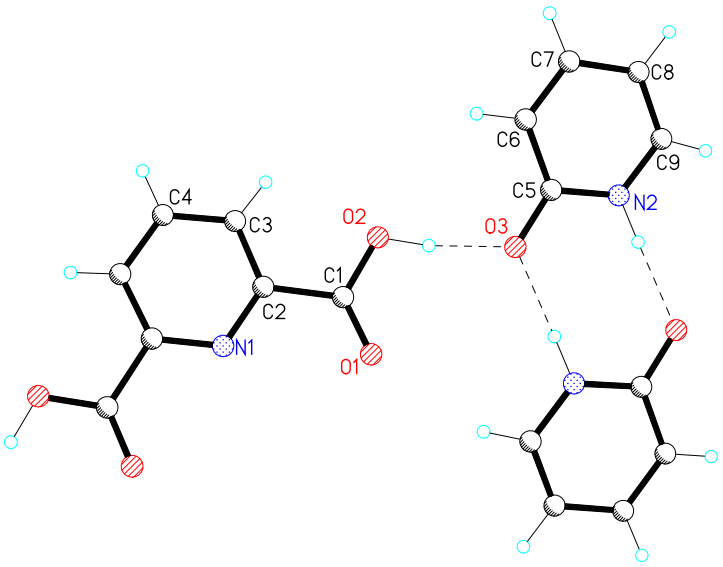


Fig. 2. Structura moleculară a compusului de tip cocristal cu notarea atomilor de bază

În cristal *2-O$^-$-PyH$^+$*se unesc în dimeri centrosimetrici prin intermediul a doua legături de hidrogen N(2)–H···O(3), formând un synthon din 8 atomi de tip $R^2_2(8)$ (Tabelul 2, Figura 2). Aceștea se asociază în lanțuri prin intermediul legăturilor de hodrogen O(2)–H···O(3), în care ca donori de protoni sunt antrenate grupările carboxilice ale 2,6-pydcH$_2$, iar ca acceptori – atomii de oxigen din

dimeri (Figura 3). Stabilizează lanțurile în structură legăturile de hidrogen fine C(9)–H···O(1), pe când acestea se unesc între ele prin C(6)–H···O(1).

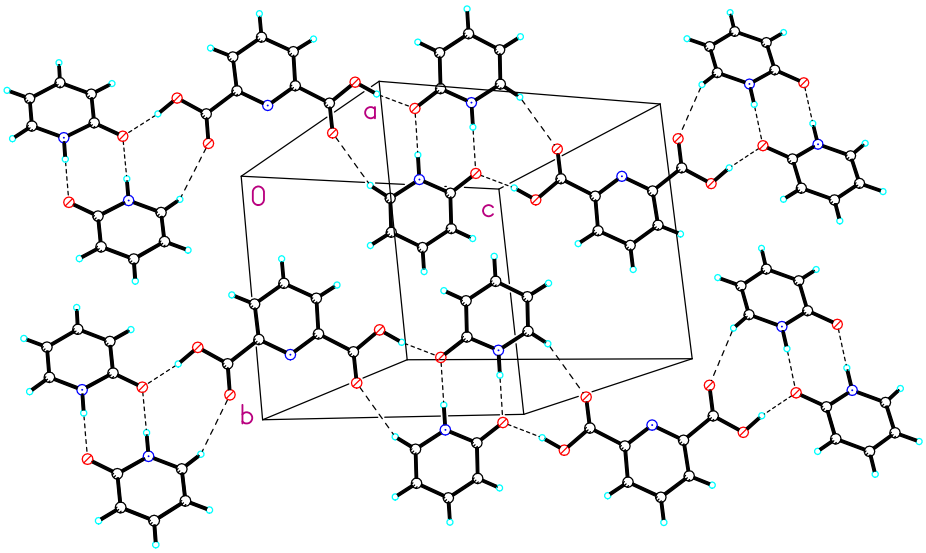


Figura 3. Formarea în cocristal a lanțurilor cu antrenarea celor două componente

Tabelul 2. Legăturile de hidrogen din cocristal (distanțe (Å) și unghiuri (grad))

D–H···A	(D–H)	(H···A)	(D···A)	(DHA)
O(2)–H···O(3)	0.97	1.61	2.581(2)	172
N(2)–H···O(3)$^{\#1}$	0.96	1.82	2.782(2)	175
C(6)–H···O(1)$^{\#2}$	0.96	2.63	3.290(2)	127
C(9)–H)···O(1)$^{\#1}$	0.95	2.53	3.395(2)	153

Tansformările simetrice pentru generarea atomilor echivalenți:
$^{\#1}$ –*x*+1, –*y*+2, –*z*+1; $^{\#2}$ –*x*+1, *y*–1/2, –*z*+1/2.

Concluzii

La interacțiunea 2-hidroxipiridinei (2-OH-Py) cu 2,6-piridindicarbonil diclorură (2,6-pydcCl_2) în acetonitrilul a fost obținut un compus nou de tip cocristal. Studiul cu raze X a stabilit că aceste componente în compus sunt în raport 2:1. Prin determinarea structurii compusului s-a stabilit că ambii componenți sunt neutri, însă 2-hidroxipiridina este stabilizată ca zwitter-ion. Ca urmare formula corectă a compusului este $(2\text{-}O^{-}\text{-}PyH^{+})_2\cdot(2,6\text{-pydcH}_2)$. În cristal doi câte doi $2\text{-}O^{-}\text{-}PyH^{+}$ se unesc în dimeri centrosimetrici prin intermediul a doua legături de hidrogen N–H···O, formând un synthon de tip $R^2_2(8)$, care se asociază în lanțuri prin intermediul legăturilor de hidrogen O–H···O cu antrenarea moleculelor de acid dicarboxilic.

This work was supported by subprograms 010602 and 011202.

Bibliografie

1. KOLESA-DOBRAVC, T.; MEDEN, A.; PERDIH, F. Influence of noncovalent interactions on the structures of metal–organic hybrids based on a [VO_2(2,6-pydc)]− tecton with cations of imidazole, pyridine

and its derivatives. *New Journal of Chemistry*. 2015, 39(6), 4265-4277. https://doi.org/10.1039/C5NJ00164A (IF: 2.6).

2. WIJAYA, K.; MOERS, O.; BLASCHETTE, A.; JONES, P.G. Polysulfonylamine, CXII. Neues aus der Festkörperchemie der 2-Pyridone: Isolierung und Röntgenstrukturen von Bis(2-pyridon)hydrogen(I)- und Bis(6-methyl-2-pyridon)hydrogen(I)-dimesylamid / Polysulfonylamines, CXII. A Novel Solid-State Aspect of 2-Pyridones: Isolation and X-Ray Structures of Bis(2-pyridone)hydrogen(I) and Bis(6-methyl-2-pyridone)hydrogen(I) Dimesylamides. *Zeitschrift für Naturforschung B:Chemical Sciences. 1999,* 54(5), 643-648. https://doi.org/10.1515/znb-1999-0512 (IF: 0.8).
3. CHUA-HUA, Yu. Benzene-1,2-dicarb-oxy-lic acid pyridinium-2-olate (1/1). *Acta Crystallogrphica, Section E: Crystallographic communications.* 2012, 68(7), o1989. https://doi.org/10.1107/S1600536812023914 (IF: 0.6).
4. KESSISSOGLOU, D.P.; KIRK, M.L.; BENDER, C.A.; LAH, M.S.; PECORARO, V.L. A bent mixed-valence manganese(III/II/III) complex: a new class of trinuclear, acetate bridged Schiff's base compounds exhibiting a g=2 multiline e.s.r. signal. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications.* 1989, (2), 84-86. https://doi.org/10.1039/C39890000084 (IF: 4.3).
5. URECHE, D.; BULHAC, I.; CIOCARLAN, A.; ROSHCA, D.; LUPASCU, L.; **BOUROSH, P.** Novel vic-dioximes: synthesis, structure characterization, and antimicrobial activity evaluation. *Turkish Journal of Chemistry. 2021, 45(6), 1873-1881*. https://doi.org/10.3906/kim-2104-24 (IF: 1,236).
6. URECHE, D.; BULHAC, I.; SHOVA, S.; BOUROSH, P. Pseudomacrocyclic Bis(dianilineglyoximato)cobalt(III) Complex Cations: Synthesis and Structures. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2022, 48(6), 333-343. https://doi.org/10.1134/S1070328422060070 (IF: 1,814).
7. CrysAlis RED, O.D.L. Version 1.171.34.76.2003.
8. SHELDRICK, G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica, Section A*, 2008, 64(1), pp. 112-122. https://doi.org/10.1107/S0108767307043930 (IF: 2.331)
9. SHELDRICK, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica, Section C*. 2015, C71(1), pp. 3-8. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218 (IF: 1.184).
10. BELLAMY, L.J. *The infra-red spectra of complex molecules*. London: Methuen and Co, 1954. 590 p.
11. GORDON, A.J., FORD, R.A. *The chemist's companion: A handbook of practical data, tehniques and references*. New York: Wiley, 1972. 560 p. ISBN 0471315907
12. NAKANISHI, K. *Infrared absorbtion spectroscopy*. Tokyo: Nankodo, 1962. 219 p.
13. HESS, C.R.; WEYHERMÜLLER, T.; BILL, E.; WIEGHARDT, K. Influence of the Redox Active Ligand on the Reactivity and Electronic Structure of a Series of Fe(TIM) Complexes. *Inorganic Chemistry*. 2010, 49(12), pp. 5686-5700. https://doi.org/10.1021/ic100586h (IF: 5.436)
14. LI, L.; GOMES, C.S.B; GOMES, P.T.; DUARTE M.T.; FAN Z. New tetradentate *N,N,N,N*-chelating α-diimine ligands and their corresponding zinc and nickel complexes: synthesis, characterisation and testing as olefin polymerisation catalysts. *Dalton Transactions***,** 2011, 40(13)**,** pp. 3365-3380. https://doi.org/10.1039/C0DT01308K (IF: 4.569)

CZU: 638.162:543(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p178-184

STUDIUL INDICILOR FIZICO-CHIMICI DE CALITATE ȘI CONȚINUTUL METALELOR GRELE DIN COMPONENȚA UNOR SORTURI DE MIERE DE ALBINE AUTOHTONE

STUDY OF PHYSICOCHEMICAL INDICATORS OF QUALITY AND CONTENT OF HEAVY METALS IN HONEY COMPONENTS OF SOME LOCAL TYPES OF BEEKEEPING

Vutcariov Silvia, *studentă, UPS „Ion Creangă" din Chișinău*
Melentiev Eugenia, *dr., conf. univ., UPS „Ion Creangă" din Chișinău*

Vutcariov Silvia*, student, Ion Creanga" SPU of Chisinau*
ORCID:0009-0008-7594-5320, silviacapatina5@gmail.com
Melentiev Eugenia*, PhD, Associate Professor, "Ion Creanga" SPU of Chisinau,*
ORCID: 0000-0003-4919-4726, eugenia.melentiev@gmail.com

Rezumat. *Mierea, produs apicol obținut din prelucrarea nectarului de albine, este un aliment natural cu multiple beneficii pentru sănătate. Activitatea albinelor (Apis mellifera) este influențată de starea ecologică a mediului (sol, apă, aer, plante). Metalele grele (Cd, Pb, Hg, Cu) reprezintă poluanți periculoși, fiind emise în atmosferă prin procese industriale și arderea combustibiului, având o persistență ridicată în ecosisteme. Studiile privind calitatea mierii au inclus analiza sortimentelor monoflore și poliflore, evaluarea fiind realizată în baza indicilor fizico-chimici: conținutul de apă, zahăr invertit, zaharoză, hidroximetilfurfurol, indicele diastazic, aciditate și cenușă. Rezultatele au arătat că indicii fizico-chimici, conținutul metalelor grele și al antibioticelor din probele analizate nu depășesc limitele maxime admise stabilite de normele europene și internaționale.*
Cuvinte-cheie: *miere de albine, zahăr invertit, hidroximetilfurfural, indice diastazic, metale grele, antibiotice.*

Abstract. *Honey, a beekeeping product obtained from the processing of bee nectar, is a natural food with multiple health benefits. The activity of bees (Apis mellifera) is influenced by the ecological state of the environment (soil, water, air, plants). Heavy metals (Cd, Pb, Hg, Cu) are dangerous pollutants, being emitted into the atmosphere through industrial processes and fuel combustion, having a high persistence in ecosystems. Studies on the quality of honey included the analysis of monofloral and polyfloral varieties, the evaluation being carried out based on physicochemical indices: water content, invert sugar, sucrose, hydroxymethylfurfural, diastase index, acidity and ash. The results showed that the physicochemical indices, the content of heavy metals and antibiotics in the analyzed samples do not exceed the maximum permissible limits established by European and international standards.*
Keywords: *honey, invert sugar, hydroxymethylfurfural, diastase index, heavy metals, antibiotics.*

Introducere

Mierea este un aliment natural, apreciat în întreaga lume, produs de albine și reprezintă o substanță siropoasă, dulce, cu aspect semifluid, vâscoasă sau cristalizată, cu o aromă caracteristică plantei melifere de unde a fost colectat nectarul. Producerea mierei este un proces complex, de transformare a nectarului, care se începe cu recoltarea acestuia și se termină cu conservare și depozitarea în celulele fagurilor. Culoarea diferă de la incolor până la neagră în raport cu substanțele colorate din nectar și de pigmenții vegetali (carotenul, clorofila, xantofila [1]. Mierea de culoare închisă conține mai multe minerale și proprietăți benefice. Gustul și textura depinde de tipul florilor

de unde a fost recoltat nectarul și poate fi monofloră, care provine din nectarul unei singure specii de plante și polifloră care provine din nectarul colectatde la diferite plante. Mierea este un amestec bogat de compuși chimici extrem de complex care conține peste 180 de substanțe diferite [2]. Există numeroși factori care influențează compoziția chimică a mierei precum calitatea nectarului, de regiunea în care este produsă, de origenea sa botanică, de sol, de zona climatică, de umiditate și de procesul de depozitare [2].

Principalele componente sunt carbonohidrații (zaharurile) prezentate de fructoza și glucoza care direct sunt asimilate fără o prelucrare specială și organismul le transfotmă în energie. Raportul dintre fructoză și glucoză se aplică la aptecierea gradului de cristalizare a mierei [3].

Cristalizarea mierei este un poces natural. Majoritatea sorturilor de miere pură, netratată termic are o tendință naturală de a cristaliza în timp. Procesul de cristalizare implica glucoza datorită solubilitații sale scăzute în apă, în timp ce fructoza se caracterizează prin solubilitate mai mare (de 4,4 ori mai solubilă în apa comparativ cu glucoza) și va rămine fluidă pentru mai mult timp. În cazul când raportul fructoză/glicoză esta mai mic ca 1,0 se indică o cristalizare mai rapidă, iar raportul mai mare - are loc o cristalizare mai lentă. Raportul ideal ar trebui sa varieze între 0,9 și 1,35 [3].

Conform studiilor recente[5] mierea poate fi considerată o soluție care conține apoximativ 80 - 85% zaharuri. În mod adecvat, mierea prelucrată și conservată are umiditatea 16-18%, în timp ce nectarul colectat are un conținut de 50% apă, dar căpăcirea celulolor din faguri se face când umiditatea este de maxim 20%. Conținutul de apă este un criteriu pentru evaloarea calității mierei și pentru stabilirea termenului de pastrere.

Un idicator important pentru procesul de cristalizarea mierei este raportul dintre glucoză/apă. Cu cât raportul este mai mare de 2,0 cu atât prosecul de cristalizare este mai rapid și cristalzarea este mai lentă când raportul este mai mic de 1,7. Conținutul scăzut de apă inhibă creșterea microbiană din miere și termenul de pastrare poate fi mai mare. Astfel, constituenții majori ai mierei sunt: substanțele zaharoase și apa, care constituie 98% și doar 2% reprezintă substanțe nezaharoase care determină valoarea biologică (Figura 1).

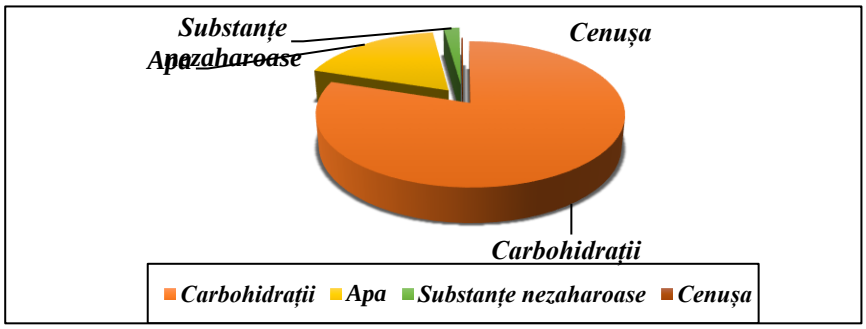


Fig. 1. Compoziția chimică a mierei de albine

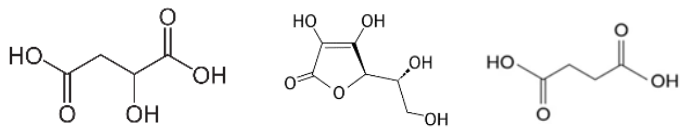
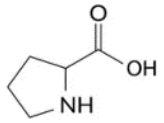
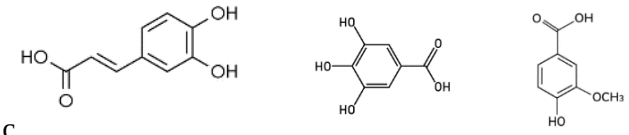
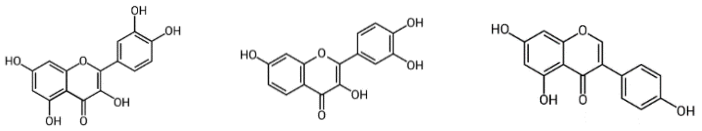
Mierea este o sursă valoroasă de nutrienți și beneficiază de proprietăți oxidative și terapeutice, care determină proprietățile sale antimicrobiene, antivirale, antiinflamatorii, antiseptice [5]. Una din cele mai principale proprietăți ale mierei sunt cele antioxidante care se datorează conținutului de:

- ✓ *vitamine* din clasa B tiamina(B_1), riboflavina (B_2), acid nicolinic (B_3), vitamina K, acid folic, piridoxina (B_6);
- ✓ *enzime,* diastaza (convertește amidonul în dextrine), invertaza (convertește zaharoza în fructoză și glucoză), catalaza;
- ✓ *microelemente:* Zn, K, Ca, Mg, Se, Mn;

- ✓ *acizi organici:* acid gluconic, citric, malic, succinic, acetic, formic, butiric;
- ✓ *aminoacizii* se pot distinge circa 20 aminoacizi, conduși de prolina;
- ✓ *polifenolii,* acizii fenolici: elogic, siringic, cafeic, galic, vanilic, cumaric, benzoic,
- ✓ *flavonoide* kaempferol, quercetina, chrysina (Tabelul 1).

Cercetările arată [6] că polifenolii au o importanță deosebită în modelarea protecției stresului oxidativ. Conținutul de compuși polifenolici din miere variază de la 0,01 ia câteva zecimi de mg/kg de miere. Antioxidații, inclusiv poifenolii sunt derivați din polenul și nectarul plantelor și se găsesc în majoritatea sorturilor de miere. Unii polifenoli sunt testați la tratarea cancerului și la inhibarea formării chiagurilor de sânge.

Tabelul 1. Principalii nutrienți din componența mierei de albine

Nutrienți	Formula chimică structurală
1.Carbonohidrații: a. Fructoza $C_6H_{12}O_6$ b. Glucoza $C_6H_{12}O_6$	 a b
2.Acizii organici: a. Malic $C_4H_4O_4$ b. Citric $C_6H_8O_6$ c. Succinic $C_4H_6O_4$	 a b c
3.Aminoacizi: Prolina $C_5H_9NO_2$	
4.Acizi fenolici: a.Cafeic $C_9H_8O_4$ b. $C_7H_6O_5$ c.Vanilic $C_8H_8O_4$	 c a b
a.Flavonoide: a. Quercetina $C_{15}H_{10}O_7$ b. Kaempferol $C_{15}H_{10}O_6$ c. Apigenina $C_{15}H_{10}O_5$	 a b c

Calitatea mierei este influențată și de prezența metalelor grele, antibiotice, pesticide din materia primă polen și nectar colectat de albine de la plantele melifere. Principalele surse de poluare a ecosistemelor cu metale grele sunt emisiile de la transportul auto, industrie, agricultură și poluarea transfrontalieră, care influențează negativ mediul ambiant [5].

Cercetările au demonstrat [6,7] că conținutul metalelor Pb, Cd, Cu în mierea colectată din Republica Moldova diferă de la un sort de miere la altu. S-a relevat că probele de miere extrase din zonele mai afectate precum zona industrială și zona de transport auto au un conținut de Pb și Cu mai mare decât în zona izolată și mai puțin poluată cum sunt în zona forestieră.

În caz de necesitate apicultorii foloseac antibiotice la tratarea diferitor afecțiuni a familiilor de albine din stupi, dar folosirea acestora este nepermisă. Mierea care este contaminată cu reziduuri de antibiotice are proprietăți nutritive diminuate este toxică și prezintă riscuri pentru sanătatea umană.

Mierea odată cu depozitare și maturizare, este supusă unor procese de fermentare, transformare, conservare, iar concentrația metalale grele este mult modificată comparativ cu produsele culese din natură, datorită cărea mierea conține o cantitate mai mică de metale grele și alte substanțe chimice periculoase.

Scopul acestei lucrări s-a axat pe studiul comparativ a parametrilor de calitate a mierei, conținutul de metale grele și atibiotice cercetind 4 sorturi de miere de albine pe parcursul anilor 2024; s-a evaluat autenticitatea sortimentul de miere selectat de la apicultorii din Moldova, deoarece folosirea produselor ecologice pure constituie o problemă esențială pentru societate.

Materiale și metode

Pentru atingerea obiectivelor stabilite, au fost selectate patru tipuri de miere: salcâm, tei, floarea-soarelui și polifloră. Acestea au fost supuse analizei pentru determinarea indicilor fizico-chimici, utilizând diverse metode conforme cu standardul GOST 19792-87, în anul 2024.

Maturitatea și păstrarea mierei pe termin lung sunt caracterizate prin *fracția masică de apă.* Cantitatea de apă dim miere se determină prin mtoda refractomerică și prin uscarea la etuvă.

Parametrul pentru aprecierea gradullui de prospețime a mierei este a*ciditatea* care ce determină prin titrare cu soluție de hidroxid de sodiu cu concentrația de 0,1 N.

Pentru a determina *fracția masică de zahăr invertit* se folosește metoda Elser. În mediu alcalin, zahărul reducător din miere (glucoza și fructoza) transforma sulfatul de cupru (II) în oxid de cupru (I). Conținutul de zahăr reducător se determină în funcție de cantitatea de Cu_2O format în urma transformării.

Cantitatea de z*aharoza* se calculează prin diferența determinată înainte și după invertire (hidroliza acidă), iar determinarea zaharozei se reazlizează folosind metoda Elser. Aceasta constă în următorul: la soluția de miere se adaugă acid clorhidric cu concentrația de 0,1 N, care apoi se neutralizează cu soluție hidroxid de sodiu de 0,1 N.

In indicator important folosit pentru a caracteriza calitatea și autenticitatea mierii se aplică *indicele diastazic,* care determină activitatea amilazei. Acst indice exprimă volumul soluție de amidon cu concentrația de 1% care a fost transformată în dextrine de către amilaza ce se conține in 1g de miete în timp de 1 oră și la temperatura de 45 ^{0}C.

Un produs intermediar, care apare prin invertirea artificială a zaharozei, o parte din fructoză se transformă, punând în libertate *hidroximetilfurfurol*. Acest compus este utilizat pentru a determina falsificarea mierii naturale. Metoda aplicată constă în următorul: la interacțiunea hidroximetilfurfural cu acidul barbituric în prezența p-toluidinei se formează un compus de culoare roșie.

Determinarea conținutului de metale grele din sorturile de miere selectate pentru investigare s-a efectuat prin metoda Spectrometrie de absorbție atomică în Loboratorul de Încercări ale Produselor de Origine Animalieră de la Centrul Republican Diagnostic Veterinar.

Esența metodei de mineralizare [11,12] constă în descompunerea completă a mieri prin arderea probelor într-un cuptor electric la o temperatură de 450 ^{0}C cu obținerea unei substanțe cenușii, care apoi a fost supusă procesului de extracție cu acizi. Metoda extracției cu acizi constă în extragerea metalelor grele din cenușă prin fierbere cu acid azotic și clorhidric. Conținutul metalelor grele au fost determinate prin metoda care se bazează pe măsurarea lungimii de undă a absorbției de rezonanță a vaporilor atomici ai elementului, generat ca rezulatat atomizării electrotermice a probrei în cuptorul cu grafit [6].

Rezultate și discuții

Cercetările efectuate au avut scopul pentru a determina concentrația celor mai principali indici fizico-chimici, în baza cărora s-a evaluat calitatea sortimentului de miere selectate pentru investingare. Valorile celor mai des folosiți ingredienți identificați în autenticitatea mierei de albine sunt prezentate în Tabelul 2 și Figurile 2, 3.

Tabelul 2. Valorile medii ale indicilor fizico-chimici în sortimentul de miere Analizat în anul 2024

Indicii	**CMA**	**Valorile indicatorilor obținuți în**			
		Mierea de salcâm	**Mierea de tei**	**Mierea de floarea soarelui**	**Mierea polifloră**
		Anul 2024			
Indicii	**CMA**				
Fracție masică de apă, %	*max. 20,00*	15,80	*19,20*	17,00	16,60
Aciditatea, cm^3 soluție NaOH/100g	*max. 4,00* *min. 0,05*	0,80	2,49	3,68	3,30
Fracție masică de zahăr invertit,%	*min. 65,00*	76,60	72,00	79,20	77,20
Fracție masică de zaharoză,%	*max. 8,00*	2,30	1,80	2,50	2,00
Conținutul de oximetilfurfurol,mg /kg	*max. 20,00*	2,50	3,20	4,42	3,44
Indicele diastazic, un.Gote	*min. 8,00*	6,90	15,86	26,16	24,50
Conținutul de cenușa,%	*max. 0,50*	0,05	0,15	0,49	0,30

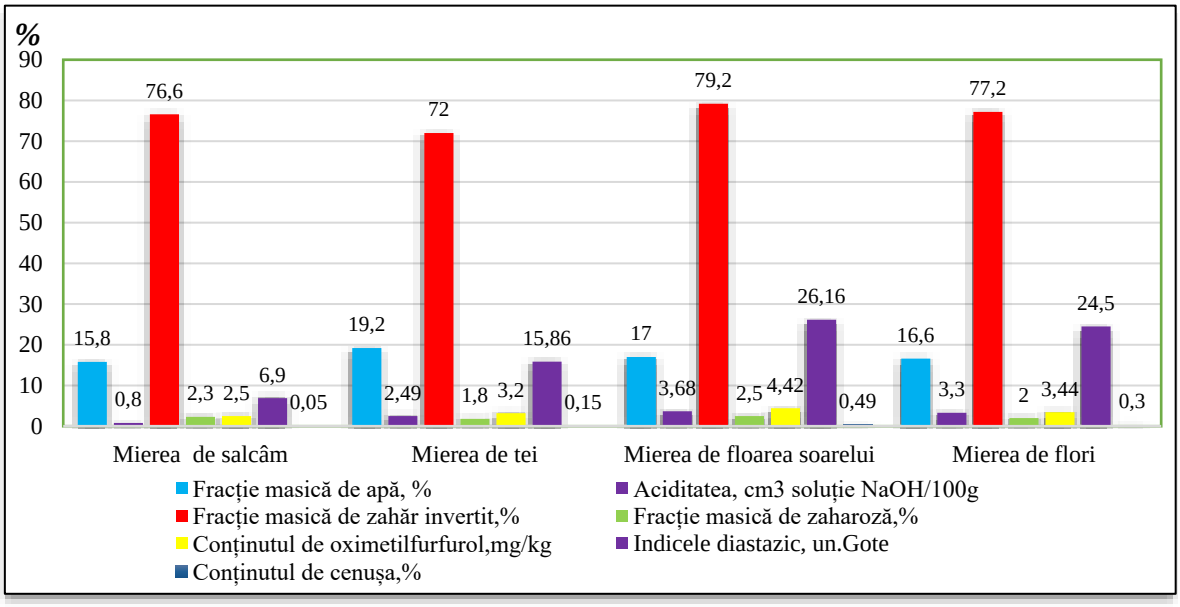


Fig. 2. Conținutul indicilor fizico-chimici din cele 4 sorturi de miere analizate din anul 2024

Mierea este un produs natural apreciat pentru compoziția sa complexă si beneficiile pentru sanatatea umană. Printre cele mai indentificate metale grele sunt Pb, Cd, Cu, provenite din mediu,

activități industrial, emisiile de la arderea combustibiului și utilizarea pesticidelor, iar conținuntul lor în miere diminueaxă calitatea acestea.

Pentru aprecierea autenticității celor 4 probe de miere selectate, s-a efectuat analiza lor privitor la determinarea conținutului de metale grele(Pb; Cd. Cu). Conținutul acestor metale din componența sortimentului de miere selectat este prezentată în Tabelul 3.

Tabelul 3. Conținutul de metale grele în sorturile de miere investigate în anul 2024

Sortul de miere	**Conținutul de metale grele, mg/kg**		
	Plumb (Pb)	**Cadmiul (Cd)**	**Cupru (Cu)**
	Anul 2024		
Miere de salcâm	0,015	0,005	0,019
Miere de tei	0,018	0,005	0,019
Miere de floarea soarelui	0,036	0,009	0,076
Miere de florii (polifloră)	0,026	0,012	0,062
CMA	***max. 1,0***	***max. 0,05***	***max. 0,50***

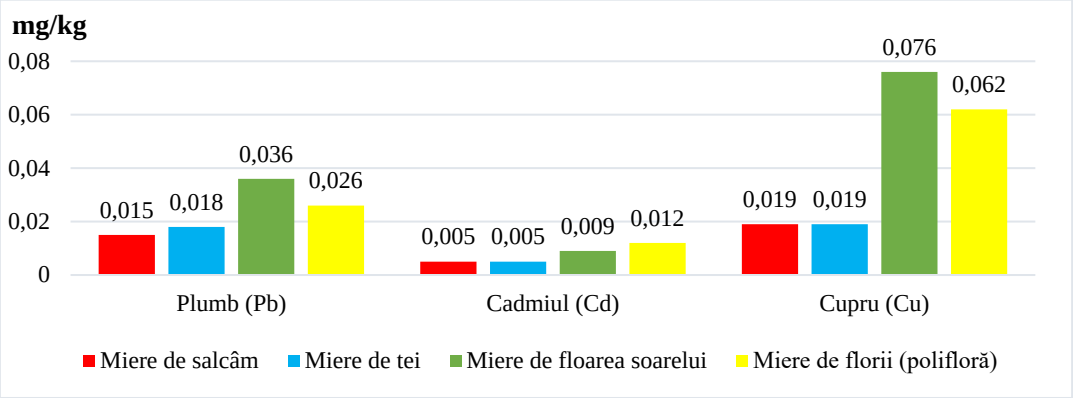


Fig. 3. Conținutul de metale grele în sorturile de miere investigate în anul 2024

Prezența unor antibiotice în componența mierei de albine, este deasemenea influențată negativ asupra calității acestea (Tabelul 4).

Tabelul 4. Conținutul de antibiotice în probele de miere analizate pe parcursul anului 2024

Antibiotice	**CMA**	**Valorile indicatorilor obținuți în:**			
		Mierea de salcâm	**Mierea de tei**	**Mierea de floarea soarelui**	**Mierea poliflor**
		Anul 2024			
Nitrofuran AOZ, µg/kg (ppb)	*Nu se admite*	<0.49	<0.49	<0.49	<0.49
Ampicilina µg/kg	*Nu se admite*	<6.20	<6.20	<6.20	<6.20
Streptocimina, µg/kg (ppb)	*Nu se admite*	<11.71	<11.71	<11.71	<11.71
Tetracicline, µg/kg (ppb)	*Nu se admite*	<7.66	<7.66	<7.66	<7.66

Concluzii

Studiul privitor la determinarea autentificării mierii de albine, bazat pe analiza fizico-chimică, determinarea metalelor grele și evaluarea reziduurilor de antibiotice, confirmă o înțelegere aprofundată a calității și siguranței acestui produs apicol. Rezultatele recente denotă:

1. Parametrii fizico-chimici:

- fracția masică de apă constituie 15,80% și 19,20%;
- aciditatea a înregistrat valori cuprinse între 0,80 și 3,68 cm^3 soluție NaOH/100 g;
- fracția masică de zahar invertit a variat valorile de la 72,00% și 79,20%, conform normei minime de 65%;
- fracția masică de zaharoză a avut valori 1,80% și 2,50% nivelurile fiind sub 8% conform standartului;
- hidroximetilfurfuralul (HMF) a avut valori între 2,50 mg/kg și 4,42 mg/kg, probe situându-se sub limita maximă admisă de 20 mg/kg;
- indicele diastazic a variat între 6,90 și 24,50 un. Gote;
- conținutul de cenușă a avut valorie determinate, cuprinse între 0,05% și 0,49%;

2. Contaminarea cu metale grele:

Valorile determinate pentru Pb 0,015 și 0,036 mg/kg, de Cd 0,005 și 0,012 mg/kg și de Cu 0,019 și 0,076 mg/kg, toate fiind sub limitele maxime admise conform reglementarilor internaționale.

3. Reziduuri de antibiotice:

Analizele prin metoda ELISA confirmă un conținut foarte mic de reziduri de antibiotice, reflectând respectarea bunelor practici apicole.

Bibliografie

1. BANU, C. și al.*Calitatea și controlul produselor alimentare*. București AGTR, 2002, pag. 40.
2. EREMEA, N. și al. *Indicii fizico-chimici și limitele elementelor toxice în mierea de albine*. Stiințe agricole, Nr.1, 2016, pag. 102.
3. SCRIPCA, L. *Cercetări privind procesul de ctistalizare a miereiși metode inovative de prevenirea acestuia*.Rezumat teză de doctor at, Suceava, 2021.
4. ALVAREZ-SUAREZ și col. *Compoziția și activitatea biologică a mierei în accent pe mierea Manuk*a. Alimente 3(3), 2014, pag. 420.
5. CEBOTARI, V., GLIGA, O., RUSI, I. *Conținutul unor metale grele în polenul colectat de albine melifere și legătura acestuia cu factorii mediului ambiant.* Studia Universitatis Moldavile Nr.1(91), Seria Stiințe reale ale naturii, 2 016, pag. 32.
6. GLIGA, O., CEBOTARI, V., BUZU, I., CHIHAI, N. *Conținutul metalelor grele în miere și propolis*.Buletenul ASM, Stiințile vieții, Nr.3(327), 2013, pag. 58.
7. GLIGA, O. *Conținutul metalelor grele în componentele mediului din sona de centru a Republicii Moldova*. Studia Universitatis Moldaviale Nr. 6(86), Seria Șriințe reale și ale naturii, 2015, pag. 98.
8. ГОСТ 30178-96. *Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод опредиления токсичных элементов*. Межгосударственыи Стандарт. Москва, 2010, с. 25-32.
9. ГОСТ Р 52097-2003. *Продукты пчеловодства. Минерализация проб для опредиления токсичных элементов.* Госудаственный Стандарт. Москва, 2003, 7 с.

BIODIVERSITATE ȘI ECOLOGIE

BIODIVERSITY AND ECOLOGY

CZU: 636.7:316(091)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p186-193

INCURSIUNI ÎN BIODIVERSITATE: O EVALUARE CENTRATĂ PE EVOLUȚIA UMANITĂȚII

INTRUSIONS INTO BIODIVERSITY: A HUMAN-CENTERED ASSESSMENT OF EVOLUTION

***Balacci Sergiu**, dr., Institutul de Fiziologie și Sanocreatologie, Universitatea de Stat din Moldova,*
***Ciochină Valentina**, dr., conf. cerc., Institutul de Fiziologie și Sanocreatologie, Universitatea de Stat din Moldova*
***Balan Ion**, dr. hab., conf. univ., Institutul de Fiziologie și Sanocreatologie, Universitatea de Stat din Moldova*

***Balacci Sergiu**, PhD, Institute of Physiology and Sanocreatology, State University of Moldova, ORCID: 0000-0001-9961-6806, sergiobalacci@gmail.com*
***Ciochină Valentina**, PhD, asociate professor, Institute of Physiology and Sanocreatology, State University of Moldova, ORCID: 0000-0003-0741-505X*
***Balan Ion**, PhD, asociate professor, Institute of Physiology and Sanocreatology, State University of Moldova, ORCID:0000-0002-5431-6057*

Rezumat. *Această lucrare își propune să studieze impactul domesticirii câinilor prin perspectiva teoriei dezvoltării societății umane și să examineze avantajele pe care interacțiunea dintre om și câine le aduce biodiversității, evidențiind rolul lor în procesul de creștere personală și progres social. De-a lungul istoriei, câinele a evoluat de la un companion utilitar în Antichitate și Evul mediu, de la un simbol al virtuții și rațiunii în Renaștere, până la un partener multifuncțional în Epoca Modernă, integrându-se profund în viața cotidiană a oamenilor. În fiecare dintre aceste perioade, câinele a reflectat și a contribuit la valorile fundamentale ale societății respective, fiind nu doar un ajutor în activitățile de zi cu zi, dar și un simbol al loialității, protecției și interdependenței dintre om și natură. Dincolo de funcțiile sale practice, câinele a devenit un simbol cultural, religios și științific, având un impact semnificativ asupra evoluției umanității. Astfel, legătura dintre om și câine rămâne una dintre cele mai durabile și emoționante alianțe dintre specii, care a modelat și va continua să modeleze dezvoltarea culturală, socială și științifică a lumii.*
Cuvinte-cheie: *câine, biodiversitate, importanță, evoluție, umanitate*

Abstract. *This paper aims to study the impact of dog domestication from the perspective of human society development theory and to examine the benefits that the interaction between humans and dogs brings to biodiversity, highlighting their role in personal growth and social progress. Throughout history, the dog has evolved from a utilitarian companion in Antiquity and the Middle Ages, to a symbol of virtue and reason during the Renaissance, and finally to a multifunctional partner in the Modern Era, becoming deeply integrated into people's daily lives. In each of these periods, the dog reflected and contributed to the fundamental values of the respective society, being not only an assistant in everyday activities but also a symbol of loyalty, protection, and the interdependence between humans and nature. Beyond its practical functions, the dog has become a cultural, religious, and scientific symbol, having a significant impact on human evolution. Thus, the bond between humans and dogs remains one of the most enduring and emotional interspecies alliances, shaping and continuing to shape the cultural, social, and scientific development of the world.*
Keywords: *dog, biodiversity, importance, evolution, humanity*

Introducere

Niciun alt animal nu are o relație mutualistă mai strânsă cu oamenii decât câinele (Canis familiaris). Studiile genetice recunosc, că câinele domestic provine dintr-un strămoș comun al lupului cenușiu euroasiatc (Canis lupus), domesticirea acestuia începând în perioada Paleoliticului superior, acum aproximativ 15000-20000 de ani. Primele dovezi arheologice, precum rămășițele unui câine îngropat alături de un om într-un mormânt din Bonn-Oberkassel, Germania, datează din jurul anului 14200 î.Hr. Această relație timpurie ar fi fost bazată pe beneficiile mutuale – oamenii au oferit hrană și adăpost, în timp ce câinii au contribuit la vânătoare și la securitate [18; 24].

Câinii au evoluat alături de oameni de-a lungul mileniilor, construind o relație simbiotică, care a influențat profund nu doar evoluția lor, dar și mediile în care oamenii și câinii au coexistat. Această relație strânsă nu a fost doar o simplă interacțiune utilitară, dar a fost un proces complex care a modelat comportamente, ecosisteme și chiar societăți. Povestea câinelui este, în multe privințe, povestea umanității recente, reflectând atât dimensiunile biologice ale adaptării, cât și complexitatea culturală a civilizațiilor care au evoluat împreună cu ei [27].

Studierea interacțiunilor dintre oameni, câini și mediile lor în diverse perioade istorice ne oferă o perspectivă valoroasă asupra istoriei globale. Câinii nu doar că au fost martori ai transformărilor umane, dar au fost parteneri activi, contribuind la succesul vânătorilor-culegători, la dezvoltarea agriculturii și reproducerii animalelor, la securitatea așezărilor și la expansiunea comerțului. Adaptabilitatea lor excepțională, împreună cu selecția umană, a dus la diversitatea raselor de astăzi, fiecare având un rol specific în sprijinirea oamenilor, de la pază și vânătoare la terapie și companie [17].

Înțelegerea acestei relații profunde ne permite să explorăm aspecte esențiale ale istoriei noastre și să reflectăm asupra modului în care gestionăm conexiunile cu lumea naturală. Relația om-câine, construită pe încredere și colaborare, poate servi drept model pentru alte interacțiuni dintre oameni și biodiversitate. În contextul provocărilor globale, cum ar fi pierderea biodiversității, schimbările climatice și urbanizarea rapidă, explorarea istoriei comune dintre oameni și câini poate inspira soluții inovatoare pentru a promova o coexistență sustenabilă. Această legătură, veche de milenii, nu este doar o relicvă a trecutului, dar și un fundament pentru a construi un viitor mai armonios între oameni și natură.

Materiale și metode

Studiul adoptă o abordare multidimensională și calitativă, utilizând metoda inductivă, fiind în același timp exploratoriu, cu o bază solidă în analiza literaturii de specialitate și a documentelor relevante.

Rezultate și discuții

Rolul câinelui în Antichitate

De-a lungul istoriei, câinii au jucat roluri semnificative în diverse culturi și evenimente importante. În perioada preistorică, câinii au fost esențiali în ajutorul oamenilor la vânătoare și supraviețuire. Aceștia contribuiau la prinderea prăzii și oferirea protecției în fața prădătorilor. Existența câinilor domesticiți a permis extinderea teritoriilor de vânătoare și dezvoltarea cooperării între oameni [6].

În Egiptul Antic, câinii erau folosiți în agricultură pentru protecția turmelor și pentru a ajuta la diverse sarcini, precum păzirea recoltelor sau lucrul în câmp. Acest rol esențial a contribuit

semnificativ la dezvoltarea comunităților umane și la organizarea socială [27]. De asemenea, în cultura egipteană antică, câinii, prin asocierea lor cu zeul Anubis, aveau un rol simbolic în protejarea atât a corpului fizic, cât și a celui spiritual al decedaților, fiind ghizi ai sufletelor în viața de apoi. Câinii erau îngropați alături de stăpânii lor, ca semn al unui respect profund. Se credea, că șacalii sau câinii păzesc sufletul împotriva bolilor cauzate de spirite malefice. Deși nu se înțelegea științific, instinctul câinilor de a detecta mirosurile asociate cu infecțiile sau bolile era foarte apreciat, iar comportamentul lor era folosit pentru a identifica animalele bolnave, precum și pentru a izola persoanele bolnave sau muribunde [12; 14].

În Imperiul Ahemenid (Persia Antică), câinii erau folosiți ca paznici și aliați în război. Zoroastrismul, religia dominantă a imperiului, considera câinii sacri, protejați prin legi, având un rol spiritual esențial în protecția gospodăriilor și curățarea impurităților, inclusiv a celor legate de boli. Se credea că lătratul lor alungă forțele răului, care aduceau molime și suferințe [3; 7].

Romanii foloseau câini pentru pază, vânătoare și război. Molossianul, o rasă de câine mare și puternic, era adesea utilizat în arene și pe câmpurile de luptă. Pliniu cel Bătrân menționa că inscripțiile „Cave Canem" („Ferește-te de câine") erau comune în gospodăriile romane, subliniind rolul câinilor ca paznici [31].

Totodată, în Antichitate, câinii au jucat un rol semnificativ în combaterea bolilor, atât prin funcțiile lor practice, cât și prin simbolismul asociat cu sănătatea și protecția. Acest rol este evidențiat în diverse culturi antice, unde câinii erau utilizați pentru vindecare, diagnosticare sau chiar protecția împotriva spiritelor rele, considerate cauze ale bolilor. În Mesopotamia, câinii erau asociați cu zeița Gula (sau Ninisinna), divinitatea vindecării și a medicinii era adesea însoțită de câini, simbolizând vindecarea și loialitatea. Templele dedicate Gulei adesea includeau sculpturi și reprezentări de câini. Câinii erau folosiți în ritualuri de purificare și protecție, iar prezența lor era considerată un semn de vindecare pentru bolnavi. Artefacte și amulete cu reprezentări de câini erau purtate ca talismane [5].

În Grecia Antică, câinii erau folosiți în templele dedicate zeului medicinii, Asclepios. Se credea că limbile lor, prin care lingeau rănile pacienților, aveau proprietăți vindecătoare. În unele cazuri, pacienții dormeau în temple (practică numită „incubatio"), iar câinii îi lingeau pentru a-i curăța de infecții. Într-un context limitat, această practică putea preveni infecțiile [23]. Totodată, în Grecia Antică câinii erau considerați însoțitori loiali ai eroilor. Xenofon, filozof și general grec, a scris un tratat despre vânătoare (Kynegetikos), în care descria calitățile necesare unui câine bun de vânătoare [4]. Argos, câinele eroului grec Ulise din Odiseea lui Homer, este un simbol al loialității. Deși uitat și neîngrijit timp de 20 de ani, Argos își recunoaște stăpânul la întoarcerea acestuia în Itaca, înainte de a muri [28].

În dinastiile Zhou și Han în China Antică, câinii erau apreciați pentru loialitatea lor și erau folosiți pentru protecția gospodăriilor împotriva spiritelor rele, care erau considerate cauze ale bolilor. Figurinele de câini erau plasate la intrarea locuințelor pentru a preveni intrarea spiritelor aducătoare de boală. De asemenea, câinii erau adesea înmormântați alături de stăpâni pentru a-i proteja în viața de apoi. Câinii mici, precum rasa Chongqing, erau folosiți în scopuri simbolice și erau considerați aducători de noroc [9; 29].

În mitologia hindusă, câinii erau considerați mesageri ai zeului morții, Yama și protectori ai sănătății spirituale. Erau respectați ca gardieni ai purității și ajutoare în alungarea energiilor malefice, care ar putea cauza suferințe fizice și psihice [8].

Rolul câinelui în Antichitate a fost, fără îndoială, esențial în viața cotidiană a omului, având funcții multiple, de la protecție și vânătoare până la sprijin în activitățile agricole și gospodărești. În

această perioadă, câinele nu era doar un animal utilitar, dar și o prezență semnificativă în mitologia și religia multor civilizații, simbolizând loialitatea, curajul și conexiunea profundă dintre om și natură.

Rolul câinelui în Epoca Medievală

Pe măsură ce trecem în Perioada Medievală, relația om-câine capătă noi valențe, iar rolul câinelui se diversifică și mai mult. Dacă în Antichitate câinele era, în principal, un partener al omului în activitățile sale esențiale, în Evul Mediu acesta devine nu doar un companion de nădejde, dar și un simbol al valorilor fundamentale ale vremii. Astfel, câinele continuă să fie asociat cu loialitatea și protecția, dar semnificațiile sale se extind și în sfera religioasă și culturală, jucând un rol important în mituri, arte și chiar în viața spirituală a oamenilor.

În Evul Mediu câinele era un protector important al casei și al proprietății. Într-o perioadă în care siguranța personală și protecția bunurilor erau esențiale, câinii erau folosiți pentru a păzi locuințele, fermele și averile de hoți sau de animale sălbatice. Câinii mari, de rasă molosoidă, erau adesea aleși pentru acest rol, datorită forței și agresivității lor [15; 32].

În anumite regiuni, câinii erau folosiți și pentru a ajuta la transportul greutăților, fiind atașați la sanie sau la un car mic. Deși utilizările lor în acest sens nu erau la fel de răspândite ca și în regiunile polare, câinii de tracțiune erau totuși valoroși în zonele montane sau în condiții de teren accidentat.

În perioada medievală, câinele avea și un rol simbolic important în religie și în cultura populară. Acesta era văzut ca un simbol al loialității și al devotamentului, atât față de stăpân, cât și față de Dumnezeu. În context religios, câinii erau asociați cu virtutea fidelității și erau considerați animale pure, capabile de dăruire necondiționată. Aceste trăsături erau frecvent evocate în literatura religioasă și în picturile religioase medievale, unde câinele reprezenta simbolic loialitatea față de divinitate [15; 32]. De exemplu, în tradiția creștină, câinele era văzut ca un simbol al vigilenței, iar în unele legende medievale, câinii erau considerați protectori ai sufletelor, ghidându-le în viața de apoi. De asemenea, câinii aveau și o asociere cu ideea de „curățare" a sufletului, fiind văzuți ca animale care pot alunga răul și impuritatea.

În această perioadă câinele apărea frecvent în literatura medievală ca un simbol al devotamentului față de stăpân. De asemenea, în epoca medievală, câinii erau adesea menționați în povești sau fabule, fiind subiecte ale învățăturilor morale. În aceste povești, câinii erau adesea eroi care se sacrificau pentru binele altora, devenind exemple de virtute [27; 30].

În perioada medievală, câinii erau esențiali în rândul nobilimii, fiind folosiți pentru vânătoare și prinderea animalelor mari, precum cerbii sau mistreții. Această activitate nu era doar recreativă, dar și un mijloc de subzistență. Câinii de vânătoare erau considerați un semn distinctiv al elitei, iar rasele erau selectate cu grijă pentru a reflecta poziția socială a stăpânilor. În portretele nobiliare, câinele apărea frecvent alături de stăpân, subliniind puterea și demnitatea acestora.

Chiar dacă medicina medievală nu era la fel de avansată ca în zilele noastre, câinele avea un rol în cadrul practicilor de vindecare. În unele cazuri, câinii erau utilizați în ritualuri de vindecare, considerându-se că prezența lor ajuta la curățarea aerului sau la alungarea bolilor. De asemenea, câinii erau uneori folosiți pentru a găsi plante medicinale sau pentru a ajuta la tratamentele de vindecare a rănilor [14].

În unele regiuni, câinii erau utilizați și în scopuri militare. De exemplu, câinii de luptă erau folosiți pe câmpul de bătălie pentru a ataca inamicii sau pentru a transporta mesaje sau echipamente. În plus, câinii erau adesea dresați să apere taberele și fortificațiile.

Rolul câinelui în perioada Renașterii

Renașterea a fost o perioadă de renaștere culturală, artistică și științifică în Europa, iar câinele a avut un rol important în aceste transformări, având o semnificație variată în diferite domenii, de la

artă și literatură până la știință și filozofie. Renașterea a fost o perioadă în care artele vizuale au înflorit, iar câinii au fost frecvent reprezentați în picturi, fresce și gravuri. În multe dintre aceste lucrări, câinele simboliza loialitatea, curajul, protecția și devotamentul. De exemplu, în portretele nobililor și ale familiilor regale, câinele era adesea prezent ca un simbol al statutului social, eficienței și rafinamentului fiind asociat cu nobilitatea și cu virtuțile cavalerismului. În acest context, câinele nu era doar un animal de companie, dar și un semn al onoarei și al legăturilor puternice între stăpân și animal [13, 10].

În literatura Renașterii, câinele era folosit ca simbol al fidelității și al dăruirii necondiționate. Filozofii și scriitorii acelei perioade au descris adesea câinele ca o metaforă a relației ideale dintre stăpân și subiect, fiind asociat cu ideea de slujire și încredere. De exemplu, în lucrările autorului umanist precum Erasmus din Rotterdam (1466–1536), câinele putea reprezenta idealul de comportament moral sau de disciplină, reflectând valorile importante ale vremii, cum ar fi virtutea și încrederea reciprocă.

În perioada Renașterii, avansurile în domeniul științei și al medicinii au început să pună accent pe observarea detaliată a naturii și pe studiul organismelor vii. Câinii, fiind un animal domesticit de mult timp, au fost subiectul multor studii, în special în ceea ce privește anatomia și fiziologia. În această perioadă, știința se îndrepta către o înțelegere mai precisă a corpului uman și al animalelor, iar câinele era un subiect important în cercetările legate de biologie și medicina veterinară. Anatomistul italian Andreas Vesalius (secolul XVI) a utilizat câini pentru a studia sistemul cardiovascular, contribuind la înțelegerea funcționării inimii.

De asemenea, în contextul cercetărilor despre comportamentul animalelor, câinele devenea un model pentru studiile privind instinctele, educația și relațiile dintre om și animal. Această perioadă a pus bazele unei abordări mai raționale și mai științifice asupra relației dintre om și animale.

Rolul câinelui în Epoca Modernă

Această perioadă a fost marcată de schimbări rapide în știință, tehnologie, politică și cultură, iar câinele a continuat să fie un companion esențial, având un rol în mai multe domenii, de la muncă și securitate, la educație și sănătate.

Într-o perioadă de expansiune urbană și industrializare, câinele a continuat să fie un protector important al casei și proprietății, iar vânătoarea a rămas o activitate de tradiție în unele regiuni. Câinii de vânătoare, esențiali pentru localizarea și prinderea vânatului, au dus la evoluția unor rase specializate în această activitate. Câinii de rasă, în rândul claselor sociale superioare, au devenit simboluri ale statutului social. De exemplu, în secolul XIX și începutul secolului XX, multe familii regale și aristocrate au avut câini de rasă pentru a-și sublinia statutul, iar anumite rase au continuat să fie considerate un simbol al rafinamentului.

În timpul Primului și celui de-al Doilea Război Mondial, câinii au avut un rol important, contribuind atât pe câmpul de luptă, cât și în sprijinul moral al soldaților. Aceștia au fost utilizați în diverse scopuri militare, inclusiv transportul echipamentelor și al mesajelor, detectarea minelor și salvarea răniților. De asemenea, câinii au fost parte din unități de patrulare și au oferit sprijin emoțional soldaților, menținând moralul acestora în condiții extreme [22]. În perioade de război și catastrofe, câinii de salvare au fost instruiți să localizeze victimele sub dărâmături sau în alte zone periculoase, jucând un rol important în operațiunile de salvare și devenind simboluri ale curajului și devotamentului [23]. În explorările arctice și expedițiile la distanțe mari, câinii s-au dovedit indispensabili, oferind suport vital și demonstrând adaptabilitatea lor în contexte extrem de dificile.

Pe măsură ce știința a avansat în Epoca Modernă, câinii au fost subiecți ai multor experimente științifice, inclusiv în domeniul biologiei, medicinii și psihologiei. De exemplu, faimoasa experimentare a lui Pavlov pe câini a dus la înțelegerea reflexelor condiționate.

Câinii au fost utilizați pentru a ajuta la testarea de medicamente, vaccinuri și tratamente medicale. De exemplu, cercetările lui Banting și Best [2] asupra câinilor au dus la descoperirea insulinei, o descoperire care a revoluționat tratamentul diabetului.

Contribuția majoră a câinilor la dezvoltarea vaccinurilor a fost evidențiată prin lucrările lui Louis Pasteur asupra rabiei în secolul al XIX-lea. Pasteur a folosit câini pentru a dezvolta primul vaccin antirabic, salvând mii de vieți omenești și animale. Experimentele sale au demonstrat că virusul putea fi atenuat prin expunerea la condiții controlate, un moment revoluționar în istoria medicinii. În domeniul cardiologiei, studiile pe câini au ajutat la dezvoltarea tehnicilor de transplant cardiac și by-pass. De asemenea, câinii au început să fie antrenați pentru a ajuta la detecția bolilor, cum ar fi cancerul sau diabetul, având o sensibilitate extraordinară la mirosurile chimice [1].

Începând cu secolul XX, câinii au fost recunoscuți pentru abilitatea lor de a oferi sprijin emoțional și terapeutic. Terapia asistată de animale care folosește câini a devenit un domeniu important în medicina umană. Câinii sunt folosiți pentru a ajuta pacienții cu diverse dezabilități fizice și psihice inclusiv cei care suferă de anxietate, depresie sau traumatisme. Studii recente arată că interacțiunea cu câinii poate reduce nivelul de cortizol („hormonul stresului") și crește producția de oxitocina, hormon asociat cu bunăstarea. De asemenea, câinii de terapie asistată sunt utilizați în spitale în reabilitarea post-traumatică și case de bătrâni pentru a oferi companie și a aduce zâmbete pe fețele celor aflați în suferință [26].

Câinii continuă să joace un rol vital în cercetările biomedicale contemporane. De exemplu, Distrofia Musculară Duchenne (DMD) este studiată folosind câini din rasele Golden Retriever, care prezintă mutații genetice similare celor umane. Studiile au avansat tratamentele genetice inovatoare, precum terapia CRISPR [21; 25].

Un alt rol esențial pe care câinii l-au dobândit în Epoca Modernă este acela de câini ghid pentru persoanele nevăzătoare sau cu alte dezabilități. Aceste animale sunt antrenate pentru a ajuta la orientarea și sprijinirea persoanelor cu deficiențe de vedere, îmbunătățind semnificativ calitatea vieții acestora prin asigurarea de mobilitate și siguranță.

Un alt aspect important al rolului câinelui în perioada modernă este transformarea sa într-un animal de companie esențial, mai ales în contextul urbanizării și al schimbărilor stilului de viață al oamenilor. Câinii ajută la combaterea singurătății, iar mulți oameni au început să adopte câini pentru a-și îmbogăți viața afectivă și pentru a le oferi un sens de apartenență. Astfel, câinii au devenit membri ai familiilor, iar rolul lor s-a mutat dincolo de utilitate în sensul tradițional, spre un rol de sprijin emoțional și social [16].

Concluzie

Câinii au jucat un rol fundamental în dezvoltarea umanității, contribuind nu doar la progresul social și cultural, dar și la evoluția medicinii și științei. În Antichitate, aceștia erau considerați tovarăși de încredere și aliați valoroși în combaterea bolilor, fiind implicați în diverse practici de vindecare și în ritualuri religioase care simbolizau legătura dintre om și natură. Această relație strânsă a pus bazele unei înțelegeri timpurii a importanței colaborării între oameni și animale pentru sănătate.

În perioadele ulterioare câinii au fost esențiali în domenii variate, de la vânătoare și pază până la transportul în condiții extreme. Aceste abilități, alături de instinctele lor naturale, le-au permis să

devină parteneri indispensabili în diferite regiuni și activități zilnice ale oamenilor. În acest sens, câinii nu doar că au demonstrat adaptabilitate și reziliență în fața provocărilor naturale, dar au și avut un impact semnificativ asupra evoluției comportamentale și sociale a oamenilor.

În prezent, câinii continuă să își dovedească valoarea în medicina modernă, participând activ în cercetări de detecție a bolilor și în terapii care îmbunătățesc calitatea vieții oamenilor. Colaborarea între medici, cercetători și dresori face ca impactul lor să fie tot mai semnificativ, cu perspective promițătoare pentru viitor, în domenii precum diagnosticul precoce și tratamentele inovative.

Câinele rămâne un simbol al loialității, al adaptabilității și al parteneriatului interspecii, demonstrând că relația dintre om și câine este nu doar una de prietenie, dar și una esențială pentru progresul uman în diverse domenii. În acest context, importanța câinelui în medicină, dar și în viața cotidiană a omului, va continua să crească, subliniind rolul său de partener esențial în construirea unei lumi mai sănătoase și mai conectate.

Bibliografie

1. ANGLE, C.; WAGGONER, L.P.; FERRANDO, A.; HANEY, P.; PASSLER, T. Canine Detection of the Volatilome: A Review of Implications for Pathogen and Disease Detection. *Front Vet Sci.* 2016, 3:47. doi: 10.3389/fvets.2016.00047. PMID: 27446935.
2. BANTING, F.; BEST, C. The Internal Secretion of the Pancreas. *Journal of Laboratory and Clinical Medicine.* 1923, 8(3), pp. 252-266. DOI: 10.1172/JLM8.3.252.
3. BOYCE, M. *Zoroastrians: Their Religious Beliefs and Practices.* London: Routledge. 2001, 384 p. ISBN-10: 0415187191, ISBN-13: 978-0415187192
4. CAMPBELL, G. *The Oxford Dictionary of the Classical World.* Oxford University Press. 2007, 872 p. ISBN: 9780192801456.
5. COLLON, D. *Ancient Near Eastern Art.* University of California Press. 1995, 320 p. ISBN-10: 0520202342, ISBN-13: 978-0520202344.
6. COREN, S. *The Modern Dog: A Complete Guide to the Breeds of the World.* Chicago: University of Chicago Press. 2002, 352 p. ISBN-10: 0226116060, ISBN-13: 978-0226116060.
7. CURTIS, J.E. The Art and Archaeology of Ancient Persia. *London: I.B.* Tauris. 2007, p. 88. ISBN-10: 1845114056, ISBN-13: 978-1845114055.
8. DONIGER, W. *The Hindus: An Alternative History.* Penguin Books. 2009, 779 p. ISBN: 9781594202056.
9. EBREY, P.B. *The Cambridge Illustrated History of China.* Cambridge University Press. 2010, 384 p. ISBN: 9780521124331.
10. FARAGO, C. The Renaissance and the Exotic: Influence of Eastern Art on Western Art. *Cambridge University Press.* 2005, pp. 200-250. ISBN: 0521536666.
11. HOROWITZ, A. *Inside of a Dog: What Dogs See, Smell, and Know.* Scribner. 2009, 368 p. ISBN-10: 1416573185, ISBN-13: 978-1416573188.
12. HUET, B. The Art of Renaissance Europe. *Thames & Hudson.* 2007, pp. 250-300. ISBN: 9780500203645.
13. IKRAM, S. *The Mummy in Ancient Egypt: Equipping the Dead for Eternity.* Thames & Hudson, 2003. 240 p. ISBN-10: 0500051298, ISBN-13: 978-0500051299.
14. KIPPER, S. *Dogs in the Middle Ages.* Boydell & Brewer. 2017, 256 p. ISBN: 9781783272023.
15. LAMBERT, C.E.D.; FOX, R.A. Companion Animals in the Urban Environment: A Scoping Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health.* 2020, 17(11), p. 3769. DOI: 10.3390/ijerph17113769.
16. LANOË, F. et al. *Early Human-Dog Relationships in North America: Evidence from Swan Point, Alaska.* Science Advances. 2023, 9(12), eaay0513. DOI: 10.1126/sciadv.aay0513.
17. LARSON, G., et al. *Ancient DNA, Modern Analyses: Bridging Disciplinary Divides to Study the Past.* Trends in Ecology & Evolution. 2014, 29(10), pp. 540-550.

18. LUTZ, E.L. Siberian Huskies and the Arctic Sled Dog: Their Use in Transportation in the Arctic and Beyond. *Polar Research*. 1998, 17(4), pp. 45-60.
19. MCCORKLE, J.S. The Role of Dogs in the Indigenous Cultures of Alaska. *Journal of Ethnobiology*. 2004, 24(1), pp. 79-92.
20. MENDELL, J.R., et al. Gene Therapy for Duchenne Muscular Dystrophy. *Annual Review of Medicine*. 2015. 66, pp. 1-15. DOI: 10.1146/annurev-med-050713-123124.
21. ORR, S. The Role of Military Working Dogs in Combat Operations. *Military Medicine*. 2010, 175(5), pp. 329-333.
22. PARKER, R. *Polytheism and Society at Athens*. Oxford University Press. 2005, 576 p. ISBN: 9780199216116.
23. PEARSON, CH. *Collared: How We Made the Modern Dog*. Reaktion Books. 2023, 272 p. ISBN: 9781800816411.
24. PRYHUBER, G.S., et al. Canine Models of Muscular Dystrophy: Advancing Therapeutic Strategies. *Frontiers in Physiology*. 2019, 10, p. 123. DOI: 10.3389/fphys.2019.00123.
25. SACHS-ERICSSON, N., et al. Benefits of Assistance Dogs: A Review. *Rehabilitation Psychology*. 2002, 47(3), pp. 251-277.
26. SERPELL, J. The Domestic Dog: Its Evolution, Behavior, and Interactions with People. *Cambridge University Press*. 1995, pp. 123-145. ISBN: 978-0521428486.
27. STANFORD, W.B. The Ulysses Theme: A Study in the Adaptability of a Traditional Hero, *Spring Publications*. 1992, 340 p. ISBN: 9780882143552.
28. STERCKX, R. *Animals and the Dao in Early China*. State University of New York Press. 2002, 386 p. ISBN: 9780791452707.
29. TODOROV, T. La morale des fables: Un essai sur la littérature médiévale. *Paris: Éditions du Seuil*. 2000, pp. 78-102. ISBN: 978-2020514440.
30. TOYNBEE, J.M.C. *Animals in Roman Life and Art*. Ithaca: Cornell University Press. 1996, 398 p. ISBN-10: 0801496209, ISBN-13: 978-0801496209.
31. WILHELM, H.J. *Animals in Medieval Life and Culture*. Routledge. 2017, 300 p. ISBN: 9781138215020.

CZU: 502.62(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p194-198

ALLIACEAE (LILIOPSIDA) SPECIES IN THE „CĂRBUNA" LANDSCAPE RESERVE

SPECII DE ALLIACEAE (LILIOPSIDA) ÎN REZERVAȚIA PEISAGISTICĂ „CĂRBUNA"

Belous Ștefan, *scientific researcher, „Alexandru Ciubotaru" National Botanical Garden (Institute) of Moldova State University*
ORCID: 0009-0001-8837-6509, stefan.belous@gmail.com

Rezumat. *Articolul conține rezultatele cercetărilor asupra familiei Alliaceae, în special pe speciile rare Allium fuscum Waldst. et Kit. și Nectaroscordum bulgaricum (Janka) Prodan, din cadrul florei Republicii Moldova. Oferă perspective corologice noi și o analiză a stării actuale a acestor taxoni în Rezervația Peisagistică „Cărbuna", inclusiv pentru cercetarea populației și criteriile a Uniunii Internaționale pe criterii de clasificare a populației și raritate.*
Cuvinte-cheie*:* *Rezervație peisagistică „Cărbuna", plante rare, Cartea Roșie a Republicii Moldova*

Abstract. *The research reported in this article focuses on the Alliaceae family, specifically the rare species Allium fuscum Waldst. et Kit. and Nectaroscordum bulgaricum (Janka) Prodan, within the flora of the Republic of Moldova. It provides novel chorological insights and an analysis of the current state of these taxa within the 'Cărbuna' Landscape Reserve, including population research and rarity categorization based on International Union for Conservation of Nature criteria."*
Keywords: *„Cărbuna" Landscape Reserve, rare plants, Red Book of the Republic of Moldova*

Introduction

The present study is based on the phytosociological research on the Alliaceae family conducted in the field and the analysis of literature and herbaria. The Alliaceae specimens collected from the entire territory of the „Cărbuna" Landscape Reserve and stored in the Herbarium of the "Alexandru Ciubotaru" National Botanical Garden (Institute) served as study material. The phytosociological research and the critical analysis were carried out in accordance with the classical comparative-morphological method [1]. When determining the taxonomic affiliation of the collected specimens, making the morphological description and specifying the bioecological and chorological peculiarities of the species, guides for species determination and basic floristic literature related to the researched territory were consulted [2, 3, 4]. The nomenclature of the taxa has been given according to the fundamental literature on this topic [5].

Results and discussion

While processing the data on the Alliaceae family in the territory under study, all the collected herbarium specimens were examined and the published scientific works related to the given family were analysed, establishing the taxonomic composition of the family which includes 6 species: *Allium paniculatum* L., *Allium ursinum* L., *Allium waldsteinii* G. Don fil., *Allium fuscum* Waldst. et Kit., *Allium rotundum* L., *Nectaroscordum bulgaricum* (Janka.) Prodan. Detailed morphological,

biological, ecological, and chorological characteristics of the species are presented in the subsequent section.

Allium paniculatum L. (=*Allium paniculatum* var. *dentiferum* (Webb & Berthel.) Maire & Weill, *Allium paniculatum* var. *podolicum* Asch. & Graebn.). – Ceapă paniculată. – Pale garlic. Perennial plant, geophyte, height: 30-70 cm (Fig. 1).

Blooms in June-July, bears fruits in July-August. Xerophilic, moderately thermophilic, weak

Fig. 1. *Allium paniculatum* L.

acid-neutrophilic. The number of chromosomes 2n=24, 32. It occurs in sandy areas, at the edge of forests with downy oak, or sessile oak with ash, in the plots [17, 19]. Protection status. The species has been included in the Operational checklist of threatened and extinct species. It is territorially protected in the National Park "Orhei", in the State Scientific Reserve "Iagorlac", in the representative sectors with steppe vegetation – "Andriasevca Noua", "Bugeac" and "Dezghingea".

Allium ursinum L. (= *A. ucrainicum* (Kleopow et Oxner) Bordz.; *A. ursinum* L. subsp. *ucrainicum* Kleopow et Oxner, *A. ursinum* var. *ucrainicum* (Kleopow et Oxner) Soó). – Leurdă. – Wild garlic. Perennial plant, geophyte, height: 20-50 cm (Fig. 2). It blooms in May-June; the fruits

Fig. 2. *Allium ursinum* L.

ripen in July-August. The number of chromosomes 2n=14. Mesophilic, mesothermic, weak acid-neutrophilic. It grows in humid valleys, shaded and semi-shaded lands, prefers fertile soils, grows in large groups under sessile oak, ash and linden stands, in the plots.

***Allium waldsteinii* G. Don fil**. (=*Allium rotundum* ssp *waldesteinii* (G. Don fil.) K.Richt.) .Ceapă Valdștein. Perennial plant, geophyte, height: 30-55 cm (Fig. 3). It blooms in July-August; the

Fig. 3. *Allium waldsteinii* G. Don fil.

fruits ripen in July-September. Xeromesophilic, moderately thermophilic, weak acid-neutrophilic. The number of chromosomes 2n=16, 32, 40, 48. It grows solitarily, in small groups or scattered in steppe areas, in glades or clearings in sessile oak and ash groves, in the plots.

***Allium fuscum Waldst.* Et. Kit**.(= *Allium paniculatum* subsp. *fuscum* (Waldst. & Kit.) Arcang.). – Ceapă brună. Perennial plant, geophyte, height: 30-60 cm (Fig. 4). It blooms in June-July; the fruits ripen in July-August. The number of chromosomes 2n=16. Xeromesophilic, moderately

Fig. 4. *Allium fuscum* Waldst. Et. Kit.

thermophilic, weak acid-neutrophilic. It grows in isolated, very small groups. It occurs in steppe areas through glades of downy oak stands, clearings, and at the forest edge in the plots 17, 19. Species with Critically Endangered status. The largest subpopulation covers an area of about 0.5 ha with an abundance of 1-2. The subpopulations are stable, represented by individuals of different age, the plant density reaching up to 2-5 plants per 1m².

Allium rotundum L.(= *Allium rotundum* ssp. *waldsteinii* (G. Don fil.) K. Richt.) – Pur. – Purple-flowered garlic. Perennial plant, geophyte, height: 30-55 cm (Fig. 5). It blooms in July-August; the fruits ripen in August-September. The number of chromosomes 2n=16. 32, 40,48.

Fig. 5. *Allium rotundum* L.

Moderately xeromesophilic, thermophilic, weak acid-neutrophilic. It grows solitarily, in small groups or scattered in steppe areas, through glades of downy oak and ash stands, at the forest edge in the plots 12,19.

Fig. 6. *Nectaroscordum bulgaricum* (Janka.) Prodan

***Nectaroscordum bulgaricum* (Janka.) Prodan** (= *N.dioscoridis* (Sibth. Et Smith) Zahar., *Allium discoridis* Sibth. et Smith). Ceapă-bulgărească. – Honey garlic. Perennial plant, geophyte, height: 70-120 cm (Fig. 6). It blooms in May-June; the fruits ripen in June-July. The number of chromosomes 2n=18. Xeromesophilic, microtherm, acid-neutrophilic species. It grows sporadically, through sessile oak forests with smoketree or linden and ash, in small isolated groups, dispersed or in clusters of 0.3-0.8 ha. The populations are stable, represented by individuals of different age. The given species grows in the plots 10, 11, 12, 13, 18, 19, 46. The species is protected by law, included in the Red Book of the Republic of Moldova (2nd, 3rd ed.) and the Red Book of Ukraine (RBU 2002, 2009).

Conclusions

The taxonomic investigation of the Alliaceae family within the reserve's flora identified six species, namely *Allium paniculatum*, *Allium ursinum*, *Allium waldsteinii*, *Allium fuscum*, *Allium rotundum*, and *Nectaroscordum bulgaricum*. Chorological analysis determined *Allium fuscum* and *Nectaroscordum bulgaricum* as rare and endangered within the study area. In particular, *Nectaroscordum bulgaricum*, already listed in the Red Book of the Republic of Moldova, requires sustained population monitoring and targeted conservation interventions. Considering the limited documented distribution of *Allium fuscum*, its inclusion in the national Red Book and protected species list.

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

References

1. CARTEA ROȘIE A REPUBLICII MOLDOVA. Plante și Animale. Ediția a 3-a. Chișinău: Știința, 2015. 492 p.
2. NEGRU, A. Determinator de plante din flora Republicii Moldova. Chişinău, „Universul", 2007. 391 p.
3. SĂVULESCU, Tr., RAYSS, T. Materiale pentru flora Bassarabiei. In: Bull. Agriculturii. Bucureşti, 1926. Vol. 3, p. 81-230.
4. STEARN, W.T. *Allium* L. In: Flora Europaea. Cambridge: Cambridge University Press, 1980. Vol. 5. P. 49-69.
5. ГЕЙДЕМАН, Т.С. Определитель высших растений МССР. Изд. 3-е, Кишинев, «Штиинца», 1986. 636 с.
6. ПАЧОСКИЙ, И.К. Материалы для флоры Бессарабии. In: Тр. Бессараб. о-ва естествоиспыт. и любителей естествозн. Кишинев, 1911-1912. Т. 3. 91 с.
7. ЧЕРВОНА КНИГА УКРАЇНИ. Рослинний свит. Ред. Я.П. Дідуха. Київ: Глобалконсалтинг, 2009. 912 с.

CZU: 502.62(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p199-205

SPECII DE PLANTE INVAZIVE DIN REZERVAŢIA PEISAGISTICĂ „CĂRBUNA"

INVASIVE PLANT SPECIES FROM THE "CARBUNA" LANDSCAPE RESERVE

***Belous Ștefan**, cerc. șt., Grădina Botanică Națională (Institut)*
„Alexandru Ciubotaru"Universitatea de Stat din Moldova

***Belous Ștefan**, scientific researcher, „Alexandru Ciubotaru" National*
Botanical Garden (Institute) of Moldova State University
ORCID: 0009-0001-8837-6509, e-mail: stefan.belous@gmail.com

Rezumat. *A fost studiată flora Rezervației peisagistice „Cărbuna". Pe teritoriul rezervației s-a atestat prezența unor specii invazive. Au fost identificate: Cardaria draba (L.) Desv., Cuscuta europaea L., Ambrosia artemisiifolia L., Amorpha fruticosa L., Erigeron annuus (L.) Pers., E. canadensis L. și Robinia pseudoacacia L. Unele specii invazive fiind de îngrijorare majoră pentru Uniunea Europeană. Reieșind din importanța elementelor naturale ale Rezervației peisagistice „Cărbuna" se impune monitorizarea de către autorități pentru a se evita apariția problemelor legate de fitoinvazii.*
Cuvinte-cheie: *rezervație, biodiversitate, specii invazive, monitoring.*

Abstract. *The flora of the „Carbuna" Landscape Reserve was studied. On the territory of the reservation, the presence of some invasive species was attested. They were identified: Cardaria draba (L.) Desv., Cuscuta europaea L., Ambrosia artemisiifolia L., Amorpha fruticosa L., Erigeron annuus (L.) Pers., E. canadensis L. and Robinia pseudoacacia L. Some invasive species being of major concern for the European Union. Due to the importance of the natural elements of the „Carbuna" Landscape Reserve, monitoring by the authorities is required to avoid problems related to plant invasions.*
Keywords: *reservation, biodiversity, invasive species, monitoring.*

Introducere

Speciile străine invazive sau extins și au format popolații noi, la nivel local cit și mondial. Pe lângă intensificarea şi globalizarea activităţilor umane de tipul schimburilor comerciale şi turismului, schimbările climatice favorizează şi mai mult pătrunderea şi dezvoltarea speciilor străine invazive în noi teritorii [3, 4]. Oamenii mută din ce în ce mai des specii, fie intenționat, fie accidental. Unele dintre aceste specii invazive provoacă schimbări majore și dăunează grav noilor lor medii de viață

Unele studii arată că speciile invazive au un avantaj competitiv în noile locuri, datorită rezistenței sporite la boli [5]. Alte cercetări, însă, oferă rezultate diverse: se observă că ecosistemele cu multe specii pot găzdui atât specii locale, cât și invazive; pe de altă parte, se susține că diversitatea ecosistemelor le face mai rezistente la invazii [8, 9].

Majoritatea studiilor se concentrează pe efectele speciilor invazive asupra celor native, fără a menționa dispariții. Principalul factor care contribuie la invazii este acțiunea umană, prin introducerea deliberată a speciilor în noi zone. Această migrație forțată de oameni se produce într-un ritm mult mai accelerat decât extinderea naturală a habitatului [10, 11].

Rezultate și discuții

Acest studiu, inițiat în primăvara anului 2020, prezintă rezultatele a patru ani de cercetări de teren, efectuate în diverse perioade de vegetație. Subiectul central al cercetării sunt speciile de plante erbacee identificate și colectate din Rezervația peisagistică „Cărbuna".

Pentru fiecare specie invazivă identificată, au fost înregistrate următoarele informații: data și locul colectării, apropierea de așezări umane sau alte puncte de referință, tipul de habitat, caracteristici morfologice și anatomice relevante, stadiul fenologic, forma biologică, tipul de reproducere, metodele de propagare și frecvența speciei în zona studiată. Diversitatea floristică a fost evaluată direct pe teren prin observații .

Identificarea speciilor a fost realizată în perioada de vară-toamnă, în lunile mai-octombrie, pe baza caracteristicilor morfologice. Clasificarea sistematică a speciilor a fost stabilită cu ajutorul determinatoarelor de specialitate [1, 2].

Cardaria draba (L.) Desv. – Urda vacii în Fig. 1. Această plantă erbacee perenă se caracterizează printr-un sistem radicular puternic, adânc și lemnos, adaptat pentru stocarea substanțelor de rezervă, ceea ce îi conferă o rezistență remarcabilă la secetă. Tulpina sa erectă, cu o înălțime variind între 10 și 50 cm, este acoperită de peri absorbanți. În vârf, tulpina se ramifică în multiple raceme purtând numeroase flori albe, fiecare susținută de un peduncul lung. Cotiledoanele, primele frunze ale plantei, sunt ovale, rotunjite la vârf și cu margini netede. Frunzele mature, care apar ulterior, sunt alungite, având forme eliptice sau lanceolate, cu o suprafață mată și un pețiol scurt. Primele 3-4 frunze sunt netede și întregi, în timp ce frunzele ulterioare prezintă margini sinuat-dințate și sunt acoperite de peri scurți.

Florile, mici și albe, emană un parfum plăcut și sunt grupate în inflorescențe de tip corimb. Perioada de înflorire se extinde din mai până în iulie, iar fiecare plantă produce între. Fructul este o silicvă, iar semințele, mici și de culoare brună, măsoară între 1,5 și 1,9 mm în lungime. Majoritatea

Fig. 1. ***Cardaria draba*** **(**L.) Desv.

biomasei plantei (aproximativ 76%) se află sub pământ, iar rădăcinile sale târâtoare și adânci o fac dificil de eradicat. În absența măsurilor de control, această buruiană poate coloniza suprafețe întinse, sufocând alte plante

Distribuţia în Rezervația peisagistică „Cărbuna": a fost semnalată pe maginea căii ferate, în apropierea satului Zloți.

Cuscuta europaea L. – Torțel în Fig. 2. Plantule de cuscuta sunt filiforme, alb-gălbui, fară cotiledoane. Ele apar la suprafată solului la 6-7 zile de la germinație. Dupa ce răsar, acestea se rotesc pâna găsesc o plantă gazdă în jurul căreia sa se rotească.
Tulpina cuscutei este galben-portocalie și subțire. Ea nu prezintă frunze propriu-zise, doar rudimente

Fig. 2. ***Cuscuta europaea*** L.

de frunze în formă de solzi. Tulpina se ramifică de la bază rudimentelor de frunze. Ramurile secundare se ramifică si acestea, astfel planta devine ca o plasa in jurul plantei-gazdă. Florile au o lungime de 2-3 mm, sunt alb-galbui, aproape sferice. Ele sunt sub forma de ciorchini compacti cu diametrul de 1-2 cm. Inflorirea are loc din iunie pana in septembrie. Semințele sunt ovoide, alungite sau sferice, cu suprafata rugoasa.

Distribuţia în Rezervația peisagistică „Cărbuna": a fost semnalată pe maginea căii ferate, în poieni și liziera pădurii.

Ambrosia artemisiifolia L. – Ambrosie în Fig. 3. Ambrosia este o plantă anuală monoică, polenizată de vânt, a cărei înălțime variază de la 10 cm la 2,5 m, în funcție de condițiile de mediu. Prezintă tulpină erectă, cilindrică şi de obicei ramificată, des moale păroasă. Frunzele sunt compuse, peţiolate, dublu penate, cu lacinii lanceolate. Inflorescenţa este racemiformă în partea superioară cu

Fig. 3. ***Ambrosia artemisiifolia*** **L.**

antodii masculine emisferice, nutante, cu foliole involucrale concrescute, iar în partea inferioară se află 1-3 antodii feminine uniflore protejate de bractee şi foliole involucrale concrescute.
Înfloreşte în lunile august septembrie. Fructele sunt înconjurate de un involucru concrescut. O singură plantă poate să producă circa 62.000 de fructe. Ambrosia artemisiifolia formează o bancă persistentă de semințe în sol, capabilă să germineze după 40 de ani. Aceasta produce efecte negative, mai ales asupra sănătăţii oamenilor – polenul său este puternic alergen, determinând simptome asemănătoare astmului bronşic.

Distribuţia în Rezervația peisagistică „Cărbuna": este prezentă atât pe maginea căii ferate, pe magine de drumu, locuri mai ruderalizate.

Fig. 4. ***Amorpha fruticosa*** L.

Amorpha fruticosa L. – Salcâm pitic, Amorfă în Fig. 4. Amorfa este un arbust cu tulpină de 1-3 m înălţime. Frunze mari compuse din 11-21 foliole, peţiolulate, ovat eliptice, verzi, stipelate la bază. Florile sunt grupate în inflorescenţe dense, corola este formată din vexil rotund obcordat, purpuriu violet, acoperă filamentele. Aripile şi carena lipsesc. Înfloreşte din luna mai până în iulie. Fruct glandulos- verucos, conţine uleiuri eterice. Specie cultivată ca plantă ornamentală, meliferă, este folosită pentru realizarea gardurilor vii a perdelelor de protecţie, dar şi pentru stabilizarea solului erodat Amorfa fruticosa este sub-spontan în pajiști, pe malurile râurilor și de-a lungul drumurilor. Această specie este mezofitică, termofilică moderată. Planta preferă solurile uşoare şi medii, bine drenate şi poate creşte în soluri sărace în substanţe nutritive. Poate creşte în soare sau în semiumbră. Poate tolera secetă și vânturile puternice.

Distribuţia în Rezervația peisagistică „Cărbuna": a fost semnalat pe drumul care traversează rezervația în parcela 19 popolația este stabilă nu se extinde.

Erigeron annuus (L.) Desf. – Bunghişorul american în Fig. 5. Plantă erbacee bianuală cu tulpina de 20-90 cm, ramificată în partea superioară, erectă, păroasă. Frunze inferioare lanceolate, cuneat şi lung peţiolate, cele superioare sunt scurt peţiolate, sesile, uşor serate. Antodii numeroase, aşezate în panicul corimbiform. Flori marginare feminine, biseriate, violacee, rar albe, cele centrale 47 galbene, hermafrodite, tubuloase. Erigeron annuus înfloreşte din luna iunie până în noiembrie. Fructul mic de 1,5 mm lungime, este o achenă cu papus biseriat. Înmulţirea se realizează prin seminţe.

Distribuţia în Rezervația peisagistică „Cărbuna": este prezentă atât pe maginea căi ferate, în apropierea satului zloți are un impact negativ asupra habitatelor în care se instalează, prin faptul că poate să reducă numărul speciilor indigene.

Fig. 5. ***Erigeron annuus*** (L.) Desf.

Robinia pseudoacacia L. – Salcâm alb în Fig. 6. Arbore cu înălţimea de 25 m, cu scoarța brăzdată adânc în lungime. Frunze de 20-30 cm lungime, imparipenat-compuse alcătuite din 7-21 foliole eliptice, cu vârfuri rotunjite, verzi închis pe faţă, mai deschise pe dos. Inflorescențe de tip racem de 10-25 cm lungime, pendent, flori albe, parfumate, cu simetrie zigomorfă. Fruct de tip păstaie uscat, dehiscent, de 5-10 cm, brun-roșcat, neted, cu 4-10 semințe. Este o specie termofilă, cu o temperatură optimă de 9-11ºC. Este foarte sensibil la înghețuri timpurii. Salcâmul este folosit în perdele de protecţie, la stabilizarea solurilor degradate, în plantaţii de pădure. Înmulţirea se realizează extrem de uşor prin seminţe şi drajoni.

Salcâmul este considerat invaziv, amenințând în special pășunile uscate și semi-uscate, unde sunt prezente unele dintre cele mai bogate specii și tipuri de habitat.

Fig. 6. ***Robinia pseudoacacia*** L.

Distribuţia în Rezervația peisagistică „Cărbuna": schimbările induse de salcâm în regimul luminos, microclimat și sol, rezultate din extinderea sa vastă și plantările masive, au cauzat dispariția multor specii.

Erigeron canadensis (L.) Cronquist. – Coada vacii în Fig. 7.

Fig. 7. *Erigeron canadensis*(L.) Cronquist.

Plantă anuală, prezintă rădăcină pivotantă, tulpină striată de 15- 120 cm, ramificată, în partea superioară, păroasă. Frunzele sunt lanceolate, atenuate lung în peţiol, cele superioare sesile, rar păroase pe margini. Antodii sunt mici de 3-5 mm lungime, numeroase, adunate în panicul lung. Florile marginale ale antodiilor sunt ligulate, de culoare albă, cele centrale sunt tubuloase, de culoare galbenă. Fructul este o achenă cu papus de culoare alb-gălbui. O singură plantă poate să producă până la 20.000 de achene. Înfloreşte din luna iunie până la sfârşitul lui septembrie. Se înmulţeşte prin seminţe. Este întâlnită în întreaga ţară, invadează câmpuri nelucrate.

Distribuţia în Rezervația peisagistică „Cărbuna": a fost semnalată pe maginea de drum a căii ferate, în poieni și liziera pădurii în prejma satului zloți.

Concluzii

Cercetările în teren, efectuate pe parcursul unei perioade mai îndelungate de timp, ținând cont de pericolul iminent al speciilor invazive, detectarea timpurie și monitorizarea sistematică a acestora sunt acţiunile cele mai eficiente din punct de vedere economic pentru a se evita continuarea răspândirii speciilor în cauză,

Deși impactul invaziei plantelor adventive asupra biodiversităţii naturale, economiei şi sănătăţii umane este un subiect frecvent discutat de către specialiştii din divese domenii, subiectul privind speciile invazive este foarte puțin cunoscut publicului larg. Deși nu toate speciile alogene sunt dăunătoare, potrivit principiului precauţiei, toate speciile alogene necesită o monitorizare strictă.

Rezervația peisagistică „Cărbuna" fiind adiacentă unei căi ferate utilizate pentru transportul cerealelor, prezintă un risc semnificativ de a fi afectată de plante invazive. Cerealele transportate pot conține semințe de buruieni, plante invazive sau fragmente de tulpini și rădăcini. Acestea pot ajunge în rezervație odată cu descărcarea cerealelor sau prin intermediul vagoanelor care nu sunt curățate corespunzător.

Cercetările au fost efectuate cu suportul programului de cercetare a Universității de Stat din Moldova "Cercetarea și conservarea ex situ și in situ a diversității plantelor din Republica Moldova", (CERCONSPLANT – 010101).

Bibliografie

1. BULAT, D., BULAT, D., TODERAŞ, I., USATÎI, M., ZUBCOV, E., UNGUREANU, L. Biodiversitatea, bioinvaziaşi bioindicaţia. Chişinău: S.n. 2014. 430 p.
2. Comunicare a Comisiei către Parlamentul European, Consiliu, Comitetul economic și social european și Comitetul regiunilor. Strategia UE privind biodiversitatea pentru 2030. Bruxelles. 2020.
3. CUHARSCAIA, L. Structura taxonomică, ecologia şi impactul speciilor de plante invazive asupra ecosistemului Chișinău. În: Studia Universitatis Moldaviae, Seria „Științe reale și ale naturii", 2016, nr.1(91), p.103-107.
4. European Strategy on Invasive Alien Species. Strasbourg, 2003. 50 p.
5. Jurnalul Oficial al Uniunii Europene. „Regulamentul de punere în aplicare (UE) 2019/1262 al Comisiei din 25 iulie 202019 de modificare a Regulamentului de punere în aplicare (UE) 2016/1141 pentru actualizarea listei speciilor alogene invazive de interes pentru Uniune. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/RO/TXT/?uri=celex%3A52020DC0380Chişinău, 2010. 347 p.
6. NEGRU, A. Determinator de plante din flora Republicii Moldova. Chişinău „Universul", 2007. 391 p.
7. PETRUZZELLIS, F., PENG, G., TYREE, M.T., TONET, V., SAVI, T., TORBOLI, V., PALLAVICINI, A., BACARO,G., NARDINI, A. Plasticity of functional traits of tree of heaven is higher in exotic than in native habitats. In: Trees,2019, vol.33(6), p.411- 420.
8. SĂVULESCU, Tr., RAYSS, T. Materiale pentru flora Bassarabiei. In: Bull.
9. URSU, S. Articol publicat în „ Natura" numărul 302 din aprilie 2017.
10. ГЕЙДЕМАН, Т.С. Определитель высших растений МССР. Изд. 3-е,Кишинев, «Штиинца», 1986. 636 с.
11. ПАЛАНЧАН, А.И. Интродукция древесных растений в Республике Молдова. Проблемы современной дендрологии. Москва, 2009, с. 267-270.

CZU: 633.1:632.9
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p206-213

INVESTIGAȚII ASUPRA MALADIILOR FOLIARE LA CULTURA GRÂULUI DE TOAMNĂ CU ELEMENTE DE MANAGEMENT CHIMIC ÎN CONDIȚIILE DE MEDIU ZONEI CENTRU, REPUBLICA MOLDOVA

INVESTIGATIONS ON LEAF DISEASES OF WINTER WHEAT WITH ELEMENTS OF CHEMICAL MANAGEMENT IN THE ENVIRONMENTAL CONDITIONS OF THE CENTRAL AREA, REPUBLIC OF MOLDOVA

***Bivol Alexei**., dr., conf., univ., Institutul de Zoologie,USM*
***Iurcu-Străistaru Elena**, dr., conf. univ., Institutul de Zoologie, USM*
***Cîrlig Natalia**, dr., Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru", USM*

***Bivol Alexei**, PhD, assoc.profes., The Institute of Zoology, MSU*
ORCID: 0009-0003-5709-7173, bivolalexei65@gmail.com
***Yurcu-Straistaru Elena**, PhD, assoc.profes., The Institute of Zoology, MSU*
ORCID: 0000-0003-3499 0084, iurcuelena@mail.ru
***Cîrlig Natalia**, PhD, "Alexandru Ciubotaru" National Botanical Garden (Institut)*
ORCID: 0000-0001-7712-865X, nataliacirlig86@gmail.com

Rezumat. *O importanță deosebită în cultivarea cerealelor spicoase sunt maladiile foliare, care apar consecutiv în dinamica creşterii şi dezvoltării plantelor. În ansamblu, consencinţele gradului de atac al diverselor maladii foliare favorizează grav uscarea prematură a plantelor de grâu. Fungicidele Derosal 50 SC, Derosan 500SC, COM-03-SC, MCW 733 EC și MCW 1233 EC au fost testate pentru combaterea agenților patogeni: Erysiphe graminis, Puccinia recondita, Puccinia anomala, Septoria tritici, Septoria nodorum, Helminthosporium tritici-repens, Helticiminthospentis gramineum, ciuperca Fusarium graminearum și eficiența acestora, a fost dovedită în funcție de dozele aplicate și de severitatea bolii față de martor standard. Fungicidele Derosal 50 SC și MCW 733 EC sunt recomandate ca produse chimice eficiente în sistemul integrat de protecție a boabelor de grâu.*
Cuvinte-cheie: *boabe de grâu; fungicide; maladii; produse chimice; sistem de protectie, control biologic.*

Abstract. *Of particular importance in the cultivation of spiked cereals are foliar diseases, which appear consecutively in the dynamics of plant growth and development. Overall, the consequences of the degree of attack of various foliar diseases seriously favor the premature drying of wheat plants. Derosal 50 SC, Derosan 500 SC, COM-03-SC, MCW 733 EC şi MCW 1233 EC fungicides have been tested for peach trees agauins Erysiphe graminis, Puccinia recondita, Puccinia anomala, Septoria tritici, Septoria nodorum, Helminthosporium tritici-repentis, Helminthosporium gramineum, Fusarium graminearum fungus and their efficiency was proved depending on the doses applied and the severity of the disease compared to the standard control. Derosal 50 SC and MCW 733 EC fungicides are recommended as efficient chemical products in the integrated protection system to wheat grain*
Keywords*: wheat grain; fungicides; diseases;chemical products; protection system, biological control.*

Introducere

Cultura grâului de toamnă este cea mai importantă cultură cerealieră, care ocupă suprafeţe foarte imense, datorită valorii agroalimentare, industriale şi furajere, utilizată enorm de sectorul agroalimentar, zootehnic și industrial al Republicii Moldova. Problema valorificării cerealelor

spicoase prezintă o importanţă primordială, prioritarîn ultimul deceniu, odată cu restructurarea agroecosistemelor antropizate, agroeconomiei comerţului pieţelor interne şi externe, dependente de sistemul asociat, individual al agricultorilor. În acest context motivația este primordială pentru agricultorii deţinători de terenuri arabile este orientarea valorificarii cerealelor spicoase de toamnă în baza recomandărilor agrotehnologiilor actuale, intensive utilizate spre obţinerea producţiei de cariopse înalte de calitate [10, 13, 16].

Pe parcursul perioadei de vegetaţie în cultura cerealelor de toamnă, din septembrie până în iulie, se succed condiţii favorabile de climă caracteristică sezonieră, fapt ce contribuie ca plantele de grâu să fie supuse atacului consecutiv în impact cu factorii biotici, patogeni, respectiv în fiecare perioadă de vegetaţie, adaptaţi factorilor de mediu. În plantaţiile cerealiere se formează un microclimat favorabil pentru dezvoltarea unui complex de microorganisme patogene, caracterizat prin umiditate aerului mai sporită în sol, reducerea aeraţiei la nivelul rizosferei plantelor, densităţii mari, diminuarea luminozităţii datorită extensiei sistemului foliar şi diferenţei comparativă de temperatură din sol şi suprafaţa zonei de creştere [2, 4, 8, 9].

Valorificarea cerealelor de toamnă este dezavantajată de apariția bolilor invazive semnalate în dinamica fenofazelor de specifice plantelor de grîu cu consecinţe grave ce provoacă pierea timpurie al organelor generative, se reduce major procesului de fotosinteză, creşterii, formarea boabelor mici, în cele din urmă se obțin recolte diminuate. Pierderile de producții ajung până la 30%, modificate și de factorii nefavorabile, neglijența unor tehnici de întreținere. Aşadar plantele este supus intervenţiei unui complex de agenţi patogeni, care provoacăe zeci de boli cu simptoame de natură patofiziologică diversificată. Actual cele mai importante și periculoase boli cu semnificație economică, ce declanșează afecțiuni grave spicoaselor, unclusiv și plantelor de grâu sunt: formele de rugine provocate de agenții patogeni-*Puccinia anomala Blumeria graminis f. sp. tritici Puccinia recondita, Puccinia glumarum*; septoriozele (pătările brune) provocate de *Septoria tritici, Septoria graminum, Septoria nodorum;* helmintosporiozele foliare declanșate de agenții patogeni – *Helminthosporium gramineum și Helminthosporium teres*. [14, 15, 5, 7].

Sistemul măsurilor de protecție integrată asupra bolilor cerealelor de toamnă include aplicarea unor măsuri specifice de pronosticare, avertizare și indicații de a preveni invaziile periculoase declanșate de infecțiile patogene, racordate la unele verigi tehnologice ce țin de rotația culturilor fitotehnice în sistemul de asolament, nu mai puțin de 5 ani, folosirea calitativă al fondului semincer, măsurile de întreținere a verigelor în tehnologia solului, termenii de încorporare în sol, desimea plantelor, aplicarea îngrășămintelor nutritive și obligatoriu efectuarea evidențele curente și finale fitosanitare specifice asupra cerealelor în perioada de toamnă și primăvară-vară [8, 9, 10, 13, 15].

Analizînd starea actuală al cerealelor de toamnă, inclusiv și la specia grîului de toamnă, ne-am propus scopul, unde s-au planificat modalități de cercetare-testare al unor remedii noi, cu acțiune fungicidă în combaterea bolilor foliare la cultura grîului de toamnă, zona Centru, Republica Moldova. Programul respectiv evidențiază obiectivul specific de efectuare a unor investigații complexe asupra unor boli specifice grâului de toamnă, pentru a ajusta și implementa unele măsuri în sistemul de management integrat de protecţie a plantelor. Un alt obiectiv a fost programul de cercetare-testare a unor fungicide noi, pentru stabilirea eficienței biologice, întreprinse în condiţiile de mediu al raionului Ialoveni, comuna Rezeni, în cadrul societății cu răspundere limitată – SRL „Vatra-Răzășească", cu specializare agricolă în cultivarea diverselor culturi cerealiere și oleagenoase.

Materiale și metode

Managementul chimic aplicat eficient asupra protecției plantelor cerealiere de toamnă, inclusiv și la grîul de toamnă, în sistemul unor agrotehnologiilor moderne de valorificare, impune stabilirea eficientă a unor prognoze de aplicare al măsurilor de protecție, ce prevede și folosirea unor noi remedii cu acțiune antimicotică, biologic eficiente, diversitate amplă, cu condiția că sunt deja testate și omologate. Pierderilor anuale de recolte cerealiere prevăd aplicarea unor noi programe de modificarea unor noi procedee de protecţie a plantelor, cu eficiențe majore ce vor scădea declanșarea maladiilor și impactul lor parazitar, aplicînd minim de tratamente chimice. Argumentul estimat în această ordine de idei, prevăd unele cercetări de stabilire a eficienței biologice a unor noi remedi,i cu acţiune fungicidă aplicate în diminuarea impactului parazitar provocate de bolile cheie la grâul de toamnă, inclusiv și pe alte spicoase de toamnă, fapt ce a motivat realizarea programului de cercetare-testare efectuate pe teren productiv [1, 2, 4, 6, 8, 10].

Conform contractului **01-32/21-01** încheiat între Centrul de Stat pentru Atestarea şi Omologarea Produselor de Uz Fitosanitar şi al Fertilizanţilor şi Universitatea Tehnică a Moldovei, precum şi Programului testărilor de Stat pentru anul 2023-2023 al firmei „**Syngenta Agro AG**", Elveția au fost experimentate următoarele variante ale programul de cercetare-testare la cultura de grîu în perioada de vegetație, pentru stabilirea eficienței biologice al niolor fungicide cum sunt: COM-03-SC, MCW 733 EC şi MCW 1233 EC Derosal 50 SC, Derosan 500SC, în managementul chimic în combaterea celor mai invazivi agenților patogeni: *Erysiphe graminis, Puccinia recondita, Puccinia anomala, Septoria tritici, Septoria nodorum, Helminthosporium tritici-repentis, Helminthosporium gramineum, Fusarium graminearum.* Aceste lucrări le-am realizat pe plantațiile cerealiere din cadrul SRL „Vatra-Răzășească", satul Rezeni, raionul Ialoveni ce valorifică o suprafaţă de peste 800 ha ce revin suprafețelor de cultivare al culturilor de cîmp. Conform factorilor de mediu a zonei Centru, partea Sud-Est al zonei este situat raionul Ialoveni, unde condiţiile de umiditate şi temperatură aparține zonei ecoagroclimatice II, al țării și se caracterizează cu o sumă de temperaturi eficiente de 3100–3200°C, foarte favorabile pentru cultivarea culturilor spicoase. Anual valorile precipitaţiilor totale sunt de 340–450 mm, cu prevalența de 80 mm, ce revine în perioada lunilor mai-iunie. Analize anuale estimează că, amplasarea ecologo-geografică al SRL „Vatra-Răzășească", raionul Ialoveni, factorii de climă sunt foarte favorabili și pentru valorificarea spicoaselor de toamnă, atît şi pentru apariția și declanșarea avansată al complexelor de agenți patogeni micotici cum sunt: *Puccinia recondita, Erysiphe graminis, Puccinia anomala, Septoria tritici, Septoria nodorum, Septoria graminum, Helminthosporium gramineum, Helminthosporium teres* [8, 13, 14, 15, 16].

Efectuare inițială, curentă și finală al monitoringului fitosanitar asupra agrocenozelor de grâu de toamnă în primăvara pe parcursul anilor 2020-2024 în entitatea SRL „Vatra-Răzășească" au pus în evidență, că pe sectorul experimental experimental montat s-au stabilit rezerve biologice suficiente de infecții patogene, pentru declanșarea contaminării primare şi secundare cu infecții micotice pe frunze, pai și spic, în impact invaziv provocat și de condiţiile favorabile de mediu. Acest diagnostic patologic stabilește nivelul de declanșare a bolilor semnalete pe plante, simptomatic și pentru combaterea lor se impun două tratamente cu interval de 10 zile: primul se aplică în faza formării paiului, apoi urmeză al doilea în faza formării spicului. În sistemul de management chimic grîul de toamnă stropirile în vegetaţie se efectuează în baza unor avertizări treventive, în unele situații se utilizează după valorile extensivității și gradului de atac înalt.

Montarea solelor experimentale pentru a testa remediile cu acțiune fungicidă cu denumirea comercială: Derosal 50 SC, Derosan 500SC, COM-03-SC, MCW 733 EC şi MCW 1233 EC s-au

efectuat la soiul *Odesskaia 152* , s-au efectuat, aplicînd metoda dreptunghiului latin, în variante și separate în a câte patru repetiții, cu dimensiuni pentru fiecare repetiție în măsuri de 25 x 2 m (50 m.p.). Solele montate experimental s-au separat între ele prin fâșii de 50 cm., pentru a nu fi suprapunerii soluţiei de stropit de la o variantă la alta. Respectiv pe sole au fost realizate doua stropiri succesiv cu stropitoarea portabilă în orele fără vânt de dimineaţă. (26 aprilie; 22 mai) în perioada formării paiului şi inspicării.

Metodologia monitoringului fitosanitar, vizualizări asupra fazelor fenologice şi evidenţierea declanșării bolilor cheie de importanță economic la grâului de toamnă pe sector experimental, inclusiv și ctabilirea eficienței biologice al remediilor fungice s-au realizat conform indicațiilor matodice cum sunt: „Îndrumări metodice pentru testarea produselor chimice şi biologice de protecţie a plantelor de dăunători, boli şi buruieni în Republica Moldova" (Chişinău, 2022) şi „Îndrumări metodice la executarea lucrărilor de încercare de stat a produselor chimice şi biologice de protecţie şi stimulare a creşterii plantelor agricole şi silvice în Republica Moldova" (Chişinau, 2020) [10, 11, 12, 17].

Tabelul 3. Schema experienţei pentru testarea eficienţei biologice a fungicidelor noi în combaterea bolilor foliare la grâul de toamnă

№.	**Variantele experienţei**	**Ingredientul activ**	**Organismele nocive**	**Metoda utilizării**
1.	Martor ne tratat	Stropire cu apă	Erysiphe graminis Puccinia recondita Septoria graminum Fusarium graminearum Helminthosporium tritici-repentis Helminthosporium gramineum	Două stropiri în perioada de vegetație
2.	Standard ABACUS, SE – 1,75 l/ha	Epoxiconazol, 6,5 g/l + Piraclostrobin, 6,5 g/l		
3.	MCW – 733 EC – 1,6 l/ha	Azoxistrobin, 75 g/l + Epoxiconazol, 75 g/l		
4.	Standard Zamir 400 EW – 0,75l/ha	Fenpropodin, 150 g/l Procloraz, 200 g/l Tebuconazol, 100 g/l		
5.	MCW – 1233 EC – 2,0 l/ha	Tebuconazol, 113 g/l + Procloraz, 267 g/l		

Prezența și determinarea taxonomică a maladiilor s-au stabilit folosind metodele vizuale şi microscopică, cu suportul determinatoarele aprobate după Oroian I., Florian V. [14, 15]. Sondajele de evidenţă pentru determinarea gradului de atac cu făinare, rugini, septorioze, sfâşierea frunzelor şi pătarea reticulară a frunzelor s-au efectuat prin metode unanim acceptate, clasice după ghidul aprobat [1,3,5, 7, 9]. Probele de plante atacate s-au colectat de 3 ori în perioada de vegetaţiei cu selectarea a câte 25 plante din fiecare parcelă experimental, adunate în snopi etichetaţi, supiși analizelor ulterioare. Gradului de atac cu boli în variante şi repetiţii s-au stabilit prin analiza vizuală și microscopică al mostrelor de plante colectate în teren.. Prin evidențe și aprecieri patologice am constatat cauzele declanșării maladiilor și indicii fitosanitari cum sunt: frecvenţa (**F**%) şi intensitatea dezvoltării (**I**%). Frecvenţa atacului reflectă valoarea relativă a numărului de plante sau organe atacate (**n**) raportată la numărul total de plante sau organe analizate (**N**), calculată ulterior după formula standard, iar intensitatea dezvoltării bolii estimează procentul în care este atacată planta sau organul. Pentru redarea intensităţii bolilor am folosit scări cu un număr divers de note, unde în cercetările noastre am folosit scala cu 4 clase de notare a atacului,ce le revine anumite intervale de afecţiune, (%) cum sunt: 0 – lipsă simptome; 1 –atacul constitue < 10% din totalul frunzelor; 2 – atacul constituie 10 < 25% din suprafața foliară; 3 – atacul este 25< 50% din toată suprafața foliară; 4 – suprafață de frunze atacate < 50% .

Eficienţa biologică s-a stabilit pe fiecare remediu fungicid individual, testate asupra bolii și s-a calculat după formula :

$$E.\ b.\% = \frac{I.m. - I.e.}{I.\ m.} \times 100,$$

unde**: E. b**. – eficienţa biologică; **I. m.** – intensitatea dezvoltării maladiei în varianta martor; **I. e.** – intensitatea dezvoltării maladiei în variantele experimentale. Calcului statistic a valorilor obținute s-au stabilit după Доспехов, 1979 [17].

Rezultate și discuții

În perioadele de cercetare-testare efectuate în anii remarcați factorii de mediu din zona Centru, raionul Ialoveni s-au dovedit a fi foarte prielnice pentru inocularea micotică primară şi s-au declanşat activ dezvoltarea următoarelor boli la cultura grîului de toamnă cum sunt: făinarea, pătărilor brune-septoriozele, formelor de rugine şi pătările negre-helmintosporiozelor pe frunzele şi spice, precum şi manifestarea altor boli asociate, ce au atacat grav plantele în toate fenofazele de creştere şi dezvoltare, facilitate de factorii agroclimatici ai microzonei respective [3, 6, 7, 8, 10, 16].

Controlul biologic fitosanitar asupra sectorului experimental ce ține de testarea și stabilirea eficienţei biologice a remediilor fungicide: Derosal 50 SC, Derosan 500SC, COM-03-SC, MCW 733 EC şi MCW 1233 EC pentru combaterea micozelor patogene *Erysiphe graminis, Septoria tritici, Puccinia recondita, Puccinia anomala, Septoria graminum, Helminthosporium gramineum, Helminthosporium teres* (Tabelul 2) unde au fost puse în evidențe valorile frecvenței și intensităţiis-au stabilit în urma aplicării tratamentelor respective în impact cu datele calendarului fenologic de apariţie şi dezvoltare a maladiilor la grâul de toamnă pe sectorul experimental investigat în special pe varianta-martor netratat.

Tabelul 2. Rezultatele evidenţei nivelului de atac cu maladii la cultura grâului de toamnă Zona, Centru R. Moldova 2020-2023

Nr. d/o	**Denumirea maladiei**	**Agentul patogen**	**Frecvenţa atacului, %**	**Intensitatea atacului, %**
1.	Făinarea cerealelor	*Erysiphe graminis*	44,1	28,5
2.	Septoriozele	*Septoria tritici, Septoria graminum*	38,4	20,7
3.	Ruginile	*Puccinia recondita Puccinia anomala*	34,5	14,0
4.	Helmintosporozele	*Helminthosporium gramineum, Helminthosporium teres*	26,4	14,7
5.	Fuzarioza cerealelor	*Fusarium graminearum Fusarium gibbosus*	22,4	12,2

Rezultatele sondajelor de control fitopatologic intermediare şi finale efectuate pe plantațiile grâului de toamnă în perioadele de cercetare au elucidat, că pe sectorul cerealier investigat în entitatea SRL „Vatra-Răzășească",, s-au acumulat rezerve mari de inocul primar şi secundar fapt ce a declanşat apariţia maladiilor în dinamica dezvoltării plantelor şi bolilor respective, cu anumite valori de frecvenţa şi intensitatea gradului de atac a agenţilor fitopatogeni reflectate în tabelul 2. Gama de boli estimate după frecvenţa şi intensitatea atacului asupra plantelor de grâu în special pe frunze și pai predomină făinarea cerealelor- *Erysiphe graminis*; urmată de următoarele maladii semnificative cum sunt: pătările brune-septoriozele: *Septoria tritici, Septoria graminum*; formele de rugine- *Puccinia*

recondita, Puccinia anomala; helmintosporiozele: *Helminthosporium gramineum, Helminthosporium teres*; putregaiul uscat fuzarian: *Fusarium graminearum Fusarium gibbosus.*

Tabelul 3. Performanţele eficienţei biologice a unor produse noi de uz fitosanitar aplicate în combaterea maladiilor foliare la cultura grâului de toamnă C.A.P. „Răzagro – Prim"

Nr. d/o	**Variantele experienţelor**	**Frecvenţa atacului, %**	**Intensitatea atacului, %**	**Eficienţa biologică, %**
Preparate aplicate asupra combaterii făinării grâului				
1.	Martor netratat	44,1	28,5	-
2.	St. ABACUS, SE – 1,75 l/ha	5,25	1,1	83,3
3.	MCW – 733 EC – 1,6 l/ha	4,8	1,0	84,9
	DEM 0,95			2,0
4.	Martor netratat	44,1	28,5	-
5.	Standard Derosal 50 Sc- 0,6l/ha	9,4	4,8	83,2
6.	Derosan 500SC-0,50l/ha	12,9	5,3	81,4
Preparate aplicate asupra combaterii septoriozelor				
1.	Martor netratat	38,4	20,7	0,0
2.	Standard ABACUS, SE – 1,75 l/ha	4,5	1,4	81,1
3.	MCW 733 EC – 1,6 l/ha	4,2	1,15	84,5
4.	Martor netratat	38,4	20,7	-
5.	Standard Derosal 50 Sc- 0,6l/ha	13,7	4,0	80,7
6.	COM-0,3-SC F – 0,5l/ha	12,4	4,2	79,7
	DEM 0,95			3,7
Preparate aplicate asupra combaterii ruginei				
1.	Martor netratat	34,5	14,0	0,0
2.	Standard ABACUS, SE – 1,75 l/ha	9,5	2,5	82,1
3.	MCW 733 EC – 1,6 l/ha	8,7	2,0	85,7
Preparate aplicate asupra combaterii helmintosporiozei				
1.	Martor netratat	22,6	17,4	-
2.	Standard ABACUS, SE – 1,75 l/ha	4,5	1,4	81,1
3.	MCW 733 EC – 1,6 l/ha	4,2	1,15	84,5
4.	Martor netratat	26,4	12,7	-
5.	Standard Derosal 50 Sc- 0,6l/ha	7,5	2,0	84,3
6.	Derosan 500SC-0,50l/ha	8,8	2,2	82,7
	DEM 095			2,5

În scopul organizării unei protecţii cât mai eficiente a culturilor spicoase de toamnă, inclusiv și grâului de toamnă, concomitent s-a determinat diagnosticul corect a maladiilor depistate, prin identificarea agenţilor patogeni respectivi ce au provocat patogenitatea, evidenţa particularităţilor biologice de reproducere ale acestora, în impact cu influenţa condiţiilor agroclimatice a zonei Centru, prin aplicarea corectă şi în momentul oportun a măsurilor de protecție chimică adecvate cu preparatele propuse spre testare şi verificarea lor în combaterea maladiilor respective la grâu.

Valorile rezultatelor experimentale obţinute privind cercetarea-testarea efectivului biologic al remediilor Derosal 50 SC, Derosan 500SC, COM-03-SC, MCW 733 EC şi MCW 1233 EC în calitate de fungicide noi asupra agenților micotici patogeni cum sunt: *Erysiphe spp.,, Septoria spp.,, Puccinia spp.,, Helminthosporium spp.,,* am constatat eficiența bilogică în urma efectuării tratamentelor chimice comparative cu martorul netratat și standardul valoros deja omologat. Conform evidențelor și analizei valorilor obținute am stabilit, ca în variantele martor (fără tratamente chimice) frecvenţa şi

intensitatea nivelului de atac pe bolile remarcate, efectiv s-au avansat, anume din mijlocul lunei aprilie atacul a constituit 12,0% în I evidenţă evoluînd pînă la 44,10% în evidenţă din luna iunie. În variantele cu tratarea în diverse variante şi doze de tratamente chimice cu remediile fungicide, nivelul de atac asupra bolilor estimate la grâul de toamnă a scăzut semnificativ, efectivul biologic a fost pus în evidensă pe fiecare agent patogen tratat, unde inpactul patologic a scăzut evident pe variante în valori de 4,2-9,2% (frecvenţa atacului); 1,1% pînă la 5,3% (intensitatea atacului), datele reflectate în tabelul 3.

Performanţele eficienţei biologice stabilite asupra remediilor noi de uz fitosanitar cercetate au pus în valoare următoarele rezultatele obţinute, inclusiv și cu calculele statistice. Aceste valori rezultative sunt estimate în tabelul 3, unde sunt indicate eficiența biologică avansată, respectiv individual pe fiecare boală testată, cu utilizarea remediilor noicu acțiune antimicotică cum sunt: preparatele COM-03-SC, MCW 733 EC şi MCW 1233 EC, comparativ cu varianta martor netratat pe fiecare tratament chimic aplicat aparte. Înteres deosebit reprezintă valorile efictivului biologic la toate remediile testate noi, sunt cu efect antimicotic, utile în diminuarea impactului parazitar cu bolile grîului în variante şi doze optime cum sunt remediile MCW 733 EC, eficient în combaterea formelor de făinăre, pătărilor brune, negre şi liniare, cu eficienţa biologică înaltă de 84,5-85,7% la grâul de toamnă, în prima de primăvară, odată cu formarea masei vegetale. Remediul antimicotic Derosan 500 SC cu efect major în conbaterea bolilor a estimat la fel o eficiență înaltă asupra agenților fungici stabilită în valori de 81,4- 84,5%.

Concluzii

Rezultatele obținute în realizarea sondajelor fitopatologice efectuate în agrocenozele cerealiere, inclusiv și la grîul de toamnă din zona Centru a Republicii Moldova s-a stabilit în anii 2020-2023 o gamă etiologică şi patografică unor periculoase boli de importanță economică cum sunt: făinarea cerealelor – *Erysiphe graminis*; urmată de următoarele maladii semnificative cum sunt: septoriozele – *Septoria tritici, Septoria graminum*; ruginile – *Puccinia recondita, Puccinia anomala*; helmintosporiozele – *Helminthosporium gramineum, Helminthosporium teres*; fuzarioza – *Fusarium graminearum Fusarium gibbosus.* Nivelul de contaminare fiind cu o frecvenţă şi intensitate atacului pe diverse organe de la 12,2 pâna la 44,1 %, în dinamica dezvoltării lor în impact cu factorii favorabili de mediu şi planta gazdă.

Rezultatele obţinute privind experiențele de cercetare-testare pentru stabilirea eficienţei biologice al remediilor noi COM-03-SC, MCW 733 EC şi MCW 1233 EC, cu acțiune de fungicide noi în combaterea agenților micotici: *Erysiphe graminis, Septoria tritici, Puccinia recondita, Puccinia anomala, Septoria graminum, Helminthosporium gramineum, Helminthosporium teres,* a estimat că în rezultatul managementului chimic comparativ, cu martorul netratat şi standardelor omologate mai eficiente s-au dovedit a fi preparatele MCW 733 EC şi Derosan 500 SC în combaterea bolilor grîului de toamnă.

Rezultatele de cercetare-testare obţinute au fost implementate în sectoarele de producţie prin includerea cu succes a preparatelor, la culturile cerealiere inclusiv şi la cultura grâului de toamnă care au fost supuse testării şi omologării lor în anii 2020-2023 în sistemul de protecţie a agrocenozelor cerealelor de toamnă şi în Registrul de stat al produselor de uz fitosanitar şi al fertilizanţilor, permise pentru acces în ramura fitotehniei din Republica Moldova.

Investigațiile au fost desfășurate în cadrul subprogramului ZOOAQUATERRA (2024-2027), intitulat „Evaluarea structurii și funcționării biocenozelor, habitatelor acvatice și terestre sub influența factorilor

biotici și abiotici, în contextul asigurării securității ecologice și al bunăstării populației" (Codul subprogramului: 010701).

Bibliografie

1. BĂDĂRĂU, S. *Fitomicologie*. Curs de lecţii. Chişinău: UASM, 2022, 203p.
2. BĂDĂRĂU, S. *Fitopatologie agricolă*. Îndrumări metodice pentru îndeplinirea lucrării de curs. Chişinău: Centrul editorial UASM, 2013, 42 p.
3. BĂDĂRĂU, S. *Fitopatologie*, Manual didactic. Chișinău: Print Caro, 2009, 365 p.
4. BĂDĂRĂU, S. MICROBIOLOGIA FITOPATOGENILOR. Curs de lecţii. Chişinău: UASM, 2019, 58p.
5. BĂDĂRĂU, S., BIVOL, A. *Fitopatologie agricolă*. Manual. Chişinău, UASM, 2017, 438 p.
6. BĂDĂRĂU, S., BIVOL, A., NICOLAESCU, Olga. Noi produse de uz fitosanitar în sistemul de protecţie a orzului de toamnă. *Materialele Simpozionului Ştiinţific Internaţional "Protecţia Plantelor – Realizări şi Perspective*". Chişinău, 2009, p. 231–232.
7. BĂDĂRĂU, S., GAIBU, Z. *Bolile plantelor cultivate în Republica Moldova.*Monografie, Partea I. Micoze. Chișinău: Print Caro, 2009, 355 p.
8. BĂDĂRĂU, S., NICOLAESCU, Olga, BIVOL, A. Elemente de combatere integrată a bolilor foliare ale cerealelor de toamnă. În: *Ştiinţa Agricolă, nr. 2,* 2014, p. 24–29 (3).
9. GULII, V., PAMUJAC, N. *Protecția integrată a plantelor*. Monografie, Chişinău: Universitas, 1992, 459 c.
10. Îndrumări metodice la executarea lucrărilor de încercare de stat a produselor chimice şi biologice de protecţie a plantelor în Republica Moldova. Chişinău: 2020, 25 p.
11. Îndrumări metodice pentru testarea produselor chimice şi biologice de protecţie a plantelor în Republica Moldova. Chişinău: F.E.P. Tipo-Centrală, 2022, 290 p.
12. MORARU, C. Tratat de fitotehnie, Ghid didactic. Chișinău: Editura UASM, 2007, 412p.
13. OROIAN, I. FLORIAN, V., HOLONEC, L. *Atlas de fitopatologie*. Ed. Academiei Române. Bucureşti, 2006, 628 p.
14. OROIAN, I., FLORIAN, V. *Ecologia şi protecţia ecosistemelor*. Inst. Agron. Bucureşti, 2016, 78 p.
15. STARODUB, V. *Fitotehnie,* Manual didactic, Chișinău, Editura UASM 2015, 456p.
16. ДОСПЕХОВ В. Н. *Методика опытного дела*. Москва: Колос, 1979, 370 с.

CZU: 633.8
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p214-218

PARTICULARITĂȚILE BIOMORFOLOGICE ALE SPECIEI AROMATICE *ARTEMISIA ABROTANUM* L. THUNB ÎN CONDIȚIILE R. MOLDOVA

BIOMORPHOLOGICAL PECULIARITIES OF THE AROMATIC SPECIES *ARTEMISIA ABROTANUM* L. THUNB UNDER THE CONDITIONS OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

Bogdan Alina*, researcher, „Alexandru Ciubotaru"*
National Botanical Garden (Institute), Moldova State University
Colțun Maricica*, PhD., assoc. prof. „Alexandru Ciubotaru"*
National Botanical Garden (Institute), Moldova State University

Bogdan Alina, *cercet. șt.*
Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru", USM
ORCID: 0000-0002-2069-0454, alina.bogdan777@mail.ru
Colțun Maricica*, dr., conf. cercet.,*
Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru",USM
ORCID: 0000-0001-8470-3616, maricicacoltun@gmail.com

Rezumat. *Studiul efectuat prezintă rezultatele, privind stabilirea particularităților biomorfologice și ecologice de dezvoltare, precizarea metodelor de înmulțire cât și determinarea conținutului în ulei volatil la specia din genul Artemisia L., Artemisia abrotanum L. Thunb în condiții in situ. Specia cercetată se comportă ca plantă perenă, erbacee cu o capacitate ridicată de acomodare la condițiile regionale. În Grădina Botanică este cercetată ca plantă aromatică și medicinală de perspectivă. Substanța biologic activă este uleiul volatil, care are ca component principal eucaliptolul, ce îi conferă plantei proprietăți terapeutice cu perspectiva utilizării în fitocosmetică, aromoterapie, farmaceutică și producerea articolelor de igienă. Rezultatele obținute permit recomandarea speciei de pelin, Artemisia abrotanum în circuitul economic prin includerea în sortimentul de plante aromatice de cultură atât de solicitate în diverse ramuri ale economiei naționale.*
Cuvinte-cheie*:* *specie, introducere, conținut, ulei volatil.*

Abstract. *The study presented the results regarding the establishment of biomorphological and ecological development characteristics, the specification of propagation methods and the determination of the volatile oil content of the species of the genus Artemisia L., Artemisia abrotanum L. Thunb under in situ conditions. The researched species behaves as a perennial, herbaceous plant with a high capacity for adaptation to regional conditions. In the Botanical Garden, it has been researched as a promising aromatic and medicinal plant. The biologically active substance of this plant is its essential oil, which has eucalyptol as its main component, due to which the plant possesses therapeutic properties and may be used in phytocosmetics, aromatherapy, pharmaceuticals and the production of hygiene items. The results obtained allow recommending the wormwood species, Artemisia abrotanum, in the economic circuit by including it in the assortment of cultivated aromatic plants in demand in various branches of the national economy.*
Keywords*: species, introduction, content, essential oil.*

Introduction

The genus *Artemisia* L. is part of the Asteraceae family, which includes perennial and annual plants of particular importance, given their use for medicinal, aromatic and food purposes. It includes approximately 600 taxa spread throughout the world, presenting a vast bioecological and

morphological variability. In the local flora of Bessarabia, 10 species have been recorded: *A. vulgaris* L., *A. pontica* L., *A. annua* L., *A. absinthium* L., *A. austriaca*., A. *marschalliana*., *A. trautvetteriana* Besser., *A. scoparia* L., *A. lercheana* Weber ex Stechm., A. *santonicum* L [6].

The following species are found in the collection of aromatic plants of the Botanical Garden: *Artemisia absinthium* L., *Artemisia balchanorum* Krasch., *Artemisia lavandulifolia* DC., *Artemisia abrotannum* L., *Artemisia stelleriana* Besser, *Artemisia dracunculus* L., researched and maintained as aromatic and medicinal plants.

A promising species under investigation is *Artemisia abrotanum* L. Thunb, introduced to the National Botanical Garden in 2018 through the international seed exchange Index Seminum. It is native to Central Asia, but can be found in Central and Northwestern Europe [9]. The plant does not tolerate acidic soils, preferring sunny areas [4]. *Artemisia abrotanum* L. has an important position in European medicine [10], being considered a medicinal plant in Asia and Central Europe. In classical European medicine, it is recommended by the French Pharmacopoeia in homeopathy. In many European countries, it is traditionally used in allopathy [11]. Due to its dissected leaves, this wormwood has an attractive appearance and is often cultivated simply as an ornamental plant. Some data from the literature show that the volatile oil content of A. abrotanum is 0.51% in fresh plant material and 2.1% in w/w. The main component of the essential oil is eucalyptol. Studies on the biologically active activity of the volatile oil express its antimicrobial and antifungal properties [10]. According to literature data, the wormwood essential oil has a mild analgesic effect on the human body, is used in the skin-care industry, in the manufacture of hygiene items and is an important ingredient in the manufacture of perfumes [1]. The volatile oil present in the leaves has a strong, pungent aroma that repels moths and other insects [3]. It has a stomachic, general tonic and stimulating action; with a therapeutic effect in gastric disorders, flatulence and anemia. It has choleretic, anti-inflammatory, antipyretic and sudorific effects [7]. As an expectorant, it is recommended for coughs and flu-like conditions [8].

Materials and Methods

The experiments were carried out in the experimental field of the Collection of Aromatic Plants, during the years 2022-2024. The plants of the *Artemisia abrotanum* L. Thunb collection, received through the International Seed Exchange, Index Seminum, from the Prague Botanical Garden, served as biological material for the study. The experimental plot was a sunny area, with favorable environmental conditions, on a general agrotechnical background. The research of the peculiarities and the execution of phenological observations were carried out according to the methodological guidelines, during the entire vegetation period, according to the method of I.N. Beidemann [12].

The volatile oil content was obtained from the aerial parts of the plants, harvested in different phases of development, and was determined by the method of entraining the herb with water vapor [13].

Results and Discussions

Artemisia abrotanum L., commonly called southern wormwood, under the pedo-climatic conditions of the Republic of Moldova, grows as a perennial subshrub, with erect and paniculately branched stem, 0.7-1.3 m tall. The leaves are grey, initially pubescent, with time become almost glabrous. The leaves are hairy on the underside, petiolate, the lower ones are bi-pinnately cleft, usually 4-8 cm long and 3-6 cm wide. The flowers are grouped in small, grey anthodia, arranged in

racemes at the axils of long, yellow bracts. It blooms in July - August. The seeds are obovate or elongated ovoid achenes. It grows in sunny and warm places. It prefers dry to moist, well-drained soil. It can tolerate partial shade, but grows best in full sun. It is cultivated in many countries on large areas, usually in private gardens.

During our research, the seeds of *A. abrotanum* did not germinate, but in the future we plan to treat them with some germination stimulants. In order to propagate the species, the process of vegetative multiplication by division was experimented with. Thus, in early spring, the mature plant was divided into 5-6 units, which were subsequently transplanted to the experimental plot at a distance of 50 cm between plants. As a result, a high rooting percentage (95-98%) was obtained. Therefore, we can mention that mature specimens form a well-developed adventitious root system, which guarantees the success of obtaining plants vegetatively. Accordingly, the plants can be easily propagated vegetatively by division at the beginning of the growing season. The propagation by cuttings will also be experimented with later.

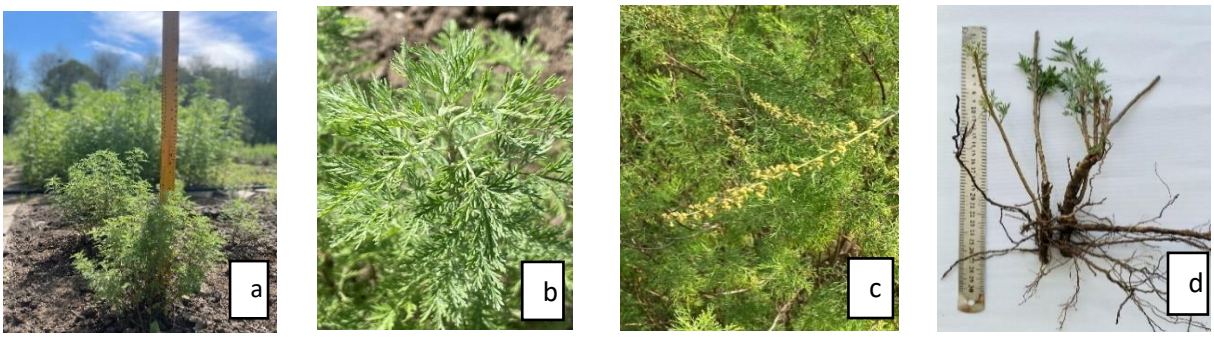


Fig. 1. Plants of *Artemisia abrotanum* L. Thunb
a) general appearance; b) budding stage; c) full flowering stage; d) root system

Perennial *A. abrotanum* plants under the pedo-climatic conditions of the reference year started growing in the second decade of April, developing 6-8 stems, with 6-8 pairs of leaves, characterized by slower growth. Starting with the first ten days of June, the plants begin to grow intensively, reaching a height of 50-60 cm, during this period, the bush has already a more compact and decorative appearance. The plants have intensive growth until the budding phase, which occurs in the third decade of june. The flowering stage begins in early July and lasts about 30-35 days. The flowers are grouped in small, grey anthodia, arranged in racemes at the axils of long, yellow bracts. During this period, the plants are frequently visited by pollinating insects, due to their attractive scent. Starting in the second half of August, the plants begin to turn yellow, entering the seed ripening stage. Every spring, it is advisable to cut off the lower, lignified parts of the plant for better regeneration. The introduced species goes through the complete ontogenetic cycle of development. The growing season lasts 176-183 days. Throughout the growing season, the plants require care such as weed removal and soil loosening to better withstand the arid summers. The plant is resistant to low temperatures, but in particularly cold winters it may partially freeze (Fig. 1).

The value of each aromatic and medicinal plant is assessed on the basis of its chemical content and composition. In the case of the *A. abrotanum* species, the biologically active substance is its essential oil, the content of which begins to increase in the early flowering stage, reaching maximum levels in the full flowering stage. Respectively, in the current year the volatile oil content was quantified in the mass flowering phase, on 05.08.24, which was found to be 0.20-0.22% in the green mass and 0.70-0.72% m/u (Fig. 2).

Fig. 2. Determining the essential oil content in the species *A. abrotanum* L. Thunb

The volatile oil is defined by the existence of a high content of eucalyptol and camphor, which provide anti-inflammatory, antitoxic, analgesic properties. The plant has a strong aroma and bitter taste. Research on the chemical composition of the volatile oil and the therapeutic effect will be continued.

Conclusions

The species A. *abrotanum* is well adapted to local conditions, demonstrating a rapid growth and development rate, thus going through the entire vegetation cycle in the conditions of the Republic of Moldova. The start of the growing season and the subsequent stages take place according to the climatic conditions of the reference year. It is recommended to be propagated vegetatively by division. Under the research conditions, the content of essential oil determined in the full flowering stage varies between 0.20 and 0.22% green mass and 0.70-0.72% absolute dry matter. The essential oil has a slight analgesic effect on the human body. The species *A. abrotanum* stands out as a promising aromatic species to be used in the perfume and cosmetic industry.

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

References

1. BRIGITTE, A. Plante aromatice. Bucuresti: ALLFA, 2010. p. 22-24. ISBN 978-973-724-290-7.
2. COLȚUN, M**.** Specii noi din genul *Artemisia* L. introduse și cercetate în Grădina Botanică Conferinţa ştiinţifico-practică internațională „INSTRUIRE PRIN CERCETARE PENTRU O SOCIETATE PROSPERĂ " Ediția a X-a, 18- 19 martie , Volumul 1, Chișinău 2023, p. 161-164. ISBN 978-9975-46-717-9 (PDF).
3. HALINA, E.; EWA, K.; JOANNA Ś.; PAWEŁ.; KAGNIESZKA, R. *Artemisia abrotanum* L. History, Current Knowledge on the Chemistry, Biological Activity, Traditional Use and Possible New Pharmaceutical and Cosmetological Applications. 26(9):2503. https://doi.org/10.3390/molecules26092503
4. EFFERTH, T.; ZACCHINO, S.; GEORGIEV, MI; LIU, L.; WAGNER, H.; PANOSSIAN, A. Premiul Nobel pentru artemisinină aduce fitoterapie în lumina reflectoarelor. *Fitomedicina* 2015, *22*, A1–A3.
5. HRYTSYK, R.; KUTSYK, R.; YURCHYSHYN, O.; STRUK, O.; KIREEV, I.; GRYTSYK, AR. Investigarea activității antimicrobiene și antifungice a unor specii de *Artemisia* L. *Pharmacia* 2021 , *68* , p. 93–100.

6. NEGRU, A.; CANTEMIR, V.; GHENDOV, V.; [et al.]. Flora Basarabiei, vol.V. Chișinău: Editura „Universul'' ÎS, 2022. 544 p. ISBN 978-9975-47-235-7.
7. MELZIG, MF. Artemisia abrotanum L, Eberraute. Z. Phyther. 2019 , 40 , p. 283–288.
8. Societatea de Ierburi din America. *Artemisia*: un ghid esențial. Disponibil online: https://www.herbsociety.org/hsa-learn/hsa-publications/hsa-essential guides.html#item7738862 (accesat la 4 aprilie 2020).
9. Plants of the Word online. Kew stiinta. 2020. Disponibil online: http://www.plantsoftheworldonline.org/taxon/urn:lsid:ipni.org:names:306365-2 (accesat la 13 martie 2021).
10. RADU, A.; TĂMAȘ, M.; BĂNCILĂ, E. Cercetări supra uleiului volatil de *Artemisia abrotanum* L. Identificarea eucaliptolului, Farmacia. 1973, 21(7), p. 417-424.
11. TIBORI, G.; TĂMAȘ, M.; BUCUR, H. Analiza uleiului volatil de Artemisia abrotanum L., Orientări în Fitoterapie, Sebeș-Alba. 1981. Soc. Șt. Farm. Alba, p. 177-179.
12. БЕЙДЕМАН И.Н. *Методика изучения фенологии растений и растительных сообществ*. Москва: Наука, 1974. 280 с.
13. ГОСУДАРСТЕННАЯ ФАРМАКОПЕЯ СССР. Москва, 1968. 993 с.

CZU: 502.75(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p219-223

DIVERSITATEA FLORISTICĂ DIN ECOSISTEMUL URBAN CIMIȘLIA

FLORISTIC DIVERSITY IN THE CIMIȘLIA URBAN ECOSYSTEM

***Certan Corina**, dr., Institutul de Ecologie și Geografie,*
Universitatea de Stat din Moldova
***Grabco Nadejda**, dr., conf. univ., Institutul de Ecologie și Geografie,*
Universitatea de Stat din Moldova

***Certan Corina**, PhD, Institute of Ecology and Geography,*
Moldova State University,
ORCID: 0000-0002-2278-2475, certancorina@gmail.com
***Grabco Nadejda**, PhD, associate professor, Institute of Ecology and Geography,*
Moldova State University,
ORCID: 0000-0002-3138-3548, nadejdagrabco@gmail.com

Rezumat. *Urbanizarea reprezintă un proces ce este asociat cu un impact major asupra tuturor componentelor de mediu, contribuind la dezechilibre ecologice, ce se manifestă prin poluarea mediului. Procesul de urbanizare are consecințe nefavorabile asupra spațiului și mediului înconjurător, asupra calităţii vieţii oamenilor. Diversitatea floristică din ecosistemele urbane este foarte importantă pentru funcționarea unui ecosistem durabil. Acest articol își propune să evalueze diversitatea floristică, studiul și analiza indicilor biologici, biomorfelor, grupelor ecologice în raport cu factorul umiditatea, troficitatea florei vasculare din orașul Cimișlia. Spectrul biologic al florei ecosistemului urban Cimișlia este reprezentat de specii ruderale, spontane și segetal-ruderale. Aceste specii ruderale și segetal-ruderale întâlnite în urboecosistem ne arată un grad ridicat de acțiune a factorului antropic.*
Cuvinte-cheie: *ecosistem urban, floră, specie, indice biologic, biomorfă, umiditate, troficitate.*

Abstract. *Urbanization is a process that is associated with a major impact on all environmental components, contributing to ecological imbalances, which manifest themselves through environmental pollution. The urbanization process has unfavorable consequences on the space and the environment, on the quality of people's life. The floristic diversity in urban ecosystems is very important for the functioning of a sustainable ecosystem. This article aims to evaluate the floristic diversity, study and analysis of biological indices, biomorphs, ecological groups in relation to the humidity factor, trophicity of the vascular flora in the city of Cimișlia. The biological spectrum of the flora of the urban ecosystem of Cimișlia is formed by ruderal, spontaneous and segetal-ruderal species. These ruderal and segetal-ruderal species found in the urboecosystem show us a high degree of action of the anthropic factor.*
Keywords: *urban ecosystem, flora, species, biological index, biomorph, humidity, trophicity.*

Introducere

În contextul relației urbanism-mediu, sporirea populaţiei şi concentrarea ei, precum şi multiplicarea, și diversificarea proceselor tehnologice, în special celor chimice din industrie şi agricultură, determină, relativ brusc, dezechilibre ecologice. Capacitatea sa de autoapărare naturală, poluarea propriu-zisă, dar şi modul ei de repartiţie în teritoriu devine ameninţătoare [1]. Procesul de urbanizare în ultimii ani a înregistrat o amploare fără precedent.

Impactul antropic este principalul suspect în diminuarea efectivului numeric al florei în general. Un impact major în perturbarea biodiversității este dezvoltarea industriei orașului și construcțiilor, fragmentarea habitatelor, degradarea ecosistemelor, defrișarea parcurilor, de asemenea, traficul intens din urbă, care este sursa principală de poluare cu gaze de eșapament şi poluarea fonică. Ca rezultat, are loc schimbarea structurii şi numărului speciilor de plante, se reduce arealul diferitor specii de plante, sunt eliminate speciile native etc. [10]. De asemenea, diversitatea floristică este influențată și de factorii naturali precum seceta, inundațiile, iernile fără zăpadă. Spre exemplu, în timpul secetei solul se usucă, apar schimbări structurale, se mărește cantitatea microorganismelor patogene, se acumulează micropoluanţii etc.

Cunoașterea diversității floristice din ecosistemul urban are o importanță majoră pentru planificarea durabilă, funcționarea unui ecosistem și îmbunătățirea calității vieții. Plantelor le revine rolul de filtru al aerului din mediul urban, furnizor de oxigen, asigură confortul populaţiei, atenuează zgomotul etc. Această cercetare își propune să evalueze diversitatea floristică a ecosistemului urban Cimișlia, cu scopul de a identifica grupele majore și spectrul biologic al florei ecosistemului cercetat.

Metode și materiale aplicate

În anul 2024 au fost efectuate cercetări a diversității floristice în 6 staţiuni stabilite în or. Cimișlia: I – râuleț, afluent a r. Cogâlnic, str. George Coșbuc; II – râuleț, afluent a r. Cogâlnic, str. Nicolae Iorga, traseu principal; III – r. Cogâlnic, aval de or. Cimișlia; IV – depozitul de deșeuri din or. Cimișlia; V – r. Cogâlnic, afluent de dreapta din or. Cimișlia; VI – r. Cogâlnic, amonte de or. Cimișlia. Cercetările au fost efectuate prin metoda transectelor lineare [7], metoda cercetării şi documentării bibliografice [2]. La determinarea speciilor de plante superioare s-au utilizat lucrările [6, 8, 9].

Rezultate și discuții

Ecosistemul urban Cimișlia este situat în partea de sud a Republicii Moldova, pe malul râului Cogâlnic. În staţiunile cercetate, din acest ecosistem, spectrul floristic este reprezentat de 118 specii, grupate în 98 genuri din 41 familii de magnoliofite. Familiile Asteraceae, Poaceae și Fabacee sunt cele mai reprezentative, cu câte 29, 16 și 11 specii corespunzător. Predominarea acestor grupe de plante vasculare este tipică și pentru alte ecosisteme urbane din centrul și nordul Republicii Moldova. Diversitatea floristică în aceste urboecosisteme variază de la 52 specii, ecosistemul urban Telenești până la 143 specii în ecosistemul urban Bălți [3, 4].

Spectrul indicilor biologici. În stațiunile cercetate se întâlnesc următoarele grupe: ruderale – 52%, spontane – 36% și segetal-ruderale 12% (fig. 1). *Ambrosia artemisifolia* L., *Elytrigia repens* (L.) Gould, *Sonchus arvensis* L., *Acer negundo* L., *Grindelia squarrosa* (Parsh) Dun. sunt specii invazive, se găsesc la marginea orașului și în preajma traseelor rutiere care traversează ecosistemul urban Cimișlia. Specia spontană *Aegilops cylindrica* Host. din familia Poaceae vegetează abundent în preajma rampei de depozitare a deșeurilor din orașul Cimișlia, trebuie menționat că, această specie este tot mai frecvent întâlnită la periferia ecosistemelor urbane din Republica Moldova. În următorii ani, este posibilă pătrunderea acestei specii și adaptarea ei la condițiile urboecosistemelor, ca rezultat al gradului înalt de adaptabilitate a acestei specii la schimbările climatice ce se produc.

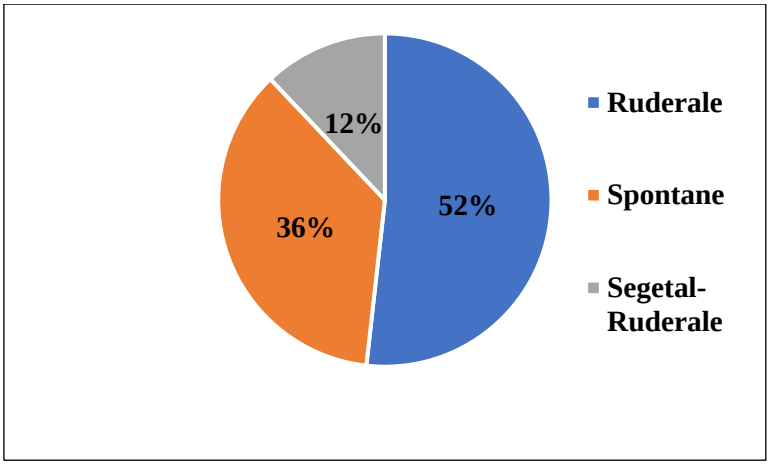


Figura 1. Raportul procentual al indicilor biologici a florei vasculare din or. Cimișlia

Spectrul biologic al florei ecosistemul urban Cimișlia este format din specii ruderale, spontane și segetal-ruderale. Aceste specii ruderale și segetal-ruderale întâlnite în urboecosistem, ne arată un grad înalt de acțiune a factorului antropic. Cele mai mari grupe după diversitatea floristică sunt reprezentate de familia Asteraceae și familia Poaceae, poziția dominanta a cărora a fost stabilită și în alte ecosisteme urbane din Republica Moldova.

Spectrul biomorfelor. Spectrul biomorfelor a speciilor din stațiunile cercetate este foarte divers (fig. 2). Numărul maximal din acest spectru revine hemicriptofitelor, care constituie 41% din total. Locul secund în spectrul biomorfelor le revine terofitelor și fanerofitelor cu câte 17%. Specia fanerofită *Elaeagnus angustifolia* L., care a fost identificată în ecosistemele urbane cercetate anterior [5] este prezentă în spațiile verzi din orașul Cimișlia, dar mai frecvent se întâlnește la periferia orașului. Această specie în ultimele decenii manifestă caracter invaziv pe tot teritoriul Republicii Moldova. Geofitele constituie 10%, Hemiterofitele constituie 8%, iar Terofitele-hemicriptofite – 6% din totalul biomorfelor. Camefitelor le revin doar 1% din total.

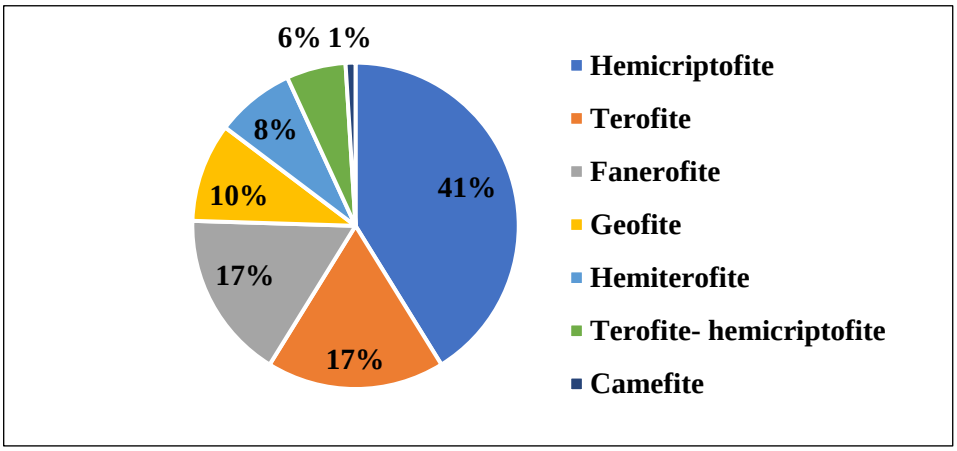


Figura 2. Raportul procentual al biomorfelor din or. Cimișlia

Spectrul grupelor ecologice în raport cu factorul umiditatea. Analiza indicilor ecologici în raport cu factorul umiditatea ne arată, că speciilor xeromezofite, mezofite; xeromezofite și mezohigrofite le revine 26%, 23% și 21% corespunzător (fig. 3). Mezofitelor le revine 16% din total, iar grupelor următoare le revine 5% și 4% din total.

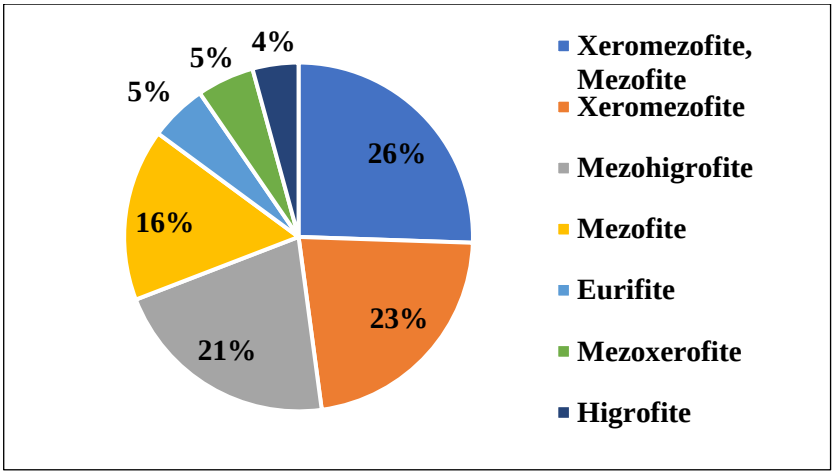


Figura 3. Spectrul grupelor ecologice în raport cu factorul umiditatea

Spectrul grupelor ecologice în raport cu factorul troficitatea. Analiza indicilor ecologici în raport cu factorul troficitatea substratului sunt : Eutrofe – 49%; Mezotrofe – 19%; Oligotrofe – 15%; Eutrofe, Mezotrofe – 12%; și Euritrofe – 5% din total (fig. 4). Speciilor eutrofe le revin circa 49% din total și din această grupă mai răspândite sunt: *Amaranthus retroflexus* L., *Chenopodium album* L., *Atriplex tatarica* L., *Geum urbanum* L., *Cardaria draba* (L.) Desv etc.

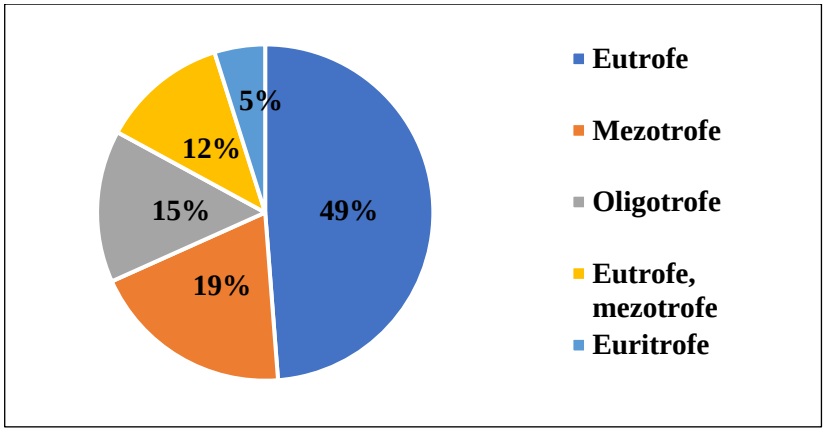


Figura 4. Spectrul grupelor ecologice în raport cu factorul troficitatea

Cercetările au fost efectuate în cadrul subprogramului: 100801 – Sporirea securității ecologice și rezilienței geo-ecosistemelor la modificările actuale de mediu.

Concluzii

1. Cele mai mari grupe după diversitatea floristică sunt reprezentate de familia Asteraceae și familia Poaceae, poziția dominanta a cărora a fost stabilită și în alte ecosisteme urbane din Republica Moldova.

2. În rezultatul acțiunii impactului antropic în ecosistemul urban Cimișlia se produce un dezechilibru în raportul speciilor spontane, numărul acestor specii scad și crește numărul speciilor sigitale și ruderale, unele din ele având caracter invaziv: *Ambrosia artemisifolia* L., *Sonchus arvensis* L., *Elytrigia repens* (L.) Gould, *Grindelia squarrosa* (Parsh) Dun., *Acer negundo* L., care provoacă alergii în timpul înfloririi și prejudicii sănătății populației.

3. Specia fanerofită *Elaeagnus angustifolia* L., care în ultimele decenii manifestă caracter invaziv pe tot teritoriul Republicii Moldova, în urboecosistemele din sudul republicii este mult mai frecventă și a fost identificată în majoritatea stațiunilor cercetate.

4. Pentru ameliorarea, menținerea și conservarea diversității biologice trebuie un bun management al diversității floristice a orașului, ceea ce impune reamenajarea, păstrarea și plantarea speciilor de arbori, arbuști, diferite plante anuale și perene cu un potențial atractiv pentru faună.

Bibliografie

1. ALPOPI, C. Efectele aglomerării urbane asupra mediului înconjurător. În: *Economia*, seria Management. Vol.11, Nr. 2, 2008. p. 12-20.
2. BULIMAGA, C.; PORTARESCU, A. Unele aspecte metodologice de studiu a biodiversității si productivității fitocenozelor din cadrul ecosistemelor urbane. În: *Impactul antropic asupra calității mediului. Culegere de articole științifice dedicată dlui Ion Dediu*. 14 februarie 2019, Chişinău. Chișinău, Tipogr. "Impressum", 2019, pp. 70–77. ISBN 978-9975-3308-0-0.
3. BULIMAGA C.; CERTAN C.; MOGÎLDEA V.; GRABCO N. Evaluarea diversității floristice în ecosistemele urbane Telenești, Florești și Orhei. În: *Materialele Conferinței Științifice Naționale cu participare internațională „Știința în Nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective" (ediția a doua),* Bălți, Moldova, 29-30 septembrie 2016. p. 160-163. ISBN 978-9975-89-029-8.
4. CERTAN, C.; GRABCO, N.; BULIMAGA, C.; PORTARESCU, A. Studiul diversității floristice al ecosistemelor urbane Bălți și Florești. În: *Materialele Simpozionului Științific Internațional "Zonele umede valori perene cu rol vital pentru omenire", dedicat aniversării a 30 ani de la fondarea Rezervației Naturale „PRUTUL DE JOS"*, 11-12 noiembrie 2021. Slobozia Mare, Cahul. Editura Pontos, 2021, pp. 63-66. ISBN 978-9975-72-598-9.
5. CERTAN, C.; GRABCO, N.; FLORENȚĂ, V. Diversitatea floristică din ecosistemul urban Cahul. În: *Studia Universitatis Moldaviae*. *Revista științifică a Universității de Stat din Moldova.* Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii, 2024, nr. 6(176), p. 109-113.
6. CIOCÂRLAN, V. Flora ilustrată a României. *Pteridophyta et Spermatophyta*. Ed. a II. Editura „Ceres", 2000. Bucureşti, 1136 p. ISBN 973-40-0495-6.
7. CRISTEA, V.; GAFTA, D.; PEDROTTI, F. *Fitosociologie*. Editura Presa universitară Clujeană, 2004. Cluj-Napoca, 394 p.
8. NEGRU, A. *Determinator de plante din flora Republicii Moldova*. Editura „Universul", 2007. Chișinău, 391 p. ISBN 978-9975-47-007-0.
9. ГЕЙДЕМАН, Т. *Определитель высших растении МССР*. Изд. Штиинца, 1986. Кишинев, 638 с.
10. ВЕРШИНИН, В. *Биота урбанизированных территорий*. Екатеринбург, 2007. 85 с.

CZU: 581.1
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p224-228

BIOLOGICAL PECULIARITIES AND POSSIBLE USES OF *RAPHANUS SATIVUS* L. VAR. *OLEIFERA* METZG.

UNELE PARTICULARITĂȚI BIOLOGICE ȘI POSIBILITĂȚI DE VALORIFICARE ALE PLANTELOR DE *RAPHANUS SATIVUS* L. VAR. *OLEIFERA* METZG

Cîrlig Natalia, *dr., Universitatea de Stat din Moldova*
Grădina Botanică Națională (Institut) „Al. Ciubotaru"
Țîței Victor, *dr., Universitatea de Stat din Moldova*
Grădina Botanică Națională (Institut) „Al. Ciubotaru"
Guțu Ana, *Universitatea de Stat din Moldova*
Grădina Botanică Națională (Institut) „Al. Ciubotaru"

Cîrlig Natalia, *Ph.D., Moldova State University*
"Alexandru Ciubotaru" National Botanical Garden (Institute)
ORCID: 0000-0001-7712-865X, nataliacirlig86@gmail.com
Țîței Victor, *Ph.D., Moldova State University*
"Alexandru Ciubotaru" National Botanical Garden (Institute)
ORCID: 0000-0002-1961-1536
Guțu Ana, *Moldova State University*
"Alexandru Ciubotaru" National Botanical Garden (Institute)
ORCID: 0000-0001-8965-2416

Rezumat. *În articol sunt prezentate unele particularități biologice de creștere și dezvoltare ale plantelor de Raphanus sativus* L. var. *oleifera, în condițiile climatice ale Republicii Moldova și posibilități de valorificare a lor. În colecția de plante furajere, melifere și energetice a Grădinii Botanice Naționale (Institut) „Alexandru Ciubotaru", ridichea de ulei este caracterizată prin demararea vegetației precoce și perioadă de vegetație scurtă. Capacitatea de germinare a semințelor constituie 96,9±1,45. Circa 99 de zile durează perioada de vegetație, de la demararea vegetației până la începutul fazei de înflorire – 42 de zile, iar faza de înflorire durează circa 23 de zile. Albina meliferă este prezentă pe florile de ridiche toată faza de înflorire, printr-un număr mare de indivizi, ce demonstrează potențialul melifer al plantelor.*
Cuvinte-cheie: *Raphanus sativus* L. var. *oleifera, dezvoltare, înflorire, valorificare*

Abstract. *The article presents some biological peculiarities of growth and development of Raphanus sativus L. var. oleifera plants grown under the climatic conditions of the Republic of Moldova and some of their potential uses. The oil radish plants grown in the collection of fodder, honey and energy plants of the "Alexandru Ciubotaru" National Botanical Garden (Institute) are characterized by early start of vegetation and short growing season. The germination capacity of the seeds is 96.9±1.45. The growing season lasts about 99 days, from the start of vegetation to the beginning of the flowering stage – 42 days, and the flowering stage lasts about 23 days. Honey bees are present on oil radish flowers throughout the flowering stage, in large numbers, demonstrating the honey potential of the plants.*
Keywords: *Raphanus sativus* L. var. *oleifera, development, flowering, usage*

Introduction

Raphanus sativus L. var. *oleifera* belongs to the family Brassicaceae Burnett (Cruciferae Adans.) and is described as a diploid variety with the chromosome number 2n=2x=18 [3]. The family

includes about 350-380 genera with about 3000-3200 species, mostly distributed in the temperate zone of the Northern Hemisphere and fewer in the Southern Hemisphere. In the native flora of Bessarabia, the family Brassicaceae is represented by 48 genera with 97 species [7]. The genus *Raphanus* L. includes about 8 species of plants occurring in Europe, the temperate zone of Asia, North America, Australia and Africa. The genus includes annual or perennial herbaceous plants, with erect or ascending, branched, foliated stems. The leaf shape varies from lyrate at the base, to simple towards the tip. The inflorescences are racemose, with erect sepals and broad obovate petals, which may be yellow, white or reddish purple. The stamens – free. The fruit – transversely articulated, non-dehiscent silicle, seeds – ellipsoidal, globose, slightly flattened. In Bessarabia, only one species of the genus *Raphanus* is found – *R. sativus* L. [5]. The generic name "Raphanus" derives from the Greek – "rapid", which refers to the rapid germination of the seeds [4]. *Raphanus sativus* L. – the cultivated radish, is an annual or biennial plant, native to the Mediterranean region, which grows at altitudes of 190-1240 m. It reaches 30-90 cm in height, the root and hypocotyl part are thickened, edible, variable in size and color [8]. According to a classification [2] the species *R. sativus* L. is divided into three varieties: *oleifer* Alef. (oilseed and fodder radish), *caudatus* (L.F.) Pistr. (pod-radish) and *sativus* (small- and large-rooted). Other authors classify *R. sativus* into five varieties: var. *radicular* (European small radish), var. *longipinnatus* (East Asian big radish), var. *niger* Kerner (black radish), var. *oleiformis* (oil radish) and var. *caudatus* Hooler & Anderson (rat-tail radish) [11]. Molecular research has shown that wild radish includes three species: *R. raphanistrum*, *R. landra* and *R. maritimus* [6].

The morphogenesis of *R. sativus* var. *oleifera* plants depends on some technological cultivation parameters, such as plant density, row spacing and the use of different doses of mineral fertilizers [10]. The researchers Sokolova et al., 2019, mentioned that oil radish has great potential for extracting fluoride from contaminated soils. The green mass contains a high amount of proteins, fats, minerals and vitamins. The introduction of green mass and silage of this crop into the diet of cattle increases their productivity [9, 15]. The optimal period for collecting green mass for silage or plowing the sector for the purpose of using plants as green fertilizer is the full fruiting stage, when the amount of dry matter rises to 25-30% [16].

Materials and Methods

The subjects of the current study were the plants of *Raphanus sativus* L. var. *oleifera* Metzg. – редька масличная, oil radish, from the collection of Forage, Honey and Energy Plants of the "Alexandru Ciubotaru" National Botanical Garden (Institute). Research was conducted in different growing seasons, with different climatic conditions as well as cultivation techniques. The experiments were conducted in the laboratory to determine the germination capacity of seeds, through the ratio of the number of germinating seeds to the total number of seeds used, expressed as the percentage of normally germinated seeds. Starting with the second day after the experiments were set up, the germination energy of the seeds was recorded. The experimental plots were obtained both by direct sowing in open ground and by transplanting seedlings. The planting material was obtained in cell trays, under greenhouse conditions. The seeds were sown into the soil at a depth of 1.5-2 cm, following all agrotechnical cultivation and care works of the experimental plot, where the phenological study of the plants was subsequently carried out [12, 13].

Results and Discussions

Raphanus sativus var. *oleifera* Metzg. is known as an annual plant, with potential for fodder and honey production, with early start of vegetation and short growing season. This species can

tolerate various climatic conditions and is unpretentious to the type of soil. Recently, this crop has occupied an important role in organic farming as a green fertilizer, with the ability to replace up to 35 t/ha or up to 3.5 kg/m^2 of humus; subsequently this mass contributes to the activation of microorganisms in the soil. It has also been demonstrated that this plant possesses phytosanitary properties, being able to inhibit the activity of a number of pathogens and viruses in the soil [14].

The germination capacity of *R. sativus* var. *oleifera* seeds is 96.9±1.45%. Starting from the second day after the experiments were set up, 90% of the seeds developed roots (Fig. 1 A). After 7 days from sowing, the seedlings reached 2 cm in height (Fig. 1 B), and on the 12th day, two leaflets were developed. On the 20th day, the cotyledons turned yellow and the function of photosynthesis was performed by the 3-4 true leaves. The plants were transplanted in the open field 45 days after the seeds were sown in the cell trays. In June, the height of the plants varied between 75 and 135 cm; 6-9 lateral branches with 4-5 leaves on each were developed. All branches have inflorescences. During this period, buds are formed (by 8-12-36, depending on the position of the inflorescence), flowers (3-6-9), some more developed ones also have 3-4 pods.

A B C D

Fig. 1 A - *R. sativus* var. *oleifera* seeds in the 2nd day after setting the experiment; *B* – seedlings (7 days after sowing); C, D – plants in the flowering phase

The potential honey productivity of *R. sativus* var. *oleifera* plants is highlighted by the long and staggered flowering phase (Fig. 1 C, D), besides, the period from the beginning of the growing season to flowering is short, an important thing for the creation of a honey conveyor. In 2024, characterized by high mean temperatures, with significant precipitation shortage during the summer period, the duration of the growing season for plants sown directly in open ground (from the start to the end of the growing season) lasted 99 days, from the beginning of the growing season to the beginning of the flowering phase – 42 days, and the flowering phase lasted 23 days, which coincides with the last days of May - first half of June (Table 1).

Table 1. The phenological spectrum of the plants of *Raphanus sativus* var. *oleifera*

month		04			05					06						07	
10-day period of the month		I	II	III	I	II		III		I		II		III		I	
year	2022	-	-	-	planting	v	b	b	i	i	i	i	i	f			
	2023	-	-	sowing	-	v	v	v	b	b	i	i	i	i	f	f	
	2024	sowing	-	v	v	b	b	i	i	i	i	i	f	f			

Note: v – vegetative phases; b – budding; i – flowering; f – fruit development

Transplanting the seedlings in open ground (04.05.2022) does not significantly change the course of the phenological phases, delaying them by only 5-7 days. From the moment of planting to flowering, about 28 days pass, and the flowering phase lasts 21 days, occurring in late May - middle June.

The plants are visited by a diverse range of insects. Large numbers of individuals of the species *Apis mellifera* are present, collecting pollen for 3-6 seconds on a flower of *R. sativus* var. *oleifera*. Another species commonly found on plants is *Eristalis tenax*, which feeds on nectar and is recognized as a pollinator for many agricultural crops. This species collects food from an oil radish inflorescence for about 24 seconds. Insects are active throughout the day, in large numbers. These insects, including species of butterflies from the *Pieridae* family, bees of the *Xylocopa* genus, ladybugs and ants, participate in the pollination of flowers.

The study of the biochemical composition and fodder value of the seeds and plants of *R. sativus* var. *oleifera* obtained in the Botanical Garden demonstrated that the amount of crude protein was 19.81 % DM, crude fats 5.03 % DM; crude cellulose 27.89 % DM; nitrogen free extract 38.98 % DM; gross energy 19.39 MJ/kg; metabolizable energy 9.14 MJ/kg; net energy for lactation 5.11 MJ/kg and calcium 14.9 g/kg DM. The main indices of the biochemical biomethane production potential of green mass substrates were: digestible protein – 170.4 g/kg DM; digestible carbohydrates – 557.8 g/kg DM; carbon 486.7 g/kg DM; biogas 591 l/kg ODM; biomethane – 328 l/kg ODM and methane content 55.5 % [1].

Conclusions

Raphanus sativus var. *oleifera* Metzg. is known as an annual plant with high potential for forage and honey production, early start of vegetation and short growing season, an important thing for the formation of a honey conveyor. The growing season of plants sown directly in open ground lasted 99 days, from the beginning of the growing season to the beginning of the flowering phase – 42 days, and the flowering phase lasted 23 days – from late May to middle June. Large numbers of insects visit the plants throughout the day. The representatives of the species *Apis mellifera* are very active, visiting the plants and collecting pollen for about 3-6 seconds per flower. The value of biochemical indices demonstrates the fodder and bioenergy potential of the researched plants, with high potential for multiple uses in different phases of development.

This research work carried out with the support of the institutional projects no. 010102 „Identificarea formelor valoroase de resurse vegetale cu utilitate multiplă pentru valorificarea în economia circulară".

References

1. CEREMPEI, V.; ŢÎŢEI, V.; VLĂDUŢ, V.; CRISTEA, O.-D. The peculiarities of seeds and the quality of the green mass of some non-traditional crops in the Republic of Moldova. *INMATEH – Agricultural Engineering*, 2023, 70(3):11-24.
2. CRISP, P. Radish, *Raphanus sativus* (Cruciferae). In: *Smartt, J. & N.W. Simmonds (Eds) Evolution of crop plants. 2nd Edition, Longman Scientific & Technical*, UK. 1995, pp. 86-89.
3. GENEBANK. 2022. Radish genetic resources. Crop Genebank Knowledge Base. https://cropgenebank.sgrp.cgiar.org/index.php?option=com_content&view=article&id=578&Itemid=782
4. GUPTA, K., et al. Salad Crops. Root, Bulb, and Tuber Crops. *In: Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition).* 2003.

5. IONIȚA, O. Genul *Raphanus* L. În: *Flora Basarabiei (plante superioare spontane*) [în 6 vol.]. Vol. III. Magnoliophyta/ redactor: Ghendov V. 2020. Chișinău, Universul. 624 p (pp. 39).
6. LÜ, N.; YAMANE, K.; OHNISHI, O. Genetic diversity of cultivated and wild radish and phylogenetic relations among Raphanus and Brassica species revealed by the analysis of trnK/ matK sequence. *Breed. Sci.* 2008, 58, 15–22.
7. PÂNZARU, P., ISTRATI, A. Familia Brassicaceae Burnett. In: *Flora Basarabiei (plante superioare spontane*) [în 6 vol.]. Vol. III. Magnoliophyta/ redactor: Ghendov V. 2020. Chișinău, Universul. 624 p (pp. 19-20).
8. PEREZ, R.; PEREZ, R. *Raphanus sativus* (Radish): Their Chemistry and Biology. In: *The Scientific World Journal*. 2004, 4, 811-837.
9. SOKOLOVA, L.; ZORINA, S.; BELOUSOVA, E. Zonal cultivars of field crops as reserve for the phytoremediation of fluorides polluted soils. Int. *J. Phytoremedition* 2019; 21 (6): 577-582.
10. TSYTSIURA, Y. Modular-vitality and ideotypical approach in evaluating the efficiency of construction of oilseed radish agrophytocenosises (*Raphanus sativus* var. *oleifera* Pers.). *Agraarteadus 31* (2), 2020. 219-243.
11. WANG, Q.; ZHANG, L.; ZHENG, P. Genetic diversity and evolutionary relationship analyses within and among Raphanus species using EST-SSR markers. *Mol. Breed*. 2015, 35, 62.
12. БЕЙДЕМАН, И. Методика изучения фенологии растений и растительных сообществ, Новосибирск. 1974. 161с.
13. Методические указания по семеноведению интродуцентов. Москва: Наука, 1980.
14. МИРУНОВА, Л. Элементы технологии возделывания редьки масличной в читых и смешанных посевах в лесостепи среднего поволжья. *International Journal of Humanities and Natural Sciences, vol. 11-2*. С. 34-37/ 2018
15. ХАРЧЕВНИКОВ, В. Кормовая ценность редьки масличной// Новейшие направления развития аграрной науки в работах молодых ученых: труды V Международной научно-практической конференции молодых ученых, посвященной 10-летию ее проведения. Новосибирск: СО Россельхозакадемии, 2012. С.82-84.
16. ЦАПАР, Я. Влияние основных агротехнических приемов на урожай и качество редьки масличной в условиях западной Лесостепи УССР. Автореф. Дис. …канд. с.-х. наук. Львов, 1991. 19 р.

CZU: 633.8
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p229-233

STUDIUL BIOLOGIEI ȘI CONȚINUTULUI DE ULEI VOLATIL LA *THYMUS PRAECOX* OPIZ – SPECIE INTRODUSĂ ȘI CERCETATĂ ÎN GRĂDINA BOTANICĂ

STUDY OF THE BIOLOGY AND ESSENTIAL OIL CONTENT OF *THYMUS PRAECOX* OPIZ – SPECIES INTRODUCED AND RESEARCHED IN THE BOTANICAL GARDEN

***Colțun Maricica**, PhD., assoc. prof. „Alexandru Ciubotaru"*
National Botanical Garden (Institute), Moldova State University
***Bogdan Alina**, researcher, „Alexandru Ciubotaru"*
National Botanical Garden (Institute), Moldova State University

***Colțun Maricica**, dr., conf. cercet., Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru",USM*
ORCID: 0000-0001-8470-3616, maricicacoltun@gmail.com
***Bogdan Alina,** cercet. șt.,Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru", USM*
ORCID: 0000-0002-2069-0454, alina.bogdan777@mail.ru

Rezumat. *Prezenta lucrare acoperă studiul biologiei de dezvoltare a unei specii de cimbru, Thymus praecox Opiz, introdusă și cercetată în condițiile pedoclimatice ale R. Moldova. Evidențiat potențialul adaptiv al speciei. Investigate metodele de propagare. Cercetată specia ca plantă aromatică de perspectivă, datorită prezenței uleiului volatil în toate organele supraterestre ale pantei, cu un miros plăcut, intes, medicinal și inconfundabi. Datorită parfumului intens și a compoziției chimice, uleiul volatil are efecte benefice, în special antiseptice și antimicrobiene, precum și în arta culinară pentru aroma ce o conferă alimentelor. Este recomandat ca component al produselor cosmetice, de parfumerie sau în aromaterapie. În plus, este o specie promițătoare pentru utilizare în amenajarea peisagistică, ca plantă ornamentală. Poate fi inclusă în sortimentul plantelor aromatice și cultivată în R. Moldova.*
Cuvinte-cheie: *Lamiaceae, Thymus, introducere, biologie, plante aromatice, ulei volatil.*

Abstract. *This paper covers a study of the developmental biology of a thyme species, Thymus praecox Opiz, introduced and researched under the pedoclimatic conditions of the Republic of Moldova. The adaptive potential of the species has been assessed. The propagation methods have been investigated. The species has been studied as a promising aromatic plant, due to the presence of essential oil in all above-ground organs of the plant, with a pleasant, intense, medicinal and unmistakable smell. Due to its intense fragrance and chemical composition, the essential oil provides numerous health benefits, especially antiseptic and antimicrobial effects; besides, it is used in the culinary arts due to its unique flavor. It is recommended as an ingredient in cosmetics, perfumes or aromatherapy products. In addition, it is a promising species for use in landscaping, as an ornamental plant. It can be included in the range of aromatic plants and cultivated in the Republic of Moldova.*
Keywords: *Lamiaceae, Thymus, introduction, biology, aromatic plants, essential oil.*

Introduction

The Lamiaceae family is a very large one, comprising more than 240 genres. Species of this family are strongly aromatic, due to the presence of structures secreting volatile oils [5.2]. The genus *Thymus* includes approximately 350 species of perennial aromatic plants distributed in Europe, Asia, North Africa and the Canary Islands [3, 4]. Although the ethnobotanical use of plants of the genus

Thymus is quite common, their consumption is often preferred as culinary herbs and medicinal tea. Thyme essential oil is among the top ten essential oils in the world, possessing antibacterial, antifungal, antioxidant and food preservative properties. Due to the wide range of applications, the demand for thyme oil is increasing, thus thyme occupies an important place in the expanding global market [1].

According to the data published by academician Andrei Negru, in the spontaneous flora of the Republic of Moldova, there are 5 species of the genus *Thymus*: *T. dimorphus* Klokov & Des.-Shost., *T. marschallianus* Willd., T. *moldavicus* Klokov & Des.-Shost., *T. ovatus* Mill. and *T. podolicus* Klokov & Des-Shost [8].

As a result of new floristic research carried out by Dr. Pavel Pânzaru, 6 species of the genus Thymus L. are confirmed in the flora of Bessarabia: *T. moldavicus* Klokov & Des.-Shost, *T. coldei* Pînzaru, *T. pannonicus* All., *T. marschallianus* Willd., *T. glabrescens* Willd. and *T. pulegioides* L., the latter not found in the Republic of Moldova [9]. In the Collection of the Botanical Garden, 5 species of the genus *Thymus* L. have been introduced and researched: 3 received through international seed exchange, *Thymus comosus* Heuff. ex Griseb. et Schenk., *Thymus praecox* Opiz, *Thymus vulgaris* L., and 2 species were brought by Dr. Pavel Pânzaru from Italy – *Thymus longicaulis* C. Presl, *Thymus zigioides* Griseb. The species are studied from a biomorphological, ecological and technological point of view, highlighting in situ multiplication methods as well as the amount of volatile oil content in the plants. An important species of thyme introduced in the collection of aromatic plants is *Thymus praecox* Opiz. It is known by several common names such as "mother of thyme", "creeping thyme" and "wild thyme". The plant is native to Europe and North Africa and is widely cultivated in various parts of the world for its medicinal and culinary uses. According to literature data, the essential oil content of *Th. praecox*, determined in the full flowering stage, was 1.2%, its main components being: thymol (18.5%), p-cymene (14.6%), carvacrol (11.6%) and y-terpinene (10.1%). In the fruiting stage, the content was 0.9%, the main components being p-cymene (19.0%), carvacrol (16.5%) and borneol (10.5%). Finally, the composition of the essential oil of this plant was assessed in relation to chemotaxonomic and biogeographic aspects [7].

Thymus praecox Opiz has been used for centuries for its therapeutic properties. The plant contains compounds that have anti-inflammatory, antimicrobial and antioxidant effects. The high concentration of thymol demonstrates antifungal and antibacterial properties. Thyme tea prepared from the leaves of the plant has been traditionally used to relieve respiratory conditions, such as coughs and colds. The volatile oil extracted from the plant is used in aromatherapy, having a calming and relaxing effect. Thyme is also used as a culinary herb. The leaves of the plant are commonly used as a spice in gastronomy, to flavor soups, drinks. It is also used as a decorative plant with a high degree of ground cover in landscaping and gardening due to its attractive appearance.

Materials and Methods

The research was conducted in 2019-2024; the experiments were set in the experimental field of the "Plant Resources" Laboratory. The biological material used comes from the aromatic plant collection of the Botanical Garden. The plants were cultivated in an open field with southern exposure, on a general agrotechnical background. Several propagation methods were investigated: vegetative – by division at the beginning of the growing season and generative – by obtaining seedlings from seeds and direct sowing in open ground. Phenological observations and biometric

measurements were carried out throughout the growing season [10]. The essential oil content was determined depending on the plant organ and the development phase [6].

Results and Discussions

Thymus praecox under the local pedoclimatic conditions grows as a dwarf, aromatic subshrub that forms a dense ground cover, 4-7 cm tall. The stems are woody, short and creeping. The vegetative shoots are spreading or creeping, relatively long, the flower-bearing shoots are numerous, erect, tetrahedral, pubescent on two opposite sides. The leaves are 0.5-0.8 cm long and about 0.25 cm wide, broadly elliptic to narrowly elliptic or narrowly obovate, with a blunt tip, long-ciliate along the margin, glabrous or sparsely hairy above, glandular-punctate, prominent below, short-petiolate. The flowers are produced in capitate hemispherical inflorescences, 1.5-2 cm wide. The bracts are similar in shape to the stem leaves, but purple in color. The calyx is about 0.4 cm long, tubular bell-shaped. The corolla is about 0.7 cm long, lilac-pink, purple, violet, rarely whitish. It blooms profusely in June-July, for about a month. During flowering, the small, pubescent leaves are almost invisible. The plant is popular in gardening. It is used to decorate flower beds, alpine slides and paths. It grows best in sunny areas, although it can tolerate shade, but in this case it stretches and blooms worse. It can tolerate frosts down to -28 °C. It is cultivated and found in catalogs under the name of creeping thyme. The perennial plants of *Thymus praecox*, in the reference year, started the growing season in early spring, namely, on March 28, with high temperatures of over 20 °C recorded during that period. In May, the temperatures dropped, which stopped active growth until June. In June, there was a lot of rainfall. The soil moisture and high temperatures recorded at the end of June allowed the plants to form a typical dwarf shrub, reaching 8-10 cm in height at the end of June. The plants are not attacked by diseases and pests. *Th. praecox* develops a bush with a diameter of 28-32 cm (Fig. 1).

Fig. 1. General appearance of *Thymus praecox*

When starting vegetation, the shoots of the previous year become lignified, but their tips grow and form new leaves. At the same time, from the middle of the first-order shoots, second-order lateral shoots develop, the length of which decreases. During May, in the axils of the leaves at the tips of the more developed shoots, floral buds appear, grouped by 8-10 in false semi-whorls, which, in turn, form corymb inflorescences. The full flowering stage occurs at the end of July and lasts for a month. The fruits reach the maturity stage at the end of August.

The underground part of the plants consists of the main root, reaching 15-20 cm in the soil and several lateral roots located at different depths are identified, which, in turn, have numerous thread-like roots along their entire length. On the underground parts of the aerial shoots there are numerous thin adventitious roots of various lengths. Together, all the roots form a very vigorous taproot system.

Typical of the species is that it starts vegetation earlier, has a slower growth rate and small sizes of aerial shoots. Plants complete all stages of the pregenerative period during the first year of vegetation. The immature age stage lasts approximately 85-95 days. At the end of the mass flowering phase, simultaneously with the growth of the main shoot, the number of lateral shoots also increases.

The main shoot branches monopondially, which is not observed in the lateral shoots. Towards the end of the vegetation period, the plants correspond to the virgin age stage. Towards the beginning of winter, all lateral shoots of the 1nd order become lignified, and the lateral ones of the 2nd order successively increase their sizes and, from the middle to the top, the length of the internodes decreases. Due to the compact arrangement of these shoots with more numerous leaves in the terminal area, the plants completely cover the ground. As the plant ages, the number of vegetative and generative shoots increases within each bush. The plagiotropic part, which contacts the soil surface, gradually becomes covered with organic debris and grows adventitious roots. From the buds on these sectors, orthotropic vegetative shoots develop and become generative after 1-2 years and continue to repeat the path of the previous shoots. Thus, the vegetative propagation of the plants initiates and they expand over larger areas. Vegetative mobility results in an increase in the number of shoots, which form a dense and compact aerial part. Therefore, the phytocenotic effect increases, and the invasion of other plant species on the land occupied by *Th. praecox* is excluded.

Considering that the species *Thymus praecox* is drought-tolerant, it can be planted on slopes with southern exposure. The seeds can be sown directly into the ground, the optimal time being late autumn or early spring, at a distance between rows of 50 cm, the depth – down to 1.0 cm. Good results are obtained by preliminary production of seedlings in the greenhouse and transplanting them outdoors in May.

Thymus praecox can be easily propagated vegetatively, by dividing old bushes when the exploitation of the plants becomes unprofitable. Each bush divides into 8-10 units, which have numerous adventitious roots. They are planted in late autumn or early spring. The optimal time for harvesting the raw material is the beginning of flowering, when the amount of essential oil reaches its maximum. In the reference year, the essential oil content was determined at the beginning of flowering stage, on July 15, where an oil content of 0.22% in green mass and 0.71% in dry matter was detected. Harvesting is done in dry, sunny weather, when the dew has evaporated, by cutting off the branches formed in the current year. Avoid cutting off portions of lignified shoots, as this can lead to a decrease in the quality of the raw material product and weakening the regeneration ability of plants, affecting the harvests in the following years.

Conclusions

The pedoclimatic conditions of the Republic of Moldova are favorable for the growth and development of *Thymus praecox* Opiz plants. They fully complete the ontogenetic cycle. The plants are characterized by high resistance to drought and frost. The plants can be reproduced successfully both vegetatively (by division) and generatively (by sowing in open ground and by seedlings grown in a greenhouse). The plants bloom and bear fruit starting from the 2nd year of vegetation, for 6-7 years.

The maximum content of essential oil is detected in the early flowering stage, starting with the 2nd year of vegetation, which was found to be 0.22% g.m. and 0.72% d.m. The increased content of thymol gives the plant its antifungal and antibacterial properties. Thyme tea is recommended for the relief of respiratory conditions, such as coughs and colds. The volatile oil extracted from the plant is successfully used in aromatherapy, having a calming and relaxing effect. *Thymus praecox* Opiz can be successfully recommended for cultivation under the local pedoclimatic conditions, as an aromatic, medicinal and ornamental plant. It is a species that needs to be studied further.

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

References

1. BEATA BARABASZ-KRASNY; KATARZYNA MOŻDŻEŃ etc. The role of light in the adaptation of Thymus praecox Opiz subsp. praecox for diverse habitat conditions. Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca 48(3) (3, 2020) https://doi.org/10.15835/nbha48311937
2. BISKUP, E.; SAEZ, F. Thyme – The genus Thyme. London Taylor and Francis, 2002, p. 1-44. https://www.taylorfrancis.com/books/edit/10.4324/9780203216859/thyme-elisabeth-stahl-biskup-francisco-saez
3. DEMISSEW, S. The Genus Thymus (Labiatae) in Ethiopia. Opera Bot., 1993, 121: 57– 60. https://www.semanticscholar.org/paper/The-genus-Thymus-(Labiatae)-in-Ethiopia-Demissew/0c87ee3cf8f9d406946cbaff52b6548e4060251f
4. ELISABETH, STAHL-BISKUP; FRANCISCO, SAEZ. Thyme The Genus Thymus, 2019, 352 p. https://www.amazon.com/Thyme-Genus-Thymus-Elisabeth-Stahl-Biskup/dp/0367395843 ISBN 9780367395841
5. GIULIANI, C.; BINI, L. Insight into the structure and chemistry of glandular trichomes of Labiatae, with emphasis on subfamily Lamioideae, Plant Syst. Evol., 2008, 276: 199-208. http://dx.doi.org/10.1007/s00606-008-0085-0
6. Gosudarstevennaia farmacopeia CCCP. Москва, 1968. 993 c.
7. JOSE TRINIDAD, RUIZ TELLEZ; FRANCISCO, MARIA VAZGUEZ; M.J. PEREZ-ALONSO. The essential oil of the protected species: Thymus praecox ssp. Penyalarensis. Acta Societatis Botanicorum Poloniae, 81(1):23-27. DOI:10.5586/asbp.2012.003
8. NEGRU, A. Determinator de plante din flora Republicii Moldova. Chişinău: Tipogr. Universul, 2007, 391 p. ISBN 978-9975-47-007-0
9. PÎNZARU, P. Genul Thymus L. (Lamiaceae) în flora Basarabiei. In: Journal of Botany, 2022, Vol. XIV, Nr. 1(24): 34-43. ISSN 1857-095X. https://doi.org/10.52240/1857-2367.2022.1 (24).06
10. БЕЙДЕМАН, И. *Методика изучения фенологии растений и растительных сообществ*. Москва: Наука, 1974. 280 с.

CZU: 635.657:631.527
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p234-239

STUDIUL CARACTERELOR CE CONTRIBUIE LA RANDAMENTUL GENOTIPURILOR PENTRU AMELIORARE A NĂUTULUI (*CICER ARIETINUM* L.)

STUDY THE YIELD CONTRIBUTING CHARACTERS IN CHICKPEA (*CICER ARIETINUM* L.) BREEDING GENOTYPES

Curșunji Dmitri, *cercetător științific,*
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor al USM, Chișinău
Ganea Anatolie, *dr., conf. cercet.,*
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor al USM, Chișinău.

Curshunji Dmitri*, scientific researcher,*
Institute of Genetics, Physiology and Plant Protection, MSU, Chisinau,
ORCID: 0009-0006-2928-9583, dmitri.cursunji@sti.usm.md
Ganea Anatolie, *PhD, assoc. prof.,*
Institute of Genetics, Physiology and Plant Protection, MSU, Chisinau,
ORCID: 0000-0002-8658-6879, anatolie.ganea@sti.usm.md

Rezumat. *Prezenta investigație a fost efectuată asupra genotipurilor de năut (12 linii consangvinizate recombinante și 2 soiuri Botna și Ichel) în perioada anilor 2023-2024. Zece caractere cantitative și anume, numărul de zile până la 50% de înflorire, durata fazei reproductive, numărul de zile până la maturitate, numărul de ramuri primare per plantă, numărul de ramuri secundare per plantă, înălțimea plantei, numărul de păstăi și semințe per plantă, numărul de semințe per păstaie și greutatea a o sută de semințe au fost studiate pentru a evidenția productivitatea de semințe per plantă. Studiile de corelație au demonstrate că randamentul de semințe a fost într-o asociere pozitivă semnificativă cu numărul de păstăi per plantă (r=0,639) și numărul de semințe per plantă (r =0,702). Analiza descriptivă a arătat că 4 caractere, adică numărul de păstăi și semințe per plantă, numărul de semințe per păstaie și greutatea a o sută de semințe au avut efecte directe pozitive semnificative asupra producției de semințe. Regresia a confirmat faptul că randamentul de semințe a înregistrat o relație pozitivă și liniară cu numărul de păstăi per plantă (R^2=0,409) și numărul de semințe per plantă (R^2= 494). Pe baza rezultatelor a 3 analize ale caracterelor s-a constatat că numărul de păstăi per plantă, numărul de semințe per plantă, greutatea a o sută de semințe și numărul de semințe per păstaie trebuie luate în considerare pentru optimizarea randamentului.*
Cuvinte-cheie: *năutul, caractere associate cu productivitatea, corelația, analiza descriptivă, regresia.*

Abstract.*The present investigation was carried out in chickpea genotypes (12 Recombinant inbred lines and 2 varieties Botna & Ichel) in 2023-2024. Ten quantitative characters viz., days taken to 50% flowering, duration of reproductive phase, days taken to maturity, No. primary branches per plant, no. secondary branches per plant, plant height, no. pods and seeds per plant, seeds per pod and hundred seeds weight were studied to influence on seeds yield per plant. Correlation studies revealed thatseed yield was in significant positive association with number pods per plant (r=0.639) and number seeds per plant (r=0.702). Path analysis revealed that 4 characters viz. no. pods and seeds per plant, no. seeds per pod und hundred seeds weight had significant positive direct effects on seed yield. Regression showed that seed yield had positive and linear relationship with no. pods per plant (R^2=0.409) and no. seeds per plant (R^2= 494). Based on the results of 3 analyses the characters no. pods per plant, no. seeds per plant, hundred seeds weight and seeds per pod should be taken in consideration for yield improvement.*
Keywords: *chickpea, yield attributing characters, correlation, path analysis, regression.*

Introduction

Chickpea (*Cicer arietinum* L.) is diploid species with 2n = 14, belongs to the *Fabaceae* family, and is considered the first most crucial pulse in the world is widely grown in many subtropical and warm temperate regions. It is usually grown as a rain fed cool-weather crop or as a dry climate crop in semi-arid regions. Chickpea (*Cicerarietinum* L.) is a highly nutritious crop containing 24% protein, 60-65% carbohydrate, 6% fat and also good source of many minerals and vitamins [4].

Determination of importance and effectiveness of yield components is main target. Besides, relationship between yield characters and yield may change in various trials and agronomical and breeding programs. Determining and processing effective yield components and relationships between them causes significant yield increase and leads better results [2]. Correlation analysis enables the determination the strength and direction association between variables. Path analysis is used to determine the direct and indirect effects of each of the characters on seed yield per plant. Regression analysis allows to graphically representing the relationship between 2 characters/parameters. Moulya et al. studied 100 germplasm lines collected from different sources and stated that seed yield was in positive association with number of pods per plant, plant height and hundred seed weight and should be taken in consideration in yield improvement programs [5]. Kumar et al. by studying 12 agro-morphological characters of 204 chickpea lines revealed that correlation and path studies showed that biological yield per plant (r-0.91), number of pods per plant (r-0.680), number of secondary branches per plant (r-0.46), number of seeds per pod (r-0.32) and 100 seed weight (0.29) turned out to be the main components for seed yield per plant in chickpea [3]. Doda and Nepir, at their investigation in Ethiopia noted that among the phenotypic traits considered, number of pods per plant (r=0.25) and number of seeds per plant (r=0.25) had positive correlation with seed yield could be used for indirect selection of increased seed yield. It can be concluded that seed yield in chickpea can be improved by selecting the plant that have greater number of pods per plant and number of seeds per plant [1]. Yadav et al. reported that at the phenotypic level, the following variables demonstrated a positive and significant correlation with seed yield per plant: harvest index, number of seeds per pod, number of major branches per plant, number of pods per plant, and 100-seed weight. These correlations showed that enhancing aforementioned traits can increase seed output [7].

The purpose of this study was to determine relationship between yield and yield attributing characters/components and the effect of yield components on yield using 3 statistical analyses.

Material and methods

The experimental material comprised 14 genotypes of chickpea (12 RILs and 2 varieties *Botna* and *Ichel*). Recombinant inbred lines derived from interspecies hybrid combination ♀MDI02432×♂MDI02419. The experiment was conducted at the experimental field of Institution in 2023-2024. Planting was laid out in a RCBD with three replications, each 3 m^2. Ten quantitative characters viz., *days to 50% flowering* (from sowing), *reproductive phase* (from pod setting initiation to maturity), *days to maturity* and plant data were collected for: *primary branches per plant, secondary branches per plant, height plant, pods and seeds per plant, seeds per pod, 100 seeds weight* and *seed yield per plant* as resultant were measured and subjected analyses. For plant data from each plot were selected randomly 7 plants at harvest time.

The mean performance is subjected to correlation, path and regression analyses. To perform path analysis was used the methodology by Wright S., for seed yield per plant as resultant variable and its components as independent variables [6]. Correlation and regression analysis were calculated/ processed in programs Statistics10 and *Excel*.

Result and discussion

Name of investigated genotypes, 2 varieties *Botna*, *Ichel* and 12 recombinant inbred lines and their type and pigmentation of seed are presented in Table 1. By type of seeds only v. *Botna* is different to others genotypes having *kabuli* or intermediate type. By seed pigmentation genotypes presented in 4 groups: beige, dark-beige, brown and reddish-brown.

Table1. Genotypes and their type and pigmentation of seeds

Geno-types	Type of seeds	Color of seeds	Geno-types	Type of seeds	Color of seeds	Geno-types	Type of seeds	Color of seeds
Botna	desi	brown	LC23	k-g	d-beige	LC24	k-g	d-beige
Ichel	kabuli	beige	LC17	kabuli	beige	LC22	k-g	d-beige
LC3	d-g	r-brown	LC90/2	kabuli	beige	LC152	k-g	brown
LC5	d-g	r-brown	LC72/3	gulabi	yellow	C152b	kabuli	beige
LC14ab	kabuli	beige	LC14b	k-g	d-beige	-	-	-

Abbr.: r-brown = reddish brown, d-beige=dark beige, g = *gulabi* or pea shaped

Mean performance of yield attributing characters, their range, general mean and variation are presented in Table 2. At this amount of data especial is variability of characters. Least variability had character *days to maturity* (1.7%) followed by *days to flowering* (2.29%). Close to each other's by variability arecharacters: *reproductive phase* (4.45%), *primary* (4.84%) and *secondary branches per plant* (4.12%). Character *seed yield per plant* (4.87%) is close to *100 seed weigh* (5.1%) and *number pods per plant* (5.9 %). Relatively more variable are *plant height* (7.55%), *number seeds per plant* (7.3%) and *seeds per pod* (7.1%).

Table2. Mean values of investigated characters (2023-2024)

Genotypes	DFF	RPh	DM	NPBP	NSBP	PH	NPP	NSP	SPod	HSW	SYP
v.Botna	66	32	105	1.9	6.8	45.7	28.87	33.2	1.15	27.1	9.0
v.Ichel	67	32	107	1.8	6.5	58.3	33.57	32.9	0.98	28.9	9.5
LC3	69	33	109	2.0	6.2	61.5	32.74	31.1	0.95	31.5	9.8
LC5	69	33	109	2.0	6.2	59.8	34.63	32.9	0.95	30.1	9.9
LC14ab	67	34	110	1.8	6.5	60.2	33.67	33.0	0.98	29.1	9.6
LC23	72	32	111	1.9	6.3	62.3	34.38	33.7	0.98	28.5	9.6
LC17	67	32	107	1.8	6.6	59.5	38.26	37.5	0.98	28	10.5
LC90/2	68	31	107	1.8	6.4	58.1	34.95	33.9	0.97	27.7	9.4
LC72/3	68	33	108	1.7	5.8	58.6	32.39	31.1	0.96	28.3	8.8
LC14b	68	35	111	1.8	6.5	62.5	33.47	31.8	0.95	29.9	9.5
LC24	67	35	110	1.9	6.1	62.9	33.92	32.9	0.97	29.2	9.6
LC22	69	30	110	1.9	6.1	62.7	34.07	40.2	1.18	26.1	10.5
LC152	70	31	111	2.0	6	64.5	34.06	32.7	0.96	30.3	9.9
C152b	67	33	108	1.8	6.4	58.4	35.41	34.7	0.98	27.1	9.4
Min	**66**	**30**	**105**	**1.7**	**5.8**	**45.7**	**28.87**	**31.1**	**0.95**	**26.1**	**8.8**
Max	**72**	**35**	**111**	**2**	**6.8**	**64.5**	**38.26**	**40.2**	**1.18**	**31.5**	**10.5**
Mean	**68.1**	**32.6**	**108.8**	**1.86**	**6.31**	**59.6**	**33.9**	**33.7**	**0.99**	**28.7**	**9.6**
CV, %	**2.29**	**4.45**	**1.7**	**4.84**	**4.12**	**7.55**	**5.9**	**7.3**	**7.1**	**5.1**	**4.87**

DFF– days taken to 50% flowering, RPh – duration of reproductive phase, DM - days taken to maturity, NPBP – No. primary branches per plant, NSBP – No. secondary branches per plant, PH – Plant height(cm), NPP and NSP – No. pods and seeds per plant, SPod – seeds per pod, HSW – 100 seeds weight(g.), SYP – seeds yield per plant(g.).

Correlation coefficient analysis: *days taken to flowering* exhibited significant values with days *taken to maturity* (0.651) and *height plant* (0.570). *Reproductive phase* showed only one but negative significant values with *seeds per plant* (-0.572). Significant positive relationship had character *days taken to maturity* with *plant height* (0.847). Character *primary branches per plant* have had no significant values with any character. *Secondary branches per plant* reveled significant negative value with *height plant* (-0.596). Character *height plant* displayed significant association with character *pods per plant* (0.571). Character *pods per plant* exhibited significant positive correlation with *grain yield per plant* (0.639). *Grain per plant* showed significant positive values with characters *grain per pod* (0.624) and *grain yield per plant* (0.702), but significant negative value with *weight of 100 seeds* (-0.698). Character *grain per pod* coupled with *weight of 100 seeds* has been in significant negative relationship (-0.701), Table 3.

Table 3. Phenotypic correlations among investigated characters in chickpea

Traits	RPh	DM	NPBP	NSBP	PH	NPP	NSP	SPod	HSW	GYP
DFF	-0.309	0.651*	0.462	-0.487	0.570*	0.165	-0.007	-0.176	0.282	0.261
RPh		0.249	-0.179	0.056	0.114	-0.093	-0.572*	-0.505	0.459	-0.340
DM			0.310	-0.494	0.847*	0.213	-0.061	-0.287	0.424	0.319
NPBP				-0.164	0.180	-0.134	-0.029	0.089	0.458	0.404
NSBP					-0.596*	-0.062	0.133	0.233	-0.235	-0.023
PH						0.571*	0.071	-0.467	0.421	0.508
NPP							0.456	-0.407	-0.027	0.639*
NSP								0.624*	-0.698*	0.702*
SPod									-0.701*	0.152
HSW										0.016

*- significant at level, $P \leq 0.05$

Table 4. Path analysis: direct and indirect effects effective characters on yield

Characters	Direct effect	No. pods / plant	No. seeds /plant	No. seeds/ pod	100 seeds weight
Days to flowering	-0.0074	0.1247	-0.0039	-0.1436	0.2795
Reproductive phase	-0.0169	-0.0706	-0.3054	-0.4110	0.4544
Dais to maturity	0.0285	0.1610	-0.0329	-0.2336	0.4192
No. primary branches/ pl	-0.0105	-0.1012	-0.0156	0.0726	0.4533
No. second. branches/ pl	-0.0042	-0.0472	0.0711	0.1901	-0.2328
Plant height	-0.0153	0.4315	0.0381	-0.3807	0.4163
No. pods per plant	0.7548		0.2436	-0.3313	-0.0268
No. seeds per plant	0.5332	0.3449		0.5082	-0.6903
No. seeds per pod	0.5137	-0.3073	0.3330		-0.6934
Hundred seeds weight	0.7885	-0.0205	-0.3724	-0.5708	

Path analysis: the data pertaining to direct and indirect effects of yield attributes on seeds yield per plant are given in Table 4. Four characters showed significant positive direct effects on grain yield per plant. The highest direct effect exhibited character *100 grain weight* (0.7885) followed by characters *pods per plant* (0.7548), *seeds per plant* (0.5332) and *seeds per pods* (0.5137). Characters such as *days taken to flowering*, *reproductive phase*, *primary* and *secondary branches per plant* and *height plant* exhibited negligible negative direct effects on grain yield per plant; negligible positive direct effect on seeds yield had character days *taken to maturity*. These 6 characters also have no indirect effect on grain yield per plant, Table 4. Character *pods per plant* manifested significant

indirect effects through *height plant* (0.4315) and *seeds per plant* (0.3449) and negative significant effect through *seeds per pod* (-0.3073) on seeds yield. Moderate positive indirect effects *pods per plant* displayed through *days taken to flowering* (0.1247) and *days taken to maturity* (0.1610). Character *seeds per plant* manifested significant positive indirect effects through *grain per pod* (0.333) and *pods per plant* (0.2436), but significant negative indirect effects through weight *of 100 seeds* (-0.3724) and *reproductive phase* (-0.3054).

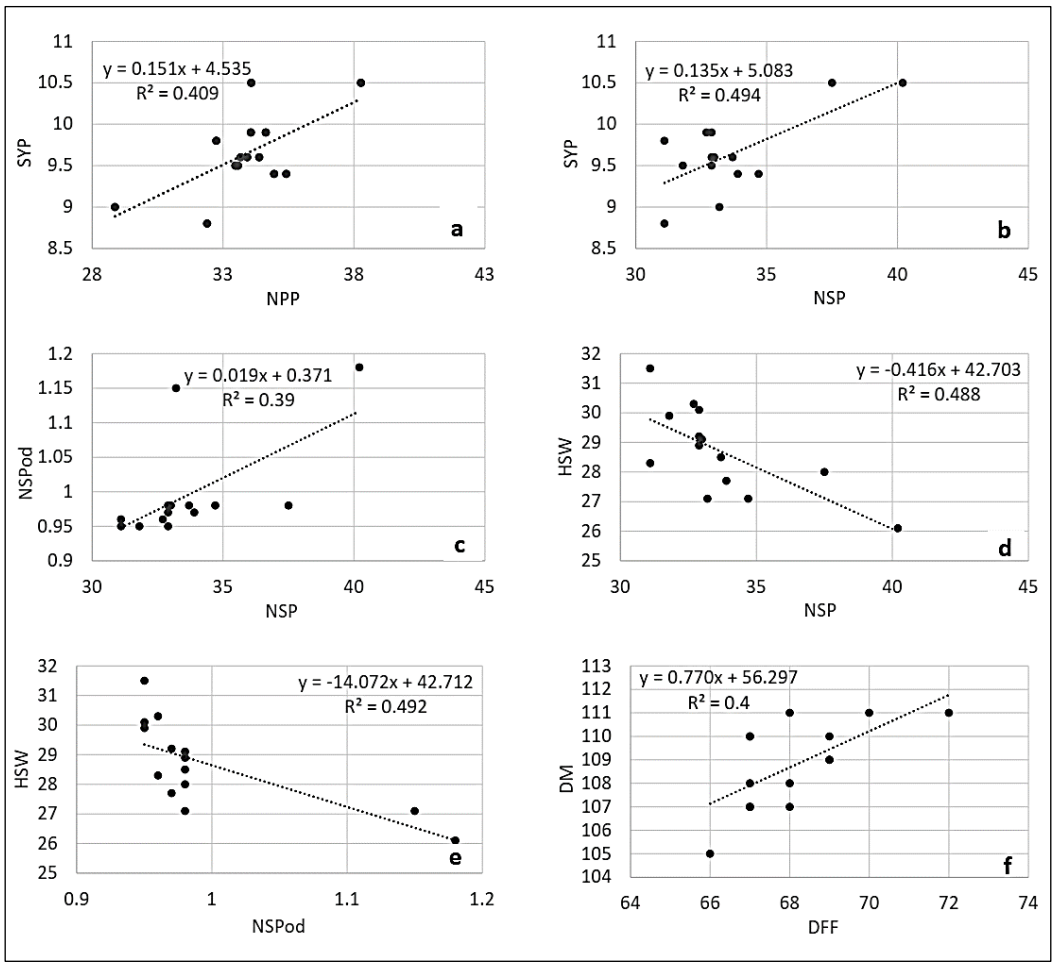


Fig. 1. Relationships between characters: (a) number pods per plant and seeds yield per plant, (b) number seeds per plant and seeds yield per plant, (c) number seeds per plant and number seeds per pod, (d) number seeds per plant and 100 seeds weight, (e) number seeds per pod and 100 seeds weight, (f) days taken to flowering and days to maturity

Character *seeds per pod* displayed significant positive indirect effect through character *seeds per plant* (0.5082) but significant negativeeffects through following characters: *100 seeds weight* (-0.5708), *reproductive phase* (-0.4110), *height plant* (-0.3807) and *pods per plant* (-0.3313), and moderate negative effects through characters *days taken to maturity* (-0.2326) and *days taken to flowering* (-0.1436). Character *100 seeds weight* exhibited significant positive indirect effect on seeds yield through following characters: *reproductive phase* (0.4544), *days taken to maturity* (0.4192), *primary branches per plant* (0.4533) and *height plant* (0.4163), and moderate one through *days taken to flowering* (0.2795). Highly significant negative effects *100 seeds weight* exhibited through *seeds per pod* (-0.6934) and *seeds per plant* (0.6903), Table 4.

Regression analysis: the graphical representation of the regression analysis the 6 couple of characters illustrated in Fig. 1, a, b, c, d, e, f. Conditionally these could be divided into 3 groups: (1) relationship between effective components and seeds yield per plant, (2) relationship among effective component and (3) among non-effective components. Pertaining to 1 group was singled out 2 couple: (a) *number pod per plant* and *SYP*, (b) *number seeds per plant* and *SYP*. For the first pair determination coefficient (DC) is R^2=0.409, for the second pair DC is a little greater R^2= 0.494, both pair characterized as positive linear regression. In the second group was singled 3 couple: (c) *number seeds per plant* and *number seeds per pod* (R^2=0.39), (d) *number seeds per plant* and *100 seeds weight* (R^2=0.488) and (e) *number seeds per pod* and *HSW* (R^2= 0.492), first pair positive linear, second and third one negative linear regression. At third group presented 1couple of characters: (f) *days to flowering* and *days to maturity* (R=0.4) characterized as positive linear regressions (Fig. 1).

Conclusion

As a result of the conducted research and on the basis using of 3 statistical analyses 4 characters were determined as effective on resultant character seeds yield per plant. Bydegree of importance *seeds per plant* and *pods per plant* have some priority over *hundred seeds weight* and *seeds per pod*. Therefore, characters: seeds *per plant*, pods *per plant, hundred seeds weight* and *seeds per pod* should be taken in considerationfor yield improvement.

The research was carried out within the framework of the Subprogram 011102 Expansion and conservation of genetic diversity, improvement of agricultural crop genotypes in the context of climate change, funded by the Ministry of Education and Research.

References

1. DODA, G.A.; NEPIR, G.G. Correlation analysis on yield and yield related components in the chickpea genotypes under irrigation of North East Ethiopia. In: *J. Plant Biol. Crop Res.* 2024, 7(2), p.1101.
2. KAYAN, N.; SAİT ADAK, M. Associations of some characters with grain yield in chickpea (*Cicer arietinum L.*). In:*Pak. J. Bot*., 2012, 44(1), p. 267-272.
3. KUMAR; AMIT; SINGH, A.; MEENAKSHI, A.; NISHANT, B.A.; VISHNU, K. CHATURVEDIS, K. Study of genetic variability and character association for yield and components traits in chickpea (*Cicer arietinum* L.) germplasm in Bundelkhand Region.In: *Journal of Experimental Agriculture International.*2024, 46 (8), p. 628-639. https://doi.org/10.9734/jeai/2024/v46i82745
4. LATHAM, M.C. Human nutrition in the developing world. In: *Chinese Academy of Agricultural Sciences/Scientific and Technology Documentation Centre*. 2002.
5. MOULYA, G.; HARISH BABU, B. N.; LAKSHMANA, D.; DHANANJAYA, B. C. and RAGHAVENDRA, S. Studies on genetic variability and character association in chickpea germplasm for growth and yield attributes. In: *Journal of Advances in Biology&Biotechnology*, 2024, 27(10), p. 1119-1125. https://doi.org/10.9734/jabb/2024/v27i101533.
6. WRIGHT, S. The Method of Path Coefficients. In: *Annals of Mathematical Statistics*, 1934, 5, p. 161-215.
7. YADAV, Y.; SYED, M.; PANDEY, S. et al. Estimation of nature and magnitude of correlation among different traits in chickpea (*Cicer arietinum* L.). In: *Journal of Experimental Agriculture International*, 2024, 46 (11), p. 135-139. https://doi.org/10.9734/jeai/2024/v46i113037

CZU: 502.4(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p240-245

MANAGEMENTUL NUTRIENȚILOR ÎN REGIUNEA „PRUTUL INFERIOR" AL REPUBLICII MOLDOVA

NUTRIENT MANAGEMENT IN THE LOW PRUT REGION IN THE REPUBLIC OF MOLDOVA

***Drumea Dumitru**, dr., conf. univ., USM, IEG*
***Debelaia-Buracinschi Svetlana**, USM, IEG*

***Drumea Dumitru**, PhD., associate professor, USM, IEG,*
ORCID: 0009-0005-3333-8977, ddrumea559@gmail.com
***Debelaia-Buracinschi Svetlana**, USM, IEG,*
ORCID: 0009-0003-1914-8152, lumina.buracinschi123@gmail.com

Rezumat. *Regiunea "Prutul Inferior" acopera suprafata circa de 15000 si se afla in partea inferioara bazinului r. Prut. Dezvoltarea social-economica presupune folosirea larga in economia locala a compusilor care contine nutrienti in diferite zonele functionale din regiune. Studiul actuaal a contribuit la calcularea incarcarilor elementelor biogene asupra mediului si elaborararea recomandarilor privind managementul lor durabil in regiune "Prutului Inferiior"*
Cuvinte-cheie: *nutrienţi, zone funcţionale, biomasă, zone umede, Directive UE, plan de management*

Abstract. *Lower Prut region covers around 15000 ha and includes in itself biosphere reserve „Lower Prut". Actual social and economic development is associated with large use of nutrients indifferent sectors of local economy. Recent study allowed to identify concentrations of the biogenies elements indifferent parts of functional zones and allowed calculate nitrogen and phosphor loads on environment in the region.*
Keywords*: nutrients, functional zones, biomass, wetlands, UE Directives, management plan*

Introducere

Poluarea ecosistemelor cu nutrienți în regiunea „Prutului Inferior" are un impact negativ asupra stării mediului și a dezvoltării durabile. Conform Directivelor respective ale UE [5] se prevede elaborarea planurilor de management a nutrienților cu prezentarea recomandărilor privind reducerea poluării cu aceste elemente prin evaluarea complexă a factorilor social-economici din regiune. Aceasta va permite elaborarea și implementarea proiectelor necesare pentru realizarea cerințelor Directivelor Europene de mediu.

În legătura cu aceasta Directivele de mediu ale UE (Directiva Apei) prevăd elaborarea planului de management și a programului de măsuri pentru reducerea poluării. Conform prevederilor programului pentru bazinul Dunării și a Mării Negre, nutrienții (azot și fosfor) prezintă o prioritatea în îmbunătățirea stării generale a mediului și conform obiectivelor de mediu pentru Republica Moldova circa 25% din emisiile compușilor nutrienților trebuie să fie reduse spre anul 2030 [1].

Pentru elaborarea măsurilor respective pe parcursul anilor 2021-2023 au fost organizate cercetări privind studierea fluxului azotului și fosforului în componentele de mediu în regiunea Prutului Inferior cu identificarea volumului nutrienților care ajung până la ecosistemele acvatice și calcularea bilanțului.

Datele obținute în cadrul realizării proiectului va servi ca bază pentru elaborarea ulterioară a planului de management și a programului de măsuri pentru reducerea nutrienților spre anul 2030 și a elaborării fișelor de proiecte necesare pentru realizarea acestui document în regiunea de studiu.

Metodologia privind evaluarea impactului nutrienților asupra ecosistemelor acvatice și identificarea încărcărilor elementelor biogene care ajung până la zonele umede se bazează pe recomandările Comisiei Europene, Comisiei Internaționale pentru Protecția Fluviului Dunărea (ICPDR) privind studiile respective [3] în acest context au fost folosite metode de colectarea probelor componentelor de mediu din diferite zonele funcționale din regiunea „Prutului Inferior", analizei datelor statistice, științifice și consultări cu autoritățile publice locale. în baza acestora au fost calculat bilanțul nutrienților în aceasta zona, identificate cele mai importante sursele de poluare cu nutrienți, cit și rolul migrației acestora în componența scurgerii din diferite zonele funcționale. Metodologia utilizată pentru evaluarea impactului nutrienților asupra mediului a fost realizată conform cerințelor aplicate în cadrul Programului Dunărean – UNECE Guidance Document on Integrated Sustainable Nitrogen Management, Vienna, 2020.

Elaborarea planului de management a nutrienților se bazează pe identificarea încărcărilor azotului și fosforului care ajung până la ecosistemele acvatice din diferite surse și cu componentele de mediu (biomasa, scurgerea de suprafață etc). Estimarea poluării cu nutrienți se efectuează prin pregătirea analizei situației privind emisiile elementelor biogene care provin din diferite activități economice și identificarea cantităților a nutrienților care ajung până la ecosistemele acvatice și zonele umede. Aceste zone servesc ca arii de acumulare a elementelor biogene în ecosistemele acvatice. Se estimează cele mai importante căile de migrație a compușilor azotului ș fosforului (precipitațiile atmosferice, scurgerea de suprafață, transportul sedimentelor etc.) prin zonele funcționale identificate pentru studiu.

Evaluarea cantitativă și calitativă a surselor de poluare cu nutrienți este necesară pentru elaborarea planurilor de management pentru partea inferioară a r. Prut în limitele zonelor funcționale și servește ca baza pentru identificarea obiectivelor, activităților, evaluării supozițiilor etc. pentru pregătirea programelor de măsuri ca parte integrantă a planului de management de mediu în regiunea Prutului inferior, cât și elaborarea fișelor de proiecte implementarea cărora va aduce la reducerea încărcărilor nutrienților. Aceasta include:

- Identificarea cantitativă a încărcărilor a nutrienților provenite din cele mai importante ariile funcționale cum ar fi: zonele locative, industriale, de transport, agrement, terenurile agricole, ariile protejate etc. Aceasta activitatea se bazează pe studierea materialului statistic privind folosirea compuşilor nutrienților în procesele tehnologice, arderii combustibilului, mărfurilor de uz casnic care conțin azot și fosfor și datele privind activitățile agricole pe ariile adiacente și în limitele localităților (sectorul privat).

- Evaluarea cantitativă a scurgerii de suprafață (materialul erozional) care se formează pe teritoriului zonelor funcționale și colectarea probelor a componentelor de mediu (sol, apă, sedimente, biomasa, scurgerea de suprafață, precipitațiile atmosferice) pentru evaluarea cantitativă a încărcărilor nutrienților care ajung până la ecosistemele acvatice.

- Pregătirea bilanțului a nutrienților cu identificarea cantitativă a surselor de poluarea mediului cu azot și fosfor cit și identificarea condițiilor de referință (zonele cu impact nesemnificativ a poluării cu nutrienți – parcuri, zonele împădurite, ariile protejate etc.).

Rezultatele obținute trebuie prezentate la discuțiile cu autoritățile publice locale, sectoriale, societății civile etc pentru identificarea obiectivului general și a obiectivelor specifice cu activităților necesare pentru realizarea planului de management conform prevederilor Directivelor de mediu ale UE.

Rezultate și discuții

Zonele funcționale selectate pentru studiu:

- Aria biosferei „Prutul de Jos"
- Localitățile rurale
- Terenurile agricole, inclusive cele din zone umede
- Transport
- Întreprinderile industriale
- Mun. Cahul.

Realizarea planului trebuie să corespundă cu prioritățile identificate pentru dezvoltarea social-economică localităților. Această trebuie se include analiza detailată a documentelor politice existente cit la nivel naționale atât și la nivel local. Pentru realizarea planului este necesară evaluarea supozițiilor necesare pentru realizarea planului cu identificarea condițiilor importante pentru reușita programului, dar care sunt în afară cadrului programului și nu pot fi controlate direct (legislația, cadrul instituțional, resurse umane, financiare etc.).

Indicatorii de impact în realizarea planului de management a nutrienților în zona „Prutul Inferior"

- Indicatorii de impact definesc standardele de performanță care trebuie sa fie atinse pentru a îndeplini obiectivul (reducerea nutrienților cu 25% din nivelul actual spre anul 2030).
- Identifică parametrii care dovedesc ca scopul general, obiectivul planului sau rezultatele au fost atinse.
- Indicatorii se concentrează asupra caracteristicilor importante ale obiectivului stabilit și asigură baza pentru monitorizare şi evaluare a rezultatelor realizării planului.

Azotul și fosforul în componentele de mediu din ecosistemele regiunii „Prutul Inferior".

Studierea impactului nutrienților are ca scop identificarea nivelului de poluare și elaborarea criteriilor privind evaluarea impactului activităților umane asupra stării mediului, estimării cantitative a fluxului elementelor biogene care ajung până la ecosistemele acvatice, elaborarea scenariilor de reducerea impactului cât și elaborarea planurilor de management cu fișele de proiecte necesare privind îmbunătățire stării mediului. Aceasta referă la cercetările privind migrațiune elementelor biogene în regiunea respectivă (Prutul Inferior) prin identificare surselor de poluare, calcularea încărcărilor nutrienților în special formelor minerale care ajung la ecosistemele acvatice cauzând eutrofizarea lor etc.

Un rol deosebit în studierea elementelor biogene aparține identificării rapoartelor dintre diferite forme azotului și fosforului în diferite componentele de mediu (sol, apă, sedimente) pentru evaluarea impactului posibil a poluării asupra dezvoltării biomasei. Se indică ca aceste rapoarte în ecosistemele acvatice oligotrofe și mezotrofe variază în limitele 30:1, în ecosistemele eutrofizate – 15-25:1 și în supra-eutrofizate – 10-12:1; în acest context se propune identificarea conținutului azotului și fosforului în diferite componentele de mediu pentru calcularea încărcărilor nutrienților care ajung

până la ecosistemele acvatice. Această se referă și la studierea precipitațiilor atmosferice ca indicator al poluării cu compuși biogeni din activitățile industriale și transport [2; 3]. În acest context perfectarea cercetărilor în zonele funcționale identificate pentru studiu, care se desfășoară în condițiile de creșterea folosirii nutrienților în dezvoltarea social-economică, este necesară pentru elaborarea documentelor și programelor de dezvoltarea la nivel local. Aceasta este important pentru reducerea poluării mediului cu nutrienți cât și perfectarea abordărilor metodologice privind estimarea cantitativă a nutrienților care ajung până la ecosistemele acvatice și pregătirii scenariilor de reducerea a lor în mediului ambiant prin elaborarea fișelor de proiecte respective.

Formele organice a nutrienților predomină în solurile zonelor umede, ariei biosferei „Prutul de Jos", de agrement în localitățile din regiunea studiată. Pentru azot această cifră ajunge până la 90% și pentru fosfor variază de la 60-85% și este în funcția de colectare a materialului (parcurile pe lângă zonele caselor private, zonelor industriale). Conținutul elementelor biogene în mare măsură depinde de vegetația. Rezultatele respective sunt prezentate în figura 1.

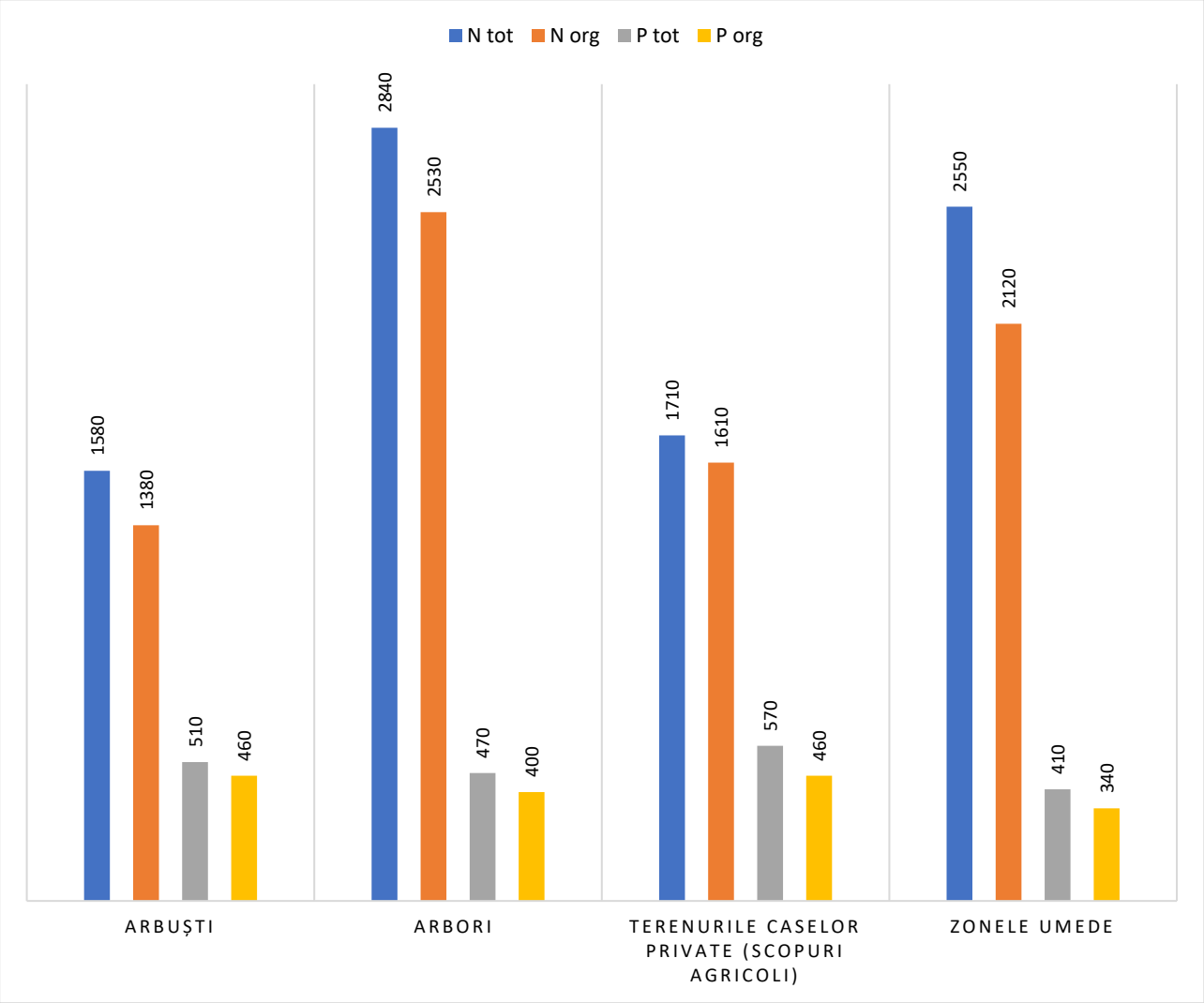


Fig. 1. Conţinutul elementelor biogene în solurile zonelor funcţionale (mg/kg)

Cercetările în perioadă de lucru au fost organizate și în zonele adiacente ariilor de agrement. Datele respective sunt prezentate în figura 2.

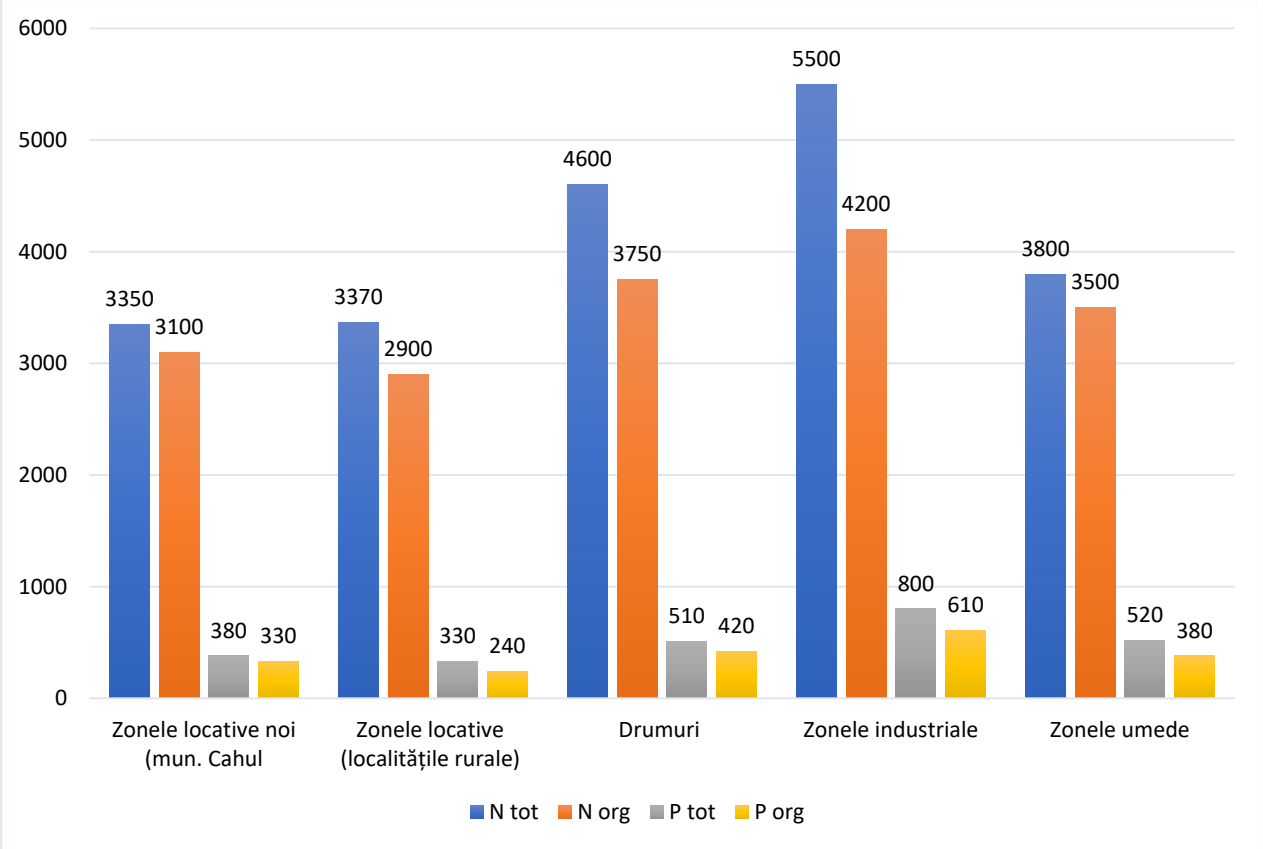


Figura 2. Conţinutul azotului şi fosforului în solurile ariilor adiacente zonelor de agrement (mg/kg)

Concluzii

1. Conținutul elementelor biogene (azot și fosfor) în zonele funcționale identificate pentru studiu inclusiv și cele adiacente mun. Cahul este în funcție de folosirea terenurilor în activitățile social-economice inclusiv: apele uzate, formarea materialului erozional, vegetație etc.

2. Conținutul formelor minerale ale azotului și fosforului în zonele funcționale depășește valorile acestor elemente în solurile terenurilor agricole. În solurile localităților rurale predomină forma organică a azotului și fosforului. Conținutul fosforului mineral în componentele de mediu indică la poluare mediului cu acest component din detergenți utilizaţi în gospodării și din managementul neadecvat a apelor menajere.

3. Poluarea cu nutrienți în componența materialului erozional din diferite zone funcționale este o sursă importantă de azot și fosfor în ecosistemele acvatice și în solurile zonelor umede. Raportul dintre formele minerale ale azotului și fosforului organic este 11:1. Precipitațiile atmosferice nu aduc cantități esențiale a biogenelor.

4. Cercetările privind concentrația azotului și fosforului în precipitațiile atmosferice au arătat ca conținutul lor în zonele localităților peste 10 zile de expoziție este în 10-20 ori mai mare în comparație cu valorile biogenelor în precipitațiile din ariile protejate. Parametrii geochimici a precipitațiilor arată acest component poate fi o sursă esențială a materialului erozional care ajunge până la ecosistemele acvatice și se depozitează în formă de sedimente. Din acest motiv măsurile privind reducerea eroziunii pot duce la reducerea conținutului nutrienților în ecosistemele acvatice și la îmbunătățirea calității apelor.

Bibliografie

1. *Directiva 2000/60/CE a Parlamentului European şi a Consiului din 23 octombrie 2000 de stabilire a unui cadru de politică comunitară în domeniul apei*, JO L 327, 22.12.2000, 93p.
2. SCHREIBER, H.; CONSTANTINESCU, L. T. ; CVITANIC I.; DRUMEA, D.; JABUCAR, D.; JURAN, S.; PATAKI, B.; SNISHKO, S.; ZESSNER, M. and BEHRENDT, H. *Harmonised Inventory of Point and Diffuse Emissions of Nitrogen and Phosphorus for a Transboundary River Basin*, Berlin 2003.
3. *Nutrient balances for Danube region and options for surface and ground waters*, Vienna, Technical University of Vienna, 2007.
4. HG nr. 377 din 10 iunie 2020 Cu privire la aprobarea proiectului de lege pentru abrobarea Strategiei Naţionale de dezvoltare „Moldova 2030"
5. UNECE *Guidance Document on Integrated Sustainable Nitrogen Management*. Vienna, 2020
6. Disponibil: https://statistica.gov.md/ro/buletin-statistic-trimestrial-editiile-2005-2021-9877_59482.html (vizitat la 28.12. 2024)

CZU: 581.9(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p246-255

CARTOGRAFIEREA VEGETAȚIEI LEMNOASE DIN RAIONUL CIMIȘLIA UTILIZÂND HARTA ESA/WORLDCOVER V200

MAPPING WOODY VEGETATION IN CIMIȘLIA DISTRICT USING THE ESA/WORLDCOVER V200 MAP

***Florență Veronica**, drd., Institutul de Ecologie și Geografie,*
Universitatea de Stat din Moldova
***Florență Gheorghe**, dr., Institutul de Cercetări și Amenajări Silvice*
Universitatea de Stat din Moldova

***Florență Veronica**, PhD students, Institute of Ecology and Geography,*
State University of Moldova
ORCID: 0009-0004-9194-3350
***Florență Gheorghe**, PhD, Forest Research and Management Institute*
(ICAS Chişinău), State University of Moldova
ORCID: 0000-0002-6741-932X, gheorgheflorenta@gmail.com

Rezumat. *Studiul de față își propune să evalueze potențialul utilizării datelor de teledetecție pentru identificarea și cartografierea vegetației lemnoase din raionul Cimişlia, utilizând harta globală ESA/WorldCover 2021 v200. Prin această abordare, s-a urmărit delimitarea suprafețelor acoperite cu vegetație lemnoasă și analiza distribuției acestora în funcție de unitățile administrativ-teritoriale de nivel 1 ale raionului. Rezultatele obținute indică repartiția actuală a vegetației lemnoase și pot constitui un suport util pentru autoritățile locale în procesul de luare a deciziilor privind gestionarea și extinderea acestor suprafețe.*
Cuvinte-cheie: *vegetație lemnoasă, harta acoperirii terenului, ESA/WORLDCOVER V200*

Abstract. *The present study aims to evaluate the potential of using remote sensing data for the identification and mapping of woody vegetation in the Cimişlia district, using the global map ESA/WorldCover 2021 v200. Through this approach, the aim was to delimit the areas covered with woody vegetation and analyze their distribution according to the 1st level administrative-territorial units of the district. The results obtained indicate the current distribution of woody vegetation and can constitute a useful support for local authorities in the decision-making process regarding the management and expansion of these areas.*
Keywords: *woody vegetation, land cover map, ESA/WORLDCOVER V200*

Introducere

Într-o lume marcată de schimbări climatice accelerate [5] și de o presiune tot mai mare asupra resurselor naturale, monitorizarea vegetației lemnoase devine o necesitate importantă. Vegetația lemnoasă (tipuri de acoperire a solului dominate de plante lemnoase, cum ar fi pădurile și tufișurile) oferă habitat pentru numeroase specii, contribuie la menținerea biodiversității, protejează solul împotriva eroziunii și această listă a benefiiciilor poate continua. În același timp, joacă un rol important în ciclul carbonului, captând dioxidul de carbon din atmosferă și contribuind astfel la reglarea climatului [6].

Pe măsură ce activitățile umane se extind [9, 10], iar fenomenele meteorologice extreme devin mai frecvente [1], aceste ecosisteme sunt supuse unor transformări continui. Defrișările, urbanizarea

și schimbarea destinației terenului, modifică structura și distribuția vegetației lemnoase, afectând nu doar peisajul, ci și funcțiile pe care aceasta le îndeplinește [4]. De aceea, este important să avem o imagine clară și actualizată asupra modului în care vegetația lemnoasă evoluează. Numai printr-o monitorizare atentă putem identifica schimbările, anticipa efectele pe termen lung și lua măsuri adecvate pentru protejarea și gestionarea durabilă a acestor resurse naturale.

În contextul actual, metodele tradiționale de inventariere utilizate în domeniul forestier necesită implicarea unui număr mare de ingineri silvici și se dovedesc adesea costisitoare și consumatoare de timp [8]. Pentru a depăși aceste limitări, utilizarea tehnologiilor moderne de cartografiere a devenit esențială [7, 12].

Tehnologiile GIS și teledetecția joacă un rol important în acest proces, permițând o analiză obiectivă și detaliată a utilizării terenului [2]. Prin integrarea datelor satelitare și a instrumentelor GIS, cercetătorii și factorii de decizii în domeniu mediului pot monitoriza eficient schimbarea destinației terenului, cercetând dinamica vegetației lemnoase și identificând zonele care necesită lucrări silvice și extinderea suprafețelor acoperite cu păduri.

În ultimii ani, dezvoltarea tehnologiilor de teledetecție și a produselor cartografice globale a permis o evaluare mai precisă a acoperirii terenurilor și a dinamicii vegetației. Printre cele mai utilizate surse de date pentru monitorizarea utilizării terenurilor se numără CORINE Land Cover 2018, GlobeLand30 și WorldCover 2021 [3, 13, 17, 22]. Aceste produse furnizează informații detaliate despre distribuția tipurilor de acoperire a terenurilor, fiind utilizate pe scară largă în studii de mediu, gestionarea resurselor naturale și luarea deciziilor privind utilizarea sustenabilă a terenurilor [4, 7].

Cel mai recent set de date este WorldCover 2021 și a fost lansat de Agenția Spațială Europeană (ESA) în octombrie 2022. Produsul WorldCover 2021 oferă o rezoluție de 10 metri și o acuratețe ridicată pentru clasificarea terenurilor în 11 clase la nivel global [11].

Prin urmare, adoptarea acestor tehnologii moderne nu doar că optimizează procesul de cartografiere, dar oferă și date pentru luarea deciziilor pentru gestionarea durabilă a vegetației lemnoase.

Scopul acestui studiu este de a cartografia vegetația lemnoasă din raionul Cimișlia utilizând harta globală pentru acoperirea terenului ESA/ WorldCover 2021 v200. Prin intermediul acestei metode bazate pe teledetecție, se urmărește identificarea suprafețelor cu vegetație lemnoasă și analiza distrubuției aceesteia în funcție de organizarea unităților administrativ-teritoriale de nivel 1 a raionului Cimișlia. Studiul contribuie la o mai bună înțelegere a suprafețelor cu vegetație lemnoasă din raionul Cimișlia și poate servi drept suport pentru luarea deciziilor în gestionarea durabilă a resurselor forestiere indiferent de felul de proprietate.

Materiale și metode

Raionul Cimișlia (46°35'34.1"N, 28°48'22.3"E) este situat în sudul Republicii Moldova, amplasat pe Câmpia Moldovei de Sud.

Pentru obținerea datelor necesare studiului, au fost utilizate surse de date gratuite.

Cartografierea vegetației lemnoase a demarat cu stabilirea limitei zonei de studiu utilizând software-ul QGIS 3.22.14 [23], prin accesarea hărții unităților teritorial-administrative de nivel 1 (UAT-1: orașe, comune, sate) a Republicii Moldova. Această hartă a fost accesată prin intermediul serviciului WMS, disponibil pe platforma tehnică destinată căutării, vizualizării și schimbului de date spațiale în cadrul Infrastructurii Naționale de Date Spațiale a Republicii Moldova - Geoportal INDS [16]. Apoi a fost vectorizate limitele fiecărei unități teritorial-administrative de nivel 1 și sa calculat

suprafața în hectare utilizând software-ul QGIS 3.22.14. Verificarea calității vectorizării limitelor a fost realizată prin compararea datelor obținute și cele plasate pe site-ul geoportal.md, secțiunea cadastru [15]. Este de remarcat că rezultatul obținut (suprafața unităților administrativ-teritoriale fie la nivel 1) diferă în funcție de sursa care este utilizată. În cazul dat este o diferență de 37,22 ha ceea ce reprezintă o eroare relativă de doar 0,04%.

Ulterior, prin accesarea și descărcarea hărții globale pentru acoperirea terenului ESA/ WorldCover 2021 v200 [19] a fost realizată cartografierea propriu zisă a vegetației lemnoase din zona de studiu. Produsul WorldCover pentru 2021 a fost generat pe baza datelor Sentinel-1 și Sentinel-2, cu o rezoluție de 10 m, conține 11 clase de acoperire a terenului (Tabelul 1) și atinge o precizie generală de 76,7% [11].

Tabelul 1. Codificarea stratului hărții și definirea categorii [11]

Clasa de acoperire a terenului	Definiția	Cod
Acoperirea cu arbori	Această clasă include orice zonă geografică dominată de arbori cu o acoperire de 10% sau mai mult. Alte clase de acoperire a solului (arbuști și/sau ierburi în sub etaj, intravilan, corpuri de apă permanente, …) pot fi prezente sub coronament, chiar și cu o densitate mai mare decât arborii.	10
Tufișuri	Această clasă include orice zonă geografică dominată de arbuști naturali cu o acoperire de 10% sau mai mult. Arbuștii sunt definiți ca plante perene lemnoase cu tulpini persistente și lemnoase și fără ca vreo tulpină principală definită să aibă mai puțin de 5 m înălțime. Copacii pot fi prezenți în formă împrăștiată dacă acoperirea lor este mai mică de 10%. Plantele erbacee pot fi prezente în orice densitate. Frunzișul arbustului poate fi veșnic verde sau poate fi reprezentat de foioase.	20
Pajiști	Această clasă include orice zonă geografică dominată de plante erbacee naturale: plante fără tulpină persistentă sau lăstari deasupra solului și lipsite de o structură fermă definită; pajiști, stepe, pășuni cu o acoperire de 10% sau mai mult, indiferent de impactul activității umane și/sau animale, cum ar fi: pășunat, gestionarea selectivă a incendiilor etc. Plantele lemnoase (arbori și/sau arbuști) pot fi prezente dacă acoperirea lor este mai mică de 10%. Poate conține, de asemenea, suprafețe de terenuri cultivate sau necultivate (fără recoltare în anul de referință).	30
Teren cultivat	Teren acoperit cu culturi anuale care este însămânțat/plantat și recoltat cel puțin o dată în cele 12 luni de la data semănării/plantării. Terenul cultivat anual produce o acoperire erbacee și este uneori combinat cu vegetație arborescentă sau lemnoasă. Serele sunt considerate ca fiind construite.	40
Teren construit	Teren acoperit de clădiri, drumuri și alte structuri artificiale, cum ar fi căile ferate. Clădirile includ atât clădiri rezidențiale, cât și clădiri industriale. Verdele urban (parcuri, facilități sportive) nu este inclus în această clasă. Depozitele de gunoi și locurile de extracție sunt considerate goale.	50
Vegetație goală/rară	Terenuri cu sol, nisip sau roci expuse ce nu au niciodată mai mult de 10% acoperire vegetativă în orice perioadă a anului.	60
Zăpadă și gheață	Această clasă include orice zonă geografică acoperită de zăpadă sau ghețari în mod persistent.	70
Corpuri de apă permanente	Această clasă include orice zonă geografică acoperită pentru cea mai mare parte a anului (mai mult de 9 luni) de corpuri de apă: lacuri, rezervoare și râuri. Pot fi corpuri de apă dulce sau sărată. În unele cazuri, apa poate fi înghețată o parte a anului (mai puțin de 9 luni).	80
Zona umedă erbacee	Teren dominat de vegetație erbacee naturală (acoperire de 10% sau mai mult) care este permanent sau regulat inundat de apă dulce sau sărată.	90
Mangrove	Specii de arbori și alte plante, diverse din punct de vedere taxonomic tolerante la sare, care vegetează în zonele țărmurilor tropicale adăpostite, pe insule "inundate" și în estuare.	95
Mușchi și licheni	Teren acoperit cu licheni și/sau mușchi. Lichenii sunt organisme compuse formate din asocierea simbiotică a fungilor și algelor. Mușchii sunt plante terestre foto-autotrofe fără frunze, tulpini sau rădăcini adevărate, dar cu organe asemănătoare frunzelor și tulpinii.	100

Această hartă este aliniată cu Sistemul de clasificare a acoperirii terenurilor al UN-FAO și a fost generată în cadrul proiectului ESA WorldCover [18].

Obținerea hărții globale pentru acoperirea terenului ESA/ WorldCover 2021 v200 poate fi realizată prin descărcare în format raster de pe site-ul oficial [19] sau prin intermediul platformei Google Earth Engine [20]. În prima variantă, utilizatorul poate selecta și descărca pentru zona interesată una dintre plăci (60° x 60°) ale hărții WorldCover la 10 m în format 7zip, iar a doua variantă permite descărcarea doar zonei interesate. Prin urmare, a fost selectată descărcarea hărții cu ajutorul platformei Google Earth Engine, pentru că procesul dat e mai rapid.

Calcularea suprafeței categoriilor de acoperire a terenului s-a realizat prin aplicarea instrumentului *Raportul valorilor unice din stratul raster* din QGIS, separat pentru fiecare unitate administrativ-teritoriale de nivel 1.

Datele obținute au fost exportate și procesate în Google Sheets [21], unde s-au efectuat calcule suplimentare și s-au creat tabele pentru o interpretare mai clară a rezultatelor.

Rezultate și discuții

Raionul Cimișlia, din punct de vedere administrativ-teritorial (fig. 1) este constituit din 9 comune (care includ 21 sate), 13 sate și un oraș în componența căruia sunt două sate (Tabelul 2) [14].

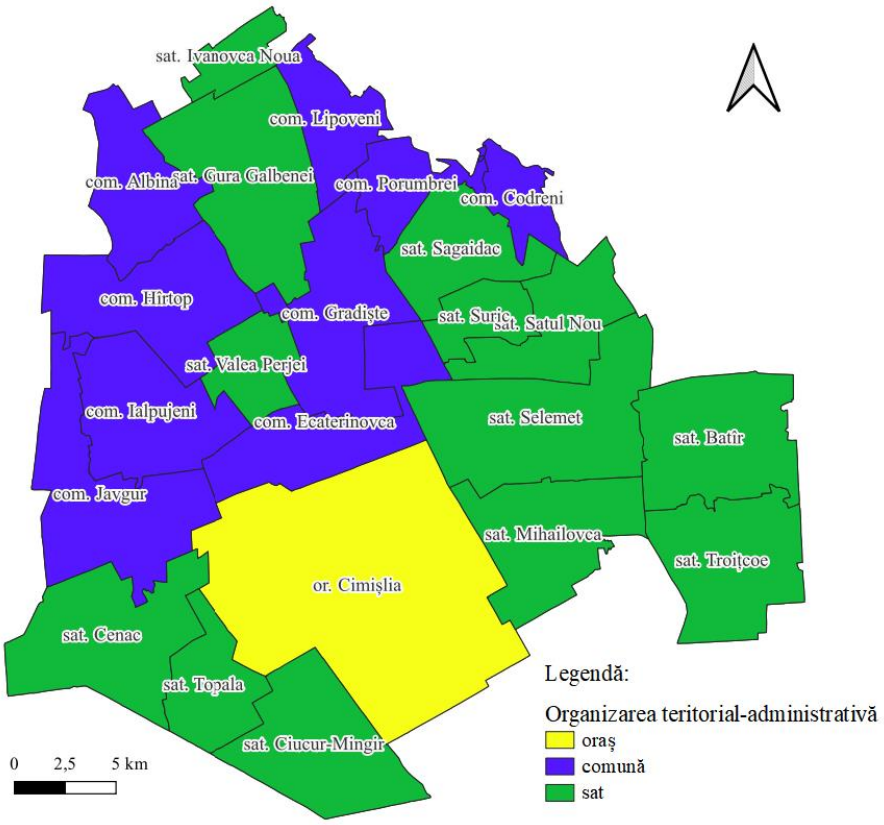


Fig. 2. Harta administrativ-teritorial a raionului Cimișlia

Conform datelor colectate [14], cele nouă comune ocupă suprafața de 30793 ha sau 33,34% din suprafața totală a raionului Cimișlia (92365 ha). Satele ocupă 46956 ha (50,84%), iar suprafața orașului Cimișlia în componența căruia intră două sate este de 14616 ha sau 15,82% (Tabelul 2).

Tabelul 2. Lista unităților administrativ-teritoriale de nivel 1 din raionul Cimișlia

Oraș / Comună / Sat	Localitățile din componența orașelor/comunelor/ satelor	Suprafața totală, ha	%
com. Albina	Albina, Fetița, Mereni	3130	3,39
com. Codreni	Codreni, Zloți	1281	1,39
com. Ecaterinovca	Coștangalia, Ecaterinovca	4036	4,37
com. Gradiște	Gradiște, Iurievca	4404	4,75
com. Hîrtop	Hîrtop, Ialpug, Prisaca	4625	5,01
com. Ialpujeni	Ialpujeni, Marienfeld	4042	4,38
com. Javgur	Javgur, Maximeni	5261	5,7
com. Lipoveni	Lipoveni, Munteni, Schinoșica	2169	2,35
com. Porumbrei	Porumbrei, Sagaidacul Nou	1845	2,01
or. Cimișlia	Cimișlia, Bogdanovca Veche, Dimitrovca	14616	15,82
sat. Batîr	Batîr	4546	4,92
sat. Cenac	Cenac	5008	5,41
sat. Ciucur-Mingir	Ciucur-Mingir	4443	4,81
sat. Gura Galbenei	Gura Galbenei	5588	6,05
sat. Ivanovca Nouă	Ivanovca Noua	1158	1,25
sat. Mihailovca	Mihailovca	4247	4,6
sat. Sagaidac	Sagaidac	2979	3,23
sat. Satul Nou	Satul Nou	3009	3,26
sat. Selemet	Selemet	6189	6,7
sat. Suric	Suric	1430	1,55
sat. Topala	Topala	2330	2,53
sat. Troițcoe	Troițcoe	4285	4,64
sat. Valea Perjei	Valea Perjei	1744	1,88
Total	-	92365	100

Comparativ cu datele oficiale privind suprafața unităților administrativ-teritoriale de nivel 1 [15], s-a constatat o diferență de 37,22 ha, rezultată din prelucrarea datelor WorldCover 2021, ceea ce reprezintă o eroare relativă de doar 0,04%. Această diferență poate fi atribuită metodologiilor diferite de colectare a datelor.

Potrivit Manualului de utilizare a produsului World Cover [11], vegetația lemnoasă pe harta globală pentru acoperirea terenului ESA/ WorldCover 2021 v200 este reprezentată prin categoria acoperirea cu arbori, iar această clasă include orice zonă geografică dominată de arbori cu o acoperire de 10% sau mai mult. Alte clase de acoperire a solului (arbuști și/sau ierburi în sub etaj, intravilan, corpuri de apă permanente, …) pot fi prezente sub coronament, chiar și cu o densitate mai mare decât arborii. Astfel, în tabelul 3 sunt prezentate rezultatele calculării suprafeței vegetației lemnoase, dar și suprafața celorlalte categorii de acoperire a terenului.

Tabelul 3. Suprafața categoriilor de acoperire a terenului

Oraș / Comună / Sat	Acoperirea cu arbori	Pajiști	Teren cultivat	Teren construit	Vegetație goală/rară	Corpuri de apă permanente	Zona umedă erbacee	Total
com. Albina	737,92	621,33	1684,37	69,9	0,02	13,8	0,64	3127,98
com. Codreni	785,73	121,25	343,67	25,54	0	3,04	0	1279,23
com. Ecaterinovca	513,27	742,5	2604,09	76,84	16,1	56,83	26,86	4036,49
com. Gradișteș	489,59	879,52	2883,61	116,78	9,83	16,12	7,73	4403,18
com. Hîrtop	979,92	756,9	2781,76	88,2	0,06	15,37	1,36	4623,57
com. Ialpujeni	617,3	638,57	2704,43	57,77	0,1	17,18	6,06	4041,41
com. Javgur	992,53	992,2	3147,45	63,82	0	55,12	14,02	5265,14
com. Lipoveni	500,17	620,44	958,84	79,95	0,07	2,16	3,06	2164,69
com. Porumbrei	327,35	378,42	1061,93	68,49	3,1	3,31	0,14	1842,74
or. Cimișlia	2396,67	3079,31	8438,37	589,3	16,11	63,43	29,98	14613,17
sat. Batîr	1439,84	538,52	2470,68	84,34	0	5,71	0,4	4539,49
sat. Cenac	627,82	573,28	3640,7	76,89	0,14	65,21	17,74	5001,78
sat. Ciucur-Mingir	427,7	678,42	3220,42	85,69	0,1	22,14	2,73	4437,2
sat. Gura Galbenei	957,17	1342,68	3020,75	252,02	0,16	15,11	0,48	5588,37
sat. Ivanovca Nouă	161,06	361,42	592,1	37,4	0	4,18	0,04	1156,2
sat. Mihailovca	600,88	708,73	2798,71	135,19	0,33	1,07	2,2	4247,11
sat. Sagaidac	516,77	469,86	1895,99	76,71	14,47	4,94	0,26	2979
sat. Satul Nou	527,08	481,28	1917,7	76,04	0,26	6,3	0,08	3008,74
sat. Selemet	1233,2	1141,48	3702,44	103,04	0,46	4,55	2,78	6187,95
sat. Suric	252,35	382,72	763,87	30,54	0	0,36	0	1429,84
sat. Topala	334,56	271,69	1686,41	27,96	0	0,96	8,03	2329,61
sat. Troițcoe	1038,52	503,03	2681,4	57,92	0	0,1	0,07	4281,04
sat. Valea Perjei	190,4	282,1	1218,6	48,95	0,01	1,98	1,81	1743,85
Total	16647,8	16565,65	56218,29	2329,28	61,32	378,97	126,47	92327,78
%	18,03	17,94	60,89	2,52	0,07	0,41	0,14	100

Vegetația lemnoasă acoperă aproximativ 18,03% din suprafața raionului Cimișlia, corespunzând unei suprafețe totale de 16647,8 ha. Ponderea cea mai mare o dețin terenurile cultivate 60,89% sau 56218,29 ha.

Distribuția vegetației lemnoase pe unități administrativ-teritoriale (nivel 1) este inegală în cadrul raionului Cimișlia (Tabelul 4).

Tabelul 4. Procentul de acoperire cu arbori pe unități administrativ-teritoriale (nivel 1)

Oraș / Comună / Sat	Acoperirea cu arbori, ha	Suprafața totală, ha	%
com. Albina	737,92	3127,98	23,59
com. Codreni	785,73	1279,23	61,42
com. Ecaterinovca	513,27	4036,49	12,72
com. Gradiște	489,59	4403,18	11,12
com. Hîrtop	979,92	4623,57	21,19
com. Ialpujeni	617,3	4041,41	15,27
com. Javgur	992,53	5265,14	18,85
com. Lipoveni	500,17	2164,69	23,11
com. Porumbrei	327,35	1842,74	17,76
or. Cimișlia	2396,67	14613,17	16,4
sat. Batîr	1439,84	4539,49	31,72
sat. Cenac	627,82	5001,78	12,55
sat. Ciucur-Mingir	427,7	4437,2	9,64
sat. Gura Galbenei	957,17	5588,37	17,13
sat. Ivanovca Nouă	161,06	1156,2	13,93
sat. Mihailovca	598,71	4158,06	14,4
sat. Sagaidac	516,77	2979	17,35
sat. Satul Nou	527,08	3008,74	17,52
sat. Selemet	1233,2	6187,95	19,93
sat. Suric	252,35	1429,84	17,65
sat. Topala	334,56	2329,61	14,36
sat. Troițcoe	1038,52	4281,04	24,26
sat. Valea Perjei	190,4	1743,85	10,92
Total	16645,63	92238,73	18,05

La nivel administrativ-teritorial, cele mai extinse suprafețe cu vegetație lemnoasă sunt identificate în comuna Codreni (785,73 ha sau 61,42%), urmate de satul Batîr (1439,84 ha sau 31,72%), satul Troițcoe (1038,52 ha sau 24,26%), comuna Albina (737,92 ha sau 23,59%), comuna Lipoveni (500,17 ha sau 23,11%), comuna Hîrtop (979,92 ha sau 21,19%). În schimb, în satul Ciucur-Mingir (427,7 ha sau 9,64%), satul Valea Perjei (190,4 ha sau 10,92%) și comuna Gradiște (489,59 ha sau 11,12%), acoperirea cu arbori este semnificativ mai redusă, ceea ce poate fi asociat cu o utilizare intensă a terenurilor pentru agricultură.

În cadrul acestui studiu, cartografierea vegetației lemnoase din raionul Cimișlia s-a realizat utilizând harta ESA WorldCover 2021, un produs global bazat pe datele satelitare Sentinel-1 și

Sentinel-2. Conform Raportului de validare a produsului WorldCover V2.0 [18], acuratețea clasificării claselor de acoperire a terenului a fost cu precizii variabile. Suprafețele acoperite de păduri, terenuri agricole, corpuri de apă și zone cu zăpadă sau gheață au fost cartografiate cu o acuratețe ridicată, datorită contrastului clar față de alte categorii de teren. În schimb, clasificarea vegetației formate din arbuști, zonelor umede și a suprafețelor acoperite de mușchi și licheni a fost mai dificilă, ceea ce a dus la o precizie mai scăzută în delimitarea acestora [18].

Comparativ cu alte surse, precum CORINE Land Cover 2018 [17] și GlobeLand 30 [22], WorldCover 2021 [13] oferă o acoperire globală și o rezoluție mai mare, însă are mai puține clase tematice și nu dispune de date istorice extinse. Harta acoperirea terenului CORINE Land Cover 2018, deși mai detaliată pentru Europa, are o rezoluție mai mică (100 m), ceea ce limitează analiza detaliată a vegetației. Harta acoperirea terenului GlobeLand30, cu o rezoluție de 30 m, oferă o alternativă intermediară, dar acuratețea sa este similară cu cea a WorldCover (Tabelul 5).

Tabelul 5. Descrierea hărților tematice de acoperirea terenului

Caracteristici	**Hărți tematice de acoperirea terenului**		
	WorldCover 2021	**CORINE Land Cover**	**GlobeLand30**
Rezoluție	10 m	100 m	30 m
Anul de referință	2020-2021	2018 (actualizări periodice din 1990)	2020
Acuratețea generală a hărții	76,7%	~85%	~80%
Disponibilitate	Globală	Europa	Globală
Număr de clase	11	44	10

Prin urmare, deși WorldCover 2021 a fost utilizată în acest studiu pentru cartografierea vegetației lemnoase, este recomandată validarea suplimentară a rezultatelor prin imagini satelitare recente sau date de teren, pentru a reduce posibilele erori de clasificare.

Concluzii

Ca urmare a utilizării hărții globale ESA/WorldCover 2021 v200, a fost realizată cartografierea vegetației lemnoase la nivelul raionului Cimișlia. Prin această metodă, s-au identificat suprafețele acoperite cu vegetație lemnoasă și s-a evidențiat distribuția lor la nivelul unităților administrativ-teritoriale din componența raionului Cimișlia. S-a constat o distribuție inegală a vegetației lemnoase între unitățile administrativ-teritoriale.

Rezultatele obținute reprezintă o resursă valoroasă pentru autoritățile locale, oferindu-le o bază de date obiectivă pentru luarea deciziilor privind gestionarea și extinderea suprafețelor cu vegetație lemnoasă. Prin utilizarea acestor informații, se pot elabora strategii eficiente de protecție a resurselor forestiere și de îmbunătățire a peisajului natural, contribuind astfel la dezvoltarea durabilă a raionului.

Mulțumiri. *Acest studiu a fost realizat în cadrul proiectului instituțional 010801 - Sporirea securității ecologice și rezilienței geoecosistemelor la modificările actuale de mediu. din Programul de Stat al Institutului de Ecologie și Geografie, Universitatea de Stat din Moldova.*

Bibliografie

1. CAZAC, V. *Studiu privind impactul schimbărilor climatice asupra ecosistemelor forestiere*: Rezumatul tezei de doctor în ştiinţe ale naturii, Chișinău, 2020, 37 p. Disponibil: https://anacec.md/files/Cazac-rezumat_0.pdf (vizitat 20.01.2025).
2. FLORENŢĂ, V. Starea actuală a vegetației lemnoase din spațiile verzi ale ecosistemului urban Bălți. In: *Evaluarea și reglementarea impactului antropic asupra stabilității ecosistemelor urbane și rurale din Regiunea de Dezvoltare Nord a Republicii Moldova*, Ed. 1, 7 noiembrie 2022, Chişinău. Republica Moldova: Institutul de Ecologie și Geografie, 2022, pp. 83-88. ISBN 978-9975-3586-0-6. DOI: https://doi.org/10.53380/9789975358606.15.
3. CHEN, J.; CAO, X.; PENG, S.; REN, H. Analysis and applications of GlobeLand30: A review. *ISPRS International Journal of Geo-Information*, 2017, 6(8), 230. DOI: https://doi.org/10.3390/ijgi6080230.
4. CHEN, W.; HUANG, H.; DONG, J.; ZHANG, Y.; TIAN, Y.; YANG, Z. Social functional mapping of urban green space using remote sensing and social sensing data. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 2018, vol. 146, pp. 436-452. ISSN 0924-2716, DOI: https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2018.10.010.
5. IPCC. *Climate Change: The Scientific Basis.* Cambridge: Cambridge University Press, 2001. 944 p.
6. NUNES, L. J. R.; MEIRELES, C. I. R.; PINTO GOMES, C. J.; ALMEIDA RIBEIRO, N. M. C. Forest contribution to climate change mitigation: Management oriented to carbon capture and storage. Climate, 2020, 8, 21. DOI: https://doi.org/10.3390/cli8020021.
7. OLOKEOGUN, O. S.; IYIOLA, K.; IYIOLA, O. F. Application of remote sensing and GIS in land use/land cover mapping and change detection in Shasha forest reserve, Nigeria. The International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences, 2014, vol. XL-8, p. 613-616. DOI: https://doi.org/10.5194/isprsarchives-XL-8-613-2014.
8. MCROBERTS, R. E.; TOMPPO, E. O. Remote sensing support for national forest inventories. Remote Sensing of Environment, 2007, vol. 110, nr. 4, pp. 412-419. ISSN 0034-4257. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rse.2006.09.034.
9. THEODOROU, P. The effects of urbanisation on ecological interactions. *Current Opinion in Insect Science*, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cois.2022.100922.
10. TWUMASI, Y.; MEREM, E.; NAMWAMBA, J. et al. Degradation of urban green spaces in Lagos, Nigeria: Evidence from satellite and demographic data. *Advances in Remote Sensing*, 2020, vol. 9, pp. 33-52. DOI: https://doi.org/10.4236/ars.2020.91003.
11. VAN DE KERCHOVE, R.; ZANAGA, D.; XU, P. *Product User Manual World Cover*. ESA, 2022. 27 p.
12. WANG, J.; TIAN, G. Sustainability of forest eco-products: Comprehensive analysis and future research directions. *Forests*, 2023. DOI: https://doi.org/10.3390/f14102008.
13. ZANAGA, D.; VAN DE KERCHOVE, R.; DAEMS, D.; DE KEERSMAECKER, W.; BROCKMANN, C.; KIRCHES, G.; WEVERS, J.; CARTUS, O.; SANTORO, M.; FRITZ, S.; LESIV, M.; HEROLD, M.; RAMINOBA, F.; XUZO, P.; ARINO, O. ESA WorldCover 10 m 2021 v200. 2022. DOI: https://doi.org/10.5281/zenodo.7254221.
14. PRIMĂRIA CIMIȘLIA. Informații oficiale despre raionul Cimișlia. Disponibil: https://www.primarii.md/primarii/raionul-cimislia (vizitat 15 ianuarie 2025).
15. GEOPORTAL MOLDOVA. Hărți și date geospațiale. Disponibil: https://geoportal.md/?locale=ro#/viewer/openlayers/77 (vizitat 20 ianuarie 2025).
16. GEOPORTALUL NAȚIONAL AL REPUBLICII MOLDOVA. Geoportal INDS. Disponibil: https://geoportalinds.gov.md/ro/geoportal-ro/ (vizitat 15 ianuarie 2025).
17. COPERNICUS LAND MONITORING SERVICE. CORINE Land Cover. Disponibil: https://land.copernicus.eu/en/products/corine-land-cover (vizitat 10 ianuarie 2025).
18. EUROPEAN SPACE AGENCY. *WorldCover: Product Validation Report. Version: 2.0*. Disponibil: https://worldcover2021.esa.int/data/docs/WorldCover_PVR_V2.0.pdf (vizitat 20 ianuarie 2025).

19. ESA WORLDCOVER. *WorldCover 2021 Dataset*. Disponibil: https://worldcover2021.esa.int/ (vizitat 10 ianuarie 2025).
20. GOOGLE. *Google Earth Engine: Platformă de analiză a datelor geospațiale*. Disponibil: https://earthengine.google.com/platform/ (vizitat 20 ianuarie 2025).
21. GOOGLE. *Google Sheets*. Disponibil: https://workspace.google.com/products/sheets/ (vizitat 20 ianuarie 2025).
22. UNITED NATIONS SPIDER. *Land Cover Map (GlobeLand 30 - NGCC)*. Disponibil: https://www.un-spider.org/links-and-resources/data-sources/land-cover-map-globeland-30-ngcc (vizitat 10 ianuarie 2025).
23. QGIS DEVELOPMENT TEAM. *QGIS: A Free and Open Source Geographic Information System*. Disponibil: https://qgis.org (vizitat 10 ianuarie 2025).

CZU: 581.9(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p256-261

POLYPOGON MONSPELIENSIS (L.) DESF. (POACEAE BARNHART) SPECIE NOUĂ PENTRU FLORA REPUBLICII MOLDOVA

POLYPOGON MONSPELIENSIS (L.) DESF. (POACEAE BARNHART) NEW SPECIES FOR THE FLORA OF REPUBLIC OF MOLDOVA

***Ghendov Veaceslav**, dr., cerc. conf.,*
Universitatea de Stat din Moldova, Chișinau
***Izverscaia Tatiana**, dr., cerc. conf.,*
Universitatea de Stat din Moldova, Chișinau
***Cassir Polina**, cerc. științific, Rezervația științifică*
"Prutul de Jos", Slobozia Mare, R. Moldova

***Ghendov Veaceslav**, PhD, ass. prof.,*
Moldova State University, Chisinau,
ORCID: 0000-0001-6405-3935, v_ghendov@mail.ru
***Izverscaia Tatiana**, PhD, Moldova State University, Chisinau,*
ORCID: 0009-0003-8530-0140
***Cassir Polina**, scientific researcher, Scientific reserve*
"Lower Prut", Slobozia Mare, R. Moldova,
ORCID: 0000-0003-1434-080X

Abstract. *The article presents data on the first discovered (with confirmation of herbarium collections) species of the genus Polypogon Desf. – P. monspeliensis (L.) Desf. (Poaceae family) on the territory of the Republic of Moldova. In natural habitats, the species is found in the low meadows of the Prut River, on the damp places of the Lake Manta in the grassland association of a wet floodplain meadow.*
floodplain of the Prut River along the damp banks of the Lake Manta as part of the grass stand of a wet floodplain meadow. For the new species, the following information is indicated: Latin, Romanian, English and Russian names, synonymy with citation of primary sources, morphological description, general occurrence range, distribution in the Republic of Moldova, habitat association and phytocoenotic group, biomorph, rarity in the region, indicating the category of rarity.
Keywords: *rare species, Polypogon monspeliensis, spontaneous flora, Republic of Moldova*

Rezumat. *În articol sunt prezentate date privind primele colectări a speciei din genul Polypogon Desf. – P. monspeliensis (L.) Desf. (familia Poaceae) pe teritoriul Republicii Moldova. În habitatele naturale, specia se găsește în lunca joasă a râului Prut, de-a lungul malurilor umede ale Lacului Manta ca parte componentă a fitocenozelor erbacee în lunca inundabilă. Pentru specia nouă se indică următoarele informații: denumirea în limba latină, română, engleză și rusă, sinonimia cu citarea surselor primare, descrierea morfologică, aria generală de apariție, distribuția în Republica Moldova, habitatul și grupul fitocenotic, bioforma, categoria și criteriile de raritate în regiune.*
Cuvinte-cheie: *specie rară, Polypogon monspeliensis, flora spontană, Republica Moldova*

Introduction

The genus *Polypogon* Desf., presented for the first time for the vascular flora of the Republic of Moldova, includes 23 species growing in warm-temperate regions of the world and on tropical mountains, especially in damp places. The genus *Polypogon* is closely related to *Agrostis* L., with

representatives of which it hybridizes. The representatives of these taxa is distinguished mainly by their deciduous spikelets falling with a slender, basal stipe attached [9].

The native distributional range of the genus is the temperate regions of Eurasia, south-western and southern Australia, from western and central states of USA to Central America, Venezuela and western regions of South America, south-eastern and southern Brazil, subantarctic Islands [4, 5]. In the European flora the genus is represented by 3 species: *P. viridis* (Gouan) Breistr., *P. maritimus* Willd. and *P. monspeliensis* (L.) Desf. The latter species was first collected in the natural habitat of the Republic of Moldova on July 5, 2022 on the territory of the "Lower Prut Lakes" Ramsar site.

During the floristic survey (in 2022-24) of the "Lower Prut Lakes" Ramsar site territory (accomplished during the scientific study theme of the Spontaneous flora and Herbarium laboratory of the "Alexandru Ciubotaru" National Botanical Garden (Institute) of the Moldova State University), the chorological and stationery features of rare species of vascular plant, as well as the herbarium samples of the genus *Polypogon* Desf. were collected. The herbarium dryed samples were in detail processed in laboratory conditions using specific regional floras [1, 6, 7, 14] and diagnosed as *Polypogon monspeliensis* (L.) Desf. (Figure 1).

Fig. 1. *Polypogon monspeliensis* (L.) Desf. – herbarium sample

The nomenclature of the species is given in accordance with the modern floristic literature [4-9, 13]. The general distribution map is cited from the Royal Botanic Gardens Kew [4]. The confinement to biotopes in the territories of natural growth is given on the basis of literature data [11, 12]. Distribution in the Republic of Moldova is indicated according to literary data (without herbarium material) and our own data obtained during the floristic study of the Ramsar site "Lower Prut Lakes". The plant communities descriptions in the natural habitats were made according to the commonly accepted method [12]. The rarity of species in the Republic of Moldova is assessed by the IUCN categories and criteria [2]. Usage is indicated according to literature data [4]. The drawings were made by Leca Petru.

Results and discussion

For the new species, the following informations are indicated: Latin, Romanian, English and Russian names, synonymy with citation of primary sources, morphological description, general occurence range, distribution in the Republic of Moldova, habitat association and phytocoenotic group, biomorph, rarity in the region, indicating the category of rarity.

Polypogon monspeliensis (L.) Desf. 1798, Fl. Atlant. 1: 66; Tzvelev, 1974, Fl. part. eur. URSS, 1: 234; Tutin, 1980, Fl. Europ. 5: 235; Васильєва і Коваленко, 2003, Консп. флори Півден. Бессарабії: 214; Ciocârlan, 2009, Fl. ilustr. a României: 1050. – *Alopecurus monspeliensis* L. 1753, Sp. Pl. 1: 61. – *A. aristatus* var. *monspeliensis* (L.) Huds. 1778, Fl. Angl., ed. 2: 28. – *Agrostis alopecuroides* Lam. 1791, Tabl. Encycl. 1: n. 812, nom. illeg. – *A. crinita* Moench, 1794, Methodus: 178, nom. superfl. – *A. triaristata* Knapp, 1804, Gram. Brit.: 23, nom. superfl. – *Phleum crinitum* Schreb. 1769, Beschr. Gräs. 1: 151, nom. superfl. – *Ph. monspeliense* (L.) Koeler, 1802, Descr. Gramin.: 57. – *Vilfa alopecuroides* P.Beauv. 1812, Ess. Agrostogr.: 16, nom. superfl. – *Polypogon crinitus* Nutt. 1818, Gen. N. Amer. Pl. 1: 50, nom. superfl. – *P. paniceus* var. *monspeliensis* (L.) Dumort. 1827, Fl. Belg.: 134. – *Santia monspeliensis* (L.) Parl. 1845, Fl. Palerm. 1: 73. – *Polypogon montpellier*. – Annual Beard Grass. – Многобородник монпельенский.

Annual, tufted (Figure 2). Culms erect or geniculate, up to 60 cm tall. Leaf blades narrowly to broadly linear, 2-13 cm long and 2-9 mm wide, adaxial surface and margins scabrid, abaxial surface

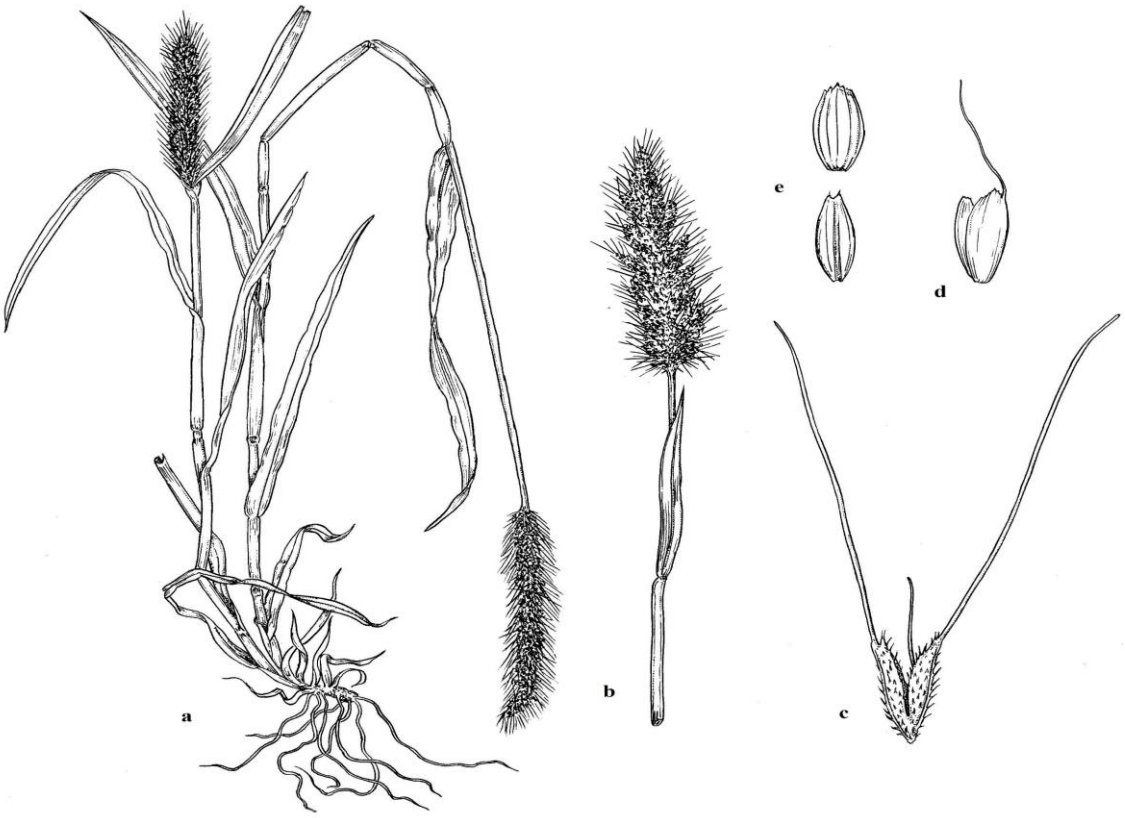


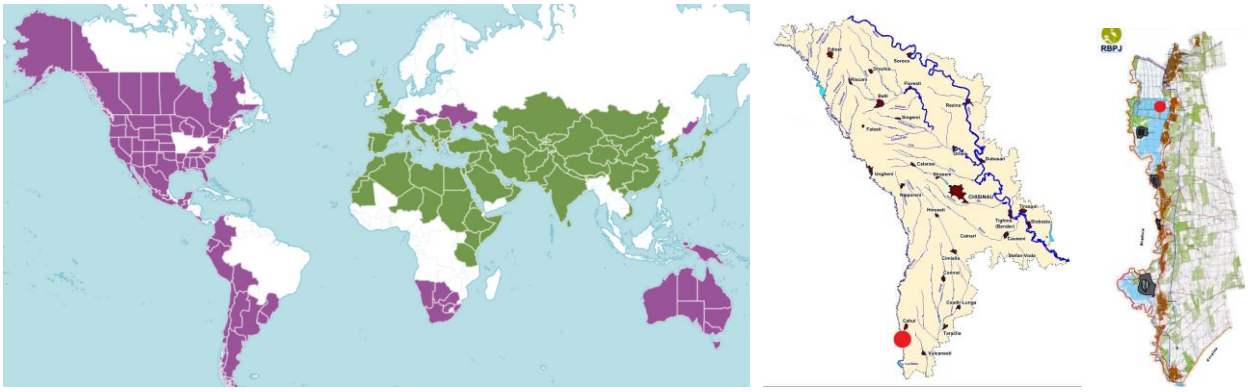
Fig. 2. *Polypogon monspeliensis* (L.) Desf.: a – habitus, b – inflorescence**, c – spikelet, d – floret, e – glumes**

smooth, apex acute; ligule up to 8 mm long. Panicle narrowly oblong in outline, dense, spikelike, sometimes slightly lobed, up to 10 cm long, pale green, thickly clothed in yellow bristles. Spikelets

narrowly oblong, up to 2,5 mm long; glumes narrowly obovate-oblong, puberulous, vein scabrid-aculeate, margins ciliate, apex emarginate, apex of lobes slightly acute, awned from sinus; awn 2,5-4 times as long as glume body; lemma obovate, 1-1,2 mm long, apex slightly 4-toothed, midvein extended into a fine, straight, readily deciduous, 1,5-2 mm long awn; palea as long as lemma. Stamens 3, anthers circa 0,8 mm long. Caryopsis obovate-oblong, circa 1 mm long. Flowering and fructifying in May-October.

The general distributional range covers the Mediterranean region, Atlantic (Great Britain), Central (Romania) and eastern (Republic of Moldova, Ukraine) Europe, Crimea, Caucasus; Southwestern, Middle, Eastern (Japan, Korea) and Southern Asia; Africa (north and northeast). This is a widely introduced weed naturalized in the most warm-temperate regions: in Europe (Austria, Slovakia, Czech Republic), Far East, Americas, Africa (south), Australia and some Pacific islands (Figure 3a).

According to literature data, the species is considered alien on the territory of Ukraine, Crimea [4] and the Republic of Moldova [3] (most probably is erroneous indication for our country, because the locality and the herbarium material was not provided). Having studied literary sources on



a ***b*** ***c***

Fig. 3. Distribution of *Polypogon monspeliensis:*

a – worldwide; b – in the Republic of Moldova; c – in the"Lower Prutul Lakes" Ramsar site

distribution and phytocoenotic occurrence in these regions, as well as data from our own research, we came to the conclusion that both in Ukraine and the Republic of Moldova the species is well naturalized, since it is found in natural, undisturbed plant communities [10]. In Ukraine, the species grows on the sands of Black Sea estuaries [11], in Crimea in shallow waters as part of groups of wetland vegetation, and in the territory of the Republic of Moldova as part of meadow pastures in the Prut floodplain. However, this issue requires further study.

In the Republic of Moldova, the only locality is known in the southwestern part of the country (on the territory of the "Lower Prut Lakes" Ramsar site, Cahul district) – in the vicinity of commune Crihana Veche (Figure 3b, 3c).

Throughout its general range of occurence the species is found in moist places, damp saline meadows, streamsides, and coastal sands. In the Republic of Moldova, it grows in the floodplain of the Prut River along the damp banks of the Lake Manta as part of the grass stand of a wet floodplain meadow (Figure 4), in association with: *Achillea inundata* Kondr., *Agrostis stolonifera* L., *Amoria fragifera* (L.) Roskov, *Bidens tripartita* L., *Cyperus fuscus* L., *Juncus bufonius* L., *Juncus gerardii*

Loisel., *Lycopus europaeus* L., *Persicaria amphibia* (L.) Delarbre, *Plantago media* L., *Polygonum aviculare* L., *Potentilla reptans* L., *Puccinellia distans* (Jacq.) Parl., *Rorippa sylvestris* (L.) Besser, *Rumex palustris* Smith, *Scutellaria hastifolia* L., *Solanum dulcamara* L., *Trifolium pratense* L. etc. Plants form dense clusters with an abundance of 3-4. The overall surface of known population is approximately 1-1,5 hectares.

According to the IUCN criteria, the *Polypogon monspeliensis* (L.) Desf. in the local flora is assessed as a critically endangered species (category Critically Endangered – CR, A4ce; B2ab (ii, iii); C2a; D), based on the fact that the species was found so far in the only locality in the country and occupies a relatively small local population.

Plants of Annual Beard Grass are used to treat unspecified medicinal disorders, as animal food and a medicine. Can be used in landscaping and as a decorative for making bouquets [4].

Fig. 4. Habitat of *Polypogon monspeliensis* on the territory of the Ramsar site "Lower Prut Lakes"

Conclusions

For the first time for the spontaneous vascular flora of the Republic of Moldova, *Polypogon monspeliensis* (L.) Desf. is reported and collected, found during field surveys of meadow communities on the territory of the "Lower Prut Lakes" Ramsar site in 2022-24. In the only growing place known in the region, it forms a relatively small population, represented by small patches of 100-120 m^2. A "zero" level of long-term monitoring has been laid.

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

Bibliography

1. CIOCÂRLAN, V. *Flora ilustrată a României. Pteridophyta et Spermatophyta*. București, Ceres, 2009. 1141 p. ISBN 978-973-40-0817-9.
2. IUCN. *Guidelines for application of IUCN Red List Criteria at Regional Levels*: Version 3.0. IUCN Species Survival Commission. – IUCN, Gland, Switzerland. 2003. ISBN 2-8317-0738-2.

3. MÂRZA, M. Flora și vegetația sinantropă necultivată a Republicii Moldova. Autoreferatul tezei de doctor habilitat în biologie. Chișinău, 2010, 42 p.
4. *Plants of the World online*. Kew Science**.** Disponibil: http://www.plantsoftheworldonline.org/ (vizitat 10.01.2025).
5. *Polypogon Desf.* Disponibil: https://www.gbif.org/ (vizitat 10.01.2025).
6. *Polypogon monspeliensis* (L.) Desf. În: *Flora of China*. 2007, vol. 22, p. 362. Disponibil: http://www.efloras.org/florataxon.aspx?flora_id=2&taxon_id=200026070 (vizitat 10.01.2025).
7. *Polypogon monspeliensis* (L.) Desf. În: *Flora of Pakistan*. Department of Botany, University of Karachi, 1982, p. 467. Disponibil: http://www.efloras.org/florataxon.aspx?flora_id=5&taxon_id =200026070 (vizitat 10.01.2025).
8. *The Plant List*. Disponibil: http://www.theplantlist.org (vizitat 10.01.2025).
9. TUTIN, T.G. *Polypogon* Desf. În: *Flora Europaea*. Cambridge University Press, 1980, vol. 5, pp. 235-236. ISBN 0-521-20108-X.
10. ВАСИЛЬЄВА, Т.В., КОВАЛЕНКО, С.Г. Конспект флори Південної Бессарабії. Одеса 2003, 250 с.
11. ДУБЫНА, Д.В.; ШЕЛЯГ-СОСОНКО, Ю.Р. Плавни Причерноморья. Киев: Наукова думка, 1989, 272 с.
12. КОРЧАГИН, А.А. Видовой (флористический) состав растительных сообществ и методы его изучения. В: *Полевая геоботаника*. М.-Л.: «Наука», 1964, т. 3, с. 39-131.
13. ЧЕРЕПАНОВ, С.К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). Санкт-Петербург, 1995, 990 с.
14. ЦВЕЛЕВ, Н.Н. Многобородник – *Polypogon* Desf. В: *Флора европейской части СССР*. Л.: Наука, 1974, т. 1, с. 233-235.

CZU: 502.75:636.294
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p262-268

IMPACTUL SUPRAPOPULĂRII EXCESIVE A CERVIDELOR ASUPRA ARBORETELOR AFLATE ÎN CURS DE REGENERARE

THE EXCESSIVE IMPACT OF OVERPOPULATION OF DEER IN THE PROCESS OF REGENERATION OF THE ARBORETS

***Jardan Natalia**, dr., Rezervația Naturală „Codrii"*

***Jardan Natalia**, PhD, „Codrii" Natural Reserve*
ORCID: 0009-0009-5058-276X, jardan.natalia@gmail.com

Rezumat. *Acest articol prezintă impactul asupra proceselor de regenerare a arboretelor din cadrul Rezervației „Codrii" cauzat de numărul excesiv de cervide. Numărul real depășește 800 de exemplare. Depășirea densității optime și concentrarea sezonieră de vânat pe anumite suprafețe au dus la afectarea semănăturilor sau regenerărilor naturale, în arboretele parcurse cu lucrări de reconstrucție ecologică. Ca urmare, procesul de regenerare a arboretelor din acest sector este compromis.*
***Cuvinte-cheie**. Cervide, suprapopulare, impact, regenerare, Rezervația „Codrii".*

Abstract. *This article presents the impact in the regeneration process of the arborets within the "Codrii" Reserve caused by the excessive number of deer. The actual number exceeds 800 samples. Exceeding the optimal density and the seasonal concentration of game in certain plots have led to the damage to sowing or natural regeneration. As a result, the regeneration process of the stands in this sector is compromised.*
Keywords. *Deer, overpopulation, impact, regeneration, „Codrii" Reserve.*

Introducere

Consumul de plante lemnoase la cervide constituie o necesitate fiziologică, îndeosebi în timpul iernii și spre primăvară, când lipsa sau insuficiența unei alte hrane se resimte puternic, iar organismul lor are nevoie de o serie de substanţe și pentru creşterea trofeelor, care are loc tocmai în această perioadă critică.

Cervidele consumă speciile forestiere din necesități fiziologice, în compoziția hranei lor întrând speciile lemnoase într-o proporție de cca 40% în perioada de vară, până la 80% în perioada de iarnă [4]. O pădure compusă dintr-o mare varietate de specii lemnoase, de clase de vârstă diferite și uniform repartizate, care oferă vânatului o posibilitate de hrană, adăpost și liniște asemănătoare în orice punct al ei, menține speciile de cervide cât mai uniform repartizate pe suprafața păduroasă [2]. În acest caz, dacă și densitatea vânatului este în concordanță cu capacitatea de întreținere a terenului, vânatul nu va produce pagube pădurii.

În cazul Rezervației „Codrii", efectivul real al cervidelor este de peste 800 de exemplare, depășind cu mult capacitatea de întreținere a arboretelor. Ca urmare a inventarierii, de către paza silvică, a cerbului cu pete (*Cervus nippon*), cerbului comun (*Cervus elaphus*) și căprioralui (*Capreolus capreolus*) pe teritoriul rezervației, s-a înregistrat circa 500 de exemplare de cerb cu pete, 52 – cerb comun și 280 exemplare de căprior [1]. Populația de cerb cu pete este concentrată în mare

parte în câteva parcele (2-4, 9-12, 17,-19, 25-26) din primul sector al rezervației cu o suprafață de 1673,5 ha (sector de pădure care se întinde de la sediul Rezervației până la șoseaua Leușeni-Chișinău), cerbul comun este răspândit în sectorul II, însă căpriorul pe întreaga suprafață a teritoriului rezervației.

Efectul creșterii efectivelor reale de cervide, peste capacitatea de întreținere a terenului sau peste nivelul optim al efectivelor, este demonstrat practic pe teren, prin apariția vătămărilor în culturile forestiere și compromiterea parțială sau totală a regenerării.

Rezultate și discuții

Vătămările produse constau în roaderea lujerului și a mugurelui terminal și în mică măsură strivirea puieţilor prin călcare. Aceste vătămări sunt produse în perioada de iarnă, după încetarea vegetației și acoperirea solului cu un strat de zăpadă și durează, semnalându-se chiar o creștere a intensității atacului, până primăvara odată cu topirea zăpezii și pornirea vegetației.

Depășirea densității optime și concentrarea sezonieră de vânat în anumite sectoare (cele menționate mai sus) au dus la afectarea semănăturilor sau regenerărilor naturale din arboretele parcurse cu lucrări de reconstrucție ecologică.

Ca urmare a analizei tuturor parchetelor din cadrul rezervației, care sunt în curs de regenerare, parcurse cu lucrări de reconstrucţie ecologică, s-au luat în studiu 4 parchete: 8E, 11X, 26D, 26E. Pentru realizarea unei analize comparative s-au luat două parchete afectate de cervide 11X și 26E și două parchete martor 8E și 26D, fiind arborete atât parțial derivate cât și total derivate, și având aceleași condiții staționale. S-au preluat următoarele măsurători din fiecare parchet: înălţimea minimă și maximă a puietului (seminţișului) și diametrul (minim și maxim).

PARCHETUL 26E

Suprafața – 1,9 ha;

TS – deluros de cvercete cu făgete de limită inferioară, amestecuri de șleau cu fag, pe versanți umbriți, cu soluri cenușii tipice, molice, brune luvice și pe soluri rendzinice (Bm), (6252);

TP – goruneto-șleau cu fag (5313);

Versant superior plan, expoziție nordică, înclinare 6 G, altitudine 355 m.

Arboret total derivat;

Compoziția inițială: 9FR1GO; Compoziția țel: 6GO1FR1TE1CA1DT.

Lucrările de reconstrucţie ecologică din parchetul 26E au fost inițiate în anul 2016, urmate de repriza a II –a în anul 2018. S-a intervenit cu completări în mai multe perioade de vegetație pentru a atinge o reușită bună a regenerării, la fel s-au aplicat și lucrări de descopleșire a puieților de vegetația ierboasă. În urma inventarierii culturilor silvice, s-au înregistrat doar 3330 puieți din specia principală /ha (norma fiind 8000 – 13000 puieți/ 1ha).

La moment puieții din acest parchet au înălţimi cuprinse între 0,67-1,12 metri cu diametrul de 1,5 – 2 cm (Fig. 1). După cum vedem în figură puieţii au fost păscuți în fiecare an, ca urmare ei au crescut în diametru, însă înălțimile sunt mici. Gradul de afectare a regenerării de către cervide, inclusiv mistreți și alte rozătoare s-a stabilit a fi de 70%.

Fig. 1. Parchetul din P. 26E vătămat de cervide

PARCHETUL 11X

Suprafața – 2,4 ha;

TS – deluros de cvercete cu făgete de limită inferioară, amestecuri de șleau cu fag, pe versanți umbriți, cu soluri cenușii tipice, molice, brune luvice și pe soluri rendzinice (Bm), (6252);

TP – goruneto-șleau cu fag (5313);

Versant mijlociu plan, expoziție nordică, înclinare 10 G, altitudine 260 m;

Arboret parțial derivat;

Compoziția inițială: 2GO7FR1ST; Compoziția țel: 4GO3ST1FR1DT.

Lucrările de reconstrucţie ecologică au fost inițiate în 2012 cu prima repriză, urmate de repriza a doua în 2016 și repriza a treia în 2020. Între timp, s-au efectuat semănături directe în rânduri, ulterior s-au intervenit cu lucrări de ajutorare a regenerării, descopleșiri ș.a. Ca rezultat reușita regenerării este de 4300 exemplare de specia principală/ha. La moment arboretul este format din culturi cu înălţimi de 0,40 – 1,20 m și diametre care variază între 1-3 cm. Doar circa 5% din culturi ating înălţimea de 4m (Fig. 2). Deci, gradul de afectare este de 70%.

Fig. 2. Parchetul din P. 11X vătămat de cervide

Pentru comparație s-au luat două probe martor cu arborete atât parțial derivate (parcela 26D) cât și total derivate (parcela 8E), unde s-au realizat aceleași lucrări de regenerare, însă rezultatele diferă substanțial.

PARCHETUL 8E

Suprafața – 1,9 ha;

TS – deluros de cvercete cu făgete de limită inferioară, amestecuri de șleau cu fag, pe versanți umbriți, cu soluri cenușii tipice, molice, brune luvice, Bs (6253);

TP – goruneto-șleau cu fag (5311);

Versant superior frământat, expoziție nordică, înclinare 10G, altitudine 350 m.

Arboret total derivat;

Compoziția inițială: 7FR2TE1GO; Compoziția țel: 5GO2FA1FR1TE1DT.

Lucrările de reconstrucţie ecologică au fost inițiate în 2012 cu prima repriză, urmată de repriza a doua în 2015 și în 2020 s-a realizat tăierea definitivă. În această perioadă s-au intervenit cu lucrări de ajutorare a regenerării, descopleșiri și alte lucrări care au menținut speciile ajutătoare în frâu pentru a nu copleși specia principală.

Reușita regenerării este de 8300 puieți din specia principală la hectar, norma fiind de 8000 - 13000/ha. La moment, puieții din acest parchet au înălţimi cuprinse între 4-6 metri cu diametrul de 3,5 – 8 cm (Fig. 3). În anul 2020 acesta a atins stare de masiv.

Fig. 3. Parchetul din P. 8E dat în stare de masiv

PARCHETUL 26D

Suprafața – 2 ha;

TS – deluros de cvercete cu făgete de limită inferioară, amestecuri de șleau cu fag, pe versanți umbriți, cu soluri cenușii tipice, molice, brune luvice, Bs (6253);

TP – goruneto-șleau cu fag (5311);

Versant superior ondulat, expoziție nordică, înclinare 16 G, altitudine 270-360 m;

Arboret parțial derivat;

Compoziția inițială: 2FA1GO2FR2RF1TE1PA1CA; Compoziția țel: 2FA4GO1FR1TE1PA1CA.

Lucrările de reconstrucţie ecologică a arboretului din parchetul 26D au fost inițiate cu prima repriză în anul 2011, a doua repriză în 2015 și cea definitivă în 2020. Starea de masiv a atins-o în anul 2020. În această perioadă s-au intervenit cu lucrări de ajutorare a regenerării, descopleșiri. Ca rezultat avem o reușită de 9525 exemplare din specia principală /ha. Arboretul are înălţimi cuprinse între 4-6 metri cu diametrul de 4 – 8 cm (Fig. 4).

Gradul de afectare la ambele parchete (martor) este zero.

Fig. 4. Parchetul din P. 26D dat în stare de masiv

Menționăm faptul că, la toate aceste parchete s-a intervenit cu o metodă mecanică de protecție a puieţilor și seminţişului prin împrejmuirea parchetelor cu plasă de sârmă. După instalare, la puţin timp aceasta a fost deteriorată în multe locuri, pe unde treceau animalele și intrau în interiorul parchetului și continuau să pască semințișul sau puieţii. Restabilirea acesteia în multe cazuri nu mai era posibilă.

S-a analizat toate parchetele parcurse cu lucrări de reconstrucție ecologică din cadrul Rezervației „Codrii" și impactul cervidelor asupra regenerării acestora s-a înregistrat pe o suprafață de 46,6 ha, având diverse grade de afectare (Tab. 1). Cu un grad de afectare de 30%-50% sunt 6 parchete cu o suprafață de 12,2 ha, însă cu un grad de impact de 60-70 % - 16 parchete, cu o suprafață de 34,4 ha.

Tabelul 1. Parchetele în proces de regenerare afectate de cervide

Nr. ord	Unit. amenaj.	Suprafața	Rec. ecol.				Compoziția țel	Semințiș sp. princip. la 1 ha (conform inventarierii)	Notă
			I repriză	II repriză	III repriză	IV repriză			(gradul impactului cervidelor asupra regenerării)
1.	2 L	1,9	2019	2021	2023		6GO 2 FR 1 TE 1 CA	6000	60%
2.	2 N	2	2016	2019	2021		7GO 1 TE 1 FR 1 DT	7500	50%
3.	3 G	1,6	2013	2015	2019	2022	6GO 2 FR 1 TE 1 CA	6400	40%
4.	4 I	1,9	2017	2024			6ST 2 FR 1 CA 1 DT	3450	70%
5.	4 N	0,5	2014	2020			3GO 4 ST 2 FR 1 DT	4600	60%
6.	5 F	1,5	2018	2021			3GO 4 ST 1 FR 1 CA 1 DT	6000	50%
7.	7 H	2,1	2019	2021	2024		5GO 3 FR 1 PA 1 DT	6500	40%
8.	8 F	2,5	2016	2019			5GO 2 FA 1 TE 1 FR 1 DT	3960	60%
9.	9 N	2	2013	2020			5GO 2 FR 1 TE 1 PA 1 DT	4250	70%
10.	10 L	1,7	2013	2020			5GO 2 FA 1 FR 1 PA 1 DT	4700	70%
11.	11 P	1,8	2014	2016			5GO 2 FR 1 TE 1 PA 1 DT	4750	60%
12.	11X	2,4	2012	2016	2020		4GO3ST1FR1DT	4300	70%
13.	11 Z	3,1	2014				7ST 1 FR 1 CA 1 DT	3750	70%
14.	17 H	1,3	2016	2020			6GO 1 FR 1 TE 1 PA 1 DT	3960	70%
15.	18 M	2,6	2016	2020	2024		3FA 4 GO 1 FR 1 TE 1 CA	4300	30%

16.	25 I	5	2018	2019			6GO 1 FR 1 TE 1 PA 1 CA	5000	70%
17.	25 G	2,7	2017	2019	2021		6GO 2 FR 1 CA 1 DT	5500	60%
18.	25 K	2,4	2016	2020	2024		2FA 5 GO 1 FR 1 TE 1 CA	4200	30%
19.	26E	1,9	2016	2018			6GO1FR1TE1CA1DT	3330	70%
20.	26 F	1,7	2019				6GO 3 FR 1 DT	5250	70%
21.	26 G	1,5	2019				6GO 3 FR 1 DT	2750	70%
22.	26 H	2,5	2016	2021	2024		2FA 5 GO 1 FR 1 TE 1 PA	5500	60%
TOTAL 46,6 ha									

Menționăm faptul că, anual pentru regenerarea teritoriilor s-au realizat semănături de ghindă, s-au sădit puieți, unde s-au produs supracheltuieli. Conform inventarierii în toate parchetele procesul de regenerare este vizibil (prezența semințișului, culturilor silvice), însă datorită pășunatului, arboretele respective nu pot fi prezentate în stare de masiv. Din analiza daunelor produse de cervide și a dinamicii efectivelor lor, se observă și o corelare a creșterilor; astfel, efectivele de cervide în anul 2024 s-au mărit de patru ori comparativ cu anul 2010.

Concluzii

Vătămările produse de cervide au importante repercusiuni asupra plantațiilor prin aceea că:

- necesită completări cu puieți în decursul a mai multor ani,
- contribuie la scăderea calitativă a lemnului,
- vătămările intense duc la pierderea a câțiva ani de creștere și uneori la distrugerea întregii plantații, obligând la reluarea completă a lucrărilor de plantare.

Pentru înlăturarea acestei situații, care se agravează cu timpul, este necesară crearea unui echilibru biologic între vânat și pădure.

Bibliografie

1. *Analele Naturii*. Rezervația Codrii, 1975-2024.
2. BURCKHARD T. Uber die biologischen Ursachen der wildschaden im Wald (Despre cauzele biologice ale pagubelor produse de vânat din pădure). *Schweitz. Z. Forstwes, Elveția*, 110, nr.9 sept. 1959, pp. 598-613.
3. CEGORKA P. K ăcologhii kopâtnâh. In: *Priroda zapovednika Kodrî*. Știința, 1984, pp. 75-87.
4. EIBERLE K., JOUN P. Futterreigenschaften und Wildverbiss – (Proprietățile nutritive ale diferitelor furaje și pagubele provocate de muscăturile animalelor). In: *Schweiz. Z. Fortwes*, Etveția, l14, nr. 10, oct. 1963, pp. 602-616.
5. MUNTEANU A., SAVIN A. Problema cerbilor în Moldova și căile de ameliorare a ei. In: *Rezumatele lucrărilor Simpozionului jubiliar „Rezervația natural „Codrii" – 25 de ani. Realizări, probleme, perspective*". Lozova, 1996, pp. 46-47.
6. SAVIN A., CAISÎN V., CHIRIȚĂ G. Dinamica efectivelor și activității copitatelor în ecosistemele forestiere a R. Moldova. In: *Conservarea biodiversității biologice – o șansă pentru remedierea ecosistemelor. Simpozion științific international, consacrat aniversării a 50 ani de la fondarea Rezervației „Codrii"*. Lozova, 2021, pp. 342-343.

CZU: 631.484
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p269-276

LOCUL ŞI ROLUL CULTURILOR INTERCALATE ÎN BIODIVERSIFICAREA AGROECOSISTEMELOR AGROBIOCENOTICE(sinteza conceptual-aplicativă)

THE PLACE AND ROLE OF INTERCROPPING IN THE BIODIVERSIFICATION OF AGRO-BIOCENOTICAL AGRO-ECOSYTEMS (conceptual-applicative synthesis)

Jigău Gheorghe, *dr., conf. univ. cercet. şt. coord., LCŞ "Procese Pedogenetice", Universitatea de Stat din Moldova*
Dobrojan Sergiu, *dr., conf. univ. cercet. şt. coord., LCŞ "Algologie V. Şalaru", Universitatea de Stat din Moldova*
Dobrojan Galina, *cercet. şt. LCŞ "Algologie V. Şalaru", Universitatea de Stat din Moldova*

Jigău Gheorghe*, PhD, associate professor, scientific research coordinator, LCŞ "Pedogenetic Processes", State University of Moldova*
ORCID: 0000-0002-4778-2105, gheorghe.jigau@gmail.com.
Dobrojan Sergiu*, Ph.D., Assoc. research university st. coordinator, LCŞ "Algologie V. Şalaru", State University of Moldova*
ORCID: 0000-0003-0040-5836, sergiudobrojan84@yahoo.com
Dobrojan Galina*, research. sht. LCŞ "Algologie V. Şalaru", State University of Moldova*
ORCID: 0009-0003-1629-2220, galinadobrojan87@gmail.com

Rezumat. *Urmare a falimentului sistemului de agricultiră bazat pe doze mari de îngrăşăminte minerale şi mecanizare, manifestat în degradarea resurselor de sol şi agravarea problemelor de mediu dar şi celor de ordin economic, a sporit interesul pentru sistemul alternativ de agricultură bazat pe biologizarea procesului de producţie agricolă. Acesta reprezintă un model de practicare a producţiei prin utilizarea de tehnologii în cadrul cărora accentele sunt plasate pe mecanismele naturale de sustenabilizare a proceselor care se realizează în sistemul ecologic "sol-plantă", sporirea productivităţii plantelor şi reproducerea lărgită a procesului pedogenetic, funcţiilor şi serviciilor agroecosistemice materializate în sanatatea şi fertilitatea solurilor. Graţie sporirii interesului pentru acesta, experienţa acumulată într-o perioadă relativ scurtă de timp s-a materializat în mai multe modele de agrotehnologii adaptate la condiţiile concrete de landşaft. Din numărul acestora în spaţiile cernoziomice prioritate se acordă modelului agrobiocenotic, în cadrul căruia un element important este practicarea culturilor de acoperire şi celor intercalate.*
Cuvinte-cheie: *sistem de agricultură, sistem agricol biologizat, sanatatea solului, fertilitatea solului, culturi de acoperire, culturi intercalate.*

Abstract. *Following the bankruptcy of the agricultural system based on high doses of mineral fertilizers and mechanization, manifested in the degradation of soil resources and the aggravation of environmental and economic problems, there has been increased interest in the alternative agricultural system based on the biologization of the agricultural production process. This represents a model of practicing production through the use of technologies within which the emphasis is placed on the natural mechanisms of sustainability of the processes that take place in the "soil-plant" ecological system, increasing plant productivity and the expanded reproduction of the pedogenetic process, the functions and agroecosystem services materialized in the health and fertility of the soils. Thanks to the increased interest in it, the experience accumulated in a relatively short*

period of time has materialized in several models of agrotechnologies adapted to the specific landscape conditions. Of these, in chernozem areas, priority is given to the agrobiocenotic model, in which an important element is the practice of cover crops and intercrops.
Keywords: *agricultural system, biologized agricultural system, soil health, soil fertility, cover crops, intercrops.*

Introducere

Agricultura modernă se confruntă cu o situaţie paradoxală cu dezvoltare tot mai pronunţată în ultimii 30-40 de ani: progresul ştiinţific şi tehnologia asigură producţiei agricole maşini şi echipamente foarte productive, produce o gamă largă de îngrăşăminte minerale şi produse de protecţie a plantelor, creează soiuri şi hibrizi de culturi agricole cu capacitate mare de adaptare şi rezilienţă, dar în pofida la toate acestea, degradarea solului şi mediului ambiant ia amploare unidirecţionată.

În aceste condiţii paradigma modernă a agriculturii raţionale presupune soluționarea problemelor strigente cu care aceasta se confruntă cum sunt: economisirea resurselor energetice, reducerea emisiilor de gaze în atmosferă, fundamentarea ştiinţifică a oportunităților şi procedeelor cu eficienţă maximală de biologizare a agroecosistemelor prin utilizarea eficientă a resurselor naturale regenerabile.

Soluţionarea acestor probleme presante presupune practicarea unui sistem complex de biologizare a agroecosistemelor bazat pe principiile agrobiocenotice de management agrolandşaftic în scopul reducerii proceselor de degradare a solurilor, stabilizării-sporirii fertilităţii acestora şi reproducerii lărgite a proceselor tipogenetice cernoziomice responsabile de sanatatea şi fertilitatea solului.

Aceasta implică concluzia că sunt necesare măsuri tehnologice şi economic acceptabile de sustenabilizare a diversităţii agrofitocenizelor cultivate.

Prin această prismă de idei în prezenta lucrare este formulat cadrul conceptual-aplicativ de biodiversificare a agroecosistemelor agrobiocenotice prin cultivarea culturilor intercalate.

Consideraţiuni metodologice

Cadrul conceptual al sistemului tehnologic agrobiocenotic de management sustenabil al sănătăţii şi fertilităţii solurilor este asigurat de conceptul nou de ecosistem ca unitate simbiotică a biocenozelor, specializate în tipuri de nutriaţie (fitocenoză, zoocenoză, pedocenoză) integrate într-un ciclu metabolic comun.

Conform cercetărilor mai recente solul este un sistem biorutinar/paraviu în care biosinteza şi alte, diverse, procese biologice şi biochimice se realizează continuu. În acest sens, principiul de bază al agriculturii moderne sustenabile presupune deplasarea accentelor de la necesităţile plantei (practicat în prezent) la necesităţile solului, deoarece solul este baza vieţii iar activitatea biologică sporită a biotei solului este principala condiţile pentru menţinerea capacităţii acesteia de a oferi plantelor factori de bază optimali ai vieţii. Aceasta presupune revederea paradigmei procesului integral al producţiei agricole.

Indifferent de sistemul agricol practicat principalele mijloace de producţie în agricultură sunt solul, sistem biorutinar/paraviu şi plantele integrate în sistemul ecologic interdependent şi interdeterminat "sol-plantă", care asigură resursele bioenergetice (fertilitatea solului) şi cadrul functional (sanatatea solului) pentru reproducerea lărgită unidirecţionată a pedogenezei. Prin urmare procesul integral al producţiei agricole presupune integrarea cu maximum de eficienţă a proceselor biologice realizate în sistemul "sol-plantă", determinate de condiţie de mediu, în special de condiţiile climatice.

În acest sens în premieră s-a stabilit că umiditatea în măsură mai mare determină componenta calitativă-sensul procesului pedogenetic, iar factorul termic determină componenta cantitativă-intensitatea procesului pedogenetic [13, p. 295].

Prin această prismă de idei legile interracţiunilor pedo-ecologice (adică a interacţiunilor "sol-mediu/sol-plantă") sunt determinate de condiţiile hidrotermice acestea fiind funcţie a sătii fizice a solului [7, p. 140-157]. Prin urmare procesul de producţie agricolă nu poate fi gestionat cu neglijarea însuşirilor fizice ale solurilor care determină cadrul de funcţionare a sistemului „sol-plantă" şi condiţiile de agrolandşaft. În realitate, însă, actualul concept al producţiei agrocole este bazat doar pe utilizarea şi restabilirea fertilităţii solului aceasta fiind percepută doar prin prisma capacităţii acestuia de a asigura plantele cu substanţele nutritive necesare pentru creşterea şi dezvoltarea lor, accentele fiind plasate pe fertilizarea munerală, adică pe intensificarea factorului abiotic.

Prin această prismă de idei sanatatea solului şi fertilitatea acestuia sunt categorii biofizice interdependente şi interdeterminate, iar managementul lor presupune abordare sistemică în cadrul unui sistem agricol agrobiocenotic pedoregenerativ care include:

1. Adaptarea tuturor componentelor sistemului agricol: lucrarea solurilor, structura agrofitocenozelor, sistemul de fertilizare s-a la condiţiile concrete de landşaft.
2. Managementul rational al miriştei şi resturilor vegetale în calitate de sursă bioenergetică şi mulci. Prin prisma teoriei pedogenezei cernoziomice antropo-naturală acesta îndeplineşte funcţie de furnizare de energie şi nutriţie.
3. Lucrarea solului la adâncimi care nu vor depăşi adâncimea de încorporare a seminţelor sau excluderea acestora.
4. Păstrarea la suprafaţa solului a 60-65% din mirişte şi nu mai puţin de 30% de resturi vegetale.
5. Practicarea ogorului sidereal (după caz) şi celei „verde".
6. Cultivarea culturilor fitoameliorative de acoperire sau celor intercalate.
7. Restabilirea sistemului organic al solului şi funcţionalităţii acestuia, şi asigurarea unui trend pozitiv al bilanţului humusului.
8. Monitorizarea regimului de nutriţie a solului la sfârşitul vegetaţiei, conformarea cantităţilor de îngrăşăminte la necesităţile solului şi administrarea diferenţiată a acestora, cu luarea în calcul atât a conţinutului de humus în sol cât şi a celui de detrit humifer.
9. Asigurarea surselor de azot biologic pentru funcţionarea microbiomului solului şi realizarea procesului de humificare,prin utilizarea produselor bioorgano-minerale de origine humică şi administrarea preparatelor algali.
10. Rotaţia rădăcinilor şi favorizarea proceselor de afânare biologică a solului. Practicarea afânării mecanice doar în cazuri excepţionale. Sustenabilizarea mecanismelor radicular şi coprolitic de autoafânare şi agresare-structurare a masei solurilor.
11. Cultivarea de soiuri şi hibrizi adaptabile la sistemul de lucrare practicat:
    a) Sistemul minim de lucrare a solului cu mulci imitînd procesul natural de formare a solului.
    b) Sistemul minim de afânare a solului doar în rând cu mulci fără lucrarea spaţiului dintre rânduri (Strip-till).
    c) Semănatul direct (No-till).

Rezultate și discuții

Consideraţiuni pedofuncţionale şi soluţii tehnologice.

Sensul şi intensitatea proceselor tipogenetice cernoziomice în condiţii de agrogeneză sunt determinate de interacţiunea interdependentă şi interdeterminată a două forme de degradare a învelişului de sol: a) bioenergetică; b) fizică.

Cercetările au arătat că aceste două forme de degradare sunt interdeterminate şi interdependente şi conduc la degradarea funcţionalităţii sistemului pedogenetic [sistem bioenergetic]→[sistem agregatic], constituit la scara pedologică a timpului, responsabil de reproducerea lărgită a proceselor tipogenetice cernoziomice [5, p. 202-206; 6, p. 126-140; 10, p. 197-201].

Restabilirea funcţionalităţii acestuia presupune managementul sincronizat a resurselor bioenergetice, (prin cultivarea ierburilor multianuale în componenţa agrofitocenozelor) şi a alcătuirii structural-agregatice prin reducerea disturbanței solurilor accentele fiind plasate pe reducerea locrărulor şi favorizarea mecanismelor biologice de autostructurare şi autoafânare a solurilor [8, p. 200].

În acest context, asolamentele recomandate pentru cernoziomuri presupun cultivarea obligatorie a ierburilor multianuale leguminoase. Cultivarea acestora are impact multilateral benefic asupra tuturor însuşirilor şi regimurilor cernoziomurilor arabile: sporirea conţinutului total de materie organică în sol şi a conţinutului de substanţe humice, inclusiv a substanţelor humice mobile; agregarea-structurarea masei solului cu formarea de agregate glomerular-grăunţoase; reducerea gradului de compactitate şi atenuarea dinamicii acestuia pe parcursul perioadei de vegetaţie; sporirea capacităţii pentru apă şi de conservare a acesteia; sporea volumului circuitului biologic al carbonului şi elementelor biofile ş.a. Destrămarea sectorului zootehnic a redus necesitatea cultivării ierburilor pentru furaj. În acelaşi timp în situaţia când terenurile agricole sunt arendate, din considerente economice este limitată şi înstrăinarea de terenuri în scopul cultivării culturilor în calitate de îngrăşăminte verzi. În schimb, în R. Moldova este cunoscută experienţa cultivării de culturi intercalate în scopuri fertilizatoare în semănăturile unor culturi de bază.

Culturi intercalate sunt culturile care por fi însămânţate în rândurile sau între rândurile culturilor de bază pentru producerea îngrăşămintelor verzi, mai rar pentru obţinerea de recolte.

Culturile intercalate sunt recomandate pentru exploataţiile agricole mici şi mijlocii cu rotaţii scurte în care predomină culturile prăşitoare şi tehnice, iar experienţa cultivării acestora în anii şaizeci-şaptezeci ai secolului trecut a arătat ca aceasta implică mai multe beneficii la care ne referim mai jos.

Cultivarea culturilor intercalate contribuie sporirii diversităţii agrofitocenozelor, respectiv şi diversificării proceselor biologice care se realizează în sistemul „sol-agrofitocenoză". În acelaşi timp cultivarea culturile intercalate contribuie reducerii efectelor induse de monocultură. În acest sens este necesară nu numai rotaţia culturilor de bază/marfă dar şi a culturilor intercalate cu luarea în calcul a compatibilităţii acestora. Compatibilitatea culturii de bază şi a celei intercalată/subânsămânţată presupune activitate intercalată unidirecţionată în sensul optimizării mediului vital în conformitate cu necesităţile plantelor.

În acest sens este necesară o planificare a rotaţiei culturilor de bază şi celor intercalate cu luarea în calcul, în mod obligatoriu, a condiţiilor de sol, şi condiţiilor geomorfologice în contextul relaţiilor acestora cu condiţiile climatice. Prin această prismă de idei, clima nu mai este doar un factor

pedogenetic dar şi un factor cu impact decisiv responsabil de fertilitatea şi sănătatea solului, care determină sensul şi intensitatea proceselor de reproducere a acestora [3; 7, p. 140-157]. În acest context este necesară o planificare a rotaţiei culturilor care să funcţioneze pentru sol, climă,venit şi una care, concomitent, să susţină dezvoltarea interdeterminată şi interdependentă a culturilor prin îmbunătăţirea însuşirilor fizice (afânare, structurare, condiţii aerohidrice), agrochimice (acumularea de fitonutrienţi organo-minerali, minerali) astfel asigurându-se condiţii optimale pentru funcţionarea agroecosistemului prin optimizarea funcţionalităţii sistemului „sol-fitocenoză-zoocenoză-pedocenoză-fitocenoză-sol". În cazul rotaţiilor cu pondere mare a culturilor cu sistem radicular adânc care epuizează solul, cultivarea culturilor intercalate cu sistem radicular fasciculat mai îndeplineşte şi o funcţie pedofuncţională foarte importantă care este responsabilă de asigurarea reproducerii sistemului de substanţe organice a solului prin schimbul permanent de substanţe şi energie caracteristic tipului cernoziomic de pedogeneză.

Conform teoriei pedogenezei cernoziomice, în orizontul superior al profilului pedogenetic decurg intensiv procesele biogeochimice cu formarea de substanţe humice, fitonutrienţi organominerali (substanţe humice mobile azotoase) minerali ş.a. mobile şi accesibile plantelor. Substanţele humice contribuie agregării-structurării masei solului cu formarea de agregate structurale cernoziomice bulgăroase-grăunţoase care asigură condiţii aerohidrice şi hidrotermice optimale pentru funcţionarea sistemului „sol-fitocenoză-zoocenoză-pedocenoză-fitocenoză-sol" şi reproducerea proceselor cernoziomice.

În acelaşi timp, o parte din substanţele mobile provenite din procesele de biopedogeneză sunt eluviate din orizontul superior (Am) în orizontul de tranziţie „B" subiacent, astfel în acesta, în timp, creându-se condiţii favorabile pentru dezvoltarea unidirecţionată a procesului cernoziomic cu formarea profilului pedogenetic progresiv acumulativ.

În condiţii de agrogeneză aceste procese slăbesc semnificativ chiar şi în cazul unei rotaţii de 5-7 culturi. Şi mai semnificativ slăbesc aceste procese în condiţii de rotaţii de scurtă durată cu pondere mare a culturilor cu sistem radicular adânc (porumb, floarea soarelui, rapiţă ş.a.) care depun resturile vegetale în segmentul mediu al profilului. Aceasta conduce, în timp, la perturbarea tipului cernoziomic de solificare cu formarea accelerată de agrocernoziomurii. Atenuarea acesteia şi restabilirea funcţionalităţii cernoziomice a profilului humifer presupune reanimarea proceselor cernoziomice în orizontul superior biogen activ-humuso-acumulativ prin cultivarea culturilor intercalate cu sistem radicular fasciculat concentrat în acesta, mai indicate fiind leguminoasele care asigură azotul biologic necesar pentru realizarea procesului de humificare.

În pofida argumentelor prezentate mai sus bazate pe practicile de cultivare a culturilor intercalate în spaţiile dintre rânduri în mai multe exploataţii agricole în raioanele Criuleni, Cimişlia, Ocniţa ş.a. oportunitatea cultivării acestora este pusă la îndoială pornind de la eventuala concurenţă pentru apă şi nutriţie indusă de acestea pentru culturile de bază.

Este indiscutabil ca culturile intercalate implică anumite consumuri de umiditate şi nutriţie, acestea, însă, nu pot fi un impediment pentru implementarea acestei tehnologii. În acest context este necesar ca la selectarea culturilor intercalate şi luarea deciziei de cultivare a acestora să se ţină cont de starea solurilor şi în special de dinamica regimului de umiditate a acestora şi condiţiile biohidrotermice pornind de la alcătuirea granulometrică, gradul de predispunere la compactare–slitizare, gradul de vulnerabilitate la seceta pedologică ş.a. Chiar şi în cazul când parametrii specificaţi

nu implică limitări sesizabile pentru cultivarea culturilor speciile acestora şi densitatea culturilor se vor calcula ţinând cont de eventualele riscuri. Totodată culturile intercalate sunt mai indicate pentru semănăturile cu spaţii largi între rânduri (până la 70 cm) cu risc mare la eroziune şi la evaporarea fizică.

În acest sens pierderile de apă la scurgerile superficiale şi la evaporarea fizică (îndeosebi pe versanţi) depăşesc cu mult cantitățile pierderile la cultivarea acestora şi formarea de biomasă care este returnată în sol.

Mai mult ca atât culturile intercalate reduc riscul formării scurgerilor superficiale totodată pe parcursul vegetaţiei umbresc solul şi reduc intensitatea evaporării fizice [2, p. 39; 4, p. 34; 9, p. 88; 11, c. 14-16].

Cu referinţă la nutrienţi riscurile sunt şi mai reduse, or în acest caz este bine cunoscut că monocultura agricolă consumă doar cca 20-40% din rezervele acestora. Astfel cultivarea culturilor intercalate reduc pierderile inutile de elemente biofile prin levigare şi contribuie sporirii volumului circuitului biologic al elementelor de nutriţie.

Cu atât mai mult că culturile de bază (porumbul, floarea soarelui) dispun de sistem radicular adânc şi consumă elementele de nutriţie din segmentul mediu şi cel subiacent al profilului iar culturile intercalate sunt, preponderent, specii cu sistem radicular concentrat în stratul arabil. În acest caz datorită acţiunii intercalate a culturilor de bază şi celor intercalate asigură ameliorarea regimului nutritiv al segmentului superior al solului.

Un lac aparte revine culturilor intercalate în sustenabilizarea regimului substanţelor organice fiziologic şi biologic active în sol reprezentate prin compuşii organici labile (uşor mineralizabile).

Conform cercetărilor în domeniu substanţele metabolice a organismelor vii şi produsele provenite din autoliza celulelor microflorei au un loc deosebit în componenţa grupei de substanțe organice labile. În acest sens s-a constatat că în formarea humusului cernoziomurilor un aport semnificativ, sau chiar poate şi determinant îl au exsudanții radiculari al ierburilor de stepă. Rădăcinile plantelor secetă în sol diverse substanţe organice: acizi organici, aminoacizi, hidraţi de carbon, fermenţi, vitamine ş.a., cantitatea cărora pe parcursul perioadei de vegetaţie alcătuieşte 10% chiar şi mai mult din masa vegetală [12, p. 222].

Cu referire la aceasta s-a stabilit că pe parcursul perioadei de vegetaţie cultura grâului de toamnă elimină în sol 7,0 t/ha, orzului 2,5 t/ha, a porumbului 12 t/ha de substanţă uscată [15, p. 37]. Cantităţile eliminate de culturile leguminoase cultivate în calitate de culturi intercalate variază în aceleaşi intervale. În acelaşi timp, acestea acumulează în sol cantităţi importante de azot în funcţie de ponderea lor în componenţa semănăturilor. Oricare ar fi acestea, cert este că culturile intercalate au aportul lor în intensificarea circuitului substanţelor organice, organominerale şi minerale în sol. În acelaşi timp acestea contribuie menţinerii unei stări fizice favorabile în stratul arabil şi cel subiacent.

Prin prisma paradigme-biofizice a fertilităţii solului culturilor intercalate le revine un rol important în dezvoltarea componenţelor biologică şi fizică a fertilităţii solurilor. În acest sens, culturile intercalate sunt un „procedeu" de optimizare a componentei fizice a fertilităţii pentru biota acestuia şi cultura de bază prin intensificarea mecanismelor fizice şi biologice de modelare a solului. În acest sens cercetările noastre, au arătat ca mecanismele specificate contribuie afânării spaţiului radicular activ cu formarea de agregate, preponderent, cernoziomice (5-1 mm) şi instaurarea în soluri a unor valori ale densităţii aparente 1,20-1,30 g/cm^3. Toate acestea se materializează în sporirea

capacităţii pentru apă a stratului radicular activ şi capacităţii de conservare a acesteia în porii agregatici şi dezvoltarea în aceştia a proceselor biochimice care stimulează dezvoltarea sistemului radicular şi intensificarea proceselor de modelare a masei solului [5, p. 202-206; 6, p. 126-140]. Un rol important revine substanţelor humice nou-formate în rizosferă prin descompunerea materiei organice de origine microbiană.

Conform unor cercetări cu luarea în calcul a numărului de generaţii de microorganisme reproduse pe parcursul perioadei de vegetaţie, masa totală a biomasei microbiene poate alcătui 1/3 din masa de resturi vegetale încorporate în sol iar cantitatea de resturi organice de origine animală variază de la 0,1-0,2 t/ha până la 1,5 t/ha [14, c. 239]. În acest context conform calculelor în biomasa microorganismelor conţinută în stratul cu grosimea 12,5 cm se pot conţine până la 108 kg/ha azot, 83 kg/ha fosfor, 70 kg/ha potasiu, 11 kg/ha calciu [1, p. 211-216]. Prin urmare putem considera că biomasa microorganismelor asociate culturilor intercalate este sursă importantă reglatoare a formelor accesibile de elemente biofile în sol.

Concluzii

Biodiversificarea agroecosistemelor practicate este o verigă importantă a implementării unor tehnologii agricole pedo-regerative bazate pe principii agrobiocenotice. Aceasta presupune mai multe procedee-includerea ierburilor perene în structura agro-fitocenozelor, practicarea ogorului sideral, cultivarea culturilor de acoperire succesive, cultivarea culturilor intercalate. Pornind de la particularităţile actualului sector agricol şi condiţiile bioclimatice ale R. Moldova cultivarea culturilor intercalate presupune mai multe avantaje organizatorice (nu presupune scoaterea de terenuri din circuitul economic), economic (nu implică cheltuieli costisitoare pentru implementare), ambientale (afânarea biologică şi biofertilizarea solului, reducerea eroziunii, sechestrarea de cantităţi mai mari de dioxid de carbon per hectar la fotosinteză şi producere de biomasă).

Bibliografie

1. ANDERSON J.P.E.; DOMSCH K, H. Quantities of plant nutrients in the microbial biomass of selected soils. *Soil Science,* 1980. V. 130, 211-216 p.
2. JIGĂU, GH. *Sisteme agricole conservative: principii şi condiţii de implementare în R. Moldova*. Chișinău, 2018, 39 p.
3. JIGĂU, GH. Solurile Moldovei şi particularităţile de bază 65 de ani după N. A. Dimo. (raport în plenul conferinţei) In: lucrările conferinţei ştiinţifice cu participare internaţională „Solul şi gestionarea durabilă a resurselor de sol": Chişinău: Editura USM, 2023a 15-27 p.
4. JIGĂU, GH.; CRÂȘMARU, V.; SENIC, IU.; CHIRIAC, N. *Managementul solurilor în cadrul practicilor agricole ecologice.* Chișinău, 2008, 34 p.
5. JIGĂU, GH.; CRIVOI, A.; DOBROJAN, S.; CIOLACU, T.; TURCHIN, B.; DOBROJAN, G. Cadrul ecosistemic-funcțional al sănătății solului. In: *Conferinţa Ştiinţifică Naţională, consacrată jubileului de 95 ani din ziua naşterii academicianului Boris Melnic* Ed. 1, Chișinău. 2023b, Centrul Editorial-Poligrafic al USM, 202-206 pp. ISBN 978-9975-62-496-1. https://ibn.idsi.md/en/vizualizare_articol/176058
6. JIGĂU, GH.; DOBROJAN, S.; DOBROJAN, G.; TURCHIN, B.; MOŞOI, I.; JIGĂU, C.; STADNIC, A. Cernoziomurile spaţiului dintre Prut şi Nistru în cadrul actualului trend al condiţiilor climatice. In: *Conferinţă „Solul şi gestionarea durabilă a resurselor de sol".* Chişinău: CEP, USM, 2023c, 126-140 pp.
7. JIGĂU, Gh.; DOBROJAN, S.; DOBROJAN, G.; TURCHIN, B.; PLĂCINTĂ, N.; GABERI, V.; MOŞOI, I. Degradarea cernoziomurilor arabile: aspecte sano-funcţionale. Asamblajul pedologic din aria

pericarpatică şi piemontană din estul României. Ediție a XXXIII-a a simpozionului național *"Factori şi procese pedogenetice din zona temperată*", editura Universității „Alexandru Ioan Cuza din Iași" 2024. pp. 140-157. ISBN: 978-606-714-911-1 ISSN: 1582-4616.

8. JIGĂU, Gh.; LEŞANU, M. *Reabilitarea ecologică a terenurilor agricole.* Chişinău: Tipografia „Bons Offices", 2021, 200 p.
9. JIGĂU, GH.; SENIC, IU.; GHERCIU, V.; CIOBANU, V. Rolul leguminoaselor și a culturilor ameliorative în agricultura ecologică. Chișinău, 2012, 88 p.
10. JIGĂU, GH.; STADNIC, A.; BACALOV, I.; CHIRIŢA, E.; DRUŢA, A.; GABERI, V. Normative de evaluate și optimizare a parametrilor fizici de sănătate a cernoziomurilor arabile. In: *Conferinţa Ştiinţifică Naţională, consacrată jubileului de 95 ani din ziua naşterii academicianului Boris Melnic,* Ed. 1, Chisinau. 2023, Centrul Editorial-Poligrafic al USM, 2023d, 197-201 pp. ISBN 978-9975-62-496-1.
11. ЖИГЭУ, Г. Принципы и опыт управления режимом влажности черноземов. *Lider-Agro,* nr. 5. (31) / 2013, с. 14-16.
12. ПОНОМАРЕВА, В.В.; ПЛОТНИКОВА, Т.А. Гумус и почвообразование. Л.: Наука, 1980. 222 с.
13. СОКОЛОВ, И. А. *Теоретические проблемы генетического почвоведения.* Новосибирск: Наука и техника, 1993. 295 с.
14. ТУЕВ, Н. А. *Микробиологические процессы гумусообразования.* Москва: 1989. 239 с.
15. САМЦЕВИЧ, С. А. *Гелеобразные выделения корней растений и их значение в плодородии почв.* Минск: Наука и техника, 1985, 37 с.

CZU: 502.64:630*2(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p277-281

VALOAREA CONSERVATIVĂ A ELEMENTELOR BIOTICE DIN SITUL EMERALD "PĂDUREA HÎRBOVĂȚ"

CONSERVATIVE VALUE OF BIOTIC ELEMENTS FROM THE EMERALD SITE "PADUREA HÎRBOVĂȚ"

***Liogchii Nina**, cerc. șt. coord., Institutul de Ecologie și Geografie, USM;*
***Fasola Regina**, cerc. șt. sup., Institutul de Ecologie și Geografie, USM*
***Motelica Liliana,** cerc. șt., Institutul de Ecologie și Geografie, USM*

***Liogchii Nina**, coord. sc. res., Institute of Ecology and Geography, MSU;*
ORCID: 0000-0002-8202-1934, nina.liogchii@gmail.com
***Fasola Regina**, sen. sc. res., Institute of Ecology and Geography, MSU*
ORCID: 0000-0003-2968-5210, reginaf21@mail.ru
***Motelica Liliana**, sc. res., Institute of Ecology and Geography, MSU*
ORCID: 0000-0002-2427-6357, lilianamotelica@mail.ru

Rezumat. *Lucrarea este axată pe rezultatele cercetărilor efectuate în situl Emerald "Pădurea Hîrbovăț". Accentul este plasat pe elementele biotice valoroase identificate pe teritoriul sitului și argumentată valoarea lor conservativă. Pentru obținerea rezultatelor au fost realizate cercetări bazate pe înregistrarea biodiversității, estimarea abundenței speciilor rare, a stării de conservare a speciilor rare în habitatele lor naturale și a valorii conservative a speciilor periclitate.*
În rezultatul cercetărilor pe teritoriul sitului au fost identificate 26 specii de floră și 27 de faună cu divers statut de protecție, inclusiv două specii de plante și șase de animale de inters special.
Cuvinte-cheie: *elemente biotice, valoare conservativă, statut de protecție, interes special de conservare.*

Abstract. *The work is focused on the results of the research carried out in the Emerald site "Pădurea Hîrbovăț". The focus is placed on the valuable biotic elements identified on the territory of the site and their conservation value is argued. In order to obtain the results, research was carried out based on the recording of biodiversity, the estimation of the abundance of rare species, the state of conservation of rare species in their natural habitats and the conservation value of endangered species.*
As a result of research on the territory of the site, 26 species of flora and 27 fauna with various protection status were identified, including two species of plants and six animals of special interest.
Keywords: *biotic elements, conservation value, protection status, special conservation interest.*

Introducere

Una din problemele ecologice globale este pierderea diversității biologice. Această problemă este condiționată de o multitudine de factori care influențează starea ecologică a mediului. Tendința reducerii numărului de specii de floră și faună de pe teritoriul Terrei, inclusiv și al Republicii Moldova, este alarmantă și pune în gardă întreaga omenire.

Pentru păstrarea și conservarea biodiversității sunt create diverse categorii de arii protejate destinate acestui scop. Ținând cont de estimările științifice protecţia a circa 50% din totalul speciilor, care reflectă diversitatea biologică a ecosistemelor naturale, poate fi asigurată prin extinderea reţelei de arii naturale protejate până la 10% din teritoriu țării. În acest sens, conform Strategiei naționale

„Moldova Europeană 2030", pentru anul 2025 este planificată extinderea rețelei de arii protejate până la 8,0%, iar către anul 2030 extinderea suprafețelor protejate până la 10,0% din teritoriul țării [15].

Pentru minimalizarea factorilor ce amenință biodiversitatea, în anul 2022 Guvernul RM a aprobat Rețeaua Emerald. Rețeaua a fost creată în baza ariilor protejate de interes special cu scopul conservării durabile a speciilor și habitatelor de interes european [13]. Situl Emerald "Pădurea Hîrbovăț" este parte componentă a Rețelei Emerald și cercetările desfășurate în acest teritoriu vor pune în evidență speciile de floră și faună prezente aici și valoarea lor conservativă.

Metode de cercetare

Cercetările au fost efectuate în situl Emerald "Pădurea Hîrbovăț", fiind utilizate următoarele metode: metoda transectelor [12, p. 71-78] – pentru înregistrarea speciilor de floră și faună și metoda descrisă de către Braun-Blanquet [3] – pentru estimarea abundenţei şi a gradului de acoperire a substratului de către speciile rare. Determinarea apartenenței sistematice a speciilor colectate a fost realizată cu ajutorul microscoapele Micmed-5 și MBS-10 și determinatoarele din domeniul specialității [14,16] iar stărea de periclitate și statul de protecție ale speciilor au fost stabilite cu utilizarea Cărților Roșii ale Republicii Moldova, a României și Ucrainei, Convențiilor de mediu și alte documente internaționale [1,2,4-11].

Rezultate și discuții

Situl Emerald MD00000018 „Pădurea Hîrbovăț" prezintă un masiv forestier ce se întinde pe o suprafața de 3821,0 ha între satele Hîrbovăț și Varnița, raionul Anenii Noi. Situl este constituit din suprafețe de pădure cu arborete natural-fundamentale, derivate și artificiale și este fondat în baza ariei Rezervației Peisajere „Pădurea Hîrbovăț" [13].

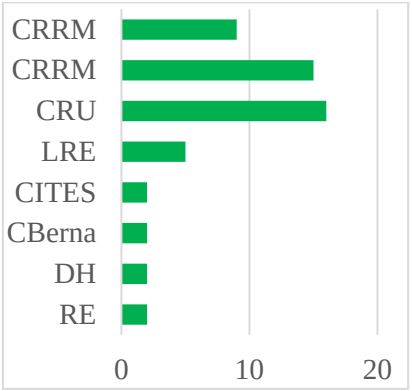
În urma cercetărilor efectuate în teren au fost puse în evidență elementele valoroase ale sitului, precum: peisajul, arboretul natural-fundamental şi speciile rare de floră şi faună. Elementele peisagere ale ariei de referință sunt reprezentate de relieful deluros cu versanți cu expoziţie sud-est, sud-vest și altitudine ce variază între 50 și 250m. Pe suprafețele împădurite ale sitului sunt prezente poiene largi și izvoare, iar ariile limitrofe se învecinează cu ecosistemele segmentului inferior ale r. Nistru de pe teritoriul Republicii Moldova. Elementele peisajere contribuie la crearea condițiilor ecologice și a ecosistemelor specifice ce determină și favorizează creșterea și dezvoltarea unui spectru larg de specii de floră și faună. Astfel, aici sunt condiții optime pentru arboretul natural-fundamental de stejar pufos (*Quercus pubescens*), stejar brumăriu (*Quercus pedunculiflora*) și stejar pedunculat (*Quercus robur*), care prezintă o deosebită valoare conservativă pentru această arie. Valoarea sitului este redată și de către arborii seculari printre care au fost identificate și exemplare ale speciei rare de păr eleagnifoliu **(***Pyrus elaeagrifolia*). Aceasta este o specie periclitată și se regăsește în Cartea Roșie a Republicii Moldova. Pe teritoriul țării se întâlnesc doar câteva exemplare izolate, specia fiind în declin.

Subarboretul sitului este reprezentat, în mare parte, din următoarele specii: măceș (*Rosa canina*), soc (*Sambucus nigra*), salbă moale (*Euonymus europaea*), păducel (*Crataegus monogyna, C. curvisepala*), scumpie (*Cotinus coggygria*), sânger (*Swida sanguinea*), corn (*Cornus mas*), alun (*Corylus avellana*). Printre acestea și speciile rare de clocotiș (*Staphylea pinnata*) și migdal pitic (*Amygdalus nana*).

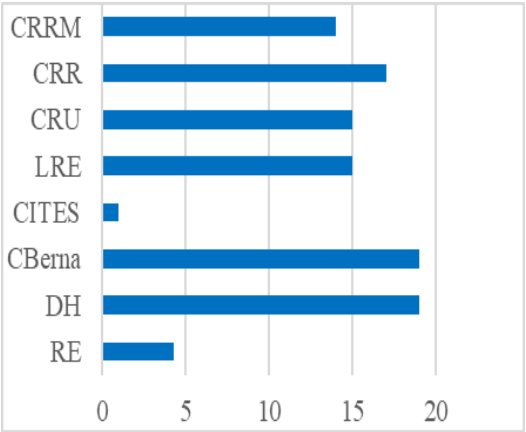
Covorul ierbos este bine dezvoltat și include o diversitate mare de specii cu diferite perioade de vegetașie și înflorire. Primăvara, din abundență au fost semnalate așa specii, precum: brebenel (*Corydalis solida*), ciuboţica cucului (*Primula veris*), viorele (*Scilla bifolia*), lăcrămioare

(*Convallaria majales*), mierea ursului (*Pulmonaria officinalis*). Ceva mai târziu își fac apariția și alte specii: pecetea lui Solomon (*Polygonatum latifolium, P. multiflorum, P. odoratum*), rostopască (*Chelidonium majus*), unghia găii (*Astragalus glycyphyllos*), grâușor vernal (*Ficaria verna*), umbra iepurelui (*Asparagus tenuifolius*), rocoțel (*Stellaria media, S. graminea, S. holostea*), coșaci (*Astragalus austriacus*), brebenoc (*Vinca herbacea*), șopârliță hederifolie (*Veronica hederifolia*), talpa gâștii (*Leonurus cardiaca*), scânteiuță (*Gagea pusilla, G. arvensis, G. lutea, G. pratensis*), gura lupului (*Scutellaria altissima*), sâlnic hirsut (*Glechoma hirsuta*), toporași aspri (*Viola hirta*), sunătoare perforată (*Hypericum perforatum*), clopoței (*Campanula bononiensis, C. persicifolia, C. sibirica*), șopârliță-de-dumbravă (*Veronica chamaedrys*), păiuș (*Festuca valesiaca*), valeriană (*Valeriana collina, V.officinalis*), năpraznic (*Pyrethrum corymbosum*), cinci dejete (*Potentilla reptans*), golomăț glomerat (*Dactylis glomerata*), strigoaie (*Veratrum nigrum*), fragi de pădure (*Fragaria vesca*) ș.a.

De rând cu speciile enumerate**,** o deosebită valoare conservativă o au prezența aici a speciilor rare de plante. Printre ele menționăm: șofrănel (*Crocus reticulatus*), luşcă Bouche (*Ornithogalum boucheanum*), rușcuță de primăvară (*Adonis vernalis*), sparanghel verticilat (*Asparagus verticilatus*), umbra iepurelui tenuifolie (*Asparagus tenuifolius*), sparanghel medicinal (*Asparagus officinalis*), răţişoare (*Iris pumila*), zăvăcustă (*Astragalus dasyanthus*), belevalie sarmatică (*Bellevalia sarmatica*), mlăștiniță (*Epipactis helleborine*), dediţel-mare (*Pulsatilla grandis*), dediţel-montan (*Pulsatilla montana*), dediţel-nigriscent (*Pulsatilla nigricans*), iarba ciutei (*Doronicum hungaricum*), negară-dasifilă (*Stipa dasyphylla*), negară-piramidală (*Stipa tirsa*), negara-frumoasă (*Stipa pulcherrima*), odolean-tătăresc (*Crambe tataria*), coroniște-elegantă (*Securigera elegans*), rinderă umbelată (*Rindera umbellata*). Aceste specii sunt protejate la nivel national și international, iar în figura 1.A este prezentat statutul lor de protecție.



A. Specii floră



B. Specii faună

Figura 1. Statutul de protecție al speciilor rare de flora și fauna

Abrevieri Figura 1: CRRM = Cartea Roşie a Republicii Moldova; CRR = Cartea Roşie a României; CRU=Cartea Roşie a Ucrainei; LRE = Lista Roşie a Europei; CITES = Anexa Convenţiei de la Washington; CBerna = Anexa Convenţiei de la Berna; DH = Directivele privind conservarea habitatelor; RE - Lista de referinţă a speciilor de interes unional

Printre speciile de plante rare menționate constatăm prezența în situl Emerald ,,Pădurea Hîrbovăț" a două specii de plante de interes european, acestea fiind: *Crambe tataria* Sebeok și *Pulsatilla grandis* Wender.

Specia *Crambe tataria*, cu denumirea populară Odolean-tătăresc, a fost semnalată pe teritoriul ariei în număr de 4 exemplare. Această specie preferă sectoarele de stepă a pădurilor de gârneț, pantele pietroase și calcaroase cu diferită expoziție - condiții prezente pe teritoriul sitului. La nivel național este specie periclitată, protejată prin Cartea Roșie a Republicii Moldova, iar la nivel international - regăsită în Cartea Roșie a României, Cartea Roșie a Ucrainei, Lista Roșie a Europei, Convenția de la Berna, Directiva privind conservarea habitatelor și Lista de referinţă a speciilor de interes unional.

Specia Dediţel mare (*Pulsatilla grandis*) se întâlnește în exemplare foarte puține, fiind semnalată tendință de reducere a numărului acestora. Pe teritoriul țării este specie periclitată și de asemenea este protejată prin intermediul Convențiilor de mediu și actelor normative menționate. Situl dispune de habitate favorabile pentru conservarea acestei specii care includ suprafețe de păduri aride de stejar pufos, pante pietroase, stânci înierbate și sectoare de silvostepă. Având în vedere starea de periclitate a acestor specii, conservarea lor trebuie să ocupe un loc prioritar în managementul durabil al biodiversităţii din Situl Emerald „Pădurea Hîrbovăț".

Starea ecologică a sitului Emerald „Pădurea Hîrbovăț" asigură condiții favorabile și pentru reprezentanţii faunei. O valoare conservativă importantă o au speciile rare, majoritatea dintre ele având statut multiplu de protecție (Figura 1.B). În această arie au fost identificate următoarele specii rare de animale: mamifere – bursuc (*Meles meles*), nevăstuică (*Mustela nivalis*), cârtiţă (*Talpa europaea*), dihor-de-pădure (*Mustela putorius*), jder-de-pădure (*Martes martes*), jder-de-piatră (*Martes foina*), hârciog (*Cricetus cricetus*), pisica sălbatică (*Felis silvestris*), căprior (*Capreolus capreolus*); reptile – șopârla ageră (*Lacerta agilis*), șopârla verde (*Lacerta viridis*), șopârla apodă (*Anguis fragilis*), sarpe-de-casă (*Natrix natrix*), șarpe de alun (*Coronella austriaca*); amfibieni - brotăcel (*Hyla arborea*), broasca-râioasă-verde (*Bufo viridis*), izvoraş-cu-abdomen-roşu (*Bombina bombina*), broasca săpătoare (*Pelobates fuscus*); insecte – gândacul rinocer (*Oryctes nasicornis*), cărăbuș (*Carabus intricatus*), rădaşcă (*Lucanus cervus*), croitor cenuțiu (*Morimus funereus*), podalir (*Iphiclides podalirius*), arctiidă hera (*Euplagia quadripunctaria*), fluture macaon (*Papilio machaon*), albiliță mică (*Leptidea morsei*), călugăriță (*Mantis religiosa*), fritilar scăzut (*Euphydryas maturna*), ochi-de–păun-mare (*Saturnia pyri*).

Printre speciile menționate, următoarele specii de animale au valoare conservativă la nivel european: *Morimus asper funereus* Mulsant, 1863; *Lucanus cervus* Linnaeus, 1758; *Leptidea morsei* Fenton, 1881; *Euplagia quadripunctaria* Poda, 1761, *Euphydryas maturna* Linnaeus, 1758. *Bombina bombina* Linnaeus, 1761. Deși, aceste specii sunt răspândite pe întreg teritoriul Republicii Moldova, în aria de cercetare sunt semnalate populații izolate cu exemplare puține pe care le putem întâlni, în special, în poiene, desișurile de arbuști și liziera pădurii. Pentru conservarea lor este necesar de a preveni/înlătura orice acțiune ce ar conduce la poluarea sau distrugerea habitatelor naturale.

Protecția speciilor de floră și faună identificate în aria de cercetare prin intermediul instrumentelor naţionale şi internaţionale argumentează valoarea lor conservativă și demonstrează importanța sitului Emerald „Pădurea Hîrbovăț" pentru conservarea acestor specii împreună cu habitatelor lor naturale.

Concluzii

Valoarea conservativă a Situl Emerald „Pădurea Hîrbovăț" este prezentată de către arboretul natural-fundamental, exemplarele de arbori seculari și speciile rare de floră și faună. Printre arbori, interes de conservare reprezintă speciile de stejar pufos, stejar pedunculat, stejar brumăriu și păr eleagnifoliu.

Situl Emerald „Pădurea Hîrbovăț" include diverse tipuri de ecosisteme ce creează condiții favorabile pentru o diversitate largă de specii de floră și faună. O deosebită valoare conservativă reprezintă cele 26 specii de floră și 27 de faună cu divers statut de protecție, inclusiv două specii de plante și șase de animale de inters special. Majoritatea speciilor rare de plante au fost semnalate în *Exemplare foarte puține*. În această situație sunt necesare aplicarea unor măsuri de conservare a componentelor biotice valoroase și un management durabil al acestor specii împreună cu habitatele lor naturale.

Bibliografie

1. BILZ, M.; KELL, Sh. P.; MAXTED, N.; LANSDOWN, R.V. *European Red List of Vascular Plants*. Luxembourg, 2011. 144 p.
2. BOTNARIUC, N.; TATOLE, V. *Cartea Roşie a vertebratelor din Romania.* Tipografia "Gr. Antipa". Bucureşti, 2005. 260 p.
3. BRAUN-BLANQUET, J. *Pflanzensoziologie*. Wien, 1964. 865 p.
4. *Cartea Roșie a nevertebratelor din România*. Editura Academiei Române. București, 2022. ISBN 978-973-27-3624-1.
5. *Cartea Roşie a Republicii Moldova*. Ed. a 3-a. ÎEP Ştiinţa. Chișinău, 2015. 492 p.
6. *Cartea Roşie a Ucrainei*. Lumea animală. Maister print. Kiev, 2009. 608 p.
7. *Cartea Roşie a Ucrainei*. Lumea vegetală. Globalconsalting. Kiev, 2009. 912 p.
8. Convenția privind Comerțul Internațional cu Specii Periclitate de Faună și Floră Sălbatică. Washington, 1979. 417 p.
9. Convenția de la Berna privind conservarea vieții sălbatice și a habitatelor naturale din Europa. Berna, 1979.
10. DIHORU Gh.; NEGREAN, G. *Cartea Rosie a Plantelor Vasculare din Romania*. Editura Academiei Române. București, 2009. 316p.
11. Directiva 92/43/CEE/21-mai-1992 privind conservarea habitatelor naturale şi a speciilor de faună şi floră sălbatică.
12. GHEORGHE, Liliana; ȚOPA, Sorana. *Fitosociologie și vejetația României*. București, 2016. pp. 71-78.
13. *Legea nr. 225/2022*.
14. NEGRU, A. *Determinator de plante din flora Republicii Moldova.* Tipografia Univers. Chișinău, 2007. 391 p.
15. Strategia de mediu pentru anii 2023-2030. https://gov.md/sites/default/files/document/attachments/nu-85-mm-2024_0.pdf (accesat 23.01.2025)
16. TODERAȘ, I. ș.a. Nevertebrate. *Lumea animală a Moldovei*, Vol. 1. ÎEP Știința, Chișinău, 2007. 200p. SBN: 978-9975-67-721-9

CZU: 633.88
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p282-285

REMEDII NATURALE: UTILIZAREA PLANTELOR ADAPTOGENE ÎN TERAPIA SINDROMULUI IRADIERII ACUTE

GREEN REMEDIES: THE USE OF ADAPTOGENIC PLANTS AGAINST RADIATION SICKNESS

***Marin George-Alexandru**, student, "Grigore T. Popa" University of Medicine and Pharmacy, Iasi, Romania*
ORCID: 0009-0004-4528-4710, george17marin@gmail.com
***Lungu Ionut-Iulian**, PhD, Assistant Prof., "Grigore T. Popa" University of Medicine and Pharmacy, Iasi, Romania*
ORCID: 0009-0005-4803-3746, ionut-iulian.lungu@umfiasi.ro
***Cioanca Oana**, PhD, lecturer, UMF "Grigore T. Popa" Iasi (România)*
ORCID: 0000-0001-9173-4832
***Stefanache Alina**, PhD, Associate Professor, Grigore T. Popa "University of Medicine and Pharmacy, Iasi, Romania*
ORCID: 0009-0006-6604-0453, alina.stefanache@umfiasi.ro

Rezumat. *Sindromul iradierii acute (SIA) rezultă din expunerea la doze mari de radiații ionizante, provocând stres oxidativ sever, deteriorarea ADN-ului și suprimarea sistemului imunitar. Tratamentele convenționale se concentrează pe gestionarea simptomelor, însă cercetările recente evidențiază potențialul plantelor adaptogene în reducerea efectelor negative induse de radiații. Acest review examinează critic proprietățile radioprotective ale patru adaptogeni-cheie: Withania somnifera (Ashwagandha), Panax ginseng (Ginseng), Rhodiola sp. (Rhodiola) și Eleutherococcus senticosus (Ginseng siberian). Aceste plante s-au dovedit eficiente în reducerea stresului oxidativ, modularea răspunsului inflamator și susținerea refacerii hematopoietice. Studiile experimentale arată că Ashwagandha, administrată în doze de 100–200 mg/kg, reduce semnificativ peroxidarea lipidelor și crește rata de supraviețuire a rozătoarelor iradiate ($p < 0.05$). Ginsengul favorizează repararea ADN-ului și restabilește numărul leucocitelor, în timp ce Rhodiola și Eleutherococcus reduc apoptoza și îmbunătățesc funcția imună. Deși datele preclinice sunt promițătoare, studiile clinice sunt limitate, iar standardizarea dozelor reprezintă o provocare. Acest review subliniază necesitatea unor cercetări suplimentare pentru stabilirea regimurilor terapeutice optime, îmbunătățirea biodisponibilității și evaluarea siguranței pe termen lung. Plantele adaptogene reprezintă o direcție promițătoare pentru dezvoltarea terapiilor radioprotective complementare, cu potențial de îmbunătățire a prognosticului pacienților expuși la radiații ionizante.*
Cuvinte-cheie: *Radioprotector, plante adaptogene, radiaţii ionizante, fitocompuşi.*

Abstract. *Radiation sickness, or acute radiation syndrome (ARS), results from high-dose ionizing radiation exposure, leading to severe oxidative stress, DNA damage, and immune suppression. Conventional treatments focus on symptomatic relief, but emerging research highlights the potential of adaptogenic herbs in mitigating radiation-induced damage. This review critically examines the radioprotective properties of four key adaptogens: Withania somnifera (Ashwagandha), Panax ginseng (Ginseng), Rhodiola sp. (Rhodiola), and Eleutherococcus senticosus (Siberian Ginseng). These herbs have demonstrated efficacy in reducing oxidative stress, modulating inflammatory responses, and enhancing hematopoietic recovery. Experimental studies reveal that Ashwagandha at 100–200 mg/kg significantly reduces lipid peroxidation and improves survival rates in irradiated rodents ($p < 0.05$). Ginseng enhances DNA repair and restores white blood cell counts, while Rhodiola and Eleutherococcus have been shown to reduce radiation-induced apoptosis and improve*

immune function. Despite promising preclinical data, human studies remain limited, with challenges in standardizing dosages and formulations. This review underscores the need for further clinical trials to establish optimal therapeutic regimens, improve bioavailability, and assess long-term safety. Adaptogenic herbs represent a compelling avenue for developing adjunct radioprotective therapies, potentially improving outcomes for individuals exposed to ionizing radiation.
Keywords: *Radioprotector, adaptogenic plants, ionizing radiation, phytocompounds.*

1. Introduction

Radiation sickness, or acute radiation syndrome (ARS), results from high-dose ionizing radiation exposure, leading to severe damage to rapidly dividing cells, particularly in the hematopoietic, gastrointestinal, and nervous systems. Conventional treatments focus on symptomatic management, but emerging evidence suggests that adaptogenic herbs may offer radioprotective benefits by enhancing cellular defense mechanisms, reducing oxidative stress, and promoting immune system recovery. This review critically evaluates the efficacy of four adaptogenic herbs—*Withania somnifera, Panax ginseng, Rhodiola sp.*, and *Eleutherococcus senticosus*—in mitigating radiation-induced damage, focusing on experimental doses, statistical significance, and mechanisms of action [1,2].

Radiation induces biological damage through the generation of reactive oxygen species (ROS), leading to DNA strand breaks, lipid peroxidation, and apoptosis. The hematopoietic system is particularly vulnerable, with doses above 2 Gy causing severe depletion of bone marrow cells and immune suppression. Effective radioprotectors must enhance antioxidant defense, modulate inflammatory pathways, and support hematopoietic recovery [3].

2. Results and Discussions

2.1. *Withania somnifera* (Ashwagandha)

Several studies have investigated the radioprotective effects of *Withania somnifera*, commonly known as Ashwagandha. Its primary active compounds, Withaferin A and withanolides, have been shown to enhance antioxidant enzyme activity, including superoxide dismutase, catalase, and glutathione peroxidase, which help reduce oxidative stress induced by radiation exposure. Researchers examined the modulatory role of Ashwagandha root extract on γ-radiation-induced nephrotoxicity and cardiotoxicity in male albino rats. Rats received 100 mg/kg of the extract for seven days before exposure to 6 Gy of whole-body γ irradiation. The treatment minimized radiation-induced damage, as indicated by decreased levels of serum urea, creatinine, creatine phosphokinase, and lactate dehydrogenase activities [4]. Another study by Mansour et al. (2012) demonstrated that pretreatment with 100 mg/kg of *Withania somnifera* led to a 30% reduction in lipid peroxidation levels in irradiated rats ($p < 0.01$). While these findings highlight promising radioprotective properties, human studies remain limited, and variability in extraction methods affects reproducibility, necessitating further research to establish standardized dosing regimens [5].

2.2 *Panax ginseng* (Ginseng)

Panax ginseng, known for its bioactive ginsenosides, has been studied extensively for its protective effects against radiation-induced cellular damage. It enhances DNA repair mechanisms, increases glutathione levels, and protects hematopoietic stem cells from apoptosis. A study conducted by Verma et al. (2011) reported that rats administered 50 mg/kg of ginseng extract for seven days before exposure to 6 Gy radiation had a 35% increase in white blood cell count recovery compared to the control group ($p < 0.01$) [6]. Lee et al. (2005) further demonstrated that human peripheral blood

mononuclear cells treated with 10 μM ginsenoside Rg1 exhibited a 25% reduction in DNA fragmentation post-radiation ($p < 0.05$). While *in vivo* studies show strong potential, optimal dosing in humans remains unclear, with some trials using significantly higher doses, up to 100 mg/kg, which may not be feasible for clinical use. Further research is needed to determine the precise mechanisms and potential toxicity associated with higher doses [7].

2.3 *Rhodiola* genus (Rhodiola)

The *Rhodiola* genus is widely used for its anti-fatigue and neuroprotective effects, has demonstrated significant radioprotective potential due to its active compounds, salidroside and rosavin. These compounds stimulate DNA repair enzymes, reduce oxidative stress, and enhance mitochondrial function. Lin et al. (2018) conducted a study to investigate the effects of *Rhodiola crenulata* extract on radiation-induced cellular damage. They found that human skin cells pretreated with Rhodiola extract (100 μg/ml) demonstrated a significant reduction in oxidative stress and apoptosis following exposure to 15 Gy of γ-ray radiation. Specifically, cells showed reduced levels of malondialdehyde (MDA) and increased levels of antioxidant enzymes, which contributed to a decrease in cellular injury. The study concluded that Rhodiola crenulata could be a potential radioprotective agent through its antioxidant properties ($p < 0.001$) [8].

Goel et al. (2006) explored the radioprotective effects of *Rhodiola imbricata* in mice subjected to whole-body lethal irradiation (7.5 Gy). Mice that received oral doses of Rhodiola extract (50 mg/kg) for seven days before radiation exposure exhibited significantly better survival rates ($p < 0.05$). Additionally, Rhodiola-treated mice showed lower levels of radiation-induced chromosomal aberrations and reduced depletion of bone marrow cells, suggesting a protective effect against radiation-induced hematopoietic damage. This study demonstrated the potential of *Rhodiola imbricata* as a radioprotective agent, particularly in mitigating radiation-induced toxicity and improving survival rates in mice [9].

2.4 *Eleutherococcus senticosus* (Siberian Ginseng)

Eleutherococcus senticosus, commonly known as Siberian ginseng, contains eleutherosides that modulate the stress response via the hypothalamic-pituitary-adrenal axis, enhance immune cell regeneration, and increase resistance to oxidative stress. Li et al. (2021) reported a study in which rats exposed to 5 Gy radiation and treated with 30 mg/kg *Eleutherococcus* extract showed a 20% increase in bone marrow cellularity compared to untreated controls ($p < 0.05$) [10]. Similarly, Zhang et al. (2023) found that mice given *Eleutherococcus* extract before 3 Gy irradiation had a 25% increase in splenic lymphocyte proliferation ($p < 0.01$). While these findings indicate positive radioprotective effects, more human trials are required to determine its effectiveness in clinical settings and establish an optimal dosage regimen [11].

3. Future Research Directions and Conclusion

While adaptogenic herbs exhibit promising radioprotective effects, several challenges remain. First, most studies are preclinical, requiring further human trials to establish efficacy and optimal dosing. Second, the bioavailability of active compounds varies, necessitating improved formulations for clinical application. Finally, the long-term effects and potential interactions with conventional treatments must be explored.

In conclusion, *Withania somnifera, Panax ginseng, Rhodiola sp.*, and *Eleutherococcus senticosus* demonstrate significant potential in mitigating radiation-induced damage. Among them, Ashwagandha and Rhodiola have the most compelling evidence due to their consistent impact on

oxidative stress reduction and immune modulation. However, future clinical trials are essential to validate these findings and optimize treatment protocols for radiation sickness.

Bibliography:

1. YARNELL, E.; ABASCAL, K. Botanical Medicines and ionizing radiation: Part 1—radioprotective herbs. Alternative and Complementary Therapies. 2011, 17(6), 313-318.
2. TANEJA, P.; GULZAR, M.; TANEJA, N.K.; DWARAKANATH, B.S.; TRIPATHI, R.P. Phytochemicals in Therapy of Radiation Induced Damage and Cancer. Cancer Preventive and Therapeutic Compounds: Gift From Mother Nature. 2017, 105-124.
3. GRAMMATICOS, P.; GIANNOULA, E.; FOUNTOS, G.P. Acute radiation syndrome and chronic radiation syndrome. Hellenic Journal of Nuclear Medicine. 2013, 16(1), 56-59.
4. EL KIKI, S.M.; MANSOUR, H.H.; ANIS, L.M. The Modulatory Role of Ashwagandha Root Extract on Gamma-Radiation-Induced Nephrotoxicity and Cardiotoxicity in Male Albino Rats. American Journal of Phytomedicine and Clinical Therapeutics. 2014.
5. MANSOUR, H.H.; HAFEZ, H.F. Protective effect of Withania somnifera against radiation-induced hepatotoxicity in rats. Ecotoxicology and Environmental Safety. 2012, 80, 14-19.
6. VERMA, P.; JAHAN, S.; KIM, T.H.; GOYAL, P.K. Management of radiation injuries by Panax ginseng extract. Journal of Ginseng Research. 2011, 35(3), 261.
7. LEE, T.K.; JOHNKE, R.M.; ALLISON, R.R.; O'BRIEN, K.F.; DOBBS JR, L.J. Radioprotective potential of ginseng. Mutagenesis. 2005, 20(4), 237-243.
8. LIN, K.T.; CHANG, T.C.; LAI, F.Y.; LIN, C.S.; CHAO, H.L.; LEE, S.Y. Rhodiola crenulata attenuates γ-ray induced cellular injury via modulation of oxidative stress in human skin cells. The American Journal of Chinese Medicine. 2018, 46(01), 175-190.
9. GOEL, H.C.; BALA, M.; PRASAD, J.; SINGH, S.; AGRAWALA, P.K.; SWAHNEY, R.C. Radioprotection by Rhodiola imbricata in mice against whole-body lethal irradiation. Journal of Medicinal Food. 2006, 9(2), 154-160.
10. LI, X.; CHEN, C.; LENG, A.; QU, J. Advances in the extraction, purification, structural characteristics and biological activities of Eleutherococcus senticosus polysaccharides: a promising medicinal and edible resource with development value. Frontiers in Pharmacology. 2021, 12, 753007.
11. ZHANG, Y.; HUANG, Y.; LI, Z.; WU, H.; ZOU, B.; XU, Y. Exploring Natural products as Radioprotective agents for Cancer Therapy: mechanisms, challenges, and opportunities. Cancers. 2023, 15(14), 3585.

CZU: 581.41:633.85
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p286-290

EVALUAREA REZISTENȚEI UNOR SPECII DIN GENUL *CUPHEA* LA ACȚIUNEA ȘOCULUI TERMIC

EVALUATION OF THE RESISTANCE OF SOME SPECIES OF THE GENUS *CUPHEA* TO THE ACTION OF THERMAL SHOCK

Mihăilă Victoria, *cerc. șt. Instituttul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor, USM din Chișinău*
Brindza Jan, *dr., conf., cercet., Univeritatea Slovakă de Agricultură din Nitra, din Nitra, (Republica Slovakă)*

Mihăilă Victoria, *res. scient., Institute of Genetics, Physiology and Plant Protection, USM, from Chisinau, ORCID: 0000-0003-3984-9477, victoriamihaila373@gmail.com*
Brindza Jan, *PhD, assoc. prof., Slovak University of Agriculture in Nitra, from Nitra (Slovak Republic), ORCID: 0000-0001-8388-8233*

Rezumat. *Sunt prezentate rezultatele evaluării rezistenței unor reprezentanți din genul Cuphea la acțiunea temperaturilor supraoptimale (+48^{0}C) prin utilizarea metodei conductometrice. Ca obiect de studiu au servit trei specii din genul Cuphea P. Browne (fam. Lythraceae J. St.-Hill.): C. lanceolata Ait., C. viscosissima Jacq. și C. lutea Rose originare din America Centrală și America de Sud, care prezintă interes prin semințele bogate în uleiuri ce sunt utilizate în diverse ramuri industriale. Reacția speciilor Cuphea la acțiunea stresului termic este variată, ceea ce se reflectă prin valorile înregistrate în urma acțiunii cu factorul termic. Au fost evidențiate genotipuri ce au manifestat o stabilitate avansată a membranelor celulare (ISMC) care corelează cu un grad redus de deteriorare a acestora. În funcție de valorile ISMC genotipurile investigate au fost divizate în trei grupuri. Varietatea înaltă valorilor parametrilor evaluați accentuează individualitatea genotipului și oferă posibilitatea de selecta mostrelor rezistente ce ar putea fi incluse în programele de ameliorare.*
Cuvinte-cheie: *Cuphea, rezistență, stre termic stabilitatea membranelor celulare.*

Abstract. *The results of the evaluation of the resistance of some representatives of the genus Cuphea to the action of supraoptimal temperatures (+480C) using the conductometric method are presented. Three species of the genus Cuphea P. Browne (fam. Lythraceae J. St.-Hill.) were used as the object of study: C. lanceolata Ait., C. viscosissima Jacq. and C. lutea Rose native to Central and South America, which are of interest because of their oil-rich seeds which are used in various industries. The reaction of Cuphea species to heat stress is varied, which is reflected by the values recorded following the action of the heat stress factor. Genotypes that showed advanced cell membrane stability (ISMC) correlating with a low degree of cell membrane damage were highlighted. Based on ISMC values the investigated genotypes were divided into three groups. The high variability of the evaluated parameter values emphasizes the individuality of the genotype and provides the possibility to select resistant samples that could be included in breeding programs.*
Keywords: *Cuphea, resistance, heat stress, cell membran stability.*

Introducere

Introducerea plantelor este etapa de cercetare care inițiază procesul de obținere și dezvoltare a soiurilor noi, rezistente productive, contribuind la securitatea alimentară și la durabilitatea agriculturii

[1]. În plus, introducerea plantelor stimulează diversitatea genetică, permițând adaptarea la condițiile de mediu în schimbare și atenuarea presiunilor exercitate de dăunători și boli.

Introducerea unei noi diversități genetice din germoplasma neadaptată facilitează dezvoltarea de soiuri cu randamente mai ridicate și mai stabile, adaptabilitate mai largă și rezistență sporită la stresurile biotice și abiotice [2].

Schimbările climatice, seceta și temperaturile ridicate conduc la necesitatea sporirii adaptabilității plantelor pentru a face față acestor provocări. Temperaturile ridicate au un impact semnificativ asupra proceselor fiziologice care au loc în plante. Evident că rezistența genotipurilor la acțiunea temperaturilor înalte este, de asemenea, diferită. Pentru a identifica genotipurile care manifestă toleranță la acțiunea temperaturilor supraoptimale e necesar de a utiliza metode speciale ce ar putea oferi o informație rapidă și eficientă [3]. În acest scop poate fi utilizată tehnica scurgerii electroliților care surprinde schimbările în conductibilitatea electrică a concentrației electroliților scurși în mediul de incubare al țesuturilor foliare deteriorate după tratarea lor cu temperaturi înalte [4]. Coexistența stresului termic cu cel de secetă afectează în mod similar celula, afectând permeabilitatea selectivă a membranei plasmatice. Permeabilitatea crescută și scurgerea de ioni în afara celulei poate fi utilizată ca măsură a stabilității membranei celulare (SMC) și ca test de screening pentru toleranță la stres [5].

Cercetărilor noastre au fost realizate cu scopul de a determina rezistența speciilor din genul *Cuphea* la acțiunea temperaturilor supraoptimale. Obiectul de studiu este reprezentat de trei specii din genul *Cuphea* P. Browne (fam. *Lythraceae* J. St.-Hill.) – plante anuale erbacee, originare din America Centrală și America de Sud și care prezintă un interes deosebit prin semințele lor bogate în uleiuri, cantitatea cărora variază în limitele de 16-42%. Componența uleiului este determinată de acizi grași de catenă medie: capric, caprilic, lauric, miristic care sunt utilizați în producerea săpunurilor, detergenților, plastificatorilor, produselor cosmetice și a biocombustibilului cu proprietăți carburante înalte [6, 7]. Anterior au fost efectuate cercetări a potențialului de productivitate a acestor specii în condițiile Zonei Centrale a Republicii Moldova. În prezenta comunicare sunt expuse rezultatele evaluării rezistenței unor reprezentanți din genul *Cuphea* la acțiunea la secetă și arșiță prin utilizarea metodei conductometrice.

Materiale și metode

În calitate de material de studiu au servit speciile genului *Cuphea* P. Browne (fam. *Lythraceae* J. St.- Hill.): *Cuphea lanceolata* Ait. (14 mostre), *Cuphea lutea* (2 mostre) și *Cuphea viscosissima* (o mostră).

Rezistența speciilor la acțiunea temperaturilor supraoptimale a fost evaluată prin măsurarea conductivității electroliților celulari a frunzelor deteriorate la temperaturile de +48^{0}C și 100^{0}C în raport cu varianta Control [5]. A fost determinat *indicele de stabilitate a membranei celulare* (ISMC) în condiții de laborator și *indicele de deteriorare a membranelor celulare* (IDMC).

Din frunzele preventiv spălate, au fost decupate, cu ajutorul ştanţei, porţiuni circulare de limb foliar cu diametrul de 6 mm. În fiecare eprubetă a fost adăugat câte 10 ml de apă deionizată și 6 discuri foliare. Ulterior conținutul din eprubete a fost clătit de 3 ori cu trei schimburi de apă deionizată pentru a îndepărta electroliții care aderă la țesutul vegetal, la fel și electroliții eliberați în urma tăierii. După o ultimă clătire, din eprubete a fost eliminată apa lăsând doar o cantitate suficientă pentru a preveni deshidratarea materialului vegetal după care recipientele au fost acoperite cu folie de plastic, și puse timp de 18 ore în frigider la temperatura de 10^{0}C pentru a permite difuzia electroliților din

materialul vegetal. Experiența a fost efectuată în 3 repetări. Varianta de control prezenta păstrarea unei probe la temperatura de 25^{0}C. În continuare toate eprubetele au fost aduse la temperatura camerei (25^{0}C), au fost agitate pentru a amesteca conținutul, după care a fost măsurată conductivitatea inițială pentru tratamentul termic – T1 și respectiv martorul – C1. A urmat introducerea eprubetelor în termostatul cu apă la temperatura de +48^{0}C, și menținute în decurs de o oră, ulterior au fost răcite, agitate și a fost măsurată conductivitatea soluțiilor tratamentul termic (T2) și control (C2).

Indicele de stabilitate a membranei celulare (ISMC) cât și *indicele de deteriorare* (IDMC) în variantele C și T au fost determinate și calculate după [5,].

ISMC, % (C) = (1- C1/C2) x 100;

ISMC, % (T) = (1- T1/T2) x 100;

IDMC, % = [1 - (1- T1/T2) / (1- C1/C2)] x 100.

Rezultate și discuții

Toleranţa plantelor la acţiunea temperaturilor înalte poate fi apreciată în baza determinării termorezistenţei structurilor celulare ale unor organe ale plantei după aplicarea şocului termic. Incubarea probelor de frunze în mediul apos permite de a determina capacitatea structurilor celulare de a reţine electroliţii în rezultatul acţiunii temperaturilor supraoptimale. În urma imersării segmentelor foliare a speciilor *Cuphea* incluse în studiu și aplicarea stresului termic de +48^{0}C în decurs de o oră, a fost detectată o gamă variată a nivelului de stabilitate și deteriorare a membranelor celulare. Valorile indicelui SMC în varianta experimentală s-au încadrat în limitele 27,8 (MDI 02272) – 82,0 (MDI 02159) (Figura 1).

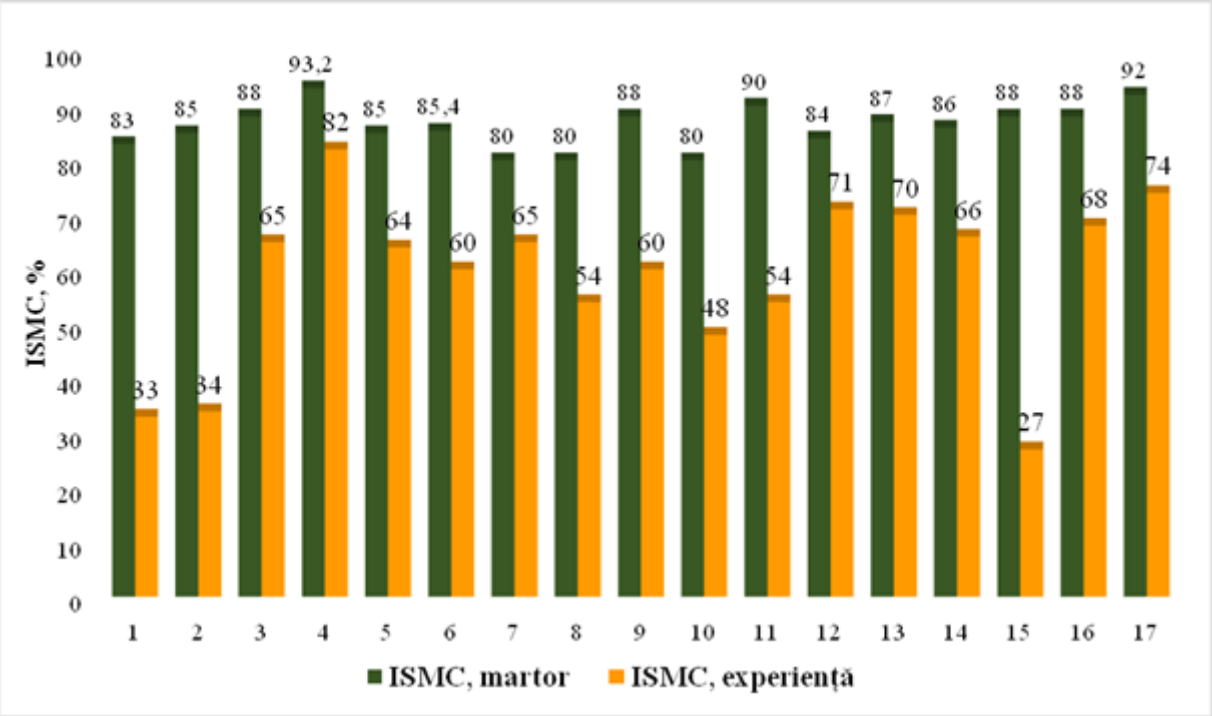


Fig. 1. Manifestarea indicelui de stabilitate a membranei celulare (ISMC) în răspunsul unor genotipuri din genul *Cuphea* în urma acțiunii factorului termic (+48^{0}C)

1 - MDI 02145; **2** - MDI 02147; **3** - MDI 02 158; **4** - MDI 02159; **5** - MDI 02160; **6** – MDI 02161; **7** - MDI 02162; **8** - MDI 02163; **9** - MDI 02164; **10** - MDI 02165; **11** - MDI 02166; **12** - MDI 02167; **13** - MDI 04084; **14** - MDI 04085; **15** – MDI 02172; **16** – MDI 02171; **17** - MDI 0223

În cadrul speciei *Cuphea lanceolata* Ait. cea mai avansată manifestare a funcționalității membranelor celulare a fost detectată la mostra MDI 02147 constituind 85,0%, iar cele mai afectate au fost mostrele MDI 02145 și MDI 02147 la care indicele SMC a înregistrat valori sub 40%. Gradul de deteriorare a membranelor celulare la mostrele de *C. lanceolata* Ait. a variat de la 9,0% (MDI 02147) până la 68,1% (MDI02163) (Figura 2). La mostrele speciei *Cuphea lutea* Rose indicele *SMC* nu a variat esențial, constituind 68,0 (MDI 02171) și 64,0% (MDI 02234), iar gradul de leziune a membranelor celulare a manifestat diferențieri esențiale: 23,0% (MDI 02171) și 80,0% (MDI 02234). Stabilitatea membranei celulare la *C viscosissima* a fost foarte redusă constituind – 27,0%, iar indicele de deteriorare a membranelor celulare a fost de 69,0%.

În baza manifestării gradului de stabilitate a membranelor celulare genotipurile incluse în studiu pot fi divizate în trei grupuri: primul grup include acele mostre ce au manifestat valori ale indicelui SMC în limitele 60 – 80% (MDI 02147, MDI 02158, MDI 02159, MDI 02160, MDI 02162, MDI 02167, MDI 04084, MDI 04085, MDI 02234, MDI 02172). În grupul II au fost plasate mostrele ce au avut un nivel al ISMC de la 40,0 până la 60,0% (MDI 02163, MDI 02164, MDI 02165, MDI 02166), iar în al III-lea grup au fost incluse genotipurile cu o manifestare redusă a stabilității membranelor celulare ISMC având valori sub 40% (MDI 02145, MDI 02172) . Reacţia speciilor de Cuphea investigate la acţiunea şocului termic este diferită, ceea ce se reflectă prin valorile variate înregistrate în urma acțiunii cu factorul termic. Rezultatele obținute accentuiază individualitatea genotipului și posibilitatea selectării mostrelor rezistente și includerea lor ulterioară în programele de ameliorare.

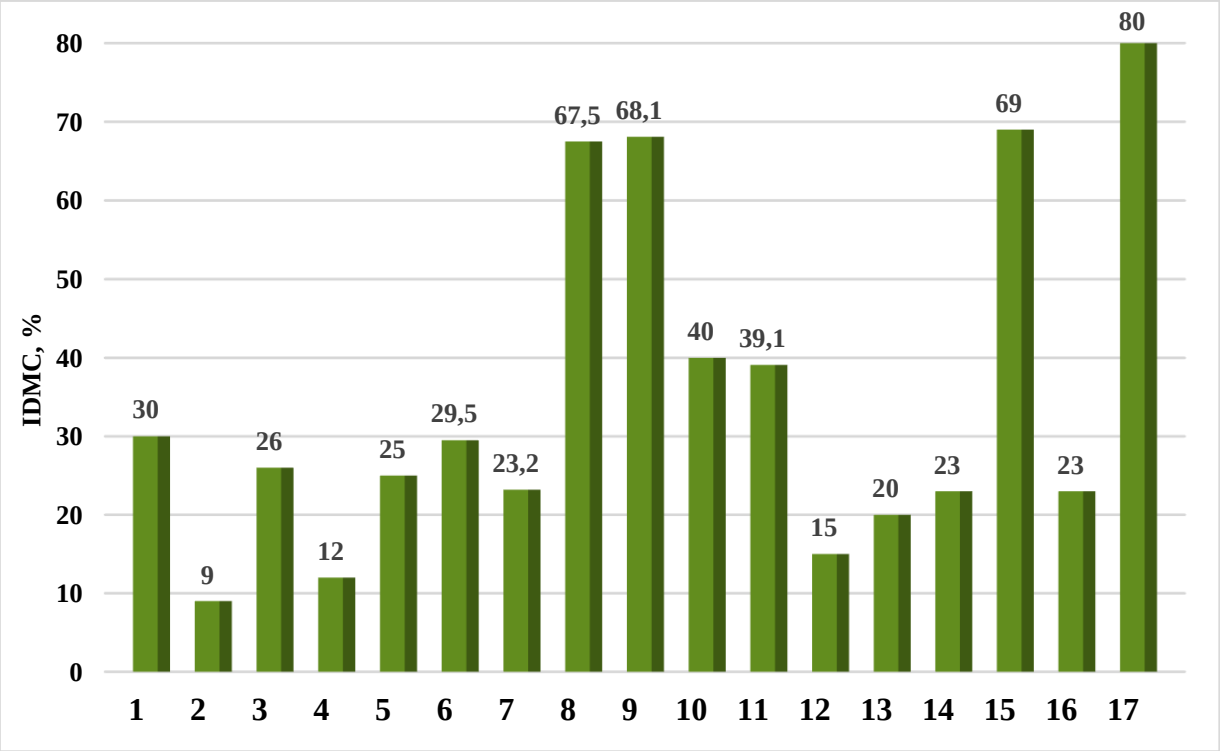


Fig. 2. Manifestarea indicelui de deteriorare a membranei celulare (IDMC) în răspunsul unor genotipuri din genul *Cuphea* în urma acțiunii factorului termic (+48^{0}C)

1 - MDI 02145; **2** - MDI 02147; **3** - MDI 02 158; **4** - MDI 02159; **5** - MDI 02160; **6** – MDI 02161; **7** - MDI 02162; **8** - MDI 02163; **9** - MDI 02164; **10** - MDI 02165; **11** - MDI 02166; **12** - MDI 02167; **13** - MDI 04084; **14** - MDI 04085; **15** – MDI 02172; **16** – MDI 02171; **17** - MDI 02234

Concluzii

Prin aplicarea metodei conductometrice a fost evaluată rezistenței unor specii din genul *Cuphea* la acțiunea temperaturilor supraoptimale. Rezultatele obținute au permis de constata variații semnificative a indicelui stabilității membranelor celulare și a gradului lor de deteriorare. Din totalitatea mostrelor Cupea incluse în studiu, cel mai înalt nivel al stabilității membranelor celulare la acțiunea temperaturii a fost semnalat la două genotipuri ce aparțin speciei *C. lanceolata* Ait. – MDI 02147 și MDI 02159 (82,0 – 85,0%), și o mostră a speciei C. lutea Rose – 80,0%. Rezultatele obținute accentuează reacția individuală a genotipului la acțiunea factorilor de stres abiotic. Varietatea sporită a indicilor evaluați indică asupra posibilitatea selectării mostrelor rezistente la acțiunea factorului de temperatură și includerea lor în programele de ameliorare.

The research was carried out in the framework of two projects: Subprogram 011102 "Expansion and conservation of genetic diversity, improvement of agricultural crop genotypes in the context of climate change", funded by the Ministry of Education and Research of the Republic of Moldova and with the active participation of researchers involved in the International network AgroBioNet of the Institutions and researchers for realization of research, education and development program "Agrobiodiversity for improving nutrition, health and life quality" within the project MVTS-UK/SR/SPU6/14.

Thanks, the International Visegrad Fund for scholarship and research internships (during which were got the results and knowledge presented in this paper), Slovak Republic.

Bibliobrafie

1. CHARITHA, K. S.; RAJENDRA, V. Plant Introduction - A Crucial Stage of Breeding. In book: Strategy & Application of Plant Breeding, 2024. pp.12 – 32. ISBN: 978-81-968830-0-3
2. TANKSLEY, S. D.; McCOUCH, S. R. (1997). Seed banks and molecular maps: Unlocking genetic potential from the wild. Science, 1997, 277(5329), 1063–1066. https://doi.org/10.1126/science.277.5329.1063
3. GANEA, I. BÎRSAN, A. CĂPĂŢÂNĂ, Gh. Model de analiză a scurgerii electroliților la plantele de soia. *Conferința "Integrare prin cercetare și inovare.: Ştiinţe ale naturii și exacte"*, 10-11 noiembrie 2022, Chișinău. Chisinau, Republica Moldova: Centrul Editorial-Poligrafic al Universităţii de Stat din Moldova, 2022, SNE, pp. 51-53. ISBN 978-9975-62-469-5.
4. CUZA, Petru. Compararea rezistenţei stejarului pedunculat (Quercus robur L.) şi a stejarului roşu (Quercus rubra L.) la acţiunea şocului termic. *Studia Universitatis Moldaviae (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii)*, 2009, nr. 6(26), 73-78. ISSN 1814-3237. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/8995
5. El BASYONI, I.; SAADALLA, M.; BAENZIGER, S.; BOCKELMAN, H.; MORSY S.; et al. Cell membrane stability and association mapping for drought and heat tolerance in a worldwide wheat collection. In: Sustainability, 2017. Vol. 9: 1606. https://doi.org/ 10.3390/su9091606
6. GRAHAM, Sh. A.; KNAPP, S.J. Cuphea: A new plant source of medium-chain fatty acids. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 28 (2), 1989, pp. 139-173. https://doi.org/10.1080/10408398909527495
7. PHIPPEN, W. B. Cuphea. In: *Handbook of plant breeding: Oil crops,* Vollmann, J., Rajcan, I. (Eds.). Springer, 2004. 517-535. ISBN 978-0-387-77594-4. https://doi.org/ 10.1007/978-0-387-77594-4_19
8. SEWORE, B.M.; ABE, A.; Nigussie, M. Evaluation of bread wheat (Triticum aestivum L.) genotypes for drought tolerance using morphophysiological traits under drought-stressed and well-watered conditions. PLoS ONE, 2023. Vol. 18(5): e0283347. https://doi.org/10.1371/journal. pone.0283347

CZU: 502.75:581.9(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p291-300

CONTRIBUȚII LA STUDIUL ASOCIAȚIEI *EPILOBIO HIRSUTI-EQUISETETUM TELMATEIAE* DE FOUCAULT IN ROYER ET AL. 2006 (*SENECIONION FLUVIATILIS* TX. EX MOOR 1958) ÎN VEGETAȚIA REPUBLICII MOLDOVA

CONTRIBUTIONS TO THE STUDY OF THE *EPILOBIO HIRSUTI-EQUISETETUM TELMATEIAE* DE FOUCAULT IN ROYER & AL. 2006 (*SENECIONION FLUVIATILIS* TX. EX MOOR 1958) IN THE VEGETATION OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

Pînzaru Pavel, *dr., conf. cercet.,*
Grădina Botanică Națională (Institut) „Al. Ciubotaru", USM

Pînzaru Pavel, *PhD. Assoc. Prof.,*
"Alexandru Ciubotaru" National Botanical Garden (Institute), MSU
ORCID: 0000-0001-6016-930X, pavel.pinzaru@gb.usm.md

Rezumat. *În lucrare sunt prezentate primele semnalări a prezenței asociației Epilobio hirsuti-Equisetetum telmateiae de Foucault in Royer et al. 2006 în vegetația Republicii Moldova. Sunt descrise 14 relevee fitocenologice. Asociația prezintă fitocenoze primare, mezohigrofile, formate pe marginea râulețelor, canalelor, luminișurilor din zăvoaie, de dimensiuni mici, între 60-150 m^2, , cu 2-3 straturi, dar mai compact dezvoltat este stratul 2, format de specia edificatoare și dominantă Equisetum telmateia, celelalte specii însoțitoare sunt prezente printr-un număr mic de plante. În compoziția floristică a fitocenozelor cercetate predomină numeric speciile hemicriptofite (46,4%), eurasiatice (50%), mezofile (50%) și mezohigrofile (37,5%).*
Cuvinte-cheie: *Epilobio hirsuti-Equisetetum telmateiae, caracteristica fitocenozelor, ecologia, corologia, Republica Moldova.*

Abstract. *The paper presents the first indications of the presence of the Epilobio hirsuti-Equisetetum telmateiae de Focault in Royer et al. 2006 in the vegetation of the Republic of Moldova. 14 phytocenological reliefs are described. The association presents prmary phytocoenoses, mezohyfroăhilous, formed on the edge of small streams, canals, clearings gorves, between 60-150 m^2, with 2-3 layers, but more compactly developed is layer 2, formed by the edifyng and dominant species Equisetum telmatea, the other accompanying species are present through a small number of plants. In the floristic composition of the researched phytocoenoses, hemicryptophyte (46.4%), eurasian (50%), mesophilous (50%) and mesohygrophilous (37.5%) species predominate numerically.*
Keywords: *Epilobio hirsuti-Equisetetum telmateiae, characteristics plant ofspecies, ecology, range, Republic of Moldova.*

Introducere

În Republica Moldova *Equisetum telmateia* Ehrh. – specie geofită rizomatică, circumpolară, mezohigrofilă, vegetează pe marginea râulețelor, canalelor, prin luminișuri și zăvoaie. Actualmente

specia este cunoscută din raioanele Ocnița (Calarașovca), Florești (Vertiujeni), Șoldănești (Olișcani), Rezina (Saharna, Țipova), Ungheni (Cornești, Costiuleni, Poiana, Pojarna, Rădenii Vechi), Călărași (Bahmut, Hîrjauca, Leordoaia, Mândra, Nișcani, Palanca, Răciula, Ursari), Nisporeni (Bursuc, Cioreşti), Strășeni (Căpriana, Cojușna, Lozova, Micleușeni, Pănășești, Stejăreni, Voinova), Orhei (Butuceni, Curchi, Lucășeuca, Puțintei, Tabăra, Vatici, Vîșcăuți), or. Chișinău, Cantemir (Capaclia) [11]. Cu toate că, specia dată are o răspândire bună, mai ales în raioanele centrale, dar formează, de regulă, pâlcuri compartiv mici în interiorul altor asociații de luncă, ca *Geranio pratensi-Cirsietum cani* Pînzaru, Ionița et Jardan 2019 [14], *Petasitetum hybridi* Imchenetzki 1929 [13], mai rar se întâlnesc fitocenoze cu abundență+dominanță 3-5, care pot fi grupate într-o asociație separată.

Sub aspect floristic și ecologic fitocenozele dominate de *Equsetum telmateia* din unele văi intercolinare ale Podișului Moldovei Centrale sunt grupate în asociația *Epilobio hisuti-Equisetetum telmateiae de Foucault* in Royer et al. 2006, asociație rară, inclusă în *Anexa I a Directivei Europene Habitate-Faună-Floră* [preluat de la de Focault, 2011, p. 113].

Materiale și metode de cercetare

Cercetările fitocenologice au fost efectuate de autor în 2021 și 2024, prin aplicarea metodelor Școlii Central Europene [1]; în total au fost descrise 14 relevee fitocenologice. Suprafața unui releveu de 60 sau 100 m^2. Abundența+dominanța speciilor (r, +, 1-5). Descrierea releveului fitocenologic a fost completată în conformitate cu "*Fișa releveului fitocenologic*", elaborată de P. Pînzaru [15]. Lista și ecologia speciilor este prezentată corespuzător monografiei "*Flora vasculară din Republica Moldova* (*lista speciilor și ecologia*). *Vol. I. Plante vasculare sponatne*" [12]. Speciile de plante ocrotite de Stat conform Legii Parlamentului R. Moldova [7]. Resursele climatice ale Republicii Moldova din Atlas [9].

Rezultate obţinute şi discuţii

Ca rezultat al cercetărilor floristice și fitocenologice efectuate în unele văi intercolinare ale Podișului Moldovei Centrale au fost descrise pentru prima dată 14 relevee fitocenologice, edificate de specia dominantă *Equisetum telmateia*, însoțită frecvent de speciile *Epilobium hisutum, Eupatorium cannabinum, Rubus caesius* și *Urtica dioica,* care sunt atribuite la asociația *Epilobio hirsuti-Equisetetum telmateiae* de Foucault in Royer et al, 2006, asociație descrisă prima dată din Franța, asemănătoare fitocenoze am observat și în împrejurimele comunei Sala Monferrato, provincia Alessandria, regiunea Piemonte din Italia [10]. În continuare se prezintă caracteristica fitocenologică și corologia fitocenozelor.

Asociația ***Epilobio hirsuti-Equisetum telmateiae*** de Foucault ex Royer et al. 2006, *Bull. Soc. Bot. Centre-Quest n° sp. 25:52*; Foucault (2011), Fernez et Causse (2015), Collaud, Ferrez et al. (2016), Sanz et Villaret (2018), Collaud, Greffier et al. (2020), Dumont et al. (2020).

T a x o n i c a r e d a u n u m e: *Epilobium hirsutum, Equisetum telmateia*

T i p n o m e n c l a t u r a l: rel. 16, tab. 102, în de Focault 1994 (*Systémique, structuralisme et synsystématique*...h.t.) publicat în Royer et al. 2006 (*Bull. Soc. Bot. Centre-Ouest* n° sp. 25: 176).

S i n o n i m e: *Epilobio hirsuti-Equisetetum telmateiae* de Foucault 1984, *Systémique, structuralisme et synsystématique...* 277) *nom. ined.* (art. 1).

C e n o t a x o n i s u p e r i o r i: *Senecion fluviatilis* Tx. ex Moor 1958, *Convolvuletalia sepium* Tx. ex Moor 1958, EPILOBIETEA ANGUSTIFOLII Tx. et Preising ex von Rochow 1951 [8].

T a b e l d e r e f e r i n ț ă: tab. 1, 14 rel. hoc loco

Condiții staționale: Reunește vegetația primară a ierburilor înalte, mezohigrofile de la marginea râurilor, canalelor, zăvoaielor prin văile intercolinare ale Podișului Moldovei Centrale. Altitudinea 60-212 m. Soluri aluviale, umede, bogate în substanțe nutritive, formate pe argile. Clima temperat-continentală, temperatura medie anuală a aerului 9-10°C, cantitatea medie de precipitații anuale variază între 650-700 mm.

Fig. 1. As. *Epilobio hirsuti-Equisetum telamteiae* de Foucault in Royer et al. 2006

Compoziția floristică și fitocenotică. Speciile edificatoare ale asociației sunt *Equisetum telmateia* (dominantă), *Epilobium hisutum, Eupatorium canabinum, Urtica dioica, Rubus caesium* Fitocenozele asociației cu o acoperire de 100%, formează 2-3 straturi. Stratul 3, de înălțimea de 160-220 cm, este dispers, constituit din *Epilobium hirsutum, Eupatorium canabinum, Calystegia sepium, Heracleum sibiricum, Humulus lupulus, Inula helenium, Phragmites australis,* rar *Aethusa cynanchica* subsp. *elata, Cirsium canum, C. oleraceum.* Stratul 2, de circa 100-120(150) cm este cel mai compact, format de *Equisetum telmateia* (abundența+dominanța de 3-5), sporadic sau în grupuri

mici – *Urtica dioica, Mentha longifolia, Geranium pratense, Elymus repens, Petasites hybridus*. Stratul 1, inferior, până la circa 50-60 cm înălțime este dispers, mai frecvent vegetează *Rubus caesius, Carex hirta, Symphytum officinale, Potentilla reptans, Lysimachia nummularia*. În cele 14 relevee descrise sunt înregistrate 112 specii de plante vasculare, din care 23 specii sunt caracteristice alianței *Senecionion fluviatilis* Tx. ex Moor 1958, 10 – ordinului *Convolvuletalia sepium* Tx. ex Moor 1958, 15 – ordinului *Circaeo lutetianae-Stachyetalia sylvaticae* Passarge 1967, 10 – clasei EPILOBIETEA ANGUSTIFOLII Tx. et Preising ex von Rochow 1951, 8 – clasei PHRAGMITO-MAGNOCARICETEA Klika in Klika et Novák 1941 s.l., 12 – clasei QUERCO-FAGETEA Br.-Bl. et Vlieger in Vlieger 1937, 24 – Variae syntaxa. Numărul total al speciilor într-un releveu variază de la 10 până 34, într-un singur releveu au fost identificate 50 de specii, iar prezența speciilor însoțitoare este mică, între "r" - 1, rar unele specii au abundența+dominața până la 2 (*Rubus caesius, Elymus repens, Aegopodium podagraria*).

Specii rare, protejate de Stat [7]: *Epipactis helleborine, Scrophularia umbrosa* și *Viburnum opulus*.

Spectrul biomorfelor. În compoziția floristică a releveelor efectuate numeric domină speciile hemicriptofite (H), cu cca 46,4 %, urmate de geofite (G), cu 19,6%, terofite bienale (TH), cu 11,6%, terofite anuale (Th), cu 10,7%, la nivel de lăstăriș – nanofanerofitele (N), cu 4,5%, mezofanerofitele (M), cu 2,7%, helohidatofite (HH), cu 2,7%, liane (L) și camefite (Ch), cu câte 0.9%.

Spectrul fitogeografic. Spectrul elementelor fitogeografice cuprinde specii din 13 categorii generale de elemente: cel eurasiatic (Eua) deține 50%, european (Eur) – 16%, circumpolar (Circ) – 13,4%, cosmopolite (Cosm) – 4,5%, european/siberian (Eur/Sib) – 3,5%, celelalte elemente au o participare mică, între 0,9-2,7%.

Spectrul indicilor de umiditate edafică. În ce privește preferințele speciilor față de umiditatea substratului predomină speciile mezofile (3), cu 50%, urmate de cele mezohigrofile (4), cu 37,5%, higrofile (5), cu 10, 6%, amfitolerante – 1 specie.

Răspândirea în R. Moldova. Rar în raioanele: Strășeni (Căpriana, Lozova, Scoreni), Orhei (Lucășeuca, Curchi).

Starea de protecție. Fitocenozele asociație date sunt ocrotite teritorial în Rezervația științifică „Codru", în Rezervația peisagistică „Căpriana-Scoreni" [7], sunt incluse în *Anexa I a Directivei Europene Habitate-Faună-Floră* [preluat de la Bruno de Focaut, 2011, p.113].

Răspândirea generală. Europa de Vest, de Sud, Sud-Est: Franța, Italia, Republica Moldova [2-6, 10, 15-17].

Tabelul 1. As. *Epilobio hirsuti-Equisetetum telmateiae* de Foucault in Royer et al. 2006

Bf = bioforma, Geo = geoelement, Iu = indice de umiditate edafică

Bf	Geo	Iu	Nr. releveului	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
			Altitudinea (m)	69	67	79	61	79	74	113	134	122	125	142	212	152	152	
			Suprafața relev. (m2)	100	100	60	100	100	100	100	100	60	60	100	100	100	100	K
			Acoperirea generală (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
			Nr. de specii	22	19	16	24	19	15	14	10	50	29	34	31	23	32	
			Specii caracteristice															
G	Circ	4	Equisetum telmateia	3, 4	3, 4	4	3, 4	5	4	5	5	4	4	4, 5	5	5	4	V
H	Eua	4	Epilobium hirsutum	+	+	r	-	+	+	-	-	r	-	-	+	-	r	III
			Senecionion fluviatilis															
N	Eur	4	Rubus caesius	1	2	2	1, 2	+	-	+	1	1	+	+	1, 2	-	1	IV
G	Cosm	3	Urtica dioica	+	+	-	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+	1	IV
G	Eua	4	Humulus lupulus	+	1	-	+	-	-	-	+	-	-	-	+	+	+	III
H	Eua	3	Althaea officinalis	r	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	II
G	Eua	3	Elymus repens	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	2	1	1	1	II
H	PAs	4	Inula helenium	-	-	-	-	+	r	-	-	+	+	+	+	-	-	II
H	Eua	4	Stellaria aquatica	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	r	II
H	Eua	4	Symphytum officinalis	r	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	II
TH	Euc	4	Aethusa cynapium subsp. elata	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	r	r	-	-	I
TH	Eur	3	Carduus crispus	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	r	I
TH	Euc	3	Chaerophyllum bulbosum	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	r	r	I
H	Eur/Sib	4	Chrysosplenium alternifolium	-	-	-	1	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	I
H	Circ	5	Epilobium palustre	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	I
H	Circ	4	Galium palustre	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	I
H	Eua	4	Galium rivale	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	I
H	Eua	5	Lycopus europaeus	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	r	I
H	Eua	4	Lythrum virgatum	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	I
H	Eua/Af	5	Mentha aquatica	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	I
H	Circ	4	Poa trivialis	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I

H	Eua	5	Scrophularia umbrosa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	r	-	-	-	I
G	Eua	4	Silene baccifera	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	r	I
			Convolvuletalia sepium															
H	Eua	4	Eupatorium cannabinum	1	+	-	-	+	1	r	-	+	+	+	1	+	+	IV
G	Eua	4	Calystegia sepium	+	r	-	-	-	-	+	-	+	+	+	+	-	r	III
H	Eua	4	Angelica sylvestris	r	-	-	r	r	-	r	-	-	-	-	-	-	r	II
H	Eua	4	Glechoma hederacea	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	1	+	-	-	II
N	Eua	4	Solanum dulcamara	-	-	-	-	+	-	-	-	+	+	-	+	-	-	II
G	Eua	3	Cirsium arvense	-	+	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	II
G	Eua	4	Carex riparia	-	-	-	-	-	1	-	-	1	1	-	-	-	-	I
H	Eur/Sib	4	Cirsium oleraceum	-	-	-	-	-	-	-	r	-	-	-	+	-	-	I
H	Circ	3	Geum urbanum	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	I
G	Eua	3	Sonchus arvensis	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	I
			Circaeo lutetianae-Stachyetalia sylvaticae															
Ch	Circ	4	Lysimachia nummularia	1	1	+	1	1	-	-	-	+	+	1	-	-	+	III
H	Eua	5	Mentha longifolia	+	r	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	-	+	III
G	Eua	4	Aegopodium podagraria	-	2	-	-	+	-	-	-	-	-	-	1	-	+	II
H	Eua	4	Geranium pratense	-	-	-	-	-	-	+	-	1	1	+	-	+	-	II
G	Eua	3	Sambucus ebulus	+	-	-	+	-	-	-	-	1	-	+	1	-	-	II
G	Eua	4	Scirpus sylvaticus	-	-	+	-	+	r	-	-	-	-	-	+	-	-	II
TH	Eua	3	Arctium lappa	-	-	r	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	r	I
G	Eua	4	Cirsium canum	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	r	-	-	-	I
L	Eua	3	Clematis vitalba	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	I
G	Circ	3	Equisetum arvense	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I
H	Eua	4	Lysimachia vulgaris	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	I
H	M	3	Parietaria officinalis	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	I
G	Eur	4	Sonchus palustris	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	I

H	Eua	4	Stachys sylvatica	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I
G	Eua	4	Tussilago farfara	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	I
			Epilobietea angustifoliii															
Th	Circ	3	Galium aparine	+	+	+	1	-	-	+	-	+	-	-	+	+	+	III
TH	Eur	3	Heracleum sibiricum	r	r	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	II
H	Circ	4	Lythrum salicaria	-	-	+	-	-	-	-	-	r	-	-	+	+	+	II
G	Eua	4	Petasites hybridus	-	-	-	-	-	1	+	+	-	-	-	+	-	-	II
H	Eua	4	Potentilla reptans	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	1	-	1	+	II
H	Eur	3	Centaurea jacea	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	r	-	-	-	I
Th	Eua	3	Galeopsis speciosa	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	r	I
Th	Eur	3	Galeopsis tetrahit	-	-	-	-	-	-	-	-	r	r	-	-	-	-	I
H	Eua	4	Ranunculus repens	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	1	+	-	-	I
H	Eur	4	Rumex sanguineus	-	-	-	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	I
			Phragmito-Magnocaricetea s.l.															
G	PM	4	Carex hirta	-	1	1	+	-	-	-	-	+	+	1	1	-	+	III
G	Cosm	5	Phragmites australis	-	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	+	+	II
HH	Circ	5	Berula erecta	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I
G	Eua	5	Carex acutiformis	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	I
H	Eua	5	Epilobium parviflorum	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I
HH	Circ	5	Glyceria fluitans	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I
H	Eua	5	Sium latifolium	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I
HH	Circ	5	Typha latifolia	r	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I
			Querco-Fagetea s.l.															
M	Eua	3	Acer tataricum	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	I
H	Eua	3	Brachypodium sylvaticum	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	r	-	-	I
H	Eur/AsV	4	Carex remota	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	I
H	Eur/AsV	3	Carex sylvatica	-	-	-	-	-	r	-	-	-	-	-	-	-	-	I
Th	Eur	3	Chaerophyllum temulum	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I

N	Eur	3	Cornus sanguinea	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	I
H	Eua	3	Dactylis glomerata	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	I
G	Eur	3	Epipactis helleborine	-	-	-	-	-	-	-	-	r	-	-	-	-	-	I
Th	Eua	4	Myosotis sparsiflora	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I
M	Eur	3	Pyrus pyraster	-	-	-	-	-	-	-	-	r	-	-	-	-	-	I
N	Euc	3	Rubus ulmifolium	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I
N	Circ	4	Viburnum opulus	-	-	-	-	-	-	-	r	r	r	-	-	-	-	I
			Variae syntaxa															
Th	Eur	3	Torilis japonica	-	+	+	r	-	-	-	-	-	-	+	r	+	+	III
H	Eur	3	Agrimonia procera	-	-	r	-	-	-	-	-	+	-	r	-	r	-	II
TH	Eur	3	Arctium minus	-	-	-	+	-	-	-	-	-	r	-	r	-	-	II
H	Circ	3	Artemisia vulgaris	-	-	-	r	-	-	-	-	-	-	-	+	r	r	II
H	Eur	3	Lathyrus sylvestris	-	r	r	-	-	-	-	-	+	+	r	-	-	-	II
Th	Adv	3	Vicia sativa	-	r	-	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	II
H	Circ	4	Agrostis stolonifera	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I
H	Eur/Sib	4	Alopecurus geniculatus	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	I
H	EurE	3	Ballota nigra	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	I
TH	Eur	3	Conium maculatum	-	-	-	r	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I
TH	Eua	3	Cichorium intybus	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	r	-	-	-	I
TH	Eua	3	Cirsium vulgare	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	r	-	-	-	I
TH	Eua	0	Daucus carota	-	-	-	r	-	-	-	-	+	-	r	-	-	-	I
Th	M	3	Dipsacus fullonum	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	r	-	r	r	I
Th	Adv	3	Erigeron annuus	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	r	-	-	r	I
H	PEuc	3	Euphorbia essula	-	-	-	-	-	-	-	-	r	r	-	-	-	-	I
H	Eua	4	Galium mollugo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	I
H	Eua	4	Juncus inflexus	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	I
TH	Eua	3	Lactuca serriola	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	r	-	-	-	I
Th	Eua	3	Lamium purpureum	r	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I
G	Eur	3	Lathyrus tuberosus	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	I
H	Eua	3	Lavatera thuringiaca	-	-	-	r	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I

H	Eua	3	Leonurus cardiaca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	r	-	-	r	I
TH	Eur/Sib	3	Pastinaca sativa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	r	-	-	-	I
H	Eua	3	Plantago major	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	I
H	Cosm	3	Prunella vulgaris	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	I
M	Eua	3	Salix capraea	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	I
Th	Eua	3	Silene noctiflora	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	r	-	I
Th	Cosm	3	Stellaria media	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I
H	Eua	3	Tanacetum vulgare	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	I
H	Eua	3	Taraxacum officinalis	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I
H	Eua	3	Trifolium pratense	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	I
TH	Eua	3	Verbascum nigrum	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	r	-	-	-	I
H	Cosm	3	Verbena officinalis	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	I

Locul și data efectuării releveelor: rel. 1-4, 23.05.2021, rel. 5-6, 31.07.2021, satul Lucășeuca din comuna Selište, raionul Orhei; rel. 7-8, 31.07.2021, satul Curchi din comuna Vatici, raionul Orhei; rel. 9, 18.07.2024, rel. 10-11, 01.08.2024, comuna Lozova, raionul Strășeni; rel. 12, 01.08.2024, comuna Scoreni, raionul Strășeni; rel. 13-14, 18.07.2024, comuna Căpriana, raionul Strășeni.

Concluzii

Fitocenozele studiate ale asociației *Epilobio hirsuti-Equisetetum telmateiae* sunt de dimensiuni mici, între 60-150 m^2, mezohigrofile, cu 2-3 straturi, dar mai compact dezvoltat este stratul 2, format de specia edificatoare și dominantă *Equisetum telmateia*, celelalte specii însoțitoare sunt prezente printr-un număr mic de plante.

În compoziția floristică a fitocenozelor cercetate predomină numeric speciile hemicriptofite (46,4%), eurasiatice (50%), mezofile (50%) și mezohigrofile (37,5%).

Fitocenozele asociației *Epilobio hirsuti-Equisetetum telmateiae* de Foucault in Royer et al. 2006 sunt însă puțin studiate în vegetația Republicii Moldova, această lucrare cuprinde primele semnalări, asociația este inclusă în *Anexa I a Directivei Europene Habitate-Faună-Floră* și merită a fi ocrotită pe întregul areal.

Bibliografie

1. BRAUN-BLANQUET, J. *Pflanzensoziologie*. Grundzüge der Vegetationskunde. Ed. 3. Wien: Springer Verlag, 1964, 865 p.
2. COLLAUD, R., FERREZ, Y., SIMLER, N., et VOIRIN, M. Typologie phytosociologique des végétation agropastorales du Massif des Vosges. In: *Les Nouvelles Archives de la Flore jurassienne et du nord-est de la France*. 2016, 14, 139-173.
3. COLLAUD, R., GREFFIER, B., FERREZ, Y., & BAILLY, G. *Inventaire des végétations de Franche-Comté* (*d'après le Synopsis des groupements végétaux de Franche-Comté*, FERREZ et al., 2011). Version avril 2020. Conservatoire Botanique National de Franche-Comté – Observatoire regional des Invertebres. 128 p.
4. DUMONT, Q., HAUGUEL, J.-C., & FRANGOIS, R. *Catalogue des séries de végétations du département de l'Aisne*. Conservatoire botanique national de Bailleul, Union européene, Etat (DREAL Haust-de-France). Agence de l'Eau Artois-Picardie, Conseil régional Huts-de-France, Conseil départemental de l'Aisne. Bailleul, 2020, 110 p.
5. FERNEZ, T. et CAUSSE, G. *Synopsis phytosociologique des groupements végétaux d'Île-de-France*. Conservatoire botanique national du Bassin parissien. Muséum national d'histoire naturelle, délégation Île-de-France, Direction régionale e interdépartementale de l'environnement et de l'énergie Île-de-France. 2015, 89 p.
6. FOUCAULT, B. Contribution au prodrome des végétations de France: les *Filipendulo ulmariae-Convolvuletea sepium* Géhu & Géhu-Franck 1987. In: *J. Bot. Soc. Bot. France*. *2011, 53, 73-137*. ISSN 1280-8202
7. Legea privind fondul ariilor naturale protejate de stat. Nr. 1538 din 25.02.1998. În: *Monitorul Oficial din 16.07.1998*, Nr. 066 art. Nr. 442.
8. MUCINA, L., BÜLTMANN, H., DIERßEN, L., & al. Vegetation of europe: Hierarchical floristic classification system of plant , lichen, and algal communities. In: *Applied Vegetation Science*. 2016, 19, 3-264. Doi: 10.111/avsc.12257
9. NEDEALCOV, M, RAILEAN, V., & al. *Atlas. Resursele climatice ale Republicii Moldova = Atlas. Climatic resources of the Republic of Moldova*. Chișinău: Î.E.P.Știința, 2013, 76 p. ISBN 978-9975-67-894-0
10. PÎNZARU, Pavel. *Flora e vegetazione di Sala Monferrato* (*AL*). Chișinău: Tipogr. UST, 2017, 79 p. ISBN 978-9975-76-209-0
11. PÎNZARU, Pavel. *Pteridofitele din Republica Moldova*. Chișinău: Tipogr. UST, 2019, 121 p. ISBN 978-9975-3370-07
12. PÎNZARU, Pavel. *Flora vasculară din Republica Moldova* (*lista speciilor și ecologia*). Ed. a 3-a, rev. și compl. Vol. I. *Plante vasculare spontane*. Chișinău: [S. n.], CEP UPSC, 2023, 226 p. ISBN 978-9975-46-806-7
13. PÎNZARU, P. CANTEMIR, V. Asociația *Petasitetum hybrydi* Imchenetzky 1926 (*Petasition hybridi* Sillinger 1933) în vegetația Republicii Moldova. În: *„Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă". Ediția a XI-a. Conf. st.-practică intern. 16-17 martie 2024. Vol.I. Realizări contemporane în științe ale naturii.* **2024**, pp. 260-271. ISBN 978-9975-76-326-4
14. PÎNZARU, P., IONIȚA, O. JARDAN, N. *Geranio pratensi-Cirsietum cani* ass. nova Pînzaru, Ioniță & Jardan (*Filipendulion* Segal ex Westhaff et Den Held 1969) in the Republic of Moldova. In: *Journal of Plant Development*, 2019, 26, 147-160. ISSN 2065-3158 print /e-ISSN 20-66-9917. Available online: www.plant-journal.uaic.ro
15. PÎNZARU, P., JARDAN, N., CANTEMIR, V. Asociația *Carpino-Fagetum* Paucă 1941 (*Carpinion betuli* Issler 1931) în Rezervația științifică „Codru". În: "*Conservaarea diversității biologice – o șansă pentru remedierea ecosistemelor* ". *Simpozion științific internațional, consacrat a 50 ani de la fondarea Rezervației „Codrii", 24-25 septembrie 2021*. Chșinău: Pontos, 2021, pp. 250-265. ISBN 978-9975-72-585-9
16. ROYER, J.-M., FELZINES, J.-C., MISSET, C., et THÉVENIN, S. Synopsis commenté des groupements végétaux de la Bourgogne et de la Champagne-Ardenne. In: *Bull. Soc. Bot. Centre-Ouest, N. série, n° spécial*, 2006, 25, 394 p.
17. SANZ, T., VILLARET, J-C. *Cataloge des végétations de l'Isère. Partie 2: Classification physionomique et phytosociologique avec clés de détermination*. Conservatoire botanique national alpin. Ministère de la Transition écologique et solidaire. 2018, 85, 528 p.

CZU: 636.594(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p301-307

INCIDENȚA ENDOPARAZITOZELOR LA FAZAN (*Phasanius colchicus*) DIN ZONA DE CENTRU A REPUBLICII MOLDOVA

INCIDENCE OF ENDOPARASITOSES IN PHEASANT *(Phasianus colchicus)* FROM THE CENTRAL REGION OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

***Rusu Ștefan**, dr., hab., conf. cercetător, Institutul de Zoologie, USM*
***Erhan Dumitru**, dr., hab., profesor, Institutul de Zoologie, USM*
***Toderaș Ion**, academician, Institutul de Zoologie, USM*
***Zamornea Maria**, dr., conf. cercetător, Institutul de Zoologie, USM*
***Chihai Oleg**, dr., conf. cercetător, Institutul de Zoologie, USM*
***Rusu Viorelia**, cercetător științific, Institutul de Zoologie, USM*

***Rusu Ștefan**, dr., hab., associate researcher, Institute of Zoology, MSU*
ORCID: 0000-0002-3204-5436
***Erhan Dumitru**, dr., hab., professor, Institute of Zoology, MSU*
ORCID: 0000-0001-9722-4382
***Toderaș Ion**, academician, professor, Institute of Zoology, MSU*
ORCID: 0000-0001-6159-5325
***Zamornea Maria**, dr., associate researcher, Institute of Zoology, MSU*
ORCID: 0000-0001-8987-3390
***Chihai Oleg**, dr., associate researcher, Institute of Zoology, MSU*
ORCID: 0000-0002-5881-0722
***Rusu Viorelia**, scientific researcher, Institute of Zoology, MSU*
ORCID: 0009-0006-2400-7030, rusus1974@yahoo.com

Rezumat. *Studiu diversității faunei endoparazitare la fazan din Zona de Centru a Republicii Moldova au pus în evidență următoarea structură parazitară a acestora: Clasa Trematoda o specie (Prosthogonimus ovatus); Clasa Secernentea 6 specii (Capillaria annulata, Syngamus tracheia, Heterakis isolonche, Ascaridia galli, Heterakis gallinarum şi Trichostrongylus tenuis) şi Clasa Conoidasida 3 specii (Eimeria colchici, E. duodenalis şi E. phasiani). Majoritatea speciilor de helminţi identificaţi la fazan din Zona de Centru a Republicii Moldova sunt comune atât pentru alte specii de păsări sălbatice de interes cinegetic (prepeliță, bibilici), cât și pentru păsările domestice (găini, curci), contribuind astfel la păstrarea focarelor naturale de paraziţi, comuni pentru animalele sălbatice, domestice şi om. Rezultatele parazitologice complexe, efectuate la efectivele de păsări sălbatice de interes cinegetic, din diverse biotopuri naturale şi antropizate a le Zonei de Centru a Republicii Moldova, denotă că fenomenul biologic depoliparazitism are un caracter permanent, deşi structura poliparazitismului se află în continuă dinamică atât cantitativă, cât şi calitativă. Cauza este contactul nemijlocit al păsărilor sălbatice cu cele domestice, deparazitarea neregulată a celor domestice şi a adăposturilor lor, suprafaţa redusă a spaţiului de creştere şi întreţinere a păsărilor, ceea ce asigură un contact permanent cu sursa de infestare – păsările sălbatice.*

Summary. *A study on the diversity of endoparasitic fauna in pheasants from the Central Region of the Republic of Moldova highlighted the following parasitic structure: Class Trematoda, one species (Prosthogonimus ovatus); Class Secernentea, six species (Capillaria annulata, Syngamus tracheia, Heterakis isolonche, Ascaridia galli, Heterakis gallinarum, and Trichostrongylus tenuis); and Class Conoidasida, three*

species (Eimeria colchici, E. duodenalis, and E. phasiani). Most of the helminth species identified in pheasants from the Central Region of the Republic of Moldova are common to other wild bird species of hunting interest (quail, guinea fowl), as well as domestic birds (chickens, turkeys), thus contributing to the maintenance of natural parasite foci that are shared between wild animals, domestic animals, and humans. The complex parasitological results obtained from wild birds of hunting interest in various natural and anthropogenic biotopes in the Central Region of the Republic of Moldova indicate that the biological phenomenon of polyparasitism is a permanent feature, although the structure of polyparasitism is in continuous dynamic change, both quantitatively and qualitatively. The cause of this is the direct contact between wild and domestic birds, irregular deworming of domestic birds and their shelters, and the limited space for raising and maintaining birds, which ensures constant contact with the source of infestation – wild birds.

Introduction

Wild game birds play an essential role in maintaining natural foci of parasites, which are common not only to wild animals but also to domestic animals and humans. In this context, studying the parasitic fauna of these birds becomes particularly important, both theoretically and practically. Understanding the parasitic fauna of game birds is crucial in preventing the spread of parasitic agents, which can affect not only other wild and domestic animal species but also humans [1, 2, 5, 7].

The common pheasant (*Phasianus colchicus* L.) is undoubtedly the most important species in the avian game fauna of the Republic of Moldova, both due to its numerical weight and degree of spread, as well as its hunting prospects. Analyzing the dynamics of pheasant populations in recent years, a positive trend in the acclimatization process of this species can be observed, thanks to complex protection measures and continuous repopulation from specialized breeding farms. In the spring of 2018, the pheasant breeding stock was estimated at around 42,000 specimens, with an annual growth rate of 75-90%. However, pheasant populations showed an annual increase of only 13-18%, signaling a significant decline in their numbers during the cold season. Although measures to increase the populations of game animals are essential, they are not sufficient to counteract the impact of parasitic diseases, which not only inhibit the growth and development of birds but also contribute to their mortality [3, 4, 6, 8].

The population of quail (*Coturnix coturnix*) in 2018 was estimated, at the beginning of the breeding season, at an average density of about 40 quails per 100,000 ha, resulting in a population of over 160,000 quails. By autumn, a local population of around 400,000 quails was estimated [15].

Studying the parasitic fauna of wild game birds is of major interest due to their mobility, which allows them to travel long distances between continents in a short period of time, thus carrying a wide range of parasitic agents, both external (lice, fleas, mites) and internal (nematodes, trematodes, cestodes, etc.). Therefore, wild birds play an important role in maintaining and spreading these parasitic species [2, 4, 9, 11, 12, 13, 15].

Gastrointestinal helminths (cestodes, trematodes, nematodes) are a major cause not only of productivity losses but also of diseases and, in many cases, of bird mortality. Polyparasitism is frequently encountered in wild game birds, often involving multiple parasitic species simultaneously [10, 8, 14].

Materials and methods

To identify various species of endoparasites, biological samples were collected from wild game birds (pheasants, guinea fowls, quails) from different natural and anthropized habitats in the Central Zone of the Republic of Moldova. Additionally, for comparison purposes and to determine parasitic

incidences, biological samples were collected from domestic birds in 6 households (chickens, turkeys). The investigations were carried out during the years 2020-2021, and a total of 154 samples were collected and examined: 46 samples from chickens (Gallus gallus domesticus L.), 36 from pheasants (Phasianus colchicus L.), 22 from turkeys (Meleagris gallopavo L.), 32 from quails (*Coturnix coturnix* L.), and 18 from guinea fowls (*Numida meleagris* L.).

The parasitological diagnosis utilized coproovoscopic methods (Fulleborn, Darling), coprolarvoscopic methods (Popov, Baermann), partial parasitological investigations (according to K.I. Skriabin), and successive washing. The parasitological evaluation was performed by determining the spread rate (prevalence, %) using a Novex Holland B microscope with an objective of 20-40 WF 10x Din/20mm. The results were statistically processed using Excel.

Parasitological investigations were carried out in the Parasitology and Helminthology Laboratory of the Institute of Zoology, MSU.

Results and discussion

1. As a result of the parasitological examination of 36 samples collected from pheasants (Phasianus colchicus L.), a high level of infestation with various parasitic agents was observed:
2. Class Trematoda: 1 species (*Prosthogonimus ovatus* with EI 10.2% and II-1.4 ex.);
3. Class Secernentea: 6 species
    a. *Capillaria annulata* with EI-4.1%, II-5.2 ex.,
    b. *Syngamus tracheia* with EI-7.3%, II-2.5 ex.,
    c. *Heterakis isolonche* with EI-8.1%, II-6.3 ex.,
    d. *Ascaridia galli* with EI-74.2%, II-8.2 ex.,
    e. *Heterakis gallinarum* with EI-18.6%, II-9.4 ex., and
    f. *Trichostrongylus tenuis* with EI-10.0%, II-2.4 ex.;
4. Class Conoidasida: 3 species
    a. *Eimeria colchici* with EI-7.7%, II-12.1 ex.,
    b. *E. duodenalis* with EI-23.2%, II-12.4 ex., and
    c. *E. phasiani* with EI-7.1%, II-12.1 ex.** (Table 1).

Table 1. Diversity of the Parasitofauna in Wild Game Birds from the Central Area of the Republic of Moldova

Species of parasites	Host parasite									
	Fasan		Quail		Guinea fowl		Chickens		Turkeys	
	EI (%)	II (ex.,)	EI (%)	II (ex.,)	EI (%)	II (ex.,)	EI (%)	II (ex.,)	EI (%)	II (ex.,)
Class Trematoda										
Echinostoma revolutum (Frohlinch, 1802)	-	-	7.1	2.2	-	-	2.3	2.2	-	-
Prosthogonimus ovatus (Rud.,1803)	10.2	1.4	4.1	3.2	2.4	3.2	4.4	5.6	-	-
Class Secernentea										
Capillaria caudinflata (Zeder,1800)	-	-	8.3	6.2	-	-	-	-	3.3	2.4

***Capillaria annulata* (Molin, 1858)**	4.1	5.2	-	-	24.2	4.1	-	-	-	-
Capillaria gallinae (Cheng, 1982)	-	-	-	-	-	-	26.8	16.2	-	-
Syngamus tracheia (*Montagu*, 1811)	7.3	2.5	2.08	1.2	1.4	2.2	2.3	4.4		
Heterakis isolonche* (*Linstow, 1906)	8.1	6.3	-	-	-	-	-	-	-	-
Ascaridia galli (Schrank, 1788)	74.2	8.2	32.4	12.1	34.2	6.2	34.4	14.4	76.9	6.8
Heterakis gallinarum (Schrank, 1788)	18.6	9.4	45.1	11.2	12.2	8.6	34.2	12.2	94.8	9.2
Trichostrongylus tenuis (Mehlis, 1846)	10.0	2.4	-	-	-	-	1.3	2.6	-	-
Class Cestoda										
Raillietina echinobothrida (Megnin, 1818)	-	-	-	-	-	-	3.9	3.4	-	-
Raillietina tetragona (Molin,1858)	-	-	22.9	5.8	-	-	17.6	9.9	66.6	13.3
Class Conoidasida										
Eimeria ***numidae (Pellerdy, 1962)***	-	-	-	-	51.5	15.6	-	-	-	-
E. meleagridis (Tyzzer, 1929)	-	-	-	-	-	-	-	-	46.1	13.2
E .tenella (Railliet & Lucet, 1891)	-	-	-	-	-	-	31.9	14.6	-	-
E.necatrx(Johnson, 1930)	-	-	-	-	-	-	34.1	15.6		
E. adenoeides (Moore and Brown, 1951)	-	-	-	-	32.1	16.8	-	-	28.2	13.6
E.acervulina (Tyzzer, 1929)	-	-	-	-	-	-	41.0	15.4	-	-
***E. brunetti* (*Levine, 1942*)**	-	-	-	-	-	-	25.4	15.5	-	-
E .maxima (Tyzzer, 1929)	-	-	-	-	-	-	20.9	17.3	-	-
E. uzura (Tsunoda and Muraki, 1971)	-	-	14.5	15.6	-	-	-	-	-	-
E. bateri (Bhatia, Panday and Pande, 1965)	-	-	20.8	12.4	-	-	-	-	-	-
E. coturnicis (Chakravarty & Kar 1947)	-	-	35.4	17.6	-	-	-	-	-	-
Eimeria colchici (Norton, 1967)	7.7	12.1	-	-	-	-	-	-	-	-
E. duodenalis (Norton, 1967)	23.2	12.4	-	-	-	-	-	-	-	-
E. phasiani (Tyzzer, 1929)	7.1	12.1	-	-	-	-	-	-	-	-
Total cercetate	**36**		**32**		**18**		**46**		**22**	

Of the total of 36 samples examined from pheasants, it was found that 22 samples (61.1%) were infested with monoinfections, while 14 samples (38.9%) were mixed infections (Fig. 1).

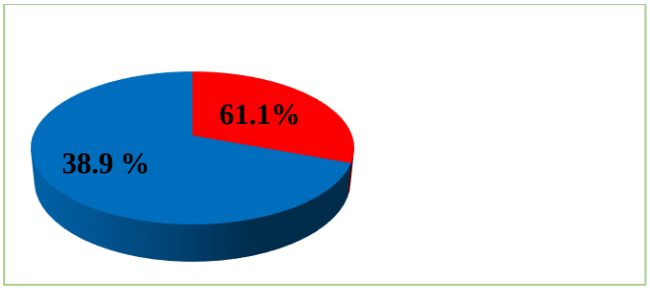


Fig. 1. Monoinfections and mixed infections identified in pheasants from the Central Zone of the Republic of Moldova

In the analysis of 36 pheasant samples, it was observed that 22 samples (61.1%) were infested with a single species (monoinfections), while 14 samples (38.9%) were mixed infections (Fig. 1).

The monoinfections in pheasants were composed of:

- *Ascaridia galli* – 6 samples (27.3%)
- *Eimeria duodenalis* – 5 samples (22.7%)
- *Prosthogonimus ovatus* – 4 samples (18.3%)
- *Heterakis gallinarum* – 3 samples (13.6%)
- *Trichostrongylus tenuis* – 3 samples (13.6%)
- *Eimeria colchici* – 1 sample (4.5%)

Out of the total of 14 polyparasitic samples, the parasitological examination identified polyparasitic associations consisting of 2 species in 7 samples (50.0%), which were composed of:

- *Ascaridia galli* + *Eimeria duodenalis* – 2 samples (14.3%)
- *Ascaridia galli* + *Heterakis gallinarum* – 2 samples (14.3%)
- *Ascaridia galli* + *Prosthogonimus ovatus* – 2 samples (14.3%)
- *Ascaridia galli* + *Eimeria colchici* – 1 sample (7.1%)

Polyparasitic associations in pheasants consisting of 3 parasite species were identified in 4 samples (28.6%), and these were composed of:

- *Ascaridia galli* + *Eimeria duodenalis* + *Heterakis gallinarum* – 1 sample (25.0%)
- *Ascaridia galli* + *Heterakis gallinarum* + *Prosthogonimus ovatus* – 1 sample (25.0%)
- *Ascaridia galli* + *Prosthogonimus ovatus* + *Trichostrongylus tenuis* – 1 sample (25.0%)
- *Ascaridia galli* + *Heterakis isolonche* + *Syngamus tracheia* + *Eimeria phasiani* – 1 sample (25.0%)

Polyparasitic associations in pheasants consisting of 4 parasite species were identified in 3 samples (21.4%), which included:

- *Ascaridia galli* + *Eimeria duodenalis* + *Heterakis gallinarum* + *Syngamus tracheia* – 1 sample (33.3%)
- *Ascaridia galli* + *Heterakis gallinarum* + *Prosthogonimus ovatus* + *Trichostrongylus tenuis* – 1 sample (33.3%)
- *Ascaridia galli* + *Syngamus tracheia* + *Capillaria annulata* + *Eimeria duodenalis* – 1 sample (33.3%)

Polyparasitic associations in pheasants consisting of 5 or more parasite species were not identified.

The majority of the helminth species identified in pheasants – 5 species (71.4%) (*Syngamus tracheia*, *Heterakis isolonche*, *Ascaridia galli*, *Heterakis gallinarum*, *Trichostrongylus tenuis*)—

complete their development cycle without requiring another host, and are thus classified as geohelminths. On the other hand, 2 species (28.6%) (*Prosthogonimus ovatus* and *Capillaria annulata*) require another host for their development cycle and are classified as biohelminths (Fig. 2).

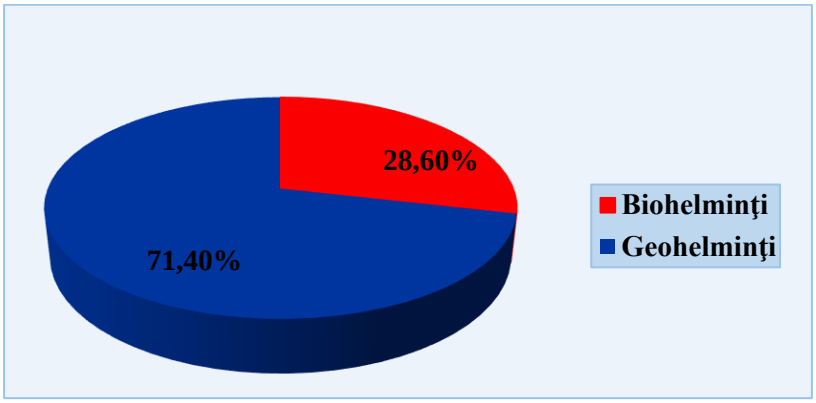


Fig. 2. Bio- and geohelminths recorded in pheasants from the Central Zone of the Republic of Moldova

Out of the 10 parasite species identified in pheasants, 4 species (*Prosthogonimus ovatus*, *Syngamus tracheia*, *Ascaridia galli*, *Heterakis gallinarum*) are also specific to quails, 5 species are specific to guinea fowl (*Prosthogonimus ovatus*, *Capillaria annulata*, *Syngamus tracheia*, *Ascaridia galli*, *Heterakis gallinarum*), 5 species are specific to chickens (*Prosthogonimus ovatus*, *Syngamus tracheia*, *Ascaridia galli*, *Heterakis gallinarum*, *Trichostrongylus tenuis*), and only 2 species are specific to turkeys (*Ascaridia galli*, *Heterakis gallinarum*).

Conclusions:

1. The study of the diversity of the endoparasite fauna in pheasants from the Central Region of the Republic of Moldova highlighted the following structure: Class Trematoda with one species (*Prosthogonimus ovatus*); Class Secernentea with 6 species (*Capillaria annulata*, *Syngamus tracheia*, *Heterakis isolonche*, *Ascaridia galli*, *Heterakis gallinarum*, and *Trichostrongylus tenuis*); and Class Conoidasida with 3 species (*Eimeria colchici*, *E. duodenalis*, and *E. phasiani*).
2. The majority of the helminth species identified in pheasants from the Central Region of the Republic of Moldova are common to other wild birds of hunting interest (quails, guinea fowl) as well as to domestic birds (chickens, turkeys), thus contributing to maintaining natural parasite foci common to wild animals, domestic animals, and humans.
3. The majority of the helminth species identified in pheasants from the Central Region of the Republic of Moldova (71.4%) (*Syngamus tracheia*, *Heterakis isolonche*, *Ascaridia galli*, *Heterakis gallinarum*, *Trichostrongylus tenuis*) complete their development cycle without using another complementary host, falling under the category of geohelminths, while 2 species (28.6%) (*Prosthogonimus ovatus*, *Capillaria annulata*) complete their development cycle through another complementary species, thus falling under the category of biohelminths.

The investigations were carried out within the State Program (2024-2027) "Evaluation of the structure and functioning of biocenoses, aquatic and terrestrial habitats under the influence of biotic and abiotic factors in the context of ensuring ecological security and population well-being" (Subprogram code: 010701).

Bibliografie

1. BATHIA, B.; PANDEY, T.; PANDE, B. *Eimeria bateri* n. sp. from Indian common quail (*Coturnix coturnix*)Indian J Microbiol 1965; 5(1): 61-64.
2. ERHAN, D. Tratat de parazitoze asociate ale animalelor domestice. Chișinău, Tipografia centrală. 2020. - 1040 p. ISBN 978-9975-157-13-1.
3. ESHETU ,Y. & TILAHUN, T. (2000). – Survey of gastro-intestinalhelminths of poultry in three woredasof Arsi zone, Ethiopia.J. Ethiopian vet. Assoc., IV (1), 30-39).
4. FAYER, R. Epidemiology of protozoan infections: the coccidia. Vet Parasitol 1980; (1-3): 75-103. http://dx.doi.org/10.1016/0304-4017(80)90039-4.
5. GHERMAN,C.; MIHALCA, A.; CSEGEZI, B. – 2003, Profilul helmintic la fazani şi potârnichi din ecosisteme cinegetice situate în centrul României, *Revista Română de Parazitologie* – 2003 13(2):84-86
6. ILIE, M. şi alţii. Infestaţia experimentală a puilor de găină cu *Ascaridia galli* prin intermediul râmelor. În: Revista Română de Parazitologie. 2005, vol. 15, nr 2, p. 164-168.
7. KABATANGE, M.A., KATULE, A.M., 1990. Rural poultry production systems in Tanzania. In.: African Network on Rural Poultry Development**.**
8. OLTEANU, Gh. ş.a.Poliparazitismul la om, animale, plante şi mediu. Bucureşti, 2001. 812 p
9. PAVLOVIĆ, I.; ĐORĐEVIĆ, M,:, Kulišić, Z. Endoparaziti fazana (Phasianus Colchicus L.) u veštačkom odgoju u Srbiji. Međunarodni simpozijum o lovstvu, »Savremeni aspekti održivog gazdovanja populacijama divljači«Zemun-Beograd, Srbija, 22.–24. jun, 2012 c.121-124.
10. PERMIN A., CHRISTENSEN J., BISGAARD M. Последствия одновременного заражения Ascaridia galli и Escherichia coli у цыплят. În: Acta Vet. Scand. 2006, vol. 47, nr 1, p. 43-54
11. RUFF, M. Coccidiosis in gallinaceous gamebirds. In: MacDougald LR, Joyner LP, Long PL, editors. Research in Avian Coccidiosis. Athens: University of Georgia; 1986. p. 107-115.
12. RUSU, Ş. Parazitofauna, impactul parazitozelor asupra speciilor principale de importanţă cinegetică, profilaxia şi tratamentul. – Chişinău: S.n., 2021 (Lexon-Prim SRL). - 492 p.: ISBN 978-9975-163-04-0.
13. SHAH, H.; JOHNSON, C. Bhatia, Pandey and Pande, 1965 from the Hungarian quail in the United States and its attempted transmission to the chicken. *Eimeria bateri Coturnix c. coturnix*J Protozool 1971; 18(2): 219-220. http://dx.doi.org/10.1111/j.1550-7408.1971.tb03310.x. PMid:5104608
14. ZAMORNEA, M. Studiul endoparaziţilor la păsările domestice din gospodării cu tip variat de întreţinere. În: Probleme actuale ale protecţiei şi valorificării durabile a diversităţii lumii animale. Conf. a VI-a a Zoologilor din Republica Moldova cu participare internaţională. Chişinău, 2007, p. 143-144.
15. www.ipm.gov.md; mediu@ipm.gov.md; 2019.

CZU: 633.11
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p308-313

TOLERANȚA GRÂULUI COMUN LA SECETA MEDIATĂ DE PEG 6000 ÎN STADIUL INCIPIENT AL CREȘTERII

TOLERANCE OF COMMON WHEAT TO PEG 6000-MEDIATED DROUGHT AT EARLY GROWTH STAGE

***Sașco Elena**, dr., conf. cercet., USM, IGFPP*

***Sașco Elena**, PhD, assoc. prof., Moldova State University, IGPPP,*
ORCID: 0009-0003-1014-4016, elenasasco5@gmail.com

Abstract. *The local common wheat genotypes L101/BT16-04, L101/Od.267, LM/Od.162/M79 and Moldova 11 were investigated at the early growth stage for the response of some morphological characters to the separate and associated action of abiotic factors of drought and temperature. Under optimal temperature conditions, the analysis of variance showed the major weight of genotype in response formation for the RL trait (78.2%). The Water Restriction factor contributed the highest share in the phenotypic variability of GP, SL and PVI (54.6%, 43.8% and 80.7%). Under unfavorable temperature conditions WR factor showed major contributions in the variance of all traits, particularly for SL - 86.1%. The weight of the targeted factors in the variance of RL and SL under both heat treatment conditions indicates a different adaptation of the given traits to drought conditions. At the same time, the high weight of Water Restriction in the variance formation of the SL phenotype reflects a major growth limitation, SL being one of the indices with the highest susceptibility to drought. Cluster analysis (Ward`s method) based on the variability of the Tolerance Index to the concomitant action of abiotic stress factors classified genotype L101/BT16-04 with increased susceptibility for the phenotypic response GP, RL, SL and PVI.*
Keywords: *common wheat, Water Restriction, PEG 6000, Temperature unfavorable, Plant Vigor Index, Tolerance Index.*

Introducere

Grâul (*Triticum aestivum*) este cea mai răspândită cultură alimentară la nivel mondial. Fiind cultivată pe aproximativ 216 milioane de hectare, grâul prezintă, o producție totală de 765 milioane de tone cu un randament mediu de 3,5 t/ha. Contribuind cu 55% din hidrații de carbon și cu 20% din caloriile alimentare în consumul global, cultura menține, totodată, o poziție importantă în comerțul internațional cu cereale [4, 5, 8].

Schimbările climatice globale, cu o multitudine de factori de stres, exercită o amenințare gravă pentru dezvoltarea și productivitatea plantelor de cultură. Extremele de stres abiotic precum seceta, temperatura, salinitatea și dezechilibrul nutritiv al solului prezintă provocări majore pentru securitatea alimentară. La nivel global, starea de umiditate redusă a solului, dar și a atmosferei provoacă modificări morfologice, fiziologice și moleculare în cultura grâului. Stadiile esențiale ale creșterii, adică vegetativă și reproductivă, sunt mai susceptibile de a fi afectate de secetă. Impactul la etapa de germinare și creștere timpurie joacă un rol vital în determinarea randamentului culturii [2, 7, 10].

Dezvoltarea de culturi tolerante la disponibilitatea redusă a apei este un obiectiv major al comunității științifice pentru a asigura securitatea alimentară a populației în creștere. Rezilienta la secetă constituie o trăsătură cantitativă dificilă, poligenă, fiind influențată de factorii biotici și abiotici

ai mediului [5]. Identificarea genotipurilor de grâu cu adaptabilitate la starea redusă a apei este vitală pentru a stimula producția de grâu, care poate fi atinsă doar prin explorarea diversității genetice a germoplasmei locale disponibile. Strategiile de adaptare la schimbările climatice la nivel global includ utilizarea trăsăturii genetice ca *vigoare plantelor* la etapă timpurie a culturii [5].

Depistarea toleranței la secetă în condiții de teren implică resurse considerabile și necesită condiții de mediu adecvate pentru eficacitatea și expresia fenotipică și repetabilă a răspunsului. Prezintă rentabilitate testarea germoplasmei în stadiul incipient de creștere în condiții controlate de laborator. Astfel, germinarea, lungimea tulpinii și indicele de vigoare al plantelor sunt printre cele mai sensibile trăsături la deficitul hidric, urmate de lungimea rădăcinii și lungimea coleoptilului [1, 2, 5, 7; 10]. S-a demonstrat că toleranța la deficitul de apă în stadiul incipient de creștere în condiții controlate corespunde adaptabilității fenotipului la secetă în condiții de câmp [5; 9].

În răspunsul genotipurilor la stresul indus de PEG la etapa timpurie de creștere a fost găsită prezența variațiilor contrastante ale trăsăturilor morfofiziologice. Totodată, analizele corelaționale, clusteriene ale caracterelor au evidențiat genotipurile tolerante la secetă [7].

Studiul de față a fost realizat cu scopul de a evalua 4 genotipuri de grâu local de toamnă pentru potențialul de toleranță la secetă în baza răspunsului unor caractere morfologice la stresul restricțiilor hidrice indus de PEG 6000.

Material şi metode

Au fost investigate genotipurile de grâu de toamnă L101/BT16-04, L101/Od.267, LM/Od.162/M79 și Moldova 11 în stadiul incipient de creștere în condiții de stres hidric. Restricțiile hidrice au fost induse de soluția apoasă de PEG 6000, macromolecule căruia adsorb apa din celula vegetală și mențin un potențial hidric uniform pe parcursul perioadei experimentale. Semințele de grâu, aseptizate în alcool etilic (80%), apoi în clorură de calciu (10%), au fost pregerminate 2ore la 28° C și menținute 6 zile în cutii Petri în condiții de temperatură optimă de 22° C și suboptimă – de 12° C. După necesitate, semințele au fost umectate cu apă distilată sau soluție PEG 6000 în concentrațiile 10% și 16% d/v. A fost investigată variabilitatea fenotipică pentru trăsăturile *Potențialul de germinație* (*PG*), *Lungimea rădăcinii și tulpinii* (*LR* și *LT*) și *Indicele de vigoare a plantelor* (*IVP*) în dependență de tratamentele factorilor de stres abiotic. Indicele de vigoare a plantelor (*IVP*) a fost calculat după formula: Capacitatea de germinație (%) x Lungimea plantei (cm) / 100 [7].

Rezultate și discuții

Datele experimentale obținute au evidențiat formarea diferențiată a răspunsului unor parametri morfofiziologici la acțiunea separată, dar și asociată a factorilor de stres abiotic în condiții controlate. Astfel, valorile medii pentru caracterele *PG*, *LR* și *LT* în condiții de restricții hidrice asociate cu temperatura optimă au variat în intervalul: 63,3 … 93,3%, 97,4… 115,4 mm și 54,6 … 75,0 mm. Acțiunea tratamentelor de secetă pe fondal de temperatură joasă a provocat o diminuare moderată pentru *PG* și *LR* (61,7…75,0%; 50,8…67,1mm), dar o diminuare majoră pentru fenotipul *LT* (19,2…30,4 mm). Indicele de vigoare a plantelor (*IVP*), calculat integral din produsul procentului de germinare la lungimea plantei integre a înregistrat o dependență majoră de gradația tratamentului de temperatură, cât și de tratamentul de disecare. În raport cu temperatura optimă condițiile de temperatură suboptimă au condus o diminuare a *IVP* la 42,5%, 57,5%, 57,7% și 45,8%, respectiv pentru genotipurile L101/BT16-04, L101/Od.267, LM/Od.162/M79 și Moldova 11. Astfel,

genotipurile L101/BT16-04 și Moldova 11 au manifestat susceptibilitate majoră la acțiune separată a factorului de temperatură suboptimă (Fig. 1).

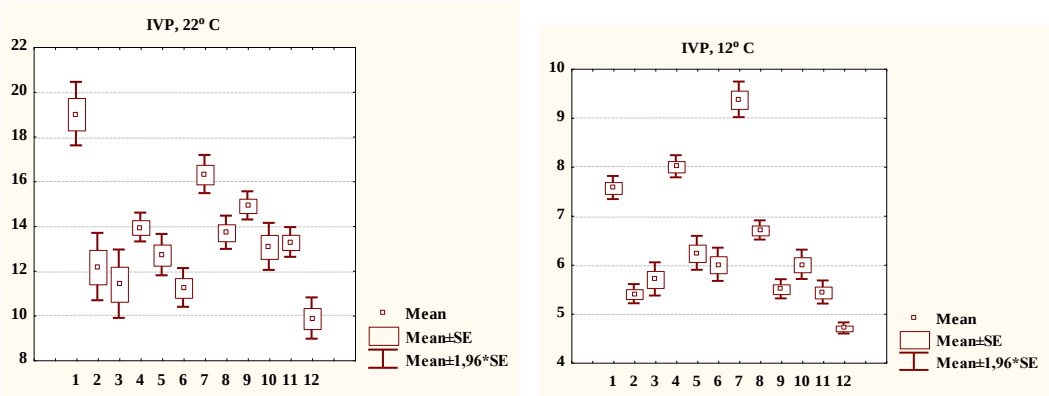


Fig. 1. Răspunsul *Indicelui de Vigoare a Plantelor* la acțiunea separată și asociată a factorilor de stres abiotic

Pe orizontală: 1, 2, 3–L101/BT16-04; 4, 5, 6–L101/Od.267; 7, 8, 9–LM/Od.162/M79; 10, 11, 12–Moldova 11; 1, 4, 7, 10–Martor; 2, 5, 8, 11–PEG, 10%; 3, 6, 9, 12–PEG, 16%

Analiza varianței în condiții de temperatură optimă a atestat ponderea majoră a genotipului în formarea răspunsului pentru trăsătura *LR* (78,2%). Factorul *Restricții hidrice* a contribuit cu cea mai înaltă pondere în varianța caracterelor *PG*, *LT* și *IVP* (54,6%, 43,8% și 80,7%). În condiții de temperatură nefavorabilă crește rolul genotipului doar în formarea varianței *PG*. Pe când, factorul *RH* manifestă contribuții majore în varianța tuturor caracterelor, îndeosebi, pentru *LT* – 86,1%. Ponderea factorilor vizați în varianța *LR* și *LT* în ambele condiții de tratament termic indică o adaptare diferită a caracterelor date la condițiile de secetă [4, 7; 8]. Totodată, ponderea înaltă a *RH* în formarea variabilității *LT* reflectă o limitare avansată a creșterii, *LT* fiind unul din indicii cu cea mai înaltă susceptibilitate la secetă [3, 4]. Contribuția majoră a *RH* în varianța *IVP* (80,7%, 71,8%) pentru ambele tratamente de secetă demonstrează necesitatea utilizării caracterului în testarea grâului comun pentru toleranță la acțiunea factorilor de stres abiotic (Tab. 1).

Tabelul 1. Contribuția surselor de variație on manifestarea unor caractere cantitative la grвul comun sub acțiunea tratamentelor de secetг on stadiul incipient de creștere

Sursa de variație	Grade de libertate	*Potențial de germinare*	*Lungimea rădăcinii*	*Lungimea tulpinii*	*Vigoarea plantei*
Tratament de secetă la 22° C					
Genotip (*G*)	3	28,0***	78,2***	41,2***	8,4**
Restricții hidrice (*RH*)	2	54,6***	11,4*	43,8***	80,7***
G x *RH*	6	15,0***	5,1	13,8***	0,5***
Eroarea	24	0,9	5,3	1,2	1,3
Tratament de secetă la 12° C					
Genotip (*G*)	3	43,7***	22,4***	8,7***	23,0***

Restricții hidrice (*RH*)	2	40,2***	54,3***	86,1***	71,8***
G x *RH*	6	14,6***	21,0***	4,8***	5,0***
Eroarea	24	1,5	2,3	0,5	0,2

*, **, *** - suport statistic pentru p < 0,05, p < 0,01, p < 0,001.

Indicele de toleranță (*IT*) prezintă procentul de reducere a trăsăturii în condiții de stres raportat la cel din varianta *Martor*. Genotipurile L101/Od.167 (A) și Moldova 11 (D) au înregistrat un impact negativ asupra *PG*, fiind atestată toleranță moderată (<-20%) și/sau susceptibilitate moderată (<-30%) a fenotipului. Unul dintre motivele diminuării *LT* și *LR* în condiții de stres de secetă ar putea fi lipsa transferului substanțelor nutritive din țesuturile de depozitare a semințelor în embrion și poate fi asociat cu faptul că sunt afectate celulele meristeme [6]. Mai puternic procesul de diviziune și alungire celulară este perturbat pentru rădăcină și tulpină la interacțiunea factorilor *RH* cu temperatura joasă la genotipul L101/BT 16-04 (A). Totodată, interacțiunea factorilor vizați a afectat mai puțin rădăcina și tulpina la genotipul Moldova 11 (D). *Indicele de toleranță* pentru răspunsul la acțiunea disecatului în concentrația 16% a înregistrat susceptibilitate avansată pentru *LT* la L101/BT 16-04 (A), L101/Od.162 (B), dar și LM/Od.162/M79 (C). Afirmația, că *LT* este unul din cei mai susceptibili indici la acțiunea factorilor de secetă este vizată în mai multe cercetări [6]. *Indicele de toleranță* pentru *IVP* a fost diminuat major la L101/BT16-04 (-70%). Valori relativ mai avansate înregistrate pentru genotipul L101/Od.162 (B) relatează o adaptabilitate mai înaltă a caracterului integral *Vigoarea Plantei* în condițiile de asociere a factorilor nefavorabili de stres abiotic (Fig. 2).

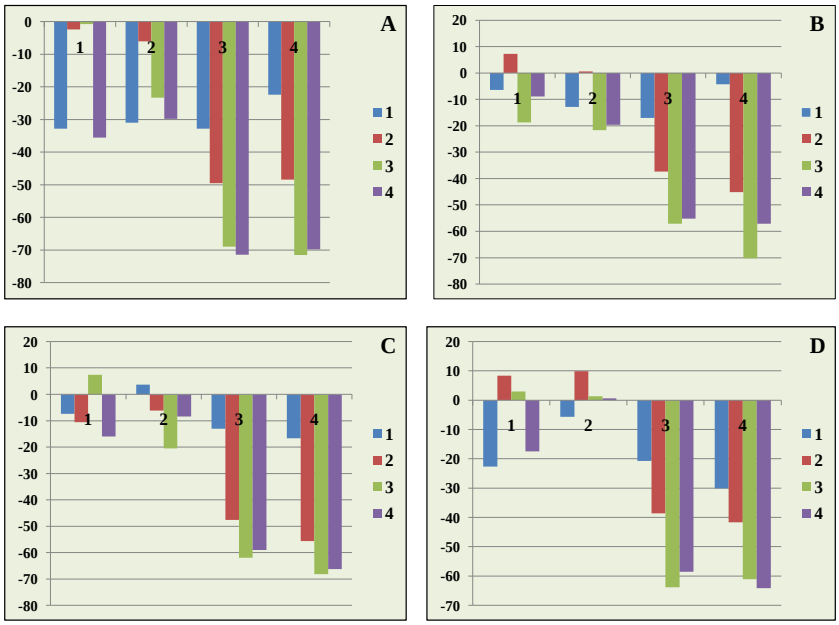


Fig. 2. Variabilitatea *Indicelui de toleranță* în răspunsul grâului comun L101/BT16-04 (A), L101/Od.267 (B), LM/Od.162/M79 (C) și Moldova 11 (D) la acțiunea factorilor abiotici

Pe orizontală: 1, 2–Tratament termic, 22° C; 3, 4– Tratament termic, 12° C;
Pe verticală, stânga–*Indicele de toleranță*; Pe verticală, dreapta: 1–*Potențialul de germinare*;
2–*Lungimea rădăcinii*; 3–*Lungimea tulpinii*; 4–*Indicele de Vigoare a Plantei*

Analiza clusteriană (*Ward`s method*) în baza variabilității *Indicelui de Toleranță* pentru răspunsul fenotipic *G, LR, LT* și *IVP* la acțiunea concomitentă a factorilor de stres abiotic a distribuit variantele de interacțiune în 2 clustere. Genotipurile L101/Od.267 (2), LM/Od.162/M79 (3) și Moldova 11 (4) au format cluster separat cu o adaptabilitate mai înaltă la acțiunea asociată a factorilor de stres. Genotipul L101/BT16-04 (1) a manifestat susceptibilitate sporită (Fig. 3).

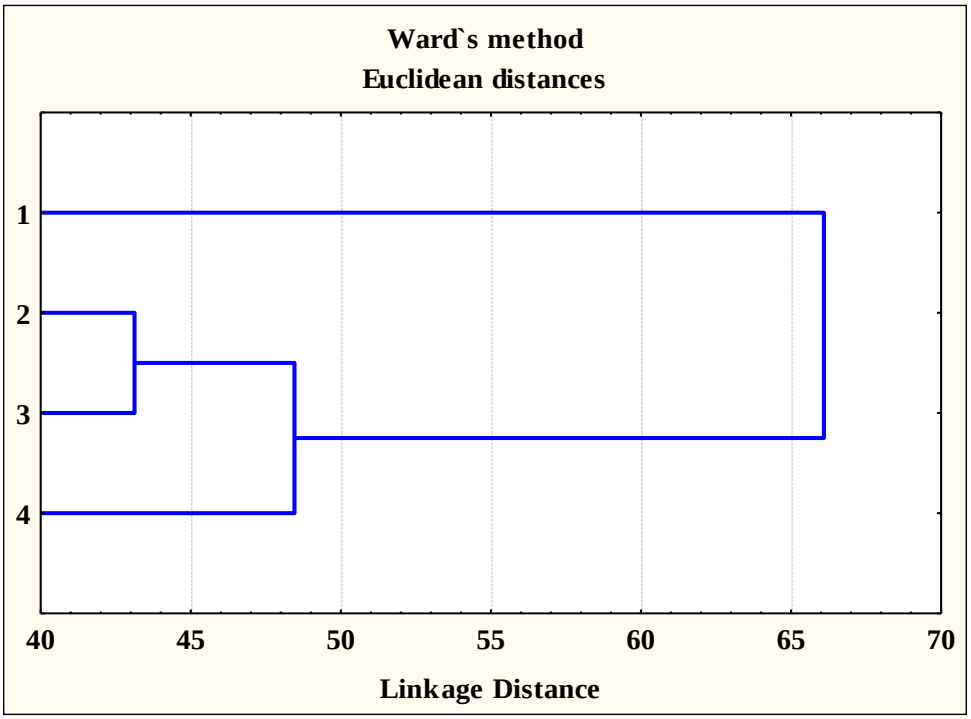


Fig. 3. Dendrograma de distribuție a genotipurilor de grâu în baza *Indicelui de toleranță* pentru caracterele *PG, LR, LT* și *IVP* la acțiunea asociată a factorilor de stres abiotic

Pe verticală: 1 – L101/BT16-04; 2 – L101/Od.267; 3 – LM/Od.162/M79; 4 – Moldova 11

Concluzii

Analiza varianței în condiții de temperatură optimă a atestat ponderea majoră a genotipului în formarea răspunsului pentru fenotipul *Lungimea rădăcinii*. Pe când, în condiții de temperatură nefavorabilă factorul *RH* manifestă contribuții majore în varianța tuturor caracterelor, îndeosebi, pentru *LT* – 86,1%, indice cu cea mai înaltă susceptibilitate la secetă.

Rezultatele studiului sugerează că mecanismul prin care se manifestă stresul cauzat de asocierea factorilor *Restricții hidrice* și *Temperatură suboptimă* a variat în funcție de constituția genetică a soiului de grâu investigat. Analiza clusteriană (*Ward`s method*) în baza variabilității *Indicelui de Toleranță* pentru răspunsul fenotipic *PG, LR, LT* și *IVP* la acțiunea concomitentă a factorilor de stres abiotic a distribuit variantele de interacțiune în 2 clustere. Genotipurile L101/Od.267, LM/Od.162/M79 și Moldova 11 au format cluster separat cu o adaptabilitate mai înaltă la acțiunea asociată a factorilor de stres. Genotipul L101/BT16-04 a manifestat susceptibilitate sporită.

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

Lista bibliografică

1. AHMED H.G. et al. Selection Criteria for Drought-Tolerant Bread Wheat Genotypes at Seedling Stage. *Sustainability*. 2019, *11*(9) 2584. https://doi.org/10.3390/su11092584
2. AL KHATEEB W. et al. Phenotypic and molecular variation in drought tolerance of Jordanian durum wheat (Triticum durum Desf.) landraces. *Physiol. Mol. Biol. Plants*. 2017, 23(2), 311-319. doi: 10.1007/s12298-017-0434-y
3. BECKER S.R. et al. Root traits contributing to drought tolerance of synthetic hexaploid wheat in a greenhouse study. *Euphytica*. 2016, 207, 213–224.
4. KRISHNA K.V.; NEROJU M.; NEROJU V. K. Drought Resistance in Wheat (Triticum Aestivum L). *Journal of Advances in Biology & Biotechnology*. 2024, 27(8), 409-415. https://doi.org/10.9734/jabb/2024/v27i81153.
5. PEQUENO D.N.L. et al. Climate impact and adaptation to heat and drought stress of regional and global wheat production. *Environ. Res. Lett.* 2021, 16 054070. https://doi.org/10.1088/1748-9326/abd970
6. MANSOUR A.M.; INDOUSH A.H. Effect of Drought Stress by Polyethylene Glycol 6000 on Six Wheat *(Triticum aestivum* L.) Varieties at Germination and Seedling Stages. *International Journal of Agriculture and Biological* Sciences. 2020, 4(4), 1-12. https://doi.org/10.5281/zenodo.4040889
7. QADIR S.A. Wheat Grains Germination and Seedling Growth Performance under Drought Condition. *Basrah J. Agric. Sci.* 2018, 31(2), 44-52.
8. RAVEENA; BHARTI R.; CHAUDHARY N. Drought Resistance in Wheat (*Triticum aestivum* L.). *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*. 2019, 8(09), 1780-1792. DOI:10.20546/ijcmas.
9. SAHA R.R. et al. Selection of drought tolerant wheat genotypes by osmotic stress imposed at germination and early seedling stage. *SAARC J. Agri*.. 2017, 15(2), 177-192.
10. SURBHAIYYA S.D. et al. *In-vitro* Based Screening of Promising Wheat (*Triticum aestivum* L.) Genotypes for Osmotic Stress Imposed at Seedling Stage. *Int. J. Cur. Microbiol. App.Sci.* 2018, 10 (1), 2500-2508.

CZU: 502.75:581.9(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p314-322

ASOCIAȚIA *SAMBUCO NIGRAE-QUERCETUM ROBORIS* (GER. HOFM. 1965) H. PASSARGE ET GER. HOFM. I968 (*FRAXINO-QUERCION ROBORIS* H.PASSARGE & GER. HOFM. 1968) ÎN REZERVAȚIA PEISAGISTICĂ „DOBRUȘA", REPUBLICA MOLDOVA

THE ASSOCIATION OF *SAMBUCO NIGRAE-QUERCETUM ROBORIS (*GER. HOFM. 1965) H. PASSARGE ET GER. HOFM. I968 (*FRAXINO-QUERCION ROBORIS* H. PASSARGE & GER. HOFM. 1968) IN THE "DOBRUȘA" LANDSCAPE RESERVE, REPUBLIC OF MOLDOVA

Sfeclă Victor, *drd., Școala doctorală de Științe ale Naturii, USM, Chișinău*

Sfecla Victor, *PhD Student, Doctoral School of Natural Sciences, MSU, Chisinau*
ORCID: 0000-0003-0968-7016, v.sfecla@gmail.com

Rezumat. *În rezultatul cercetărilor efectuate în cadrul Rezervației peisagistice „Dobrușa", au fost descrise 4 relevee fitocenologice ce aparțin la asociația Sambuco nigrae-Quercetum roboris* (Ger. Hofm. 1965) H. Passarge & Ger. Hofm. 1968. *Fitocenozele acestei asociații vegetează pe soluri deluviale formate pe contul solurilor cenușii erodate, în luncile râurilor intercolinare ale Podișului Nistru, la altitudine de 255-268 m. În structura verticală a fitocenozelor se observă 3 straturi. Stratul arborescent* (A1) *înalt de 25-30 m, cu o acoperire de 60-70*(*85*)*%, dominat de Quercus robur, diametrul maxim al tulpinilor la stejar de 56-74 cm, substratul A2, înalt de 15-18 m, format de Acer campestre în amestec cu Carpinus betulus. Stratul arbustiv* (B)*, înalt de 2-4 m, cu o acoperire de 50-60%, alcătuit din Sambucus nigra, cu o participare mică a speciilor de Euonymus europaeus, Crataegus monogyna, Cornus sanguinea, Corylus avellana. Stratul erbaceu* (C) *bine dezvoltat, de regulă, 80-100%, constituit primăvara din speciile: Anemonoides ranunculoides, Corydalis cava, C. solida, Ficaria verna, Gagea lutea, Galium aparine, Scilla bifolia, iar vara – Aegopodium podagraria, Asarum europaeum, Milium effusum, Polygonatum hrtum, Urtica dioica, etc. Specii rare: Galanthus nivalis* L. [*vulnerabilă* (VU)], *Scopolia carniolica* Jacq. [*vulnerabilă* (VU)].
Cuvinte-cheie: *Sambuco nigrae-Quercetum roboris, caracteristica fitocenozelor, ecologia, răspândirea, Rezervația peisagistică „Dobrușa"*

Abstract. *As a result of the research which was carried out within the "Dobrușa" landscape Reserve, 4 phytocenological relevés belonging to the Sambuco nigrae-Quercetum roboris association (Ger. Hofm. 1965) H. Passarge & Ger. Hofm. 1968 were described. The phytocenoses of this association grow on deluvial soils formed on the basis of eroded gray soils, in the interhill river meadows of the Dniester Plateau, at an altitude of 255-268 m. Three layers can be observed in the vertical structure of the phytocenoses. The arborescent layer (A1) 25-30 m high, with a coverage of 60-70(85)%, dominated by Quercus robur, the maximum diameter of the oak stems is 56-74 cm, the A2 substrate, 15-18 m high, formed by Acer campestre mixed with Carpinus betulus. The shrub layer (B), 2-4 m high, with a coverage of 50-60%, is made up of Sambucus nigra, with a small participation of the species Euonymus europaeus, Crataegus monogyna, Cornus sanguinea, Corylus avellana. The herbaceous layer (C) is well developed, usually 80-100%, in spring is made up of the species: Anemonoides ranunculoides, Corydalis cava, C. solida, Ficaria verna, Gagea lutea, Galium aparine, Scilla bifolia, and in summer – Aegopodium podagraria, Asarum europaeum, Milium effusum, Polygonatum hrtum, Urtica dioica, etc. Rare species: Galanthus nivalis L. [vulnerable (VU)], Scopolia carniolica Jacq. [vulnerable (VU)].*
Keywords:, *Sambuco nigrae-Quercetum roboris, phytocenoses characteristics, ecology, distribution, "Dobrușa" landscape Rezerve*

Introducere

Asociația *Sambuco nigrae-Quercetum roboris* (Ger. Hofm. 1965) H. Passarge & Ger. Hofm. 1968 include fitocenoze mezohigrofile din luncile inundabile ale râurilor din Europa Atlantică, Centrală și de Sud-Est, prezintă tipul alianței *Fraxino excelsioris-Quercion roboris* H. Passarge & Ger. Hofm. 1968, care cuprinde păduri riverane inundabile de ulm, frasin și stejar pedunculat, formate pe soluri fertile bogate în nutrienți din zona nemorală a Europei [5, 14]. În conformitate cu metodologia Școlii Sovietice fitocenozele edificate de *Quercus robur, Acer campestre, Sambucus nigra, Corydalis cava, C. solida, Ficaria verna, Anemonoides rnunculoides, Urtica dioica, Charophyluum temulum, Stellaria holostea, Lamium album, Agopodium podagraria* din lunca fluviului Nistru au fost incluse în asociația *Acero (campestris)-Quercetum (roboris) sambucoso urtico-chaerophyllosum (temulis)* Pînzaru 1990 [17], iar cele din lunca Prutului (Rezervația științifică „Pădurea Domnească") în asociația *Quercetum (roboris) sambucosum (nigrae)* Postolache 1995 [11], ulterior în *Aceri campestri-Quercetum roboris* Bulokhov et Solomeshch 2003 [12, 13].

În această lucrare sunt descrise 4 relevee fitocenologice înregistrate în luncile inundabile din Rezervația peisagistică „Dobrușa", care analizate sub aspect floristic și ecologic se grupează în asociația *Sambuco nigrae-Quercetum roboris* (Ger. Hofm. 1965) H. Passarge & Ger. Hofm. 1968 (figura 1).

Fig. 1. As. *Sambuco nigrae-Quercetum roboris* (Ger. Hofm. 1965) Passarge & Ger. Hofm. 1968 în Rezervația peisagistică „Dobrușa", 28.07.2023

Materiale şi metode

Cercetările fitocenologice au fost efectuate în perioada vernală și estivă a anilor 2023-2024, prin aplicarea metodelor Școlii Central Europene [1], în total au fost descrise 4 relevee fitocenologice. Suprafața unui releveu a fost de 600 m^2. Abundența + dominanța speciilor (r, +, 1-5), pentru speciile care formează pâlcuri mici, dar abundente unitățile de măsură sunt subliniate. Reacția solului a fost determinată în teren cu ajutorul hârtiei de turnesol „Coralclub"(4,5-7,5). Descrierea releveului fitocenologic a fost completată în conformitate cu „*Fișa releveului fitocenologic*", elaborată de P. Pînzaru [10]. Lista și ecologia speciilor este prezentată corespuzător monografiei „*Flora vasculară din Republica Moldova (lista speciilor și ecologia). Vol.* I. *Plante vasculare spontane*" [9]. Speciile de plante ocrotite de Stat în conformitate cu *Legea privind fondul ariilor naturale protejate de stat* [4] și *Cartea Roșie a Republicii Moldova* (2015) [2]. Tipul de sol – în acord cu monografia „*Solurile Moldovei*" [16] și resursele climatice ale Republicii Moldova [6]. Înălțimea arborilor s-a măsurat cu ajutorul dendrometrului SUUNTO, diametrul trunchiurilor arborilor a fost măsurată la înălțimea de la sol (130 cm) cu ajutorul rejansei forestiere.

Rezultate și discuții

În Rezervația peisagistică „Dobrușa" pădurile de luncă inundabilă ocupă suprafețe relativ mici, la gura văilor intercolinare și sunt constituite din stejar pedunculat (*Quercus robu*r) cu o abundență ridicată a speciei *Sambucus nigra* și un înveliș erbaceu bine dezvoltat.

As. ***Sambuco nigrae-Quercetum roboris*** (Ger. Hofm. 1965) Passarge & Ger. Hofm. 1968 tab. 8, col. D.

T a x o n i c a r e d a u n u m e (Name – giving taxa): *Sambucus nigra, Quercus robur*

N e o t i p [neotype]: tab. 1, rel.1, hoc loco

T a b e l d e r e f e r i n ț ă. Tab. 1, 4 rel., hoc loco

S i n o n i m e: *Acero* (*campestris*)-*Quercetum* (*roboris*) *sambucoso urtico-chaerophyllosum* (*temulis*) Pînzaru 1990; *Quercetum* (*roboris*) *sambucosum* (*nigrae*) Postolache 1995; *Aceri campestris-Quercetum roboris* Bilokhov et Solomeshch 2003, Poostolache (2017, 2024); *Sambuco nigrae-Quercetum roboris* I. Solomakha et Shevchyk 2020; Goncharenko & al. (2022).

C e n o t a x o n i s u p e r i o r i: Asociația *Sambuco nigrae-Quercetum roboris* (Ger. Hofm. 1965) Passarge & Ger. Hofm. 1968 este considerată tipul alianței *Fraxino excelsioris-Quercion roboris* H. Passarge & Ger. Hofm. 1968 din ordinul *Alno-Fraxinetalia excelsioris* Passarge 1968, clasa QUERCO-FAGETEA SYLVATICAE Br.-Bl. et Vlieger in Vlieger 1937.

Condiții staționale. Altitudine 255-268 m, în luncile râurilor intercolinare ale Podișului Nistru, expoziția luncii SE, SV, cu înclinație mică, până la 5°. Soluri deluviale, formate pe contul solurilor cenușii erodate de pe versanți, pH = 5,0-5,5. Climă temperat-continentală, temperatura medie anuală a aerului 9-9,5°C, cantitatea medie de precipitații anuale variază între 600-650 mm.

Specii constante: *Sambucus nigra, Quercus robur, Acer campestre, Aegopodium podagraria, Anemonoides ranunculoides, Asarum europaeum, Corydalis cava, C. solida, Ficaria verna, Gagea lutea, Galium aparine, Milium effusum, Polygonatum hrtum, Scilla bifolia, Urtica dioica*.

Compoziția floristică și fitocenotică. În 4 relevee descrise au fost înregistrate 74 specii de plante vasculare, dintre care 6 specii sunt caracteristice alianței *Fraxino-Quercion roboris* H. Passarge & Ger. Hofm. 1968, 16 – ordinului *Alno-Fraxinetalis excelsioris* Passarge 1968, 8 – al.

Carpinion betuli Issler 1931, 14 – ord. *Fagetalia sylvaticae* Pawlowski 1928, 14 – cl. QUERCO-FAGETEA SYLVATICAE Br.-Bl. et Vlieger in Vlieger 191937, 5 – Cl. CRATAEGO-PRUNETEA Tx. 1962, 11 – Variae taxa.

În structura verticală a fitocenozelor se observă 3 straturi. Stratul arborescent (A1) înalt de 25-30 m, cu o acoperire de 60-70(85)%, dominat de *Quercus robur*, diametrul maxim al tulpinilor la stejar de 56-74 cm, cu substratul A2, înalt de 15-18 m, format de *Acer campestre* în amestec cu *Carpinus betulus*.

Stratul arbustiv (B), înalt de 2-4 m, cu o acoperire de 50-60%, alcătuit din *Sambucus nigra*, cu o participare mică a speciilor de *Euonymus europaeus*, *Crataegus monogyna*, *Cornus sanguinea*, *Corylus avellana*.

Straul erbaceu bine dezvoltat, cu acperire de (30)80-100%, primăvara predomină *Ficaria verna*, *Anemonoides ranunculoides*, *Corydalis cava*, *C. solida* , însoțite de *Gagea lutea*, *Scilla bifolia*, *Arum orientale*, *Galium aparine*; iar vara în pâlcuri abundente *Urtica dioica*, *Aegopodium podagraria*, *Asarum europaeum*, *Polygonatum hirtum*, *Lamium galeobdolon*, în amestec cu *Chaerophyllum aromaticum*, *Milium effusum*, *Lamium maculatum*, *Stellaria holostea*, *Stachys sylvatica* etc.

Specii ocrotite de Stat: incluse în *Cartea Roșie a R. Moldova* (2015) [2] – *Galanthus nivalis* L. [vulnerabilă (VU)] (figura 2) și *Scopolia carniolica* Jacq. [vulnerabilă (VU)] (figura 3).

Fig. 2. *Galanthus nivalis* L.

Fig. 3. *Scopolia carniolica* Jacq.

Răspândirea loclă: În parcele 60B, 74A, 75A, 77B (figira 3).

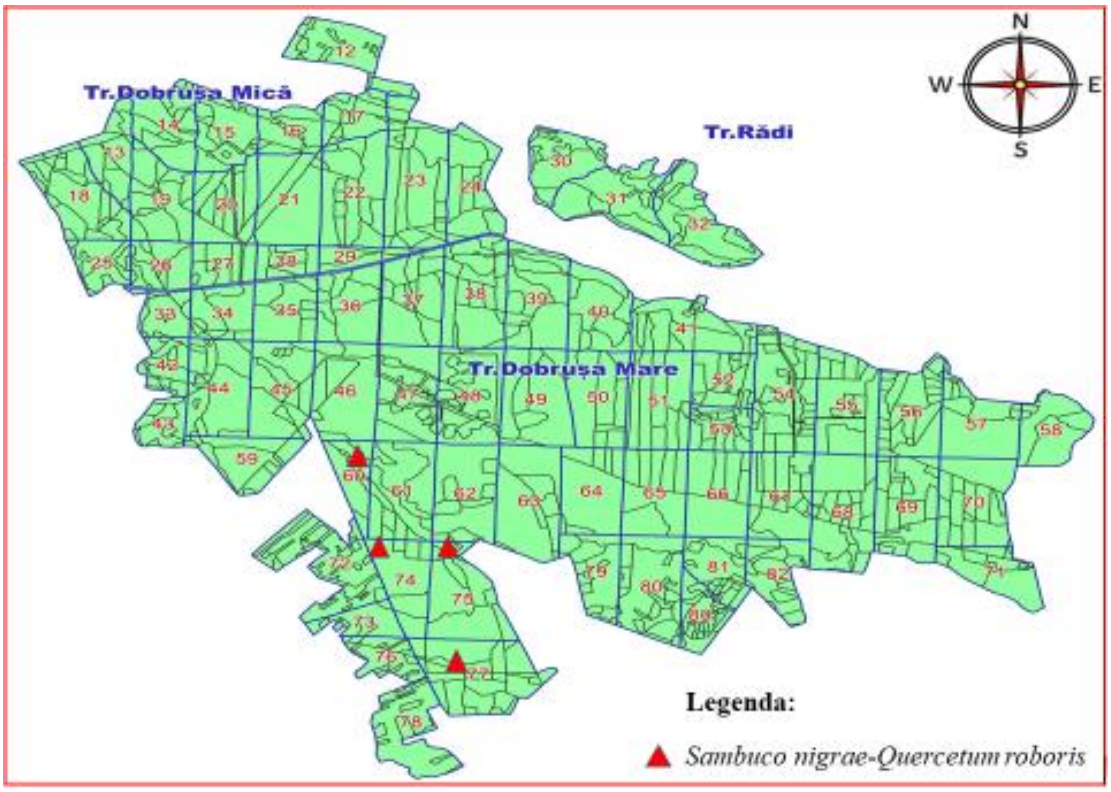


Fig. 5. Amplasarea fitocenozelor cu As. *Sambuco nigrae-Quercetum roboris* în rezervația peisagistică „Dobrușa"

Răspândirea în R. Moldova. Fitocenoze rare au fost înregistrate în raioanele: Ocnița (comuna Lencăuți), Șoldănești (Poiana), Anenii Noi (Delacău, Șerpeni, Speia) [16], Glodeni (Rezervația științifică Pădurea Domnească) [11, 12].

Starea de protecție. Teritorial fitocenozele asociației *Sambuco nigrae-Quercetum roboris* sunt protejate în Rezervația științifică „Pădurea Domnească", în rezervațiile peisagistice „Dobrușa", „Poiana Curătura", în rezervațiile silvice „Dubăsari" (Delacău), „Voinova" (Șerpeni) [4].

Răspândirea generală. Europa de Vest, Centrală și de Sud-Est.

Tabelul 1. As. *Sambuco nigrae-Quercetum roboris* (Ger. Hofm. 1965) , Passarge & Ger. Hofm. 1968

Numărul releveului	**1**	**2**	**3**	**4**
Parcela	**75a**	**74a**	**60b**	**77b**
Altitudinea m.s.m.	**255**	**255**	**261**	**268**
Expoziția	**SE**	**SE**	**SE**	**SV**
Înclinarea (°)	**5**	**5**	**5**	**3**
Acoperira str. arborescent (%)	**60**	**70**	**60**	**85**
Acoperirea str. arbustiv (%)	**70**	**60**	**50**	**30**
Acoperirea str. ierbos vernal (%)	**100**	**100**	**100**	**90**
Acoperirea str. ierbos estival (%)	**80**	**80**	**90**	**50**
Suprafața releveului (m²)	**600**	**600**	**600**	**600**
Număr de specii	**49**	**46**	**33**	**36**
Caract. de as.				
Sambucus nigra	3	2	2	1
Quercus robur	3	4	3	2
Fraxino-Quercion roboris				
Aegopodium podagraria	1, 2	+	+	+
Ficaria verna	1, 3	1, 3	1, 2	1, 3
Fraxinus excelsior	-	-	+	-
Chaerophyllum aromaticum	+	1, 2	-	-
Alno-Fraxinetalia excelsioris				
Milium efusum	+	+	+	r
Lamium galeobdolon	2	2, 3	2	-
Urtica dioica	1, 2	1, 3	2, 3	-
Lamium maculatum	+	1, 2	+	-
Arctium minus	r	+	-	-
Cardamine impatiens	-	+	-	r
Dipsacus pilosus	r	+	-	-
Gagea minima	-	+	-	+
Rumex conglomeratus	r	+	-	-
Stachys silvatica	-	+	+	-
Ulmus glabra	+	+	-	-
Adoxa moschatellina	-	2	-	-
Ajuga reptans	-	+	-	-
Galeopsis speciosa	+	-	-	-
Lysimachia nummularia	-	-	-	+
Persicaria mitis	-	+	-	-
Carpinion betuli				
Corydalis cava	1, 2	1, 2	2, 3	+

Carpinus betulus	+	-	+	1, 2
Omphalodes scorpioides	+	+	-	+
Galnthus nivalis	-	+	-	+
Isopyrum thalictroides	-	-	-	2, 4
Stellaria holostea	3	2, 3	-	-
Tilia cordata	-	-	+	+
Ranunculus auricomus	-	+	-	-
Fagetalia sylvaticae				
Anemonoides ranunculoides	1, 2	1	1, 2	1
Asarum europaeum	+	+	+	+
Corydalis solida	1	1, 2	1, 2	1
Gagea lutea	+	+	+	+
Pulmonaria officinalis	+	+	+	+
Scilla bifolia	+	+	1	+
Allium ursinum	+	+	-	1
Viola reichenbachiana	+	-	-	+
Acer platanoides	-	-	-	+
Geranium robertianum	+	-	-	-
Mercurialis perennis	-	-	-	+
Lathraea squamaria	-	-	-	+
Scopolia carniolica	-	-	-	4
Viola mirabilis	-	+	-	-
Querco-Fagetea				
Acer campestre	2	2, 3	2, 3	1, 2
Arum orientale	+	+	+	+
Polygonatum hirtum	1, 2	+	1	+
Cornus sanguinea	1, 2	-	1	+
Euonymus europaeus	+	-	+	+
Geum urbanum	+	+	+	-
Convallaria majalis	-	-	-	1
Chaerophyllum temulum	+	-	+	-
Polygonatum multiflorum	+	+	-	-
Campanula rapunculoides	+	-	-	-
Dactylis glomerata	+	r	r	-
Poa nemoralis	-	+	-	-
Lapsana communis	r	+	-	-
Malus sylvestris	r	-	r	-
Crataego-Pruneta				
Crataegus monogyna	1	-	1	+
Corylus avellana	+	-	-	+
Acer tataricum	+	-	-	-
Cerasus mahaleb	r	-	-	-
Viburnum lantana	-	-	-	+
Varyae syntaxa				
Galium aparine	1, 3	1, 2	1, 2	+
Chaeriophyllum bulbosus	r	+	-	-
Alliaria petiolata	1, 3	-	+	-

Stellaria media	1, 3	-	-	-
Anthriscus sylvestris	+	-	-	-
Taraxacum officinalis	+	-	-	-
Prunella vulgaris	-	+	-	-
Carduus crispus	-	+	-	-
Fallopia dumetorum	-	+	+	-
Leonurus cardiaca	-	r	-	-
Veronica hederifolia	-	-	2	-

Concluzii

Considerăm justificată încadrarea fitocenozelor studiate în cenotaxonii adoptați: alianța – *Fraxino excelsioris-Quercion roboris* H. Passarge & Ger. Hofm. 1968, ordinul – *Alno-Fraxinetalia excelsioris* Passarge 1968, clasa – QUERCO-FAGETEA SYLVATICAE Br.-Bl. et Vlieger in Vlieger 1937.

Asociația *Sambuco nigrae-Quercetum roboris* (Ger. Hofm. 1965) H. Passarge & Ger. Hofm. 1968 grupează fitocenozele edificate de *Quercus robur* și *Sambucus nigra* localizate prin luncile râurilor, cu un strat erbaceu bine dezvoltat, format de *Anemonoides ranunculoides, Corydalis cava, C. solida, Ficaria verna, Lamium galeobdolon, Stellaria holostea, Urtica dioica*.

Fitocenozele asociației *Sambuco nigrae-Quercetum roboris* sunt rare pentru teritoriul țării noastre și se propune de a se include în viitoarea *Listă a asociațiilor rare din vegetația Republicii Moldova*.

Bibliografie

1. BRAUN-BLANQUET, J. Pflanzensoziologie. Grundzüge der Vegetationskunde. Ed. 3. Wien: Springer-Verlag. 1964, 865 p.
2. *Cartea Roșie a Republicii Moldova = The Red Book of the Republic of Moldova*, ed. 3. Col. red. DUCA Gh. & al. Chișinău: Știința, 2015 Part. I: 11-231. ISBN 978-9975-67-998-5.
3. GONCHARENKO, I. V., SOLOMAKHA, I. V., SHEVCHYK, V. L., DVIRNA, T. S., TYMOCHKO, I. YA, SOLOMAKHA, V. A. A phytoindicational assessment of the vegetation of afforestation belts in the Middle Dnipro Region, Ukraine. In: *Environ. Socio-econ. Stud.*, 2022, 10, 2: 30-39. DOI: 10.2478/environ-2022-0009
4. Legea privind fondul ariilor naturale protejate de stat. Nr. 1538 din 25.02.1998. *Monitorul Oficial din 16.07.1998*, Nr. 066 art. Nr. 442.
5. MUCINA, L., BULTMANN, H., DIERßEN, K., & al. Vegetation of Europe: hierarchical floristic classification system of vascular plant, bryophyte, lichen, and algal communities. In: *Applied Vegetation Science*,1916, 19, Suppl. 1: 3-264.
6. NEDEALCOV, M., RĂILEAN, V., CHIRICĂ, L., ș.a. *Atlas. Resursele climatice ale Republicii Moldova = Atlas. Climatic resources of the Republic of Moldova*. Ch.: Î.E.P. Știința, 2013, 76 p. ISBN 978-9975-67-894-0.
7. PASSARGE, H. Neue Vorschläge zur Systematik nordmitteleuropäischer Waldgesellschaften. In: Feddes Repertorium, 1968, vol. 77(1): 75-103.
8. PASSARGE, H., HOFFMAN, G. Pflanzengesllschaften des nordostdeutschen Flachlandes II. In: *Pflanzensoziologie*. Jena: Gustav Fischer, 1968, 16, 298 p.
9. PÎNZARU, P. *Flora vasculară din Republica Moldova* (*lista speciilor și ecologia*). Ed. a 3-a, rev. și compl. Vol. I. *Plante vasculare spontane*. Chișinău: [S. n.], CEP UPSC, 2023. 226 p. ISBN 978-9975-46-806-7.

10. PÎNZARU, P., JRDAN, N., CANTEMIR, V. Asociația *Carpino-Fagetum* Paucă 1941 (*Carpinion betuli* Issler 1931) în Rezervația științifică „Codru". În: "*Conservaarea diversității biologice – o șansă pentru remedierea ecosistemelor* ". *Simpozion științific internațional, consacrat a 50 ani de la fondarea Rezervației „Codrii", 24-25 septembrie 2021*. Chșinău: Pontos, 2021, 456 p. ISBN 978-9975-72-585-9.
11. POSTOLACHE GH. Vegetația Republicii Moldova. Chișinău: Știința, 1995, 340 p. ISBN 5-376-01923-3
12. POSTOLACHE GH. *Rezervația „Pădurea Domnească*". Chișinău: S. n. (Combinatul Poligrafic), 2017, 256 p. ISBN 978-9975-129-36-7
13. POSTOLACHE, GH. *Vegetația Republicii Moldova*. Ed. a 2-a. Chișinău: [S. n.] Lexon-Prim, 2024, 519 p. ISBN 978-9975-172-96-7
14. RENAUX, B., TIMBAL, J., GAUBERVILLE, C., THÉBAUD, G., BARDAT, J., LALANNE, A., ROYER, J.-M. &SEYTRE, L. Contribution au Prodrome des végétations de France: les *Carpino betuli-Fagetea sylvaticae* Jakucs 1967. In: *Doc. phytosoc., 2019, série 3,* **11***: 1-423*. ISSN 0153-9264. https://inpn.mnhn.fr/habitat/cd_hab/31698/tab/description
15. SOLOMAKHA, I. V., SHEVCHYK, V. L. Syntaxonomy of Middle Dnieper windbreak forest strips. In: *Black Sea Botanical Journal*, 2020, 16, 1: 40–54 [in Ukrainian].
16. URSU, A. *Solurile Moldovei*. Chișinău: Î.E.P. Știința, 2011, 323 p. ISBN 978-9975-67-572-7
17. ПЫНЗАРУ, П. Я. *Среднеприднестровские леса Молдовы* (*фитоценология, типология, флора, охрана*). 03.00.05 – ботаника. Диссертация на соискание ученой степени канд. биол. наук. Кишинев, 1990, 172 с.

CZU: 581.9(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p323-329

FLORA PAJIŞTEI „PIETROSU"

FLORA OF THE „PIETROSU" MEADOW

***Titica Ghenadie**, dr., Grădina Botanică Națională*
(Institut) „Alexandru Ciubotaru", USM
***Pavliuc Alina**, drd., Grădina Botanică Națională*
(Institut) „Alexandru Ciubotaru", USM
***Fetcu Tatiana**, student, Grădina Botanică Națională*
(Institut) „Alexandru Ciubotaru", USM

***Titica Ghenadie**, PhD, National Botanical*
Garden (Institute) "Al. Ciubotaru", State University of Moldova
*ORCID: 0009-0006-4951-5840**,** ghena20@ymail.com*
***Pavliuc Alina**, PhD student, National Botanical*
Garden (Institute) "Al. Ciubotaru", State University of Moldova
ORCID: 0009-0002-5591-8209
***Fetcu Tatiana,** student, National Botanical*
Garden (Institute) "Al. Ciubotaru", State University of Moldova
ORCID: 0009-0002-3217-418X

Rezumat. *În articol sunt prezentate rezultatele cercetărilor floristice efectuate în anul 2018 în pajiștea "Pietrosu" din comuna Pietrosu, raionul Fălești. Pajiștea este un sector de luncă important pentru conservarea diversității speciilor de plante, mai ales, în contextul actual al presiunii antropice și al schimbărilor climatice. În baza inventarierii floristice au fost identificate 85 specii de plante vasculare, dintre care 36 specii sau 42,3% sunt specii de plante halofile prezența cărora se datorează procesului de sărăturare care afectează aproximativ 60% din suprafață. În pajiștea "Pietrosu" au fost identificate trei specii de plante rare: Iris halophila Pall., Camphorosma monspeliaca L., și Limonium gmelinii (Willd.) O. Kuntze. În concluzie, acest studiu subliniază specificul habitatului de luncă halofilă și impactul acestuia asupra conservării diversității speciilor de plante.*
Cuvinte-cheie: *plante halofile, specii rare, pajiște.*

Abstract. *The article presents the results of floristic research carried out in 2018 in the "Pietrosu" meadow in the commune of Pietrosu, Fălești district. The meadow is an important floodplain sector for the conservation of plant species diversity, especially in the current context of human pressure and climate change. Based on the floristic inventory, 85 species of vascular plants were identified, of which 36 species or 42.3% are halophilic plant species whose presence is due to the salinization process that affects approximately 60% of the area. Three rare plant species were identified in the "Pietrosu" meadow: Iris halophila Pall., Camphorosma monspeliaca L., and Limonium gmelinii (Willd.) O. Kuntze. In conclusion, this study highlights the specificity of the halophilic meadow habitat and its impact on the conservation of plant species diversity.*
Keywords: *halophilic plants, rare species, meadow.*

Introducere

Pajiștea „Pietrosu" reprezintă un sector de luncă cu vegetație halofilă cu suprafața de 6,93 ha, ampălasată la nord-est de comuna Pietrosu (raionul Fălești), în lunca râului Ciulucul Mic (Altitudinea

140-180 m, coordonate geografice: Lat: 47,51114223; Long: 27,93653703) [12]. Pe cca 60% din suprafața solului apar depuneri albe de săruri, datorate proceselor de salinizare. Acest fapt determină dezvoltarea unei vegetații caracteristice cu numeroase specii de plante indicatoare de sărături. (Figura 1).

Cercetările, s-au desfășurat în cadrul proiectului „*Cercetarea vegetaţiei halofile din luncile rîurilor din stînga Prutului de mijloc (r. Ungheni şi Făleşti (2017-2018) cu scop de evidențiere a unor suprafețe valoroase pentru instituirea a noi arii naturale protejate*".

Fig. 1. Aspectul general al pajiștei „Pietrosu"

Materiale și metode

Cercetările floristice sau realizat în anul 2018, în scopul cercetării speciilor de plante vasculare prin inventarieri floristice și colectări a comunităţilor de plante în diverse perioade de vegetație. În procesul de determinare a speciilor de plante vasculare au fost consultate determinatoarele: T. Гейдеман (1986), V. Ciocârlan (2000) și A. Negru (2007) [10, 1, 7]. În conspectul florei vasculare se precizează denumirea ştiinţifică a fiecărei specii, denumirea populară, durata de viaţă, bioforma, geoelementele, indicii ecologici: umiditatea (U), temperatura (T), reacţia solului (R), categoria de raritate, starea de protecţie şi importanța economică după lucrările elaborate de autorii: Sanda V., Claudia D. Biță-Nicolae, Barabaș N. (2003) și T. Chifu, C. Mânzu, O. Zamfirescu (2006) [9,2]. Particularitățile naturale de răspîndire a pajiștilor halofile a fost consultată după lucrarea autorilor: (Postolache Gh., 1995) și (Chifu T., 2006) [8,2]. Harta pajiștei „Pietrosu" a fost efectuată cu ajutorul programului ArcGis conectat la platforma Gislocal.md (Figura 2).

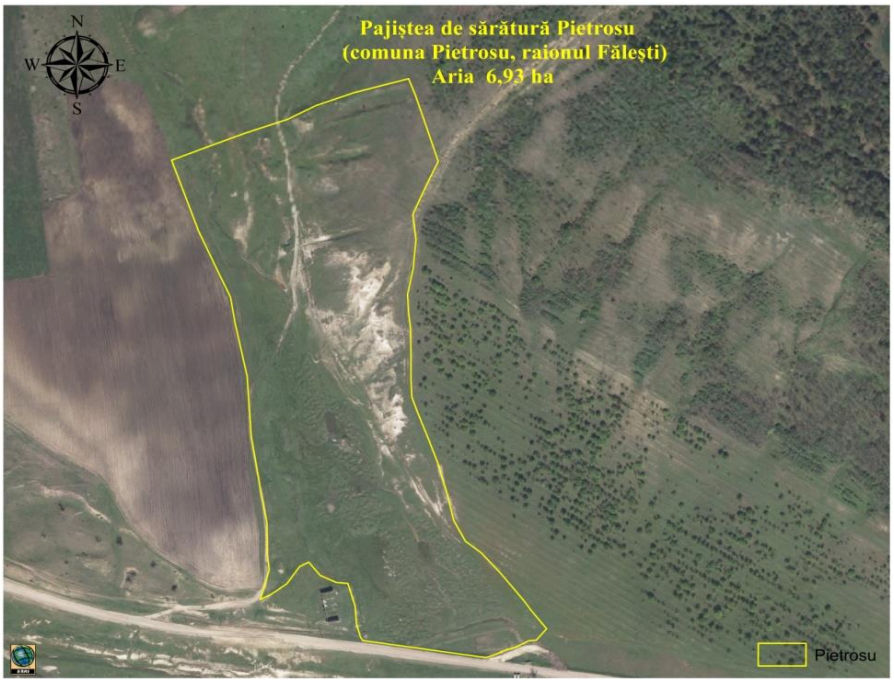


Fig. 2. Harta pajiștei „Pietrosu"

Rezultate și discuții

Conspectul florei vasculare al pajiștei „Pietrosu": Clasa **MAGNOLIOPSIDA,** Familia **RANUNCULACEAE:** ***Delphinium consolida*** L. – Nemţişori de cîmp, Toporaşi; anuală; T; Euras.; U2 T4 R4; ***Ranunculus acris*** L. – Piciorul cucoşului; perenă; H; Euras.-medit.; U3,5 T0 R0; **AMARANTHACEAE:** ***Amaranthus retroflexus*** L. – Ştir porcesc; anuală; T, Adv.; U3, T3, R0, N6; Familia **CARYOPHYLLACEAE:** ***Dianthus membranaceus*** Borb. – Garoafă; perenă; H; Pont.; U2 T4 R4,5; ***Spergularia maritima*** (All.) Chiov – Hrana vacii medie; perenă; H; Euras.; U4 T0 R0, halofită obligatorie; Familia **CHENOPODIACEAE:** ***Atriplex littoralis*** L. – Căpriţă; anuală; T; Euras.; U0 T0 R0, halofită obligatorie; ***Atriplex tatarica*** L. – Lobodă sălbatică, Căpriţă; anuală; T; Euras.; U2 T4 R0, N5 halofit facultativ; ***Bassia laniflora*** A. J. Scott – anuală; T; Euras.; U1,5 T4,5 R4,5; ***Bassia sedoides*** (Pall) Ascherson – anuală; T; Euras.; U2 T4 R4,5, halofit obligat; ***Camphorosma annua*** Pall. – Peliniţă; anuală; T; Pont.; U2 T4 R5, halofit obligat; ***Camphorosma monspeliaca*** L. – Glodurariţa; perenă; Ch; Medit.; U2 T4 R5, halofit obligat; Nedeterminată (I); ***Chenopodium glaucum*** L. – anuală; T; Euras.; U3,5 T4 R0, halofită; ***Salicornia europaea*** L. – Brîncă, Iarbă sărată; anuală; T; Euras.; U4 T0 R5, halofită obligatorie; ***Suaeda maritima*** (L.) Dumort. – Iarbă de sărătură; anuală; T; Cosm.; U4,5 T3,5 R5, halofită obligatorie; ***Suaeda prostrata*** (Pall.) Soo. – Ciorac prostrat; anuală; T; Euras.; U4 T3 R5; halofită obligatorie; Familia **Polygonaceae:** ***Polygonum aviculare*** L. – Troscot; anuală; T; Cosm.; U2,5 T0 R3; ***Rumex confertus*** Willd. – Măcrişul calului; perenă; H; Cont.-euras.; U3,5 T4 R4; ***Rumex maritimus*** L. – Stejie, Măcriş; perenă; T; Cosm.; U5 T3,5 R4,5, halofită; Familia **Plumbaginaceae:** ***Limonium gmelinii*** (Willd.) O. Kuntze – Sică; perenă; H; Cont.-euras.; U3,5 T4 R4, halofită obligatorie; Familia **Primulaceae:** ***Lysimachia nummularia*** L. – Dreţe; perenă; Ch; Eur.; U4 T3 R3; Familia **Brassicaceae:** ***Berteroa incana*** (L) D. C. – Ciucuşoară; bianuală; T; Cont.-euras.; U2 T3 R4; ***Capsella bursa-pastoris*** L. – Traista ciobanului; anuală; T; Cosm.; U3 T0 R0; ***Cardaria draba*** (L.) Desv – Urda vacii, Hreniţă; perenă; H; Euras.-medit.; U2 T4 R4; ***Erysimum repandum*** L. – Mixandră galbenă, Bărbuşoară; anuală; T; Cont.-

euras.; U2,5 T4 R4,5, N1, halofită facultativă; ***Lepidium campestre*** (L.) R. Br. – Hreniţă; anuală; T; Eur.; U2,5 T3 R0; ***Lepidium latifolium*** L. – Hrenoasă, Hrean de sărătură; perenă; H; Euras.; U4,5 T3 R5, halofită obligatorie; ***Lepidium ruderale*** L. – Păducherniţă; anuală; T; Euras.; U2 T3,5 R0, halofită facultativă; Familia **Fabaceae:** ***Astragalus onobrychis*** L. – Cosaci; perenă; H; Cont.-euras.; U2 T3 R4; ***Lathyrus tuberosus*** L. – Oreşniţă; perenă; H; Euras.-medit.; U2 T4 R4, N2; ***Lotus corniculatus*** L. – Ghizdei; perenă; H; Euras.; U2,5 T0 R0; ***Medicago lupulina*** L. – Trifoi mărunt; anuală; T; Euras.; U2,5 T3 R4, N2; ***Melilotus officinalis*** Lam. – Sulcină, Sulfină; bianuală; T; Euras.; U2,5 T3,5 R0; ***Trifolium fragiferum*** L. – Talpa gîştei, Trifoi; perenă; H; Euras.; U3 T3 R5, halofită; ***Trifolium repens*** L. – Trifoi alb; perenă; H; Euras.; U3,5 T0 R0; Familia **Rubiaceae:** ***Galium humifusum*** Bieb. – Lipitoare albă, Buruiană de inimă; perenă; H; Pont.-balc.; U2 T4 R4,5; Familia **Convolvulaceae:** ***Convolvulus arvensis*** L. – Rochiţa rîndunicii, Volbură; perenă; G; Cosm.; U2,5 T3,5 R3,5; Familia **Plantaginaceae:** ***Plantago lanceolata*** L. – Pătlagină; perenă; H; Euras.; U3 T0 R0; ***Plantago maritima*** L. – Pătlagină maritimă; perenă; H; Euras.; U4 T0 R5, halofită obligatorie; Familia **Lamiaceae:** ***Lycopus europaeus*** L. – Cervană; perenă; H; Euras.; U5 T3 R0; Familia **Verbenaceae:** ***Verbena officinalis*** L. – Sporici; perenă; H; Cosm.; U2 T3 R0, N3; Familia **Apiaceae (Umbelliferae):** ***Daucus carota*** L. – Morcov sălbatic; anuală; T; Euras.-medit.; U0 T0 R0, N2; ***Peucedanum carvifolium*** Vill. – Chimin porcesc; perenă; H; Centr.-eur.; U3 T3 R4; ***Torilis arvensis*** (Huds) Link. – Haţmaţuchiul măgarului; anuală; T; Centr.-eur.; U2,5 T3,5 R4, N3; Familia **Asteraceae:** ***Achillea collina*** J. Becker – Coada şoricelului, Sorocină; perenă; H; Cont.-euras.; U2 T3 R3; ***Achillea setacea*** W. et K. – Coada şoricelului; perenă; H; Cont.-euras.; U2 T3 R5; ***Artemisia austriaca*** Jacq. – Peliniţă; perenă; Ch; Cont.-euras.; U2 T4 R4,5, N1, halofită facultativă; ***Artemisia santonica*** L. – Pelin alb; perenă; Ch; Euras.; U2,5 T4 R0, halofită obligatorie; ***Centaurea diffusa*** Lam. – Măturică; anuală; T; Pont.-balc.; U2 T4 R0; ***Cichorium intybus*** L. – Cicoare; perenă; H; Euras.; U3 T0 R3, N3; ***Inula britannica*** L. – Solovîrvariţă, Cioroi; perenă; T; Euras.-medit.; U3 T3 R0, halofită facultativă; ***Matricaria perforata*** Merat. – Matricarie perforată, Romaniţă nemirositoare; anuală; T; Euras.; U0 T0 R3,5, N3; ***Matricaria recutita*** L. – Muşeţel, Romaniţă; anuală; T; Euras.; U2,5 T3,5 R5, halofită facultativă; ***Scorzonera parviflora*** Jacq. – Scorzoneră microflorală; perenă; H; Cont.-euras.; U4 T3,5 R3, halofită obligatorie; ***Sonchus palustris*** L. – Susai; perenă; G; Eur.; U4,5 T3,5 R4; ***Tanacetum vulgare*** L. – Vetrice; perenă; H; Euras.; U3 T3 R4; ***Taraxacum bessarabicum*** (Hornem.) Hand.-Mazz. – Păpădie, Părăsita găinii; perenă; H; Cont.-euras.; U4 T3 R4, halofită obligatorie; ***Taraxacum officinale*** Weber ex Wigg. – Păpădie; perenă; H, Euras.; U3 T0 R0, N2; ***Taraxacum palustre*** (Lyons) Symons s.l. – Păpădie; perenă; H; Euras.; U4,5 T0 R4,5, N2; ***Tripolium vulgare*** Nees. – Tripolium obişnuit, Albăstrică; bianuală; H; Euras.; U5 T0 R5, halofită obligatorie; Clasa **Liliopsida,** Familia **Alismataceae:** ***Alisma lanceolatum*** With – Pătlagina apei lanciolată; perenă; HH; Euras.; U6 T0 R4; ***Alisma plantago-aquatica*** L. – Limbariţă, Pătlagina apei; perenă; HH; Circ.; U6 T0 R0; Familia **Juncaginaceae:** ***Triglochin palustre*** L. – Iarba şerpilor, Broscăriţă; perenă; H; Circ.; U5 T0 R0, halofită; Familia **Iridaceae:** ***Iris halophila*** Pall. – Săghioară; perenă; G; Pont.; U3,5 T3,5, R4,5, halofită obligatorie; Rară (R); Familia **Juncaceae:** ***Juncus compressus*** Jacq. – Brădăţel; perenă; G; Euras.; U4 T3 R4, halofită facultativă; ***Juncus gerardii*** Loisel – Pipirig, Rugină; perenă; G; Circ.; U4,5 T3 R5, halofită obligatorie; ***Juncus inflexus*** L. – Pipirig; perenă; H; Euras.; U4 T4 R4; Familia **Cyperaceae:** ***Bolboschoenus maritimus*** (L.) Palla – Pipirig, Rogoz; perenă; G; Cosm.; U4,5 T3 R5, halofită facultativă; ***Carex melanostachya*** Bieb. ex Willd. – Rogoz negru; perenă; G; Cont.-euras.; U4 T3 R0, halofită facultativă; ***Carex vulpina*** L. – Rogoz; perenă; H; Euras.; U4 T3 R4; ***Cyperus fuscus*** L. – Caprişor; anuală; T; Euras.-medit.; U6 T3 R4; ***Eleocharis***

palustris (L.) Roem et Schult – Pipiriţig de baltă; perenă; G; Cosm.; U5 T0 R4; ***Scirpus tabernaemontani*** C. C. Gmel – Ţipirig, Păpurică; perenă; G; Euras; U4,5 T3 R5, halofită facultativă; Familia **Poaceae:** ***Agrostis gigantea*** (Roth.) Soo – Iarba cîmpului; perenă; H; Euras.; U4,5 T0 R4; ***Agrostis stolonifera*** L. – Iarba cîmpului; perenă; H; Circ.; U4 T0 R0; ***Alopecurus pratensis*** L. – Coada vulpii; perenă; H; Euras.; U4 T3 R0, halofită facultativă; ***Bromus arvensis*** L. – Obsigă; anuală; T; Euras.-medit.; U2,5 T3 R0; ***Crypsis aculeata*** (L.) Ait. – Ghimpăriță, Iarba vătămăturii; anuală; T; Euras.; U3,5 T4 R4, halofită obligatorie; ***Cynodon dactylon*** L. Pers. – Pir-gros; perenă; G; Cosm.; U2 T3,5 R0, halofită facultativă; ***Elytrigia repens*** (L) Nevski – Chirău, Pir; perenă; G; Circ.; U0 T0 R0; ***Hordeum murinum*** L. – Orzul şoarecilor; anuală; T; Euras.; U2 T4 R4,5, N3; ***Lolium perenne*** L. – Zizanie; perenă; H; Cosm.; U3 T3 R0, N3; ***Phragmites australis*** (Cav.) Trin. ex Steud – Trestie, Stuf; perenă; HH; Cosm.; U6 T0 R4, halofită; ***Puccinellia distans*** (L.) Parl. – Iarbă de sărătură; perenă; H; Cont.-euras.; U0 T0 R4, N3, halofită obligatorie; ***Puccinellia gigantea*** (Grossh) Grossh – Puccinelie mare; perenă; H; Pont.; U0 T4 R5, halofită obligatorie; ***Puccinellia limosa*** (Schur) Holmb. – Puccinelie de baltă; perenă; H; Pont.-pan.; U3,5 T0 R5, N1, halofită obligatorie; [1, 5, 7, 9].

Analiza taxonomică. Flora pajiștei include 85 specii de plante vasculare, care aparțin la 63 genuri, 22 familii, 19 ordine și 8 subclase, din clasele Magnoliopsida și Liliopsida, încrengătura Magnoliophyta. Dintre genuri, cele mai răspîndite sunt: *Lepidium, Taraxacum, Juncus* și *Puccinellia* cu câte 3 specii de fiecare (3,5%), restul genurilor participă cu unu sau două specii. Cele mai reprezentative familii sunt: *Asteraceae* 16 specii 18,8%, *Poaceae* 13 specii 15,2%, *Chenopodiaceae* -10 specii 11,7%, *Fabaceae* și *Brassicaceae* – 7 specii 8,2 %, *Cyperaceae* – 6 specii 7 %, *Polygonaceae, Apiaceae* și *Juncaceae* -3 specii 3,5%.

Analiza bioformelor. Conform bioformelor speciile de plante se încadrează în cinci categorii. Hemicriptofitelor prevalează în compoziția floristică totală cu 43,5%, evidențiind prezența unui climat temperat favorabil pajiștilor. Terofitele constituie 35,2% și scot în evidență influența factorului antropic asupra zonei de studiu. Geofitele alcătuiesc 12,9%, camefitele totalizează 4,7%, iar hidroheliofitele 3,5%.

Analiza elementelor floristice. Geoelementele în zona de studiu se încadrează în nouă categorii. Predominante sub aspect geografic sunt elementele euroasiatice cu 50,5%, urmate de speciile continentale-euroasiatice cu 14,1% și cosmopolite 12,9%. Elementul pontic deține 8,2% circumpolar 5,8%, european 3,5% și central-europene 2,3%. Elementele adventive și mediteranene deţin cîte 1,1% fiecare.

Analiza ecologică. Analiza florei în baza indicilor de umiditate (U) evidențiază predominarea a xero-mezofitelor ($U_{2-2,5}$) – 35,2%, mezo-higrofitelor ($U_{4-4,5}$) cu 24,7%, mezofitelor ($U_{3-3,5}$) – 21,7%. Speciile amfitolerante (U_0) – 7%, higrofite ($U_{5-5,5}$) – 5,8% și hidrofile (U_6) – 4,7%, iar cele xerofite ($U_{1-1,5}$) doar 1,1%. Conform cerințelor speciilor față de temperatură (T) flora pajiștei se încadrează în patru categorii ecologice. Cele mai multe sunt speciile micro-mezoterme ($T_{3-3,5}$) – 44,7%, urmate de cele amfitolerante (T_0) cu 30,5% și moderat–termofite ($T_{4-4,5}$) – 24,7%. Sub aspectul reacţiei solului (R), flora pajiștei se încadrează în cinci categorii ecologice. Procentul cel mai mare îl dețin speciile slab acid–neutrofite ($R_{4-4,5}$) – 38,8%, urmate de cele amfitolerante (R_0) – 34,1%, neutro-bazofite ($R_{5-5,5}$) – 18,8% și acido-neutrofite ($R_{3-3,5}$) – 8,2%. Specificul pajiștei scoate în evidență dezvoltarea pajiștilor de luncă halofile, care sunt afectate de xerofitizarea florei. Analiza compoziției floristice a pajiștilor halofile din zona de studiu relevă câteva aspecte importante legate de troficitatea solului și prezența speciilor halofile. Majoritatea speciilor (37,3%) sunt eutrofe, ceea ce indică un sol cu un nivel ridicat de nutrienți. Deși într-un procent mai mic (17,5%), prezența speciilor mezotrofe cu

cerințe moderate de nutrienți și oligotrofe (6,6%) cu cerințe scăzute de nutrienți sugerează o variabilitate a condițiilor de troficitate în zona studiată. Procentul mic de specii euritrofe (2,2%) indică o capacitate a acestora de a se adapta la o gamă largă de niveluri trofice. Au fost identificate 11 specii de plante care indică gradul de aprovizionare a solului cu azot. Cele mai numeroase sunt plantele care preferă solurile cu un nivel mediu de azot (8,2%), urmate de cele care preferă solurile slab aprovizionate cu azot (N2) cu 5,8%. Au fost identificate 36 de specii de plante halofile, adaptate la solurile sărăturate. Pe solurile sărăturate, din zona de studiu, au fost înregistrate 36 specii de plante halofile, care deţin 42,3% din flora totală.

Durata de viaţă. Conform analizei după durata de viață, se remarcă o predominanță a speciilor de plante perene 56 sp. – 65,8%, urmate de cele anuale 26 sp. – 30,7% și într-o proporție mai mică, de cele bianuale 3 sp. – 3,5%.. Această compoziție a florei reflectă adaptarea plantelor la condițiile specifice ale acestui tip de habitat.

Importanţa economică. Valoarea economică a florei vasculare este reprezentată de o diversitate a utilizărilor speciilor de plante, cu un accent deosebit pe plantele medicinale. Această analiză oferă o perspectivă asupra importanței economice a florei vasculare și a potențialului acesteia pentru diverse industrii. Categorii de plante vasculare și ponderea lor economică: medicinale: 52,7%, furajere: 24%, alimentare: 12%, industriale: 10%, decorative și toxice: 1,3%.

Specii de plante rare. În conformitate cu autorii lucrărilor Negru A., Şabanov G., Cantemir V. şi colab. (2002), în zona de studiu au fost identificate următoarele categorii de plante: rare (R) – *Iris halophila* Pall. – Săghioară; (Figura 3) și nedeterminate (I) – *Camphorosma monspeliaca* L. – Glodurariţa; (Figura 4), [6]. Specia *Iris halophila* Pall. – Săghioară împreună cu *Limonium gmelinii* (Willd.) O. Kuntze – Sică, sunt incluse în lista operațională a plantelor vasculare din Republica Moldova conform la lucrarea autorilor: Ghendov V., Izverskaia T., Shabanova G. (2012), (Figura 5), [3]. Speciile *Iris halophila* Pall. și *Camphorosma monspeliaca* L. sunt taxoni vulnerabili care sunt incluși în Lista roșie a plantelor superioare din România (1994) [5]. Specia *Camphorosma monspeliaca* L. se indică un taxon cu statut periclitat (Endangered) în lucrarea Cartea Roşie a plantelor vasculare din România (2009) [4].

Fig. 3. *Iris halophila*

Fig. 4. *Camphorosma monspeliaca*

Fig. 5. *Limonium gmelinii*

Concluzii

1. Ca rezultat a cercetărilor floristice în pajiștea „ Pietrosu" au fost evidențiate 85 specii de plante vasculare care aparțin la 63 genuri și 22 familii botanice. Cea mai reprezentativă familie după numărul de specii este *Asteraceae* cu 16 specii sau 18,8%.

2. Sunt prezente trei specii de plante: *Iris halophila* și *Camphorosma monspeliaca*, conform lucrărilor Negru A., Şabanov G., Cantemir V. (2002) și *Limonium gmelinii* (Willd.) O. Kuntze – Sică, inclusă în lista operațională a plantelor vasculare din Republica Moldova conform la lucrarea autorilor: Ghendov V., Izverskaia T., Shabanova G. (2012).

3. Conform analizei bioformelor, în pajiștea studiată predomină hemicriptofitele cu 43,5% și terofitele cu un procent de 35,2%. Aceasta este o informație importantă, deoarece ne oferă indicii despre climatul zonei și despre modul în care plantele s-au adaptat la aceasta.

4. Analiza geoelementelor floristice în pajiștea cercetată oferă informații valoroase despre originea și arealul de răspândire al speciilor de plante, Componența geoelementelor floristice a pajiștii este reflectată de euroasiatice: 50,5%, continental-euroasiatice: 14,1% și cosmopolite: 12,9%.

5. Analiza indicilor ecologici ai florei pajiștii oferă informații valoroase despre preferințele plantelor față de diferiți factori de mediu, Conform rezultatelor analizei, flora pajiștei este dominată de următoarele categorii ecologice; umiditate: specii xero-mezofite ($U_{2-2,5}$) – 35,2%, temperatură: specii micro-mezoterme ($T_{3-3,5}$) – 44,7%, reacția solului: specii slab acid-neutrofite ($R_{4-4,5}$) – 38,8%.

6. Pajiștea „Pietrosu" găzduiește o floră adaptată condițiilor specifice de salinitate și oferă o diversitate de specii cu valoare economică. Specii halofile: 36 de specii (42,3% din flora totală) adaptate la solurile sărăturate, aceste plante au dezvoltat mecanisme fiziologice speciale pentru a supraviețui în medii cu concentrații ridicate de săruri. Specii perene: 56 de specii (65,8%), dominanța acestora indică o adaptare la condițiile de mediu specifice pajiștii, cum ar fi seceta, salinitatea și variațiile de temperatură. Speciile anuale 26 de specii (30,7%). Valoarea economică a florei este reprezentată de plantele medicinal cu 52,7% și furajere cu 24%.

7. Acest studiu floristic scoate în evidență specificul habitatului de luncă halofilă și impactul lui asupra conservării diversității speciilor de plante.

Bibliografie

1. CIOCÂRLAN V. *Flora ilustrată a României: Pteridophyta et Spermatophyta*. Bucureşti: Edit. Ceres, 2009. 1141 p.
2. CHIFU, T., MÂNZU, C., ZAMFIRESCU O. *Flora şi vegetaţia Moldovei (România). I. Flora,* Edit. Universității „Alexandru Ioan Cuza" Iași, 2006. 367 p.
3. GHENDOV V., IZVERSKAIA T., SHABANOVA G. Pre-Identified Red List of vascular plants in the flora of Republic of Moldova. In: Journal of Botany. Vol. IV, No. 1 (5), Chişinău, 2012, pp. 41-52.
4. DIHORU Gh., NEGREAN G. Cartea Roşie a plantelor vasculare din România. Bucureşti: Ed. Acad. Române, 2009. (p. 118), 630 p.
5. OLTEAN M., NEGREAN G., POPESCU A., ROMAN N., DIHORU G., SANDA V., MIHĂILESCU S. *Lista Roşie a plantelor superioare din România*. Stud. Sint. Doc. Ecol. Acad. Rom. Bucureşti. 1994. 52 p.
6. NEGRU A., ŞABANOV G., CANTEMIR V. şi colab. Plantele rare din flora spontană a Republicii Moldova. Chişinău, USM, 2002. 198 p.
7. NEGRU A. *Determinator de plante din flora Republicii Moldova*. Chişinău. Edit. Universul, 2007. 391 p.
8. POSTOLACHE Gh. *Vegetaţia Republicii Moldova.* Chişinău. 1995. 340 p.
9. SANDA V., CLAUDIA D. B.-N., BARABAȘ N. *Flora cormofitelor spontane şi cultivate din România*. Ed. "Ion Borcea", Bacău, 2003, 316 p.
10. ГЕЙДЕМАН Т. *Определитель высших растений Молдавской ССР*. Кишинёв. 1986. 638 с.
11. IUCN. *IUCN Red List Categories and Criteria*: IUCN Species Survival Commission. IUCN, Gland, Switzerland: 1994.
12. https://gislocal.md/?locale=ro#/ (vizitat 06.02.2025).

CZU: 581.9(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p330-333

COLECȚIA DE PLANTE DIN FAM. ARACEAE JUSS ÎN GRĂDINA BOTANICĂ NAȚIONALĂ (I) „AL.CIUBOTARU"

THE COLLECTION OF PLANTS OF FAM. ARACEAE JUSS. IN THE NATIONAL BOTANICAL GARDEN (I) "AL. CIUBOTARU"

***Țîmbalî Valentina**, dr., conf. cerc.,*
USM, GBN (I) din Chișinău
***Rogacico Sergiu**, cerc. științific,*
USM,GBN (I) din Chișinău

***Țîmbalî Valentina,** PhD, research associate.,*
USM, NBG (I) from Chisinau
ORCID: 0009-0000-7052-6751, vtimbali@gmail.com
***Rogacico Sergiu,** scient ressear, USM, NBG (I) from Chisinau*
*ORCID: 0009-0008-0837-9517**,** baltagn@mail.ru*

Rezumat. *Pe parcursul a cca 50 de ani în GBN(I) a fost creată colecția de plante din fam.Araceae,care la sf.a.2024 număra 195 taxoni, dintre care 77 specii și 118 cv. ce se referă la 22 genuri. Cele mai numeroase genuri sunt: Philodendron Schott – 47 taxoni; Syngonium – 29; Anthurium Schott. – 27; Aglaonema Schott. – 20 etc. În rezultatul efectuarii observațiilor fenologice s-a stabilit că faza generativă (infloresc) ating 49 de taxoni sau 25,13%, iar fructe cu semințe formează 6 sau 3,08%.*
Cuvinte-cheie: *colecție,introducere, taxon, gen, familie, Araceae.*

Abstract. *During about 50 years in BGN(I) the collection of plants of fam. Araceae was created, which at sf.y. 2024 numbered 195 taxa referring to 22 genera. The most numerous genera are: Philodendron Schott – 47 taxoni; Syngonium – 29; Anthurium Schott. – 27; Aglaonema Schott. – 20 etc. As a result of our studies was established that the generative phase achieves 49 taxa or 25,13%,but forms seeds 6 taxa or 3,08%.*
Key words: *collection, introduction, taxa, genus, family, Araceae*

Introducere

Mobilizarea, conservarea, cercetarea și introducerea *ex situ* a diversității lumii vegetale prin crearea colecțiilor este sarcina primordială a grădinilor botanice. Transferul unei specii în condiții noi de climă și sol, produc o serie de schimbări adaptive. Diversitatea plantelor expuse în colecțiile și expozițiile din serele Grădinii Botanice Naționale (I) au o importanță majoră în procesul instructiv-educativ al tinerei generații.

Familia Araceae face parte din clasa Monocotiledonate, ordinul Alismatales. Speciile acestei familii au un areal larg de răspândire, în special în regiunile tropicale și subtropicale (90%), cu unele genuri și în cele temperate. În mediile tropicale plantele acestei familii au un rol important în compoziția pădurilor tropicale sau a mediilor umede, atât ca plante cu frunze mari, liane urcătoare sau epifite, cu aspect de plante erbacee perene cu inflorescența tipica spadix. Pe lângă plantele terestre în cadrul familiei se întîlnesc multe specii de plante ce cresc în apă sau plutesc pe suprafața ei (*Pistia stratioites* L.). Multe specii se folosesc ca plante pentru acvarium.

Numărul de taxoni variază în diferite surse științifice: 110 genuri și cca 1800 specii (1, p. 466), 114 genuri și cca 3750 specii (3, p.), cele mai noi date expuse în The Plant List (2021) familia Araceae include 113 genuri, 7655 denumiri științifice, dintre care 3174 acceptate și 1236 în rang intraspecific.

O contribuție deosebită în studiul acestei familii a avut botanistul austriac Geinrich Wilhelm Schott (1794-1865). În prezent în cadrul familiei sunt evidențiate 8 subfamilii: Aroideae, Gymnostachydoideae, Calloideae, Lasioideae, Monsteroideae, Orontioideae, Pothoideae, Lemnoideae.

O parte din speciile acestei familii sunt termogenice (producătoare de căldură) (4, p. 1097). În timpul înfloririi spadixului, temperatura poate ajunge pînă la 45°C chiar dacă temperatura aerului din jur este mult mai scăzută. Un motiv pentru aceasta ar fi atrajerea insectelor pentru polenizarea florilor. Ca exemplu pot servi: *Amorphophalus titanum* Becc.ex Arcang, *Am.paeonifolius* Nicolson, *Philodendron sanguineum* Regel, *Symplocarpus foetidus* Salisb.ex WPCBarton etc.

Unele specii ca *Am. titanum*, *Helicodiceros muscivorus* Engl., *Thyphonium blumei* Nicolson @ Sivad emană un miros foarte înțepător, care servește la atragerea muștelor pentru polenizare. Căldura produsă de plantă ajută la răspândirea mai departe a mirosului.

În cadrul familiei o bună parte din specii produc cristale de oxalat de calciu sub formă de rafide, care por produce alergii sau iritări. Sucul din frunzele plantelelor de Dieffenbachia este foarte toxic, ingerarea lui poate provoca șocul anafilactic.

Rezultate și discuții

Crearea colecţiei de plante din familia Araceae în cadrul Grădinii Botanice Naționale (I) a început în ani 70 ai sec. XX (2, p. 3). Pe parcursul a cca 50 de ani colecția de plante din fam. Araceae a atins numărul de 195 taxoni, incluși în 22 de genuri. Pânâ în a. 1975 în această colecție se regăseau 11 specii: *Aglaonema commutatum* Schott., *Alocazia odora* C.Koch, *Monstera deliciosa* Liebm., *Philodendron scandens* C.Koch et Sello, *Ph. selloum* C.Koch, *Spathiphyllum wallisii* Regel, *Syngonium auritum* Schott, *S. podophyllum var.albo-lineatum* (hort.) Engl. *Scindapsus aureus* Engl., *Zantedeschia aethiopica* (l.) Spreng., *Z. rehmanni* Engl.

Tabelul 1. Evoluția colecției de Araceae pe parcursul anilor 1980-2024

Nr.	Anul	Nr. de genuri	Nr. de taxoni
1	1980	13	55
2	1985	26	101
3	1990	25	188
4	2000	18	84
5	2015	20	139
6	2024	22	195

Conform datelor din tabel, începând cu anul 1991 din cauza situației economice deplorabile (lipsa agentului termic etc.) a urmat dispariția celor mai vulnerabile specii la temperaturile scăzute. Pe parcursul acestei perioade au fost pierdute cca 100 de taxoni numai din cadrul acestei familii. Începând cu anul 2010 treptat colecțiile au fost completate cu taxoni și la sf. a.2015 numărul a ajuns la 139. În perioada 2020-2024 colecția a ajuns la 195 taxoni, datorită schimbului intens cu plante, butași cu amatorii. Pe parcursul anilor colecția a fost completată cu plante și butași din: Grădina Botanică a Universităţii din Odesa (Ucraina), Grădina Botanică a Institutului de Botanică din Sankt-

Petersburg (Rusia), Grădina Botanică Centrală (Moscova), Grădinile Botanice din Kiev, Ialta, Doneţk (Ucraina), Belgia, România, Turkmenistan, Germania și în baza *INDEX SEMINUM*.

Cele mai reprezentate și decorative genuri din cadrul colecției sunt:

Anthurium Schott. cu 27 taxoni , dintre care 14 specii și 13 cv. Plantele din acest gen au frunzele persistente, pieloase, nedentate sau lobate, verzi lucioase, spatulate, oblonge, cordiforme, rorunde sau ovat-pețiolate. Inflorescența de tip spadix este protejată de o spată de diferite mărimi și culori. Cele mai decorative specii sunt: *A.andreanum* Lind. cu un spadice lung până la 10 cm, galben protejat de o spată de culoare rosie-strălucitoare cu aspect cerat, cordiform, ovat-ascuțită. Tulpina scurtă, frunzele mari, verzi-strălucitoare, lung-pețiolate. Amelioratorii au creat un șir de cv. și soiuri, care se deosebesc după marimea tufei, culoarea spatei etc. și sunt folosite pe larg în inverzirea interiorurilor și cu flori taiate pentru arta buchetieră.

Monstera Schott este originară din pădurile tropicale din sudul Mexicului, la sud de Panama. A fost introdusă în multe zone tropicale și a devenit o specie usor invazivă în Hawaii, Seychelles, Insula Ascension și Insulele Societății. Se cultivă pe larg în zonele temperate ca plantă de apartament. În colecția Grădinii Botanice acest gen este prezentat prin 15 taxoni, dintre care 7 specii și 8 cultivaruri. Plante liane, epifite cu rădăcini aeriene foarte mari. Frunzele persistente, pieloase, verzi lucioase, perforate, lanceolate, ovat-cordiforme sau oblonge, lung pețiolate. Fructe cu semințe se formează la *Monstera deliciosa* Liebm. Se înmulțesc prin butași apicali, de tulpină și prin semințe.

Philodendron Schott originar din America tropicală cu specii terstre sau epifite, erbacee sau lemnificate drepte sau cu aspect de liane, pe tulpină dezvoltă radacini adventive la fiecare nod cu ajutorul cărora se agată sau se târasc pe scoarța copacilor pentru a căpăta hrană suplimentară. Frunzele sunt foarte decorative, alterne cu pețiolul lung, de diferite forme și culori. În colecția de aracee este cel mai numeros gen, 47 taxoni, dintre care 22 de specii și 25 de cultivaruri.

Tabelul 2. Componența sistematică a colecției de plante din fam. Araceae, a. 2024

Nr.	Denumirea genului	Nr. de specii	Nr. de cultivaruri	Nr. total de tax	Nr. de tax. care infloresc	Nr. de tax. care fructifică
1	Aglaonema Schott.	3	17	20	7	0
2	Alocasia Nesk.	5	3	8	5	2
3	Amorphophallus Bl. ex Decne	1	0	1	0	0
4	Anthurium Schott	14	13	27	16	3
5	Dieffenbachia Schott	2	4	6	4	0
6	Epipremnum Schott	1	2	3	0	0
7	Monstera Schott	7	8	15	3	1
8	Philodendron Schott	22	25	47	5	0
9	Pothos	1	0	1	0	0
10	Rhaphidophora Hassk	3	0	3	0	0
11	Scindapsus Schott	3	8	11	0	0
12	Spatiphyllum Schott	3	9	12	8	0
13	Sauromatum Schott	1	0	1	0	0
14	Stenospermation Schott	1	0	1	1	0
15	Steudnera C.Koch	1	0	1	1	0
16	Syngonium Schott	5	25	30	0	0
17	Thyphonium Scott	1	0	1	1	0

18	Xanthosoma Schott	2	0	2	2	0
19	Zantedeschia K.Koch	0	1	1	1	0
20	Rectophyllum Schott	1	0	1	0	0
21	Pistia L.	1	0	1	0	0
	TOTAL	**79**	**116**	**195**	**49**	**6**

Reeșind din datele Tabelului 2 din numărul total 195 taxoni, 40,5% constituie speciile de aracee, iar 59,5% cultivaruri. Faza generativă (infloresc) ating 49 taxoni (25,13%), iar 6 (3,08%) formează fructe cu semințe.

Colecția de aracee în Grădina Botanică Națională (I) este amplasată în sera cu plante tropicale unde pe parcursul lunilor de iarnă temperatura se menține în intervalul de 16-18^{0}C noaptea și 20-28^{0}C ziua, iar umiditatea aerului 60-85%.

Plantele acestei familii se înmulțesc prin divizarea tufei, semințe și vegetativ prin butași apicali, de tulpină și de frunză (*Zamioculcas zamiifolia* Schott). Butașii se înrădăcinează cel mai usor în apă, dar pot fi puși la înrădăcinare și în substrat usor alcătuit din turbă și perlit. Semințele de aracee se încorporează în substrat imediat după colectare, deoarece perioada lor de viabilitare este scurtă.

În ultimul timp araceele se bucură de o mare popularitate în amenajarea și inverzirea interiorurilor, datorită decorativității inalte, faptului adaptării usoare la condițiile noi de creștere.

Concluzii

Gradina Botanica Națională (I) „Al.Ciubotaru" dispune de o colecție bogată și variată de plante din fam. Araceae 195 taxoni: 40,5% constituie speciile, iar 59,5% cultivaruri. Faza generativă (infloresc) ating 49 taxoni (25,13%), iar 6 (3,08) formează fructe cu semințe. Majoritatea taxonilor sunt reprezentați de plante liane cu rădăcini adventive (genurile Epipremnum, Scindapsus, Syngonium, Monstera, Philodendron, Raphidophora) și plante terestre (Anthurium, Alocasia, Amorphophalus, Aglaonema, Dieffenbachia, Spatiphyllum, Sauromatum, Steudnera, Thyphonium, Xanthosoma, Zantedeschia) și plante de apă *Pistia stratioites* L.

Colecțiile create în grădinile botanice au un rol important pentru cunoașterea florei Globului de către elevi, studenți și alte categorii de vizitatori ai GBN(I).

Bibliografie

Capitole în monografii și culegeri:

1. ГРУДЗИНСКАЯ И.А. Семейство аронниковые (Araceae). În: Жизнь растений в 6-ти томах, том 6 под редакцией академика АН СССР А,Л.Тахтаджяна.Москва Просвещение, 1982, стр. 466-493.
2. ДВОРЯНИНОВА К.Ф., Ш ЕСТАК В.И. Семейство *Araceae* Juss. – *Тропические и субтропические растения в оранжереях Ботанического сада АН МССР***,** Кишинев, "Штиинца", 1985, стр. 169-178 .

Susre Web:

3. CHRISTENHUSZ, M.J.W.&BYNG, J.W.(2016)."The number of know plantsspesiesin theworld and its annual increase" (http://biotaxa.org/Phytotaxa/article/download/phytotaxa.261.3.1/20598).Phytotaxa.261 (3)Magnolia Press:201=217.doi:10.11646/phytotaxa.261.3.1 (https://doi.org/10/11646%2Fphytotaxa.261.3.1).
4. KOROTKOVA, N.; BARTHLOTT, W. (2009). „On the thermogenesis of theTitanarum (Amorphophallus titanum)" (https:www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2819525). Plant Signaling&Behavior.4(11):1096-1098.doi:10.4161/psb.4.11.9872 (https://doi.org/10.4161%2Fpsb.4.119872).PMC 2819525 (https://www.ncbi.nlm.nih.nih.gov/19838070)

CZU: 581.9(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p334-341

НОВЫЕ ТАКСОНЫ В КОЛЛЕКЦИИ ДЕКОРАТИВНЫХ ЛУКОВИЧНЫХ РАСТЕНИЙ НАЦИОНАЛЬНОГО БОТАНИЧЕСКОГО САДА (ИНСТИТУТА) "АЛЕКСАНДРА ЧУБОТРУ"

NEW TAXA IN THE COLLECTION OF ORNAMENTAL BULBOULUS PLANTS OF THE NATIONAL BOTANICAL GARDEN (INSTITUTE) "ALEXANDRA CUBOTARU"

Войняк Ина, *доктор биологических наук,*
ведущий научный сотрудник, конференциар
Национальный Ботанический сад (Институт)
"Александра Чуботару", МГУ, Кишинев

Voineac Ina, *PhD, Assoc. Prof.,*
"Alexandra Cubotaru" National Botanical Garden (Institute),
Moldova State University, Kishinev
ORCID 0009-0007-6025-3199, innavoineac66@gmail.com

Резюме. *Созданная коллекция декоративных луковичных растений послужила основой для проведения фундаментальных и прикладных научных исследований. В работе приведены краткие итоги исследований интродукционного изучения видов рода Allium L., полученных по международному обмену семенами "Index Seminum" и сортов Tulipa L., интродуцированных из Голландии. По результатам исследований получены характеристики, изучаемых видов и сортов, и определены направления их использования.*
Ключевые слова: *интродукция, исследования, характеристика, коллекция, декоративные луковичные растения, Allium, Tulipa.*

Abstract. *The created collection of ornamental bulbous plants served as the basis for fundamental and applied scientific research. The paper presents brief results of research into the introduction study of species of the genus Allium L. Obtained through the international exchange of "Index Seminum" seed and Tulipa L. varieties introduced from Holland. Based on the research results, the characteristics of the studied species and varieties were obtained and the directions for their use were determined.*
Keywords: *introduction, research, characteristic, collection, ornamental bulbous plants, Allium, Tulipa.*

Введение

Растительный мир – неотъемлемый компонент среды обитания человека, необходимое условие его материального благополучия и эстетического развития. В наше время знамением человечества стала борьба за экологическую чистоту земли. Процесс урбанизации – наиболее характерные приметы современной цивилизации. В связи с интенсивным воздействием человека на природу, большое значение имеет состояние окружающей среды. Деструктивная деятельность человека оказывает все более заметное влияние на дикую флору: складывающийся веками флористический состав того или иного ценоза нарушается, некоторые виды исчезают или мигрируют. Обеднение видового и популяционного разнообразия – это потеря потенциального ценного для человечества генетического материала. А проблема сохранения разнообразия растений является особенно актуальной в

условиях усиления антропогенного влияния на окружающую среду. Ботаническим садам принадлежит значительная роль в охране растительного мира, они имеют огромное значение во внедрении наиболее ценных интродуцентов в производство, обогащении ассортимента декоративных растений. Приоритетным направлением Ботанических садов является интродукция и охрана растений редких и исчезающих видов, перенос их из естественной среды обитания на охраняемые территории, которые оборудованы для их защиты и сохранения. Интродукция растений имеет значение среди научных проблем охраны, обогащения и использования растительного генофонда любого региона. В Национальном Ботаническом саду (Институте) "Александра Чуботару" собраны и изучаются обширные коллекции декоративных растений. В лаборатории декоративных растений изучаются таксоны, среди других, разнообразные из коллекции декоративных луковичных растений, которая включает в себя: 3 вида и 7 сортов лилий, 60 сортов тюльпанов, 14 сортов нарциссов, 10 сортов гиацинт, вид фритиллярии и 33 вида луков декоративных. По возможности, различными способами коллекции почти ежегодно пополняются новыми видами и сортами растений. Частично, особенно в последние годы путем международного обмена семенами "Index Seminum". Но не всегда новые виды и сорта растений адаптируются к нашим климатическим и агротехническим условиям. Любое растение не является стабильным и при переносе в другие экологические условия может значительно измениться. На основании чего, целью наших исследований являлось изучение биологических особенностей, экологических условий, морфологии, адаптивных способностей новых видов *Allium* L. и сортов *Tulipa* L., в условиях Национального Ботанического сада (Института) "Александра Чуботару", Молдавского Государственного Университета.

Материал и методы исследований

Проводились исследования в фондовой оранжерее и на опытном участке лаборатории декоративных растений Национального Ботанического сада (Института) "Александра Чуботару". Объектами исследований послужили 4 вида Allium L. и 2 сорт Tulipa L., а изучения проводились с применением методик: фенологических наблюдений в Ботанических садах (1979), Кудрявцевой (1980), Черемушкиной (2004), Павловой (2010), модернизированных применительно к нашим условиям.

Результаты и обсуждения

Лук – многолетнее травянистое луковичное или корневищное растение. Для видов рода Allium L. характерно формирование метаморфозных побегов: луковицы, корневища и столоны [9, с.23]. Луковицы яйцевидные или шарообразные различного диаметра до 12-18 см. Корневище у большинства видов компактное, короткое, выполняющее функцию запаса питательных веществ. Стебли крупные – от 20-30 см и до 1,8 м высотой. Листья прикорневые, длиной до 50 см, трубчатые, со специфическим ароматом, обладающие фитонцидными свойствами. Побеги метаморфизированные: луковица, корневище, столон. Побег возобновления заканчивается соцветием. Цветки собраны в зонтиковидное соцветие разнообразной формы: шаровидное, полушаровидное, пучковое и др. Окраска цветков, также разнообразна: белые, розовые, пурпурные, желтые, лиловые, фиолетовые. Семена с эндоспермом, который занимает почти весь объём семени и со всех сторон окружает зародыш [3, с. 114; 4, с. 85; 9, с. 24].

На данный момент в нашей коллекции декоративных луковичных растений насчитывается 33 вида луков, детальное изучение которых было возобновлено с 2011 года. Значительно коллекция была пополнена за счет международного обмена семенами "Index Seminum" с 2020 года, тогда было получено и посеяно более 25 новых видов Allium L. из Германии, Польши, Франции, Италии, Венгрии, Австрии и России, и уже в 2022-м году в коллекцию было введено 15 новых видов. За растениями в процессе выращивания осуществлялся соответствующий агротехнический уход, проводились фенологические наблюдения, фиксировались морфологические показатели, биометрические измерения. По результатам исследований, нами была получена их характеристика:

Фото 1. *Allium splendens* Willd.ex Schult & Shult. F.

***Allium splendens* Willd.ex Schult & Shult. F.** – луковичное корневищное многолетнее растение. Произрастает в светлых лесах, среди кустарников, на лугах и каменистых склонах. На кусте формирует, от 3 до 12 цветоносов выстой до 60 см (фото 1). Цветки светло-сиреневые, к концу периода цветения почти розовые, колокольчатые, сгруппированы в шаровидное соцветие диаметром 5 см. Листья серо-зеленые, матовые, ланцетные, закручены на концах, длиной 20-30 см и шириной 0,8-1,2 см. Луковицы конические, диаметром 1-1,4 см, с тонкими, темно-серыми чешуйками, прикрепленными к короткому горизонтальному корневищу. Вегетирует с первой декады марта, зацветает в первой декаде июня. Цветение продолжительное 30 и более дней, созревание семян начинается в период массового цветения, вегетация продолжается и в период созревания семян и заканчивается к середине октября. Рекомендуется для групповых посадок, рокариев, на срез, как солитер.

***Allium flavum* L.** – многолетнее травянистое луковичное растение семейства амарилисовые (Amaryllidaceae), (фото 2). Растет на известняках в западной и южной частях Западной Европы. В культуре с 1759 года. Цветоносные стебли 20-30 см высотой, очень тонкие. Листья прикорневые, примерно равны по длине стеблю, узколинейные, полуцилиндрические, вверху бороздчатые, сизые, голые. Цветки лимонно-желтые,

колокольчатые до 0,5 см длиной, собраны в рыхлый полусферический зонтик до 3,5 см в диаметре. Луковица яйцевидная с темной оболочкой, около 1 см в диаметре.

Фото 2. *Allium flavum* L.

Весеннее отрастание начинается в конце марта, цветение – в конце июня начале июля, семена созревают в августе-сентябре. Хорошо растет в полутени. При условии теплой продолжительной осени, наблюдается вторичное цветение. Рекомендуется для горок, рокариев, групповых посадок.

Allium altyncolicum N. Friesen - многолетнее луковичное растение. Эндемик Западной Сибири, встречается в горном Алтае, растет на галечниках и песках по берегам рек. Формирует плотные кусты с многочисленными побегами. Луковицы прикреплены по нескольку на коротком корневище, удлиненно-яйцевидные до 1 см в диаметре, покрыты серыми тонкими, кожистыми оболочками. Листья цилиндрические, дудчатые, с сероватым оттенком, короче стеблей. Стебель дудчатый, гладкий, высотой 30-40 см. Соцветие зонтик многоцветковый, полушаровидный, 4-5 см в диаметре, рыхловатый. Листочки околоцветника блестящие, бледно-розовые с темной прожилкой, линейно-ланцетные, острые. Тычиночные нити короче листочков околоцветника на 1/3, шиловидные, у основания расширенные и сросшиеся между собой. Столбик чуть короче околоцветника. Предпочитает открытые или полутенистые участки с умеренным поливом. Весенне – летний – осенний вид, в наших условиях нередко наблюдается весеннее и осеннее цветение. Цветет весной на протяжении 20-25 дней и около 2 недель длится повторное осеннее (конец августа - начало сентября) цветение. Рекомендуется для групповых посадок, рокариев, миксбордеров.

Фото 3. *Allium altyncolicum* N. Friesen

***Allium carinatum* L. –** луковичный многолетник. В природе охватывает практически всю территорию Европы. Географическое происхождение Франция, Италия, Греция, Турция, Украина, Россия, Грузия, Азербайджан.

Фото 4. *Allium carinatum* L.

Стебель высотой 25-45 см. Листья в числе 3-4, узколинейные, шириной 1-2 мм, свернутые, бороздчатые, с шероховатым или гладким влагалищем. Луковицы яйцевидные, до 1,5 см в диаметре, наружные оболочки черноватые или буроватые с тонкими параллельными жилками. Соцветие рыхлый зонтик с мелкими луковичками. Некрупные цветки, колокольчатые, на длинных, тонких цветоножках, поникающие. Листочки околоцветника розово-сиреневые с темной прожилкой. Пестик и тычиночные нити сильно выделяются из околоцветника. Пыльники ярко-желтые. На одном кусте от 25 до 50 цветоносных побегов. Цветет в июле на протяжении 20 дней. Не имеет специфического лукового запаха. Рекомендуется для рокариев, горок, миксбордеров.

Род Tulipa L. относится к классу однодольных и семейству Liliaceae. Число видов тюльпана достигает 150 [8, с. 23]. Это луковичные многолетние растения с крупными цветками колокольчатой, чашевидной или воронковидной формы, вегетирующие непродолжительное время в течение короткого весеннего периода. Стебли у тюльпанов сочные (9-90 см высоты), зеленые, слабооблиственные. Листья удлиненно-ланцетные, разнообразной ширины. Луковицы округлые, только мелкие луковицы несколько уплощены. Многочисленные корешки являются придаточными, главный, быстроотмирающий корень развивается из зародышевого корешка семени. Плод – трехстворчатая коробочка [1, 2, с. 127; 8, с. 25].

В коллекции декоративных луковичных растений эта группа наиболее многочисленная, но преобладают сорта 4 Класса (Дарвиновы гибриды). С 2021 года коллекция тюльпанов была пополнена 20 новыми сортами различных классов, Голландской селекции. Луковицы были высажены на опытном участке нашей лаборатории и за ними ведутся наблюдения, изучаются особенности роста и развития, морфологические и адаптивные особенности новых сортов в новых условиях. По результатам, проводимых исследований были получены данные, на основании которых были сделаны следующие описания:

Фото 5. Сорт "Fulisier"

"Fulisier" – *Tulipa praestans* (букетные тюльпаны), гибрид ботанический. Высота цветоносного побега 25-30 см, по 3-4 цветка в соцветии, алые цветки высотой 3-4 см, диаметром 4-5 см при раскрытии, лепестки на кончиках заострены. Донце одного цвета с лепестками, тычиночные нити широкие и короткие, пыльники и столбик рыльца с сиреневатым оттенком. Листья серо-зеленые, средней величины, широкие. Цветет с 1.04 по 15-17.04. Рекомендуется для рабаток, групповых посадок, альпийских горок, миксбордеров и рокариев.

Фото 6. Сорт "Little Girl"

"Little Girl" – *Tulipa greigii*. Высота растения до 20 см. Крупные цветки чашевидной формы в раскрытом виде достигают в диаметре 7-8 см. Основание цветка крупное, лепестки отогнуты наружу кончиками лепестков. Их окраска снаружи кремово-желтая с переходом в нежно-розовую. Основание кремовое, с нежно-розовым напылением, столбик пестика, тычиночные нити и пыльники, кремовые с желтоватым оттенком. Листья широкие, волнистые с пестрым бордовым окрасом. Цветет в начале апреля на протяжении 10-15 дней. Рекомендуется для цветников различного назначения: каменистых горок, рабаток, рокариев, миксбордеров.

Выводы:

1. По нашим наблюдениям, луки декоративные неприхотливы, не требуют особого ухода. Однако для успешного их культивирования необходимо учитывать биологические особенности растений и условия произрастания в природе.

2. Интродуцированные виды луков декоративных в условиях Молдовы проходят полный цикл развития, цветут и размножаются, что характеризует их устойчивость в культуре.

3. Республика находится в зоне недостаточного увлажнения, в связи с чем, изучаемые виды луков, являются перспективными растениями способными сохранять свою декоративность в условиях недостаточного увлажнения.

4. Такие сорта тюльпанов как "Fulisier" и "Little Girl", являющиеся гибридами ботанических тюльпанов декоративных, неприхотливы и могут широко использоваться при создании альпийских горок, рокариев, низких рабаток и миксбордеров.

Библиография/ссылки

Монографии:

1. БЫХОВЕЦ, А.И.; ГОНЧАРУК, В.М. *Комнатные и садовые растения.* – Мн.: ООО «Харвест», 2004.- с. 272. - ISBN 985-13-1951-1
2. БЫХОВЕЦ, А.И. и др. *Энциклопедия садовых растений.* – Мн.: Харвест, 2005. – 464 с., [14] л. – с. 127. - ISBN 985-13-2818-9
3. ВВЕДЕНСКИЙ, А.И. *Род Лук – Allium L.* Флора СССР. Ленинград, Изд-во АН СССР, т. IV, с. 112-379.
4. ВОРОНЦОВА, В.В., ЕВСЮКОВА Т.В. *Луковичные цветы.* Москва, 2002. 176 с. - ISBN 5-93457-043-09.
7. ПАВЛОВА, М.А. *Декоративные луки для использования в ландшафтном дизайне: рекомендации.* / под общ. Ред. А.З. Глухова. – Донецк: Б.и., 2010. – 16 с. УДК: 635.93:712.
8. ГУУЛЬХАРД, Х. *Тюльпаны в саду.* Пер. с нем. С.О. ЭБЕЛЬ; Под ред. И с предисл. И.К. АРТАМОНОВОЙ. – М.: Агропромиздат, 1988. – 138 с.: ил. – с. 23-25. – ISBN 5-10-001251-X
9. ЧЕРЕМУШКИНА, В.А. *Биология луков.* Новосибирск, 2004. 245 с. – ISBN 5-02-032094

Главы в монографиях и сборниках

10. *Методика фенологических наблюдений в ботанических садах ССС.,* 1979. ГБС АН ССР. – Выпуск 113, – стр. 3-8.
11. *Луковичные растения.* – СПб: ООО СЗКЭО, 2002, ООО «Издательский Дом «Крисалл», 2002, – с. 77-89. – ISBN 5-9503-0025-4

CZU: 582.632.2:630*232
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p342-348

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО СТРЕССА НА ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ ПРОРОСТКОВ БУКА (*FAGUS SYLVATICA* L.) ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ГЕОГРАФИЧЕСКИХ РЕГИОНОВ

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE STRESS ON THE VIABILITY OF BEECH (*FAGUS SYLVATICA* L.) FROM DIFFERENT GEOGRAPHICAL REGIONS

Здиорук Нина, *ИГФЗР, ГУМ*
Платовский Николай, *dr., ИГФЗР, ГУМ*

Zdioruk Nina, *IGFPP, State University of Moldova*
ORCID: 0009-0000-8879-3954, nina.zdioruk@sti.usm.md
Platovschii Nicolai, *PhD, IGFPP, State University of Moldova*
ORCID: 0000-0001-6747-8226

Rezumat. *Acest studiu a investigat impactul stresului termic asupra viabilităţii germenilor de fag (Fagus sylvatica L.) de diferită provenienţă: Codru (Republica Moldova) şi Băiuţ (România). Seminţele stratificate timp de două luni au fost germinate, iar germenii expuşi la 40°C, 45°C şi 48°C timp de 15 minute. Rezultatele au arătat că rata de supravieţuire a germinilor neexpuşi stresului termic a fost de 75%, însă la 40°C a scăzut la 55%, iar la 48°C la 25%. Germenii cu radicole mai lungi (7 cm) au tolerat mai bine stresul decât cele cu radicole scurte (1 cm). Stresul termic a inhibat creşterea radiculară şi adaptarea, iar o creştere de doar 5°C (de la 40°C la 45°C) a afectat semnificativ viabilitatea plantulelor. Aceste constatări subliniază importanţa selecţiei de genotipuri rezistente la temperaturi ridicate pentru reîmpădurire şi conservarea fagului în contextul schimbărilor climatice.*
Cuvinte-cheie: *Fagus sylvatica L., seminţe, şoc termic, viabilitate, rezistenţa seminţelor germinate.*

Abstract. *This study investigated the impact of thermal stress on the viability of beech (Fagus sylvatica L.) seedlings from different origins: Codru (Republic of Moldova) and Băiuţ (Romania). Seeds stratified for two months were germinated, and the seedlings were exposed to 40°C, 45°C, and 48°C for 15 minutes. The results showed that the survival rate of seedlings not exposed to heat stress was 75%, but it decreased to 55% at 40°C and to 25% at 48°C. Seedlings with longer roots (7 cm) tolerated the stress better than those with shorter roots (1 cm). Heat stress inhibited root growth and adaptation, and a mere 5°C increase (from 40°C to 45°C) significantly affected seedling viability. These findings highlight the importance of selecting genotypes resistant to high temperatures for reforestation and the conservation of European beech in the context of climate change.*
Keywords: *Beech seeds (Fagus sylvatica L.), temperature shock, seed viability, plant adaptation, seed resistance.*

Введение

Лесные экосистемы обладают значительным структурным и функциональным разнообразием, что способствует их повышенной устойчивости к неблагоприятным факторам окружающей среды и способности восстанавливать динамическое равновесие [13, p. 148; 7, c. 555; 1, p. 50].

Европейский бук (*Fagus sylvatica* L.) – одна из важнейших лиственных пород европейского лесоводства благодаря своим превосходным физико-механическим свойствам [4].

Древесина европейского бука всегда ценилась за высокую механическую прочность и легкость в обработке, однако ее использование ограничивается низкой естественной долговечностью и высокой усадкой [10; 15, с. 159].

Тем не менее, древесина бука в прошлом использовалась для изготовления самых разных изделий, что подчеркивает ее универсальность. В настоящее время его значение возрастает, особенно в контексте European Green Deal, где древесные материалы играют ключевую роль в инициативах по развитию экологичного транспорта, устойчивого строительства и чистой энергии [10]. Европейский бук также является ценным орехоплодным деревом [5]. Помимо экономической ценности, бук играет важную экологическую и эстетическую роль, способствуя защите почв и водных ресурсов, а также широко применяясь в ландшафтном дизайне.

В Республике Молдова бук произрастает преимущественно в холмистых и возвышенных районах, способствуя стабилизации почвы и сохранению лесного биоразнообразия [9, p. 23]. Однако в последние десятилетия естественное возобновление бука серьезно пострадало под влиянием ряда факторов, ограничивающих его распространение и продуктивность, включая изменение климата и неэффективное управление лесными ресурсами.

В современных условиях частота и интенсивность экологических изменений значительно возросли, включая периоды сильной засухи в различных регионах мира [3, с. 19; 8]. Повышение температур и сокращение количества осадков негативно влияют на способность древесных пород к регенерации и адаптации [2, p. 6; 4]. Водный и тепловой стресс повышают чувствительность сеянцев европейского бука (*Fagus sylvatica* L.), что в долгосрочной перспективе может существенно сократить площади его произрастания.

В Республике Молдова уровень лесистости остается низким: леса занимают лишь около 371 000 га (примерно 11% территории страны), что значительно ниже среднего показателя по Европе — 36% [14]. Эта ситуация сдерживает естественное распространение буковых лесов и подчеркивает необходимость срочных мер по их сохранению и восстановлению с использованием ценных древесных пород. Неэффективное управление лесными ресурсами, несоответствие методов лесного хозяйства локальным экологическим условиям и слабая интеграция этих подходов в стратегии сохранения биоразнообразия оказывают негативное влияние на естественное возобновление и здоровье буковых лесов.

Бук размножается семенами, но его плодоношение носит нерегулярный характер, совпадая с циклами семяношения с интервалами 5–10 лет [5; 12, с. 116; 13, с. 148]. Быстрые изменения окружающей среды приводят к снижению густоты буковых насаждений, что отражается как на структуре лесов, так и на качестве семенного материала. В процессе созревания семена бука развивают механизмы защиты, позволяющие им противостоять обезвоживанию до очень низкого уровня влажности, сохраняя при этом жизнеспособность даже после длительного хранения [11, p. 46]. Семена бука относятся к промежуточному типу, то есть они способны переносить умеренное обезвоживание, однако чувствительны к низким температурам, а также к сочетанному воздействию высушивания и охлаждения. Следовательно, их длительное хранение представляет значительные трудности, поскольку они не пригодны для стандартных методов сохранения, применяемых к ортодоксальным семенам, которые способны выдерживать полное высушивание и длительное хранение. Кроме того, качество семенного материала может существенно изменяться в зависимости от условий года его сбора [6; 16, с. 3].

Помимо сложностей, связанных с сохранением и прорастанием, важным фактором является жизнеспособность сеянцев и их устойчивость к абиотическим стрессам, таким как экстремальные температуры и засуха. Как правило, семена бука высевают в год сбора и подвергают стратификации в почве, где они прорастают следующей весной. В Республике Молдова ранние весны с высокими температурами и солнечными днями создают благоприятные условия для быстрого развития сеянцев. Однако частые весенние засухи, сопровождаемые сухими ветрами, могут негативно сказаться на их выживаемости [14].

Настоящее исследование направлено на изучение влияния экстремальных температур на прорастание и развитие сеянцев *Fagus sylvatica* L., а также на оценку их устойчивости к тепловому стрессу и способности адаптироваться к неблагоприятным условиям окружающей среды. Полученные результаты позволят лучше понять механизмы адаптации бука к текущим климатическим вызовам и предоставят ценные данные для разработки эффективных мер по его восстановлению и сохранению в Республике Молдова.

Материалы и методы

Объектом исследования стали семена бука (*Fagus sylvatica* L.), собранные из различных экологических зон: Codru (Республика Молдова) и Băiuţ (Румыния). Для стратификации семена хранили при температуре +4±1°C в закрытых пластиковых контейнерах в холодильной камере. После завершения стратификации (1, 2 и 3 месяца) семена последовательно извлекали и оценивали процент прорастания. Для дальнейших исследований отбирали семена из регионов Băiuţ (Румыния) и Codru (Молдова) после 2-месячной стратификации.

Пророщенные семена помещали в чашки Петри с увлажнённой фильтровальной бумагой. Проращивание проводили в контролируемых условиях в термостате Friocell при температуре 22°C.

На 10-е сутки после начала прорастания сеянцы бука распределяли на три группы по длине главного корня (1 см, 4 см и 7 см). Затем проростки с разной степенью развития корневой системы подвергали тепловому шоку (ТШ) (40°C, 45°C и 48°C) в течение 15 минут в ультратермостате U10 (Германия).

Одновременно с контрольными образцами (сеянцами, не подвергнутыми тепловому воздействию) экспериментальные образцы (сеянцы бука, подвергшиеся различным температурным режимам) помещали в фитокамеру с режимом освещения 8 часов свет / 16 часов темнота и освещённостью 600 мкмоль·м$^{-2}$·с$^{-1}$. В течение 12 суток вегетации поддерживали стабильные условия: влажность 72–75% и температуру 22°C, что способствовало восстановлению и дальнейшему росту проростков. Опыты состояли из трёх повторностей по 20 семян на каждый образец.

Результаты и обсуждения

Семенам *Fagus sylvatica* L. для прорастания необходим период покоя, известный как стратификация. В естественных условиях семена бука, осыпаясь с дерева, проходят стратификацию в листовой подстилке. Однако под воздействием биотических и абиотических факторов значительная часть семян не прорастает. Заболевания, насекомые-вредители и неблагоприятные условия окружающей среды являются основными причинами снижения их жизнеспособности. Изучение процессов стратификации и сохранения семян представляет

собой важную задачу для лесовосстановительных мероприятий, особенно в условиях изменения климата.

В данном исследовании анализировали влияние температурного стресса на проросшие семена бука, прошедшие лабораторную стратификацию. Результаты показали, что воздействие экстремальных температур приводило к повреждению проростков, что выражалось в их частичной или полной гибели. Было установлено, что даже в нормальных условиях (без температурного стресса) часть проросших семян демонстрировала тенденцию к угасанию, что может быть связано с их физиологическими особенностями.

Как показано на Рисунке 1, контрольные образцы (проросшие семена, не подвергавшиеся тепловому воздействию) сохраняли жизнеспособность на уровне 75% через 12 суток наблюдения. В то же время проросшие семена, подвергшиеся температурному стрессу, показали значительное снижение выживаемости, зависящее от интенсивности теплового воздействия.

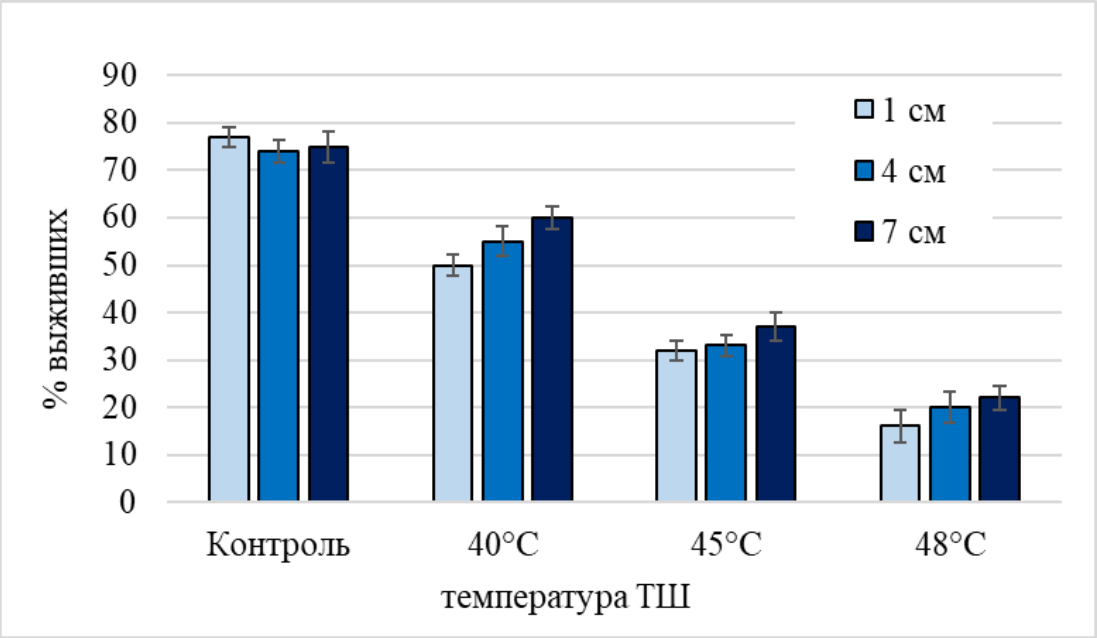


Рис. 1. Влияние различных экстремальных температур в течение 15 минут на выживаемость проростков семян бука из региона Băiuţ, в зависимости от длины первичного корня на 12 сутки наблюдения

В контрольных вариантах в среднем терялось 25% проростков, что объясняется действием патогенов и индивидуальными особенностями семян. Однако тепловой стресс приводил к дополнительному снижению жизнеспособности: при 40°C в течение 15 минут гибель проростков увеличивалась на 15%, по сравнению с контролем, а общая жизнеспособность снижалась до 55%. При 48°C в течение 15 минут гибель увеличивалась на 50%, а жизнеспособность снижалась до 25%.

Проросшие семена предварительно разделили на три группы в зависимости от длины главного корня: 1 см, 4 см и 7 см (рис. 2). Установлено, что устойчивость к температурному стрессу возрастает с увеличением длины корня. Группа с корнем длиной 1 см продемонстрировала наибольшую потерю жизнеспособности, тогда как группа с корнем длиной 7 см оказалась наиболее устойчивой ко всем исследуемым температурам.

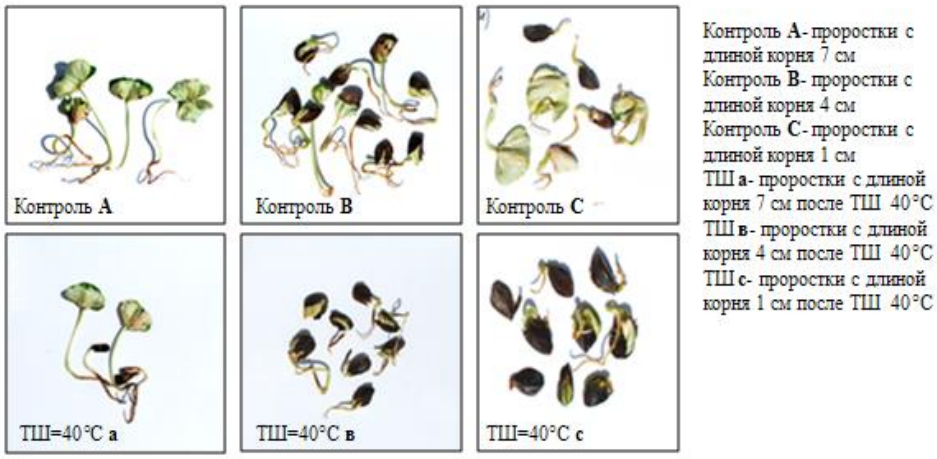


Рис. 2. Проростки семян бука из региона Băiuţ с разной степенью развития первичного корня после воздействия температурного шока (ТШ) 40°С в течение 15 минут через 12 дней наблюдения

Различия между группами были особенно заметны при температурном шоке 40°С: разница в жизнеспособности между группами 1 см и 7 см составила 10%, а между группами 1 см и 4 см, а также 4 см и 7 см — 5%. Это может быть связано с тем, что более длинный корень обеспечивает лучшее поглощение воды и питательных веществ, а также повышает устойчивость к обезвоживанию.

При 45°С значительных различий между группами не выявлено, что может свидетельствовать о достижении критического порога температурного стресса, после которого гибель проростков становится неизбежной. Анализ данных, представленных на Рисунке 2, показал, что тепловой стресс приводит не только к гибели части проростков, но и ингибирует дальнейший рост у выживших растений. При 40°С отмечено замедление роста без отмирания корня, тогда как при 48°С у выживших проростков наблюдалось образование некротических пятен на кончике корня, что, вероятно, могло привести к полной гибели растения.

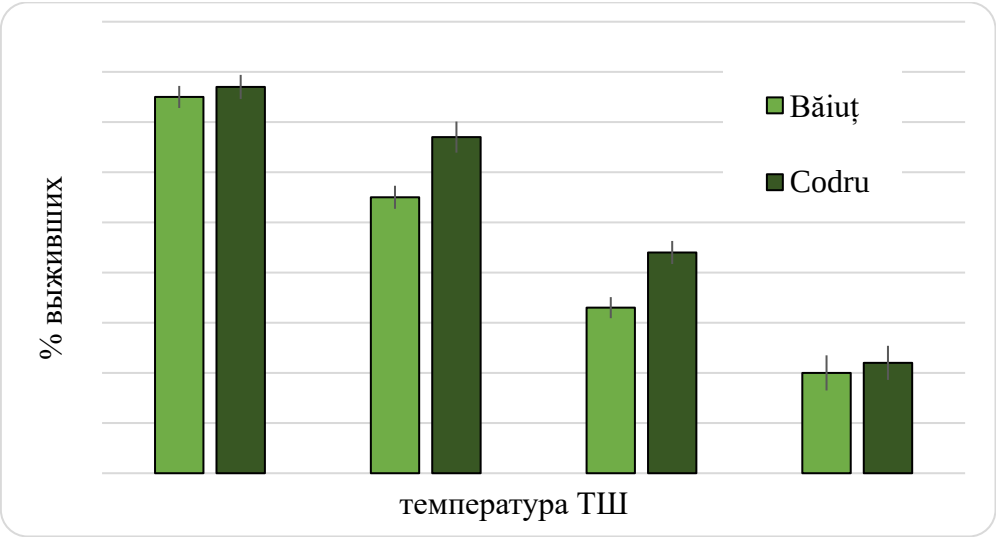


Рис. 3. Влияние температурного шока (ТШ) разной дозы в течение 15 минут на выживаемость проростков семян бука с длиной корешка 4 см в зависимости от регионов происхождения

Анализ данных, полученных по проросшим семенам бука из зоны Băiuţ (Рисунки 2 и 3), показал, что температурный шок при 40 °C и выше вызывает значительные повреждения семян, что, в свою очередь, приводит к снижению их жизнеспособности и резкому замедлению роста, независимо от их начального состояния. Данные, представленные на Рисунке 3, демонстрируют различия между двумя зонами произрастания *Fagus sylvatica* L. в реакции на температурный шок при воздействии различных уровней теплового стресса.

Следует отметить, что семена бука из региона Codru демонстрируют схожую динамику снижения жизнеспособности при температурном стрессе, как и семена из региона Băiuţ, однако общая устойчивость к стрессу у них различается. Это может свидетельствовать о том, что семена разного географического происхождения проявляют индивидуальные реакции на температурные стрессы, что может быть обусловлено их физиологическими особенностями и различиями в условиях стратификации.

Выводы

Температурный стресс 40°C и выше значительно снижает жизнеспособность проросших семян бука. При температуре 48°C процент выживаемости резко снижался, что указывает на необратимые повреждения тканей проростков, вероятно связанные с денатурацией белков и нарушением мембранных структур.

Семена из зоны Codru обладают большей устойчивостью к температурному стрессу по сравнению с семенами из зоны Băiuţ, что может быть обусловлено адаптивными механизмами, связанными с их географическим происхождением.

Длина главного корня играет ключевую роль в устойчивости к температурному стрессу. Проростки с корнем длиной 7 см более устойчивы, чем проростки с корнем длиной 1 см, что объясняется их способностью к более эффективному поглощению воды и питательных веществ.

Различия в жизнеспособности семян из разных зон произрастания (Băiuţ и Codru) могут быть обусловлены климатическими факторами, такими как температура и уровень осадков, которые влияют на физиологические характеристики семян и их адаптивный потенциал.

Полученные данные могут быть использованы для разработки стратегий лесовосстановления, направленных на повышение устойчивости лесных экосистем. Учет местных климатических условий и характеристик семян позволит более эффективно планировать восстановление лесов.

Настоящее исследование показало, что температурный стресс оказывает существенное влияние на жизнеспособность проросших семян бука. Выявленные различия в устойчивости между зонами произрастания подчеркивают необходимость дальнейших исследований адаптационных механизмов растений в условиях изменяющегося климата.

Исследования были проведены: 1) в рамках Государственной программы проекта 20.80009.7007.07 *«Определение параметров, характеризующих устойчивость растений с различным уровнем организации к воздействию экстремальных температур с целью уменьшения последствий климатических изменений» и Подпрограммы 011101 «Генетические и биотехнологические подходы к управлению агроэкосистемами в условиях климатических изменений», финансируемых Министерством образования и исследований;* ***2) проекта 24.80012.707.09SE*** *„Evaluarea capacităţilor de adaptare a stejarului (Quercus robur) şi fagului (Fagus sylvatica), specii edificatoare ale ecosistemelor forestiere, în vederea atenuării efectelor schimbărilor climatice"*

Список литературы

1. CUZA, P. Evaluarea termotoleranţei frunzelor speciilor de stejar răspândite în Republica Moldova cu ajutorul metodei de scurgere a electroliţilor. În: *Studia Universitatis Moldaviae. Seria A „Ştiinţe Reale şi ale Naturii"*, 2021. 1(141). 50-57. DOI:https://doi.org/10.5281/zenodo.4980271
2. CUZA, P. Aprecierea termotoleranţei frunzelor speciilor spontane de stejar din nordul şi centrul Republicii Moldova. În: *Revista botanică*, 2021. 2(23). 5-12. DOI:https://doi.org/10.52240/1857-2367.2021.2(23).02
3. GAVRANOVIC, A.; BOGDAN, S.; LANSCAK, M.; CEHULIC, I.; IVANKOVIC, M. Seed yield and morphological variations of beechnuts in four European beech (*Fagus sylvatica* L.) populations in Croatia. In: *Southeast European Forestry*, 2018.9(1): 17-27. DOI: 10.15177/seefor.18-06
4. HARMEET, K.; BHANU, P.; KAMBLE, N. et. Differentially expressed seed aging responsive heat shock protein OsHSP18.2 implicates in seed vigor, longevity and improves germination and seedling establishment under abiotic stress. In: *Frontiers in Plant Science*, 2015, 6. ISSN:1664-462X. DOI:10.3389/fpls.2015.00713
5. KALEMBA, E. M.; GEVAERT, K.; IMPENS, F.; DUFOUR, S.; CZERWONIEC, A. The association of protein-bound methionine sulfoxide with proteomic basis for aging in beech seeds. In: *BMC Plant Biology*, 2024, 24(1):377. ISSN:1471-2229. DOI:10.1186/s12870-024-05085-6?
6. MICHALAK, M.; PLITTA-MICHALAK, BP.; SUSZKA, J.; et. Identification of DNA Methylation Changes in European Beech Seeds during Desiccation and Storage. In: *International Journal of Molecular Sciences*, 2023. 24(4) 3557. DOI:10.3390/ijms24043557
7. OWERGAARD, R.; GEMMEL, P.; KARLSSON, M. Effects of weather conditions on mast year frequency in beech (*Fagus sylvatica* L.) in Sweden. In: *Forestry* 2007, 80(5): 555-565. DOI:10.1093/forestry/cpm020
8. PETERS, R. *Beech Forests*. Geobotany. Volume 24. Kluwer Academic Publishers; Dordrecht, The Netherlands: 2013. 170 p.
9. POSTOLACHE, Gh.: GHENDOV, V. Flora şi vegetaţia Republicii Moldova în contextul impacturilor naturale şi antropice. In: *Revista de Ştiinţă, Inovare, Cultură şi Artă „Akademos"*, 2020, nr. 2(57), pp. 22-31. DOI:10.5281/zenodo.3989153
10. PRAMREITER, M.; GRABNER, M. The Utilization of European Beech Wood (*Fagus ylvatica* L.) in Europe. In: *Forests*, 2023, *14*, 1419. DOI:10.3390/f14071419
11. PUKACKA, S.; RATAJCZAK, E. Age-related biochemical changes during storage of beech (*Fagus sylvatica* L.) seeds. In: *Seed Science Research*, 2007. 17(1). 45-53. DOI:10.1017/S0960258507629432
12. RATAJCZAK, E.; KALEMBA, EM.; PUKACKA, S. Age-related changes in protein metabolism of beech (*Fagus sylvatica* L.) seeds during alleviation of dormancy and in the early stage of germination. In: *Plant Physiol Biochem*, 2015, 94. 114-121. DOI:10.1016/j.plaphy.2015.06.003. PMID: 26071872.
13. RATAJCZAK, E.; MALECKA, A.; BAGNIEWSKA-ZADWORNA, A.; KALEMBA, E.M. The production, localization and spreading of reactive oxygen species contributes to the low vitality of long-term stored common beech (*Fagus sylvatica* L.) seeds. In: *J Plant Physiol*, 2015, 174. 147-156. DOI:10.1016/j.jplph.2014.08.021.
14. www.eu4environment.org/app/uploads/2024/02/Report-Identification-of-High-Conservation-Value-Forests-in-the-Republic-of-Moldova-ROM.pdf
15. ЗДИОРУК, Н.; ПЛАТОВСКИЙ, Н.; РАЛЯ, Т. Оценка первичной теплоустойчивости листьев сеянцев бука (*Fagus sylvatica* L.) к влиянию теплового шока. В: In: *Ştiinţa în Nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective.* Conferinţa ştiinţifică naţională cu participare internaţională. 2022. ed.6. pp. 159-163. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/157495
16. ПОШАРНИКОВ, Ф.В. *Способ посева семян.* А.С. 820695 (СССР), № 2841930/30-15, МКИ А 01 С 7/20. заявл. 23.11.79; опубл. 15.04.81, Бюл № 14. с.3

CZU: 635.9(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p349-353

БИОРАЗНООБРАЗИЕ РАСТЕНИЙ РОДА HEDERA L. В КОЛЛЕКЦИИ НАЦИОНАЛЬНОГО БОТАНИЧЕСКОГО САДА (ИНСТИТУТ) "АЛЕКСАНДРУ ЧУБОТАРУ"

BIODIVERSITY OF THE GENUS HEDERA L. IN THE COLLECTION OF THE NATIONAL BOTANICAL GARDEN (INSTITUTE) "ALEXANDRU CIUBOTARU"

Lifenco Iurii, *младший научный сотрудник,*
USM, Grădina Botanică Națională (Institut) "Alexandru Ciubotaru"

Lifenco Iurii, *research associate,*
USM, Grădina Botanică Națională (Institut) "Alexandru Ciubotaru"
ORCID 0009-0000-1899-9682, iurilifenco@gmail.com

Резюме. *В статье рассматривается развитие коллекции рода Hedera L. в оранжерее Национального Ботанического Сада (Институт) "Александру Чуботару". Приводится краткая характеристика представителей этого рода в коллекции, а также представлены результаты эксперимента и оценка зимостойкости семи видов Hedera L.*
Ключевые слова: *биоразнообразие, интродукция, коллекция, род, вид, зимостойкость.*

Abstract. *The article examines the development of the Hedera L. collection in the greenhouse of the National Botanical Garden (Institute) "Alexandru Ciubotaru." A brief description of the representatives of this genus in the collection is provided, along with the results of the experiment and an assessment of the winter hardiness of seven Hedera L. species.*
Keywords: *biodiversity, introduction, collection, genus, species, winter resistance.*

Введение

Целью данной работы является показать разнообразие растений рода *Hedera* в условиях оранжереи Национального Ботанического Сада (Институт) а также оценить зимостойкость видов, применяемых для уличного озеленения.

Род плющ (Hedera) включает 15 видов вечнозелёных лиан с ползущими и лазающими стеблями. Он произрастает в Западной и Южной Европе, Северной Африке, Западной и Центральной Азии. В культуре известно более 100 сортов, отличающихся размером, формой и окраской листьев. Листья кожистые, 3-7 лопастные, с более светлыми жилками. Цветки небольшие, зелёно-жёлтые, обоеполые, собраны в зонтиковидные соцветия. Плоды – сине-чёрные, шаровидные, диаметром 8-10 мм. В домашних условиях плющ не цветёт [7,6,5,1,2].

Результаты и обсуждение

Интродукция играет ключевую роль в обогащении генофонда местных растений и увеличении биоразнообразия. Она способствует решению теоретических и практических задач, а также помогает отбирать виды с ценными хозяйственными характеристиками.

В коллекции Национального Ботанического Сада (Институт) род *Hedrera* официально числится с 1975 года. Однако в журналах инвентаризации есть упоминания о видах из более ранних коллекций до 1975 года. По результатам инвентаризации 1975 года род *Hedera* представлен всего двумя видами *H. helix* и H. c*anariensis var. 'Gloire de Marengo'*.

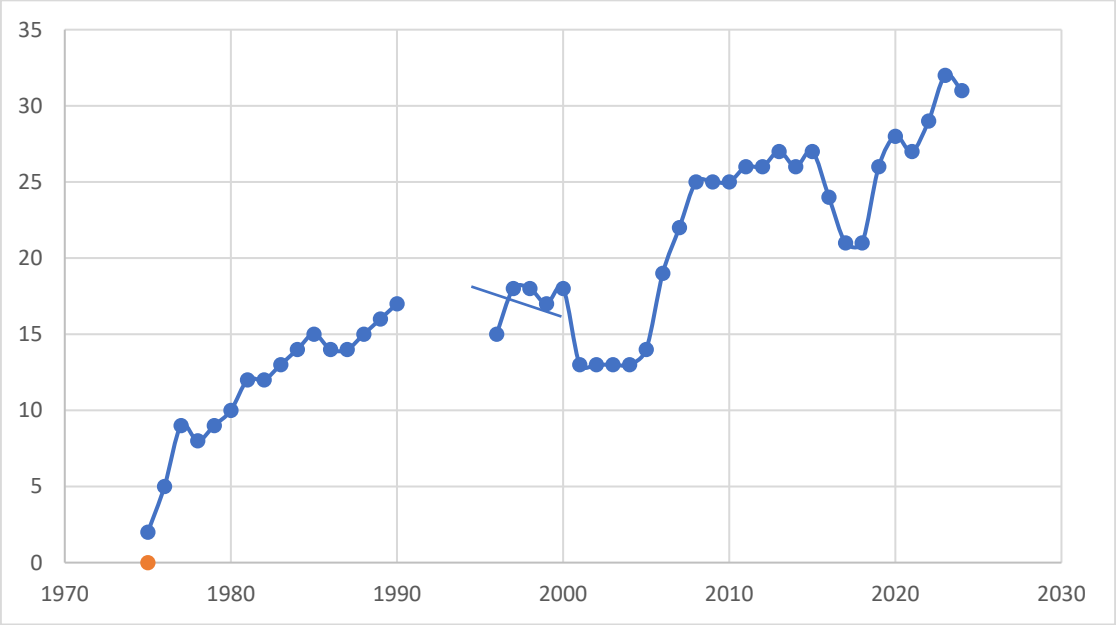


Диаграмма 1. Динамика коллекции рода *Hedera L.* 1975-2024 г.

В начале мая 2021 года был заложен опыт по определению зимостйкости. В качестве опытных растений было выбрано 7 перспективных видов из семейства *Hedera L. (H.h.cv.Cristata, H.h.cv. Gold Heart, H.h.cv.MiniEster, H.h.cv.Karat 24, H.h.cv.Stagittifolia, H.h.cv.Procumbens, и H.h.cv.Glacier).* За период с весны по конца осени растения успешно укоренились и набрали вегетативную массу. Период наблюдение за растениями включал период с сентября 2021 г по середину май 2024 г.

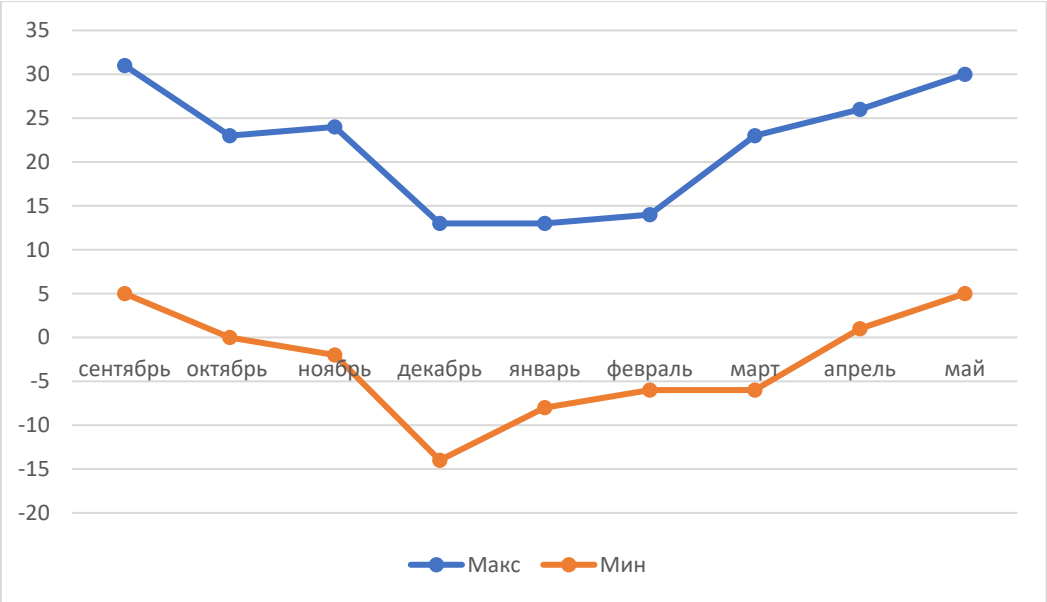


Диаграмма 2. График температур 2021-2022 (сентябрь-май)

Диаграмма 3. График температур 2022-2023 (сентябрь-май)

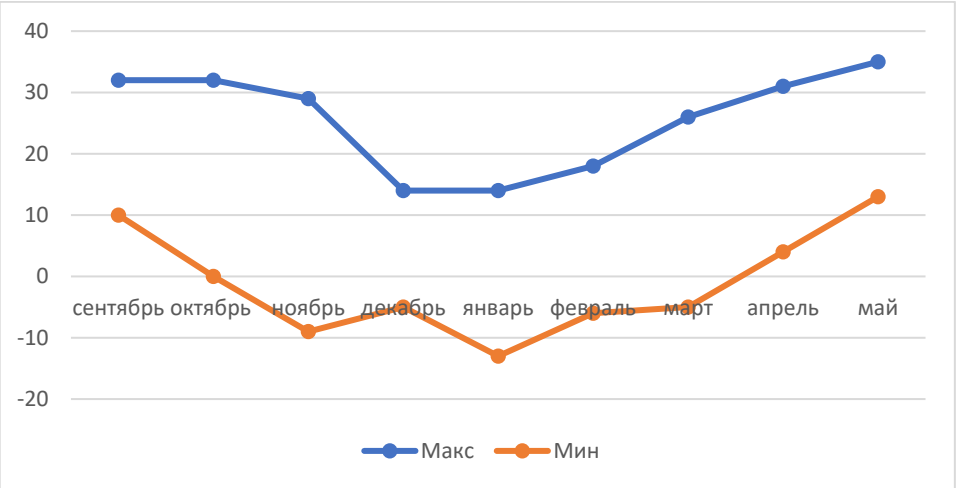


Диаграмма 4. График температур 2023-2024 (сентябрь-май)

Таблица 1. Количество побегов *Hedera L.* (осень–весна) 2021-2022 год

№	Сорт	Вариант	Количество побегов осенью	Количество побегов весной	Состояние кустов по результатам визуальной оценки перезимовки (1-5 балл)
1	H. Procumbens var.	1	15	15	4
		2	25	25	4
		3	13	13	4
2	H. Stagitaefolia	1	25	25	5
		2	30	30	5
		3	27	27	5
3	H. Karat 24	1	5	5	3
		2	3	3	3
		3	5	5	3
4	H. Mini Ester	1	60	60	5
		2	51	51	5
		3	72	72	5
5	H. Fold Heart	1	5	5	3
		2	6	6	3
		3	11	11	4
6	H. Kristata Alba	1	2	2	4
		2	9	9	5
		3	17	17	5

7	H. Glacier	1	12	12	5
		2	25	25	5
		3	17	17	5

Таблица 1. Количество побегов *Hedera L.* (осень–весна) 2022-2023 год

№	Сорт	Вариант	Количество побегов осенью	Количество побегов весной	Состоянее кустов по результатам визуальной оценки перезимовки (1-5 балл)
1	H. Procumbens var.	1	25	24	4
		2	30	29	4
		3	18	18	4
2	H. Stagitaefolia	1	30	30	5
		2	35	35	5
		3	32	31	5
3	H. Karat 24	1	7	7	4
		2	5	5	4
		3	6	6	4
4	H. Mini Ester	1	65	65	5
		2	57	55	5
		3	76	75	5
5	H. Fold Heart	1	7	7	4
		2	8	7	4
		3	15	14	4
6	H. Kristata Alba	1	4	4	4
		2	13	13	5
		3	22	22	5
7	H. Glacier	1	16	15	5
		2	30	29	5
		3	20	20	5

Таблица 1. Количество побегов *Hedera L.* (осень–весна) 2023-2024 год

№	Сорт	Вариант	Количество побегов осенью	Количество побегов весной	Состоянее кустов по результатам визуальной оценки перезимовки (1-5 балл)
1	H. Procumbens var.	1	30	30	5
		2	33	33	5
		3	22	21	5
2	H. Stagitaefolia	1	34	34	5
		2	40	40	5
		3	35	35	5
3	H. Karat 24	1	9	8	5
		2	7	7	5
		3	7	7	5
4	H. Mini Ester	1	70	70	5
		2	60	60	5
		3	80	80	5
5	H. Fold Heart	1	10	10	5
		2	9	9	5
		3	18	18	5
6	H. Kristata Alba	1	9	8	5
		2	16	16	5
		3	28	28	5
7	H. Glacier	1	19	19	5
		2	35	35	5
		3	26	26	5

Выводы

По итогам инвентаризации в 2024 году род *Hedrera* насчитывает 30 таксонов: *H.canriensis, Hedera algeriensis 'Gloire de Marengo', H.colhica Sulfur, H. helix cv. Stagittifolia, H. helix cv. Curlilic, H. helix cv. Goldheart, H. helix cv. Pittsburgh, H. helix cv. Procumbens variegate, H. helix cv. Crispa, H. helix cv. Rhomboidei, H. helix cv. Pedata, H. helix cv. Canariensis, H. helix cv. Cristata, H. helix cv. Teardrop, H. helix cv. Spetchley, H. helix cv. Cristata, H. helix cv. Sagittaefolia, H. helix cv. Mona Lisa, H. helix cv. Dragon Claw, H. helix cv. Eva, H. helix cv. Erecta, H. helix cv. Erecta¸ H. helix cv. Mini Ester, H. helix cv. Golden Ingot, H. helix cv. 24 Karat, H. helix cv. Tussie Mussie, H. helix cv. Glacier, Golden Tytte, H. helix cv. Janta* [3,4].

Результаты наблюдений за опытными видами рода *Hedera L.* в период с 2021 по 2024 год показали положительный результат. Выбранные виды успешно прошли зимний период в течение 3 лет о чём свидетельствуют таблицы 1, 2 и 3. Данные виды можно рекомендовать к применению в уличном озеленений в условия Республики Молдова.

Surse bibliografice:

1. СААКОВ С. Г. *Оранжерейные и комнатные растения и уход за ними*. Л.: Наука, 1985, 621 с.
2. *Жизнь растений:* в 6 т. / гл. ред. А. Л. ТАХТАДЖЯН. М.: Просвещение, 1982. Т. 6: Цветковые растения / под ред. А. Л. ТАХТАДЖЯНА. 543 с.
3. К.Ф. ДВОРЯНИНОВА, В.И. ШЕСТАК *Тропические и субтропические растения в оранжереях ботанического сада АН СССР.* – Кишинев: Штиинца, 1985, 192с
4. ХЕССАЙОН, ДЭВИД Г. *Все о комнатных растениях.* Кладезь, 2013, 256 с. ISBN 978-5-17-079389-1, 978-5-93395-404-0.
5. БУЛЫГИН, Н. Е. ДЕНДРОЛОГИЯ / Н. Е. Булыгин, В. Т. Ярмишко. –Москва: МГУЛ, 2003, 528с.
6. Под общ. ред. Академика АН УССР Гродзинского А.М. *Декоративные растения открытого и закрытого грунта.* – Наукова Думка 1985 г. 664 с.
7. ГОЛОВКИН, Б.Н. *Энциклопедия комнатного цветоводства.* М: Колос, 1993, 343 с.

CZU: 582.852
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p354-360

ПЕРВЫЕ ИТОГИ ФЕНОЛОГИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ ЗА ПРЕДСТАВИТЕЛЯМИ СЕМЕЙСТВА *CACTACEAE* JUSS. В НАЦИОНАЛЬНОМ БОТАНИЧЕСКОМ САДУ (ИСТИТУТЕ) ИМ. "А. ЧУБОТАРУ"

FIRST RESULTS OF PHENOLOGICAL OBSERVATIONS OF REPRESENTATIVES OF THE CACTACEAE FAMILY JUSS. AT THE NATIONAL BOTANICAL GARDEN (INSTITUTE) NAMED AFTER "AL. CIUBOTARU"

Тодираш Наталия, *к.б.н., вед. науч. сотр.*
ГУМ, НБ С(И) г. Кишинев

Todiraş Natalia *, PhD, research associate,*
USM, GBN(I) from Chisinau
ORCID: 0009-0003-6968-5, Nataliatodiras57@gmail.com

Rezume. *În acest articol sunt prezentate trăsăturile și caracteristicile familiei Cactaceae Juss. Este prezentată istoria dezvoltării colecției familiei de cactus din Grădina Botanică Națională numită după A. Chubotaru. În prezent este reprezentată de 1.030 de specii împărțite în 3 subfamilii. De trei ani, efectuăm observații fenologice ale speciilor reprezentate în colecție. Articolul prezintă rezultatele acestor observații.*
Cuvinte-cheie: *familia Cactaceae, introducere, fenologie*

Abstract. *In this article the features and characteristics of the Cactaceae Juss family are presented. The history of the development of the collection of the cactus family in the National Botanical Garden named after A. Chubotaru is given. It is currently represented by 1030 species divided into 3 subfamilies. For three years, we have been conducting phenological observations of the species represented in the collection. The article presents the results of these observations.*
Keywords: *Cactaceae family, introduction, phenology translator*

ВВЕДЕНИЕ

Представители рода Cactaceae Juss. являются в высшей степени специализированными. В процессе длительного развития в жестких аридных условиях у них возникли приспособления, направленные на экономный расход влаги и максимальное ее запасания. Это и обусловило необычность и разнообразие их форм. По современной ботанической классификации семейство *Cactaceae* Juss. содержит приблизительно 300 родов, включающих около 2500 видов. Они подразделяются на 3 подсемейства – *Peireskioideae* Schum., *Opuntioideae* Schum., *Cereoideae* Schum. Подсемейство *Peireskioideae* Schum. объединяет 3 рода наиболее древних кактусов со слабо выраженными суккулентными признаками: *Peireskia* (Plum.) Mill. (8 видов), *Rhodocactus* (Berg.) Knuth (16 видов) и *Maihuenia* Phil. (1 вид). Подсемейство *Opuntioideae* Schum. объединяет 16 родов и 500 видов характерезуется более высокой степенью суккулентности. Подсемейство *Cereoideae* Schum. является следующей ступенью развития и отличается высокой степенью суккулентности. К нему относят более 200 родов, содержащих около 2000 видов [1 стр., 225; 2 стр. 5]. Родина кактусов – Северная,

Южная и Ценральная Америка. Лишь некоторые представители рода *Rhipsalis* обнаружены в аборигенной флоре Мадакаскара и Шри–Ланка. Ареал представителей семейства не ограничивается только пустынями. В пустынях обитает всего четверть от общего числа видов. Остальные предпочитают менее суровый климат полупустынь, сухих степей, лиственных лесов или пастбищ. А 5% кактусов встречаются на вершинах деревьев во влажных тропических лесах [4, стр. 7].

В Национальном Ботаническом саду им А. Чуботару первые кактусы появились с момента создания коллекции тропических и субтропических растений с конца 1960 - начала70 х годов прошлого века. [3, стр. 55]. Динамика роста коллекции катусов представлена в таблице 1.

Таблица 1. Динамика роста коллекции кактусов

Год учета	**1980**	**1990**	**2000**	**2010**	**2020**	**2023**
Родов	95	135	130	135	139	141
Видов	583	950	775	887	996	1026

В настоящее время в нашей коллекции представлены все 3 подсемейства семейства *Cactaceae* Juss. В подсемействе *Peireskioideae* Schum. у нас имеется 3 рода 6 видов; подсемействе *Opuntioideae* Schum. – 9 родов 88 видов, в подсемействе *Cereoideae* Schum. насчитывается 133 рода 932 вида согласно последней инвентаризации семейства.

Материалы и методы

Как известно одним из основных критериев успешной интродукции в новых условиях является переход растений в генеративную фазу развития. Чтобы оценнить степень акклиматизации представителей семейства кактусовых в условиях закрытого грунта Республики Молдова были проведены фенологические наблюдения. Объектами исследования стали виды семейства *Cactaceae* Juss., имеющиеся в коллекциях нашего ботанического сада. Целью наших исследований было установить наличие фазы цветения у представителей различных подсемейств семейства Cactaceae. Методика фенологических наблюдений была следующей: один раз в 10 дней (1, 10 и 20 числа каждого месяца) отмечали стадию развития растений. Весь генеративный период развития подразделяли на следующие стадии: 1 – видимый бутон, 2 – цветение, 4 – конец цветения, 5 – плодоношение. Такая методика позволяет выявить период перехода растений в генеративную фазу и длительность каждой стадии у отдельных видов. Как известно, критерием успешности акклиматизации растений в новых условиях может служить стабильное и регулярное цветение, а также наличие плодоношения. Регулярным называется цветение наблюдаемое ежегодно. Стабильное цветение отмечается в один и тот же период каждый год. Исследование проводилось в течении 3-х лет.

Результаты и дискуссия

Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Итоги фенологических наблюдений

№	Подсемейство, Название рода	2021			2022			2023		
		общее число видов	из них цвету-щих	плод онос ящих	общее число видов	из них цвету щих	плодо носящ их	общее число видов	из них цветущ их	плод онося щих
	***Peireskioideae* Schum.**									
1	*Peireskia*	4	0	0	4	2	0	4	0	0
2	*Peireskiopsis*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
3	*Rhodocactus*	1	1	0	1	1	0	1	1	0
	***Opuntioideae* Schum.**									
4	*Quiabentia*	2	1	0	2	0	0	2	0	0
5	*Austrocylindropuntia*	7	0	0	7	0	0	8	1	0
6	*Brasiliopuntia*	1	1	0	1	1	0	1	1	0
7	*Consolea*	2	0	0	2	0	0	2	0	0
8	*Corynopuntia*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
9	*Cylindropuntia*	2	1	0	2	1	0	2	0	0
10	*Grusonia*	2	0	0	2	0	0	2	0	0
11	*Opuntia*	53	3	1	52	3	1	53	3	2
12	*Tephrocactus*	17	4	0	17	2	0	17	1	0
	***Cereoideae* Schum.**									
13	*Acanthocalicium*	7	2	0	7	2	0	7	3	0
14	*Acanthocereus*	2	0	0	2	1	1	2	0	0
15	*Acantholobivia*	1	0	0	1	1	0	1	0	0
16	*Acharagma*	2	0	0	2	1	0	2	1	0
17	*Akersia*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
18	*Ariocarpus*	1	1	1	1	1	1	1	0	0
19	*Astrophytum*	20	18	10	20	18	12	20	14	10
20	*Austrocephalocereus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
21	*Aylostera*	17	11	2	16	7	2	17	8	5
22	*Aztekium*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
23	*Bartsella*	1	0	0	1	0	0	1	1	0
24	*Brachycalycium*	2	0	0	2	0	0	2	1	0
25	*Bolivicereus*	0	0	0	1	1	0	1	1	0
26	*Brasilicacctus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
27	*Carnegiea*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
27	*Cephalocereus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
28	*Cephalocleistocactus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
29	*Cereus*	9	1	0	9	0	0	9	0	0
30	*Chamaecereus*	4	4	0	4	4	0	4	2	0
31	*Chamaelobivia*	2	2	0	2	2	0	4	1	0
32	*Cintia*	1	0	0	1	1	0	1	1	0
33	*Cleistocactus*	14	9	1	14	8	2	14	6	0
34	*Coleocephalocereus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0

35	*Cochhemia*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
36	*Copiapoa*	17	8	0	20	9	4	20	9	5
37	*Corryocactus*	1	0	0	1	0	0	1	1	1
38	*Coryphantha*	26	14	3	26	13	6	25	8	5
39	*Dendrocereus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
40	*Denmosa*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
41	*Digitorebutia*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
42	*Discocactus*	1	1	0	1	1	0	1	1	0
43	*Dolichothele*	12	12	3	10	10	6	9	8	6
44	*Echinocactus*	5	1	1	4	1	1	4	0	0
45	*Echinocereus*	37	13	2	36	14	6	37	13	4
46	*Echinofossulocactus (Stenocactus)*	20	18	0	23	16	7	22	19	7
47	*Echinopsis*	13	9	2	12	8	0	13	8	2
48	*Epithelantha*	2	0	0	2	1	0	2	1	1
49	*Echinomastus*	1	0	0	1	0	0	1	1	0
50	*Eriocactus*	2	2	0	2	2	1	2	1	0
51	*Eriocereus*	6	5	5	6	3	2	7	0	0
52	*Escobaria*	8	1	0	8	1	1	8	0	0
53	*Espostoa*	10	0	0	11	1	1	10	1	1
54	*Espostoa x Cleistocactus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
55	*Eulychnia*	2	0	0	2	0	0	2	0	0
56	*Ferocactus*	21	3	1	21	5	1	22	2	0
57	*Frailea*	4	0	0	4	0	0	3	0	0
58	*Gymnocactus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
59	*Gymnocalycium*	46	20	4	51	26	10	54	34	9
60	*Gymnocereus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
61	*Haageocereus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
62	*Hamalocephala*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
63	*Hamatacactus*	4	3	3	4	4	2	4	3	3
64	*Harrisia*	5	0	0	5	2	1	6	2	1
65	*Heliabravoa (Polaskia)*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
66	*Helianthocereus*	6	0	0	6	0	0	4	1	1
67	*Hertrichocereus*	1	0	0	1	1	0	1	1	0
68	*Horridocactus*	2	1	0	2	1	1	2	1	0
69	*Islaya*	1	1	0	1	1	1	1	0	0
70	*Lepidocoryphantha*	2	0	0	2	0	0	2	0	0
71	*Leuchtenbergia*	1	1	1	1	1	1	1	1	1
72	*Lobivia*	34	22	0	36	14	0	35	17	1
73	*Lophocereus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
74	*Lophophlora*	2	2	2	2	2	2	2	2	2
75	*Loxanthocereus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
76	*Mammillaria*	206	182	57	207	173	96	206	173	134
77	*Machaerocereus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0

78	*Marginatocereus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
80	*Matucana*	10	6	0	13	6	1	12	5	1
81	*Mediolobivia*	8	4	2	9	4	2	7	2	0
82	*Melocactus*	13	2	2	14	2	2	16	2	2
83	*Monvillea*	2	0	0	2	1	1	2	1	1
84	*Morawetzia*	5	0	0	5	0	0	5	0	0
85	*Myrtillocactus*	1	1	0	1	1	0	1	0	0
86	*Neobuxbaumia*	2	1	0	2	1	0	2	1	1
87	*Neochilenia*	19	10	1	20	15	9	19	12	8
88	*Neoporteria*	6	2	0	6	4	3	5	2	0
89	*Neylloydia*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
90	*Nictocereus*	1	0	0	1	0	0	1	1	0
91	*Notocactus*	25	11	5	27	19	5	26	19	5
92	*Obregonia*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
93	*Oreocereus*	5	0	0	5	0	0	5	0	0
94	*Pachycereus*	3	0	0	3	0	0	3	0	0
95	*Parodia*	20	10	2	22	11	2	22	11	1
96	*Pediocactus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
97	*Pelecyphora*	2	1	0	2	0	0	2	1	0
98	*Pfeiffera*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
99	*Pilosocereus*	8	0	0	8	1	0	7	2	1
101	*Praecereus*	1	0	0	1	1	0	1	0	0
102	*Pseudoespostoa*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
103	*Pseudolobivia*	10	8	1	10	8	1	9	5	0
104	*Puna*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
105	*Pterocactus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
106	*Rathabunia*	2	1	1	2	0	0	2	0	0
107	*Rebutia*	31	22	5	32	19	5	32	20	1
108	*Recheiocactus*	1	0	0	0	0	0	0	0	0
109	*Ritterocereus*	0	0	0	1	0	0	1	0	0
110	*Rooksbya*	1	1	1	1	1	1	1	1	1
111	*Roseocereus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
112	*Sclerocactus*	1	0	0	1	1	0	1	1	0
113	*Samapaticereus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
114	*Setiechinopsis*	1	0	0	1	0	0	1	1	1
115	*Soehrensia*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
116	*Stephanocereus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
117	*Stetsonia*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
118	*Stenocereus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
119	*Sulcorebutia*	5	2	0	7	1	0	7	4	0
120	*Thelocactus*	8	4	1	8	3	2	10	4	2
121	*Trichocereus*	14	1	1	12	0	0	12	0	0
122	*Turbinicarpus*	11	7	0	13	6	2	12	6	2
123	*Weingartia*	7	4	1	7	3	0	7	2	0
124	*Wigginsia*	8	2	1	8	3	3	8	1	1

125	*Winterocereus*	2	1	0	2	1	0	2	1	0
126	*Yavia*	1	0	0	1	0	0	0	0	0
128	*Acantorhipsalis*	1	1	1	1	1	1	1	1	1
129	*Criptocereus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
130	*Disocactus*	3	2	2	2	1	1	2	1	1
131	*Epiphyllopsis*	2	1	0	2	1	0	2	2	0
132	*Epiphyllum*	4	4	1	4	3	1	4	0	0
133	*Erytrorhipsalis*	1	1	1	1	1	1	1	1	1
134	*Hatiora*	1	1	0	1	1	0	2	1	0
135	*Heliocereus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
136	*Hylocereus*	2	0	0	2	0	0	3	0	0
137	*Lepismium*	6	1	0	6	3	1	6	2	1
138	*Marniera*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
139	*Pseudorhipsalis*	2	1	0	2	2	0	2	1	1
140	*Rhipsalis*	33	20	12	33	17	10	30	12	10
141	*Schlumbergera*	7	7	0	7	7	0	7	2	0
142	*Selenicereus*	4	2	0	4	2	0	4	2	0
143	*Weberocereus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
144	*Werckleocereus*	1	0	0	1	0	0	1	0	0
145	*Zigocactus*	1	1	0	1	1	0	1	1	0
	Total	**1015**	**521**	**140**	**1036**	**519**	**223**	**1033**	**484**	**244**

Как видно из таблицы 2 генеративная фаза развития наблюдалась в среднем у 50% наблюдаемых растений. Из посемейства *Peireskioideae* Schum. стабильное и регулярное цветенин наблюдалось всего у одного вида – *Rhodocactus grandifolius* Knuth. Из 88 видов подсемейства *Opuntioideae* Schum. стабильный и регулярный переход в генеративную фазу развития имел место лишь у трех видов: *Brasoliopuntia brasiliensis* (Willd.) Berger *и два вида из рода Opuntia: Opuntia bergeriana* Web. и *Opuntia phaeacantha* Eng. Из представителей подсемействеа Cereoideae Schum. которое в коллекциях насчитывает 133 рода 932 вида лишь у представителей 13 родов наблюдалось массовое, регулярное и стабильное цветение. Это род *Astrophytum* (генеративная фаза имела место у 18 видов из 20), род *Aylostera* (соотвественно 8 из 17), *Cleistocactus* (у 8 видов из 14), *Coriphantha* (у 13 видов из 26), *Stenocactus* (у 19 видов из 22), *Gymnocalycium* (у 19 видов из 22), *Mammilaria* (у 173 видов из206), *Notocactus*(у 19 видов из26), *Rebutia* (у 20 видов из 32). Из видов тропических кактусов регулярное и стабильное цветение наблюдалось у *Acantorhipsalis monacantha* Br.&Rose, *Erytrorhipsalis pilocarpa* Berger., и у 12 видов *Phipsalis* из 20 имеющихся в коллекциях.

Выводы

Как показал анализ данных, полученных в результате трехлетних фенологических наблюдений представители семейства *Cactaceae* Juss. коллекции Национального ботанического сада Республики Молдова достаточно успешно акклиматизируются в условиях закрытого грунта. Около 50% коллекционных растений достигают генеративной фазы развития. У 348 видов пустынных и 14 видов тропических кактусов наблюдается регулярное и стабильное цветение.

Bibliografie

1. Backeberg C. "*Mammillaria* Haw." "Das Kakteenlexikon" Jena, 1979, s. 225-264.
2. Борисенко Е.И. « Кактусы» Справочник , «Наукова думка», Киев, 1986, стр. 5-13.
3. Дворянинова К.Ф., Шесвтак В.И. «Тропические и субтропические растения в оранжереях Ботанического сада АН МССР», «Штиинца», Кишинев, 1983, стр. 55-61.
4. Кунте Л. «Кактусы» Иллюстрированная энциклопедия, «Лабиринт пресс», Москва, 2004, стр. 7-8.

MATERIALE NOI ȘI BIOTEHNOLOGII

NEW MATERIALS AND BIOTECHNOLOGIES

CZU: 579.6
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p362-369

ANTIMICROBIAL POTENTIAL OF GALLIUM NITRATE AGAINST *STAPHYLOCOCCUS AUREUS*: INHIBITION OF PLANKTONIC GROWTH AND BIOFILM FORMATION ON TITANIUM SURFACES

POTENȚIALUL ANTIMICROBIAN AL NITRATULUI DE GALIU ÎMPOTRIVA *STAPHYLOCOCCUS AUREUS*: INHIBAREA CREȘTERII PLANKTONICE ȘI A FORMĂRII BIOFILMELOR PE SUPRAFEȚELE DE TITAN

Amanda Stefanie Jabur de Assis, *PhD student, UFSCar,*
Federal University of São Carlos
ORCID: 0000-0002-2675-2898, amanda.jabur@gmail.com

Juliana Cristina de Oliveira Ramos, *PhD student, UFSCar,*
Federal University of São Carlos
ORCID: 0000-0002-5445-8872, julianac_ramos@yahoo.com.br

Iolanda Cristina Silveira Duarte, *PhD, professor, UFSCar,*
Federal University of São Carlos
ORCID: 0000-0002-9141-1010, iolanda@ufscar.br

Abstract. *Hospital-acquired infections remain a significant concern in modern healthcare, particularly those resulting from invasive medical procedures. According to the World Health Organization (2020), a considerable proportion of hospitalized patients contract infections during their stay. Among the leading causative agents, Escherichia coli and Staphylococcus aureus have been extensively reported as major contributors to these infections. Over time, these bacteria have developed resistance to multiple antibiotics, limiting treatment options and emphasizing the need for innovative antimicrobial strategies. Gallium (Ga^{3+}) has emerged as a promising alternative due to its physicochemical similarity to iron (Fe^{3+}), which enables it to disrupt bacterial metabolic processes. This property allows gallium to interfere with the growth of both planktonic bacteria and biofilms. In this study, serial microdilution assays were conducted to determine the minimum inhibitory concentration (MIC) of gallium nitrate ($Ga(NO_3)_3$) required to inhibit E. coli and S. aureus. The findings revealed that bacterial growth was significantly reduced at concentrations of 11.25 μM for E. coli and 1.40 μM for S. aureus. These results indicate that even low concentrations of $Ga(NO_3)_3$ effectively suppressed the proliferation of these nosocomial pathogens, demonstrating a potential advantage over previously reported antimicrobial approaches.*
Keywords: *gallium nitrate, nosocomial infections, antimicrobial resistance, pathogens.*

Rezumat. *Infecțiile dobândite în spital rămân o preocupare semnificativă în asistența medicală modernă, în special cele rezultate din proceduri medicale invazive. Potrivit Organizației Mondiale a Sănătății (2020), o proporție considerabilă dintre pacienții internați contractează infecții în timpul șederii lor. Printre principalii agenți cauzali, Escherichia coli și Staphylococcus aureus au fost raportate pe larg ca contribuitori majori la aceste infecții. De-a lungul timpului, aceste bacterii au dezvoltat rezistență la mai multe antibiotice, limitând opțiunile de tratament și subliniind nevoia de strategii antimicrobiene inovatoare. Galiul (Ga^{3+}) a apărut ca o alternativă promițătoare datorită asemănării sale fizico-chimice cu fierul (Fe^{3+}), care îi permite să perturbe procesele metabolice bacteriene. Această proprietate permite galiului să interfereze cu creșterea atât a*

bacteriilor planctonice, cât și a biofilmelor. În acest studiu, s-au efectuat teste de microdiluție în serie pentru a determina concentrația minimă inhibitoare (MIC) de nitrat de galiu ($Ga(NO_3)_3$) necesară pentru a inhiba E. coli și S. aureus. Descoperirile au arătat că creșterea bacteriană a fost redusă semnificativ la concentrații de 11,25 μM pentru E. coli și 1,40 μM pentru S. aureus. Aceste rezultate indică faptul că chiar și concentrațiile scăzute de $Ga(NO_3)_3$ au suprimat în mod eficient proliferarea acestor agenți patogeni nosocomiali, demonstrând un avantaj potențial față de abordările antimicrobiene raportate anterior.
Cuvinte-cheie: *nitrat de galiu, infecții nosocomiale, rezistență antimicrobiană, agenți patogeni.*

Introduction

Healthcare-associated infections (HAIs), also known as nosocomial infections, have become an increasing concern in recent decades. According to the World Health Organization (2020), approximately 23.6% of hospitalized patients develop at least one type of infection during their stay. The most prevalent causative agents of these infections are gram-negative (34–64%) and gram-positive (16–40%) bacteria, with Escherichia coli and Staphylococcus aureus being among the most identified pathogens in hospital environments [1].

The accidental discovery of penicillin by Alexander Fleming in 1928 revolutionized the treatment of bacterial infections, leading to the widespread development and use of antibiotics [2]. However, in recent years, the misuse and overprescription of these drugs have contributed significantly to bacterial resistance. According to data from the Center for Disease Control and Prevention (CDC), nearly 28% of antibiotic prescriptions in the United States have been deemed unnecessary, leading to increased bacterial tolerance and rendering some treatments ineffective (CDC, 2020). This growing resistance presents a major challenge, necessitating the urgent development of novel antimicrobial alternatives.

One promising approach involves the use of non-essential metals with antimicrobial properties. Many chemical elements exhibit antimicrobial effects, either by biochemical interference or molecular mimicry [3]. Among these, gallium (Ga^{3+}) has attracted attention due to its ability to inhibit microbial growth through mechanisms linked to its physicochemical similarities to iron (Fe^{3+}) [4]. Gallium's atomic and ionic properties, including its radius, crystalline structure, ionization potential, and electronegativity, closely resemble those of iron, allowing it to be mistakenly incorporated into bacterial metabolic processes [5, 6]. This characteristic, often described as a "Trojan Horse" effect, enables gallium to disrupt essential bacterial functions such as DNA synthesis, metabolism, and respiration by interfering with iron-dependent pathways [7].

Given the increasing threat of antibiotic-resistant bacteria, this study aims to contribute to ongoing research on alternative antimicrobial agents. Recognizing the promising effects of gallium compounds reported in the literature, this work investigates the minimum inhibitory concentration (MIC) of gallium nitrate ($Ga(NO_3)_3$) against *E. coli* and *S. aureus*. The findings from this study may aid in the development of novel antimicrobial agents capable of effectively countering drug-resistant bacterial infections.

Experimental Procedure

The antimicrobial potential of gallium nitrate ($Ga(NO_3)_3$) was evaluated against Staphylococcus aureus ATCC 6538, a gram-positive bacterial strain commonly associated with hospital infections. Initially, S. aureus was cultured under anaerobic conditions at 37°C for 18 hours in Tryptic Soy Agar

(TSA). For susceptibility testing, bacterial cultures were transferred to Mueller-Hinton Broth (MHB) and incubated aerobically in 96-well microplates at the same temperature.

The gallium compound used in the study, $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (99.9% trace metals basis, Sigma-Aldrich®, USA), was dissolved in 1.0 M sodium citrate buffer to prevent precipitation. When initially diluted in water, the solution exhibited acidification (pH 2.3–2.5) and increased turbidity due to $Ga(OH)_3$ precipitate formation, interfering with spectrophotometric measurements. To minimize these effects, the pH was adjusted to 7.0–8.0 using NaOH, ensuring stability for subsequent experiments.

The minimum inhibitory concentration (MIC) of $Ga(NO_3)_3$ was determined using a microdilution assay in which 200 µL of MHB supplemented with $Ga(NO_3)_3$ at concentrations ranging from 0.17 to 90 µM were transferred to 96-well plates. The wells were inoculated with 10^7 CFU/mL of S. aureus, prepared in the same broth. Since higher concentrations of $Ga(NO_3)_3$ resulted in the formation of flocs, 10 µL of 0.2% EDTA solution was added to each well to eliminate potential interference in absorbance readings. The plates were incubated at 35°C for 24 hours, and microbial growth was assessed at 540 nm using a Synergy HTX Multimode Reader (Brazil).

To assess the effect of $Ga(NO_3)_3$ on biofilm formation, titanium coupons (10 × 10 mm, 2 mm thickness, grade II) were polished using SiC abrasive papers and sequentially washed with neutral detergent, distilled water, and 70% ethyl alcohol. The cleaned coupons were exposed to three different conditions: (i) MHB supplemented with 90 µM $Ga(NO_3)_3$ (negative control), (ii) MHB containing 10^7 CFU/mL of S. aureus (positive control), and (iii) MHB supplemented with 90 µM $Ga(NO_3)_3$ and S. aureus (treatment). After incubation at 37°C for 18 hours, coupons were rinsed with sterile distilled water, dried under laminar airflow, and analyzed using scanning electron microscopy (SEM) at 300x and 1500x magnifications (JEOL – JSM-IT200A, Brazil) to observe bacterial adherence.

The cytotoxicity of $Ga(NO_3)_3$ was evaluated using normal hamster lung cells (V79 lineage). Cells were seeded at 1×10^5 cells/well in 96-well plates and incubated at 37°C under 5% CO_2. After 24 hours, increasing concentrations of $Ga(NO_3)_3$ (39.10 to 273.71 µM) were applied to the cells and incubated for another 24 hours. After treatment, the culture medium was removed, and the cells were washed with phosphate-buffered saline (PBS). The viability of the cells was assessed using the MTT assay, where 100 µL of 0.5 mg/mL MTT solution was added to each well, followed by 3-hour incubation at 37°C under 5% CO_2. The MTT solution was then removed, and 100 µL of dimethyl sulfoxide (DMSO) was added to dissolve the formazan crystals formed by metabolically active cells. Absorbance was measured at 570 nm using a microplate reader (RCHISTO Tecan Infinite®, Brazil).

All experiments were conducted in quadruplicate, and statistical analysis was performed using one-way analysis of variance (ANOVA) followed by Tukey's test, with a significance level of $p<0.05$. Data were processed using OriginPro 2021b (version 9.85).

Results and discussion

The inhibitory effect of gallium nitrate ($Ga(NO_3)_3$) against Staphylococcus aureus ATCC 6538 was evaluated in Mueller-Hinton Broth (MHB). At higher concentrations, $Ga(NO_3)_3$ precipitation interfered with absorbance readings, making accurate MIC determination challenging. However, results confirmed that $Ga(NO_3)_3$ effectively inhibited 50% of bacterial growth at 1.40 µM (Figure 1)

compared to the positive control ($p < 0.05$). The negative control, consisting of MHB supplemented only with $Ga(NO_3)_3$, showed no interference in absorbance measurements, confirming the compound's inhibitory effect.

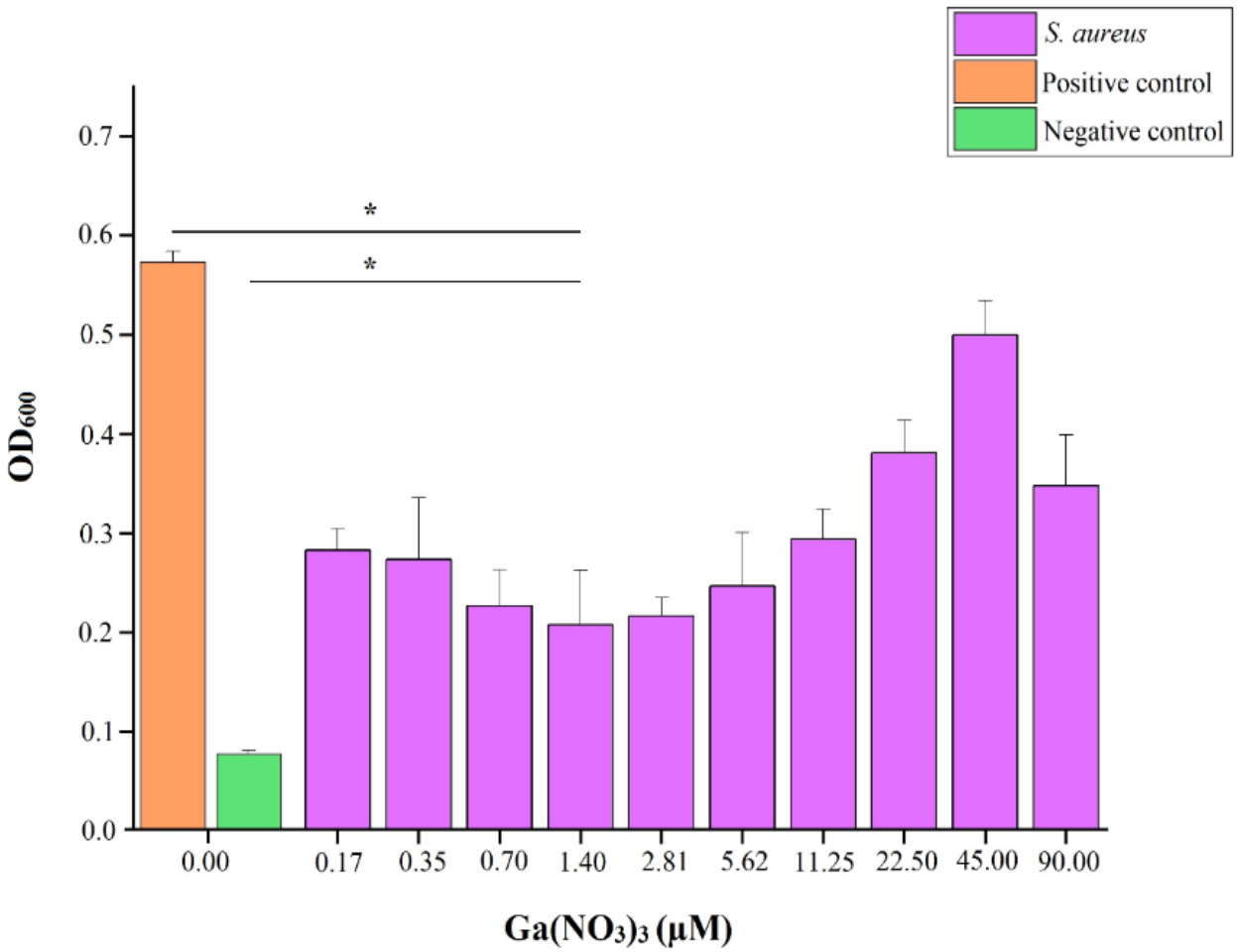


Figure 1. Susceptibility of *S. aureus* treated with $Ga(NO_3)_3$. Statistical significance between the absorbances data of positive and negative control against the pathogen data is indicated by asterisk (* P<0.05)

Scanning electron microscopy (SEM) analysis was performed to evaluate the impact of $Ga(NO_3)_3$ on biofilm formation on titanium surfaces. Cleaned and sanitized titanium coupons displayed a uniform surface, as shown in Figures 2A and 2B. In the presence of 90 µM $Ga(NO_3)_3$, no typical *S. aureus* biofilm structures were observed (Figures 2G and 2H), contrasting with untreated coupons where a well-developed biofilm was present (Figures 2E and 2F). The absence of biofilm formation in the gallium-treated samples suggests that $Ga(NO_3)_3$ effectively inhibits bacterial adhesion and subsequent biofilm development on titanium surfaces. The surface topography in treated samples indicated the presence of gallium adsorption, potentially contributing to its antimicrobial action.

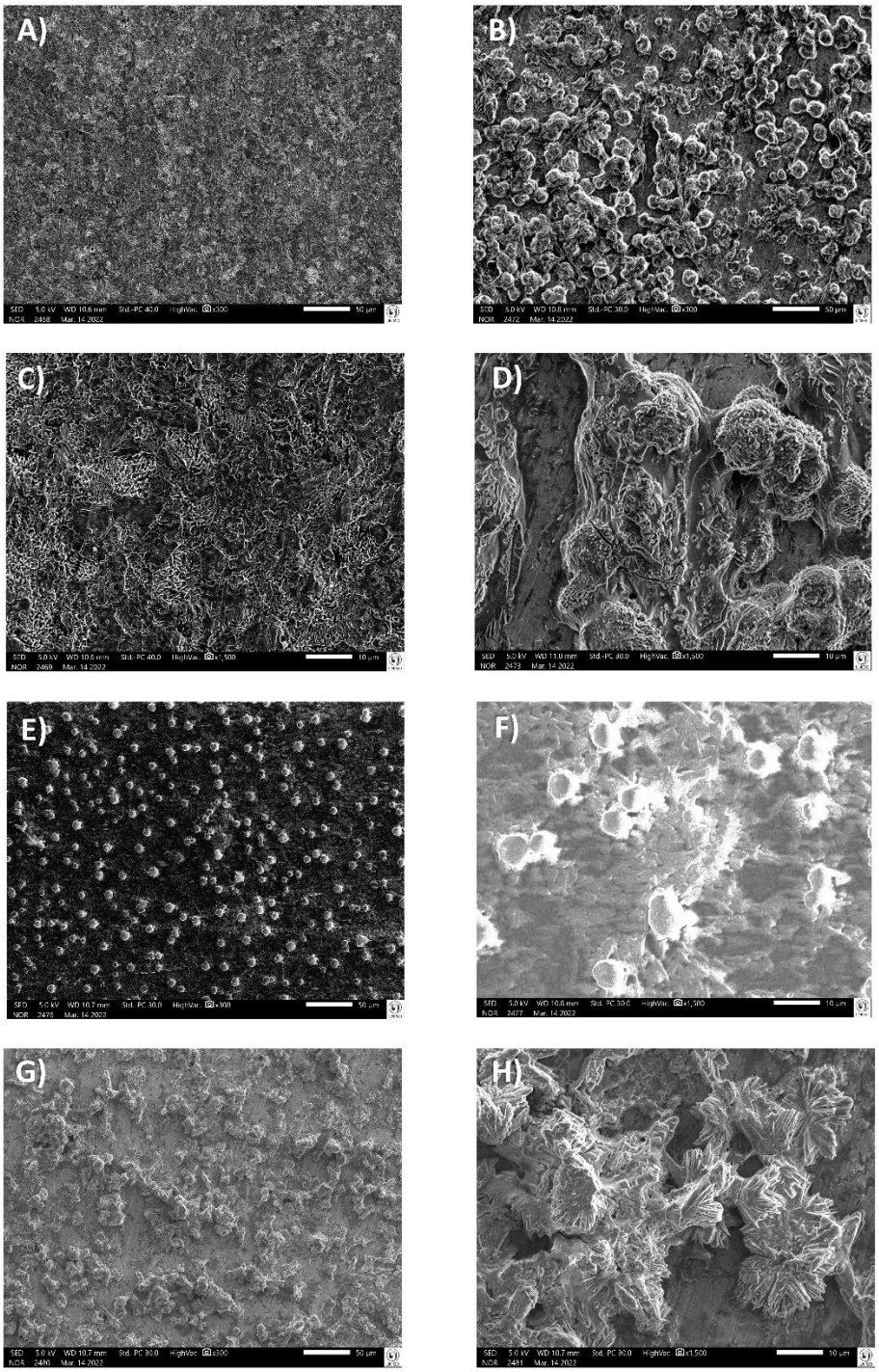


Figure 2. Scanning electron microscopy of *S. aureus* biofilm on titanium surfaces in the presence and absence of $Ga(NO_3)_3$

Images were captured for a clean and sanitized titanium coupon (A and B), a titanium coupon treated with MHB supplemented $Ga(NO_3)_3$ (C and D), a titanium coupon immersed in MHB with the addition of *S. aureus* (E and F), and a titanium coupon immersed in MHB supplemented with $Ga(NO_3)_3$ with the addition of *S. aureus* (G and H). Two resolutions were used to obtain the images: 300x (A, C, E, and G) and 1500x (B, D, F, and H).

Cytotoxicity assessments using V79 hamster lung cells demonstrated low cytotoxicity at all tested $Ga(NO_3)_3$ concentrations (39.10–273.71 μM), as revealed by the MTT assay (Figure 3). These

findings indicate that gallium nitrate selectively inhibits bacterial growth without adversely affecting healthy mammalian cells, reinforcing its potential as a safe antimicrobial agent.

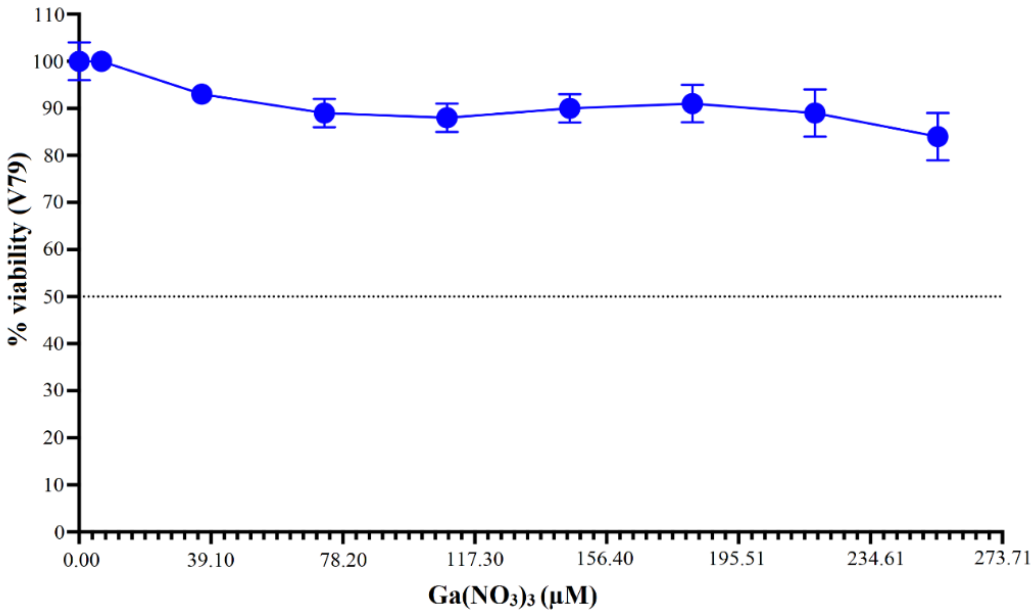


Figure 3. V79 lineage cell viability in the presence of different concentrations of $Ga(NO_3)_3$

The antimicrobial mechanism of Ga^{3+} relies on its ability to mimic Fe^{3+}, a crucial ion for bacterial metabolism, allowing it to act as a "Trojan Horse" by interfering with iron-dependent enzymatic pathways [8, 9]. Given the rise of multidrug-resistant (MDR) infections in orthopedic implants, gallium-based treatments could be a promising alternative to prevent bacterial colonization on medical devices. However, initial dilution of $Ga(NO_3)_3$ in aqueous media resulted in precipitation due to $Ga(OH)_3$ formation, a phenomenon previously described by Tsukatania et al. (2012) and Zhao et al. (2008) [10, 11]. This challenge was overcome by using sodium citrate buffer, maintaining solution stability and minimizing turbidity, in agreement with findings by Rzepishevska et al. (2011)[7].

Despite partial bacterial resistance to gallium-based treatments, this study demonstrated significant antimicrobial efficacy against *S. aureus*, with 50% inhibition achieved at 1.40 µM. Previous studies have reported higher MIC values; for example, Garcia et al. (2016) found that PMMA and calcium sulfate ($CaSO_4$) loaded with $Ga(NO_3)_3$ required 16–64 µM to inhibit *S. aureus* and *Staphylococcus epidermidis*, respectively [12]. Similarly, Gugala et al. (2019) determined that much higher concentrations (15,620–31,250 µM) were needed to inhibit *E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *S. aureus*, highlighting the efficiency of lower gallium concentrations used in this study [13].

Biofilm inhibition findings also align with those from Dong et al. (2017), who tested $Ga(NO_3)_3$ coatings on titanium surfaces [14]. Their results demonstrated effectiveness against *P. aeruginosa*, whereas inhibition against *S. aureus* was limited. Here, 90 µM $Ga(NO_3)_3$ effectively prevented *S. aureus* biofilm formation on titanium, supporting its role in implant-associated infection control. Moreover, studies by Best et al. (2020) and Rodríguez-Contreras et al. (2020) demonstrated that gallium-modified biomaterials provided antibacterial protection without cytotoxicity, further validating its biocompatibility and antimicrobial potential [15, 16].

Taken together, these results confirm that gallium nitrate exhibits strong antibacterial activity against planktonic and biofilm-forming S. aureus at concentrations significantly lower than those previously reported. Additionally, its low cytotoxicity makes it a suitable candidate for coatings in medical implants to prevent healthcare-associated infections (HAIs). Further research should explore the long-term stability of gallium-modified biomaterials and assess its efficacy against other clinically relevant pathogens commonly associated with hospital infections.

Conclusion

This study highlights the antimicrobial potential of gallium nitrate ($Ga(NO_3)_3$) against Staphylococcus aureus, a major pathogen responsible for healthcare-associated infections (HAIs). The results demonstrated that $Ga(NO_3)_3$ effectively inhibited 50% of planktonic bacterial growth at a concentration of 1.40 μM, while also preventing biofilm formation on titanium surfaces at 90 μM. The absence of biofilm structures in the gallium-treated samples suggests that $Ga(NO_3)_3$ disrupts bacterial adhesion and biofilm maturation, which is crucial for preventing implant-associated infections. Additionally, cytotoxicity assays using V79 mammalian lung cells confirmed that $Ga(NO_3)_3$ exhibited low toxicity across all tested concentrations (39.10–273.71 μM), reinforcing its biocompatibility and potential clinical applications. Compared to previously reported MIC values for various bacterial strains, the concentrations used in this study were significantly lower, further supporting gallium's efficacy as an antimicrobial agent.

Given the increasing prevalence of antibiotic-resistant bacteria, gallium-based treatments represent a promising alternative for infection control in medical settings. Its ability to interfere with iron-dependent bacterial metabolism through a "Trojan Horse" mechanism provides an effective strategy against multidrug-resistant pathogens. Furthermore, the successful immobilization of gallium onto titanium surfaces suggests its potential use in medical implants, reducing the risk of post-surgical infections.

Future studies should focus on optimizing gallium formulations, assessing their long-term stability, and evaluating its efficacy against other clinically relevant bacterial strains. Investigating the synergistic effects of $Ga(NO_3)_3$ with existing antibiotics could further enhance its therapeutic applications. Overall, this study supports the development of gallium-based antimicrobial coatings and biomaterials as innovative strategies for combating HAIs and biofilm-associated infections in medical devices.

Bibliography

1. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Global Report on the Epidemiology and Burden of Sepsis. World Health Organization [online]. 2020.
2. FLEMING, A. In-vitro Tests of Penicillin Potency. The Lancet [online]. 1942, 239(6180), 732-733.
3. LEMIRE, J. A.; HARRISON, J. J.; TURNER, R. J. Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications. Nature Reviews Microbiology [online]. 2013, 11(6), 371-384. doi:10.1038/nrmicro3028.
4. KANEKO, Y.; THOENDEL, M.; OLAKANMI, O.; BRITIGAN, B. E.; SINGH, P. K. The transition metal gallium disrupts *Pseudomonas aeruginosa* iron metabolism and has antimicrobial and antibiofilm activity. Journal of Clinical Investigation [online]. 2007, 117(4), 877-888. doi:10.1172/JCI30783.
5. CHITAMBAR, C. R. The therapeutic potential of iron-targeting gallium compounds in human disease: From basic research to clinical application. Pharmacological Research [online]. 2017, 115, 56-64. doi:10.1016/j.phrs.2016.11.009.

6. HEGGE, A. B.; BRUZZELL, E.; KRISTENSEN, S.; TØNNESEN, H. H. Photoinactivation of *Staphylococcus epidermidis* biofilms: a study of the mechanisms involved and the effect of photoinactivation on the biofilm matrix. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology [online]. 2012, 117, 164-171.
7. RZHEPISHEVSKA, O.; EKSTRAND-HAMMARSTRÖM, B.; POPP, M.; BJÖRN, E.; BUCHT, A.; SJÖSTEDT, A.; ANTTI, H. The antibacterial activity of Ga^{3+} is influenced by ligand complexation as well as the bacterial carbon source. Antimicrobial Agents and Chemotherapy [online]. 2011, 55(11), 5568-5580.
8. LI, Y.; LIU, Y.; HUANG, Y.; YANG, B. Advancement of Gallium and Gallium-Based Compounds as Antibacterial Agents. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology [online]. 2022, 10, 827960.
9. MICHALSKA, K.; KAROCKI, A.; KAWIAK, A. Antimicrobial Activity of Gallium(III) Compounds: Pathogen-Dependent Inhibition and Mechanisms of Action. Cellular and Molecular Biology Letters [online]. 2022, 27(1), 54.
10. TSUKATANI, T.; SUENAGA, H.; SHIGA, M.; NOGUCHI, K.; ISHIYAMA, M.; MATSUMOTO, K. Colorimetric cell proliferation assay for microorganisms in microtiter plate using water-soluble tetrazolium salts. Journal of Microbiological Methods [online]. 2012, 89(2), 231-236.
11. ZHAO, H.; PATEL, V.; LE, V. H. Solubility of gallium nitrate in aqueous solutions. Journal of Chemical & Engineering Data [online]. 2008, 53(11), 2586-2588.
12. GARCIA, R. A.; TENNENT, D. J.; CHANG, D.; WENKE, J. C.; SANCHEZ, C. J. An In Vitro Comparison of PMMA and Calcium Sulfate as Carriers for the Local Delivery of Gallium(III) Nitrate to Staphylococcal-Infected Surgical Sites. BioMed Research International [online]. 2016, 1-11. doi:10.1155/2016/7078989.
13. GUGALA, N.; VU, D.; PARKINS, M. D.; TURNER, R. J. Specificity in the Susceptibilities of *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus* Clinical Isolates to Six Metal Antimicrobials. Antibiotics [online]. 2019, 8, 51. doi:10.3390/antibiotics8020051.
14. DONG, J.; WANG, B.; XIANG, B.; YANG, J.; GONG, Z.; WANG, Z.; HUANG, Y. Research on the effect of TiO_2 nanotubes coated by gallium nitrate on *Staphylococcus aureus–Escherichia coli* biofilm formation. Journal of Clinical Laboratory Analysis [online]. 2020, 34(9), e23417.
15. BEST, M. G.; LAM, S. J.; WARKIANI, M. E.; BLENCOWE, A. Bioresponsive Antibacterial Polysaccharide-Based Hydrogels for Tissue Engineering. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology [online]. 2020, 8, 595206.
16. RODRÍGUEZ-CONTRERAS, A.; GUILLEM-MARTI, J.; CALVO, C.; FERNÁNDEZ-CALDERÓN, M. C. Development of Novel Dual-Action Coatings with Osteoinductive and Antibacterial Properties for 3D-Printed Titanium Implants. International Journal of Molecular Sciences [online]. 2020, 21(18), 6942.

CZU: 579.8
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p370-374

ACTINOBACTERII CU PROPRIETĂȚI ANTAGONISTE FAȚĂ DE REPREZENTANȚII GENULUI *FUSARIUM*

ACTINOBACTERIA WITH ANTAGONISTIC PROPERTIES AGAINST REPRESENTATIVES OF THE GENUS *FUSARIUM*

***Bîrsa Maxim**, dr. în biologie,*
IMB al UTM din Chișinău
***Balan Ludmila**, dr. în biologie,*
IMB al UTM din Chișinău
***Bogdan-Golubi Nina**, dr. în biologie,*
IMB al UTM din Chișinău
***Moldovan Cristina**, drd.,*
IMB al UTM din Chișinău

***Bîrsa Maxim**, PhD,*
IMB of TUM from Chisinau,
ORCID: 0000-0003-3068-1719, maxim.birsa@imb.utm.md
***Balan Ludmila**, PhD,*
IMB of TUM from Chisinau,
ORCID: 0000-0002-8319-6808, ludmila.batir@imb.utm.md
***Bogdan-Golubi Nina**, PhD,*
IMB of TUM from Chisinau,
ORCID: 0000-0003-2199-4414, nina.bogdan@imb.utm.md
***Moldovan Cristina**, PhD student,*
IMB of TUM from Chisinau,
ORCID: 0000-0003-1634-0344, cristina.moldovan@imb.utm.md

Rezumat. *Actinobacteriile păstrate în cadrul CNMN au fost testate împotriva F. oxysporum CNMN-FF-06 și F. solani CNMN-FF-07 prin diferite metode de cultivare. Rezultatele au demonstrat faptul că tulpinile au avut activitate antagonistă față de F. solani mai sporită comparativ cu F. oxysporum, conform ambelor experiențe prin metoda difuzimetrică cu utilizarea blocurilor de agar și metodei difuziei prin godeuri. Culturile testate au prezentat un diametru diferit al zonelor de inhibiție, tulpina Actinomadura sp. 36 a avut o activitate antifungică pronunțată împotriva F. solani CNMN-FF-07, zonele de inhibiție au variat între 19,7-21,3 mm.*
Cuvinte-cheie: *screening-ul actinobacteriilor; activitate antifungică; Fusarium.*

Abstract. *Actinobacteria stored in the NCNM were tested against F. oxysporum CNMN-FF-06 and F. solani CNMN-FF-07 through different culturing methods. The results demonstrated that the strains had greater antagonistic activity against F. solani in comparison with F. oxysporum, according to both experiments by the disc diffusion method using agar blocks and the well diffusion method. The tested cultures showed a different diameter of the inhibition zones, the Actinomadura sp. 36 strain had a pronounced antifungal activity against F. solani CNMN-FF-07, the inhibition zones ranged between 19.7-21.3 mm.*
Keywords: *screening of actinobacteria; antifungal activity; Fusarium.*

Introduction

Phytopathogens seriously affect the quality and quantity of crops, which possess a threat to food security on a global scale. Plant diseases caused by fungi are one of the dangerous factors for global agriculture [10]. Currently, the main means of combating phytopathogenic micromycetes are chemical pesticides, despite the fact that they can harm the health of the final consumer [2]. Various methods can serve as an alternative source of combating phytopathogenic fungi, but among them, biological control is becoming increasingly popular [9].

Microorganisms such as fungi, bacteria and actinobacteria are used as biological control agents worldwide for sustainable agriculture. Scientists increasingly isolate actinobacteria from various ecosystems; they are of interest primarily for their ability to synthesize various bioactive metabolites [9]. Approximately 45% of drugs are obtained on the basis of metabolites synthesized by actinobacteria. Secondary metabolites produced by actinobacteria have antibacterial, anticancer, and especially antifungal activity, which is widely used in pharmaceuticals and industry [12].

The two main ways in which actinobacteria can protect plants from a variety of plant pathogens are by synthesizing enzymes that destroy the cell wall of fungi and by producing antifungal antibiotics [7]. Actinobacteria can also suppress the growth of phytopathogenic fungi through competition for nutrients [1].

In recent years, one of the agricultural problems is fusariosis. The representatives of the genus *Fusarium* are responsible for this disease. Being very adaptive, they infect agricultural crops all over the world. The products of their vital activity, such as trichothecenes, fumonisins and zearalenone, can cause the death of the organism that has ingested them during feeding [6]. Most strains of *Fusarium* spp. are pathogenic for a number of agricultural crops. Among them: wheat, barley, corn, tomatoes, cucumbers, eggplants, bananas, dates etc. When developing on a plant, representatives of *Fusarium* cause the following degradation processes: root or stem rot, vascular wilt, fruit or seed rot and leaf diseases [4].

Next data are dealt with some successful research in biocontrol of *Fusarium* sp. through the use of actinobacteria strains. After Zhang *et al*. 2021, demonstrated that on the surface of banana leaves infected with *F. oxysporum* TR4 and treated with supernatant of *Streptomyces* BITDG-11 cultivated in broth medium, were not registered fungal disease. Thus, the research team had shown that the plant treatment with *Streptomyces* supernatant reduced the *F. oxysporum* infection [13].

Janatiningrum *et* Lestari, 2022; and Smati, *et al*. 2015, also demonstrated, that actionbacteria isolates possess essential phytopathogenic activity against *F. oxysporum*, especially SGI16 strain had shown an inhibition zone of 25.0±1.00 mm, in comparison with other strains [8, 11].

According to new research, biological control method is promising for increasing global crop production. Therefore, the present study aimed to screen actinobacteria against representatives of *Fusarium* genus (*Fusarium oxysporum* and *Fusarium solani*), which pose a threat to agricultural crops in the Republic of Moldova.

Materials and methods

This study was carried out to screening and selection of actinobacteria strains with antifungal activity against *Fusarium oxysporum* CNMN-FF-06 and *Fusarium solani* CNMN-FF-07, and included 10 strains of genera *Actinomadura*, *Actinoplanes*, *Micromonospora*, and *Streptomyces*. All

strains are maintained in National Collection of Non-pathogenic Microorganisms (NCNM) at the Institute of Microbiology and Biotechnology of the Technical University of Moldova.

Strains of actinobacteria were maintained on Gause and Czapek with glucose media (pH – 7,0). For providing the disc diffusion method, strains of actinobacteria were subcultured on media mentioned above (at 28°C, for 14 days) for obtaining bacterial lawn and preparation of agar blocks with cork borer of 8,0 mm diameter [3].

To perform agar well diffusion method, strains of actinobacteria were transferred from agar media in liquid mineral medium Dulaney with glucose (cultivation at 28°C, for 3 days on orbital shaker – 180 rot/min.) for obtaining of *inoculum*. The obtained *inoculum* was transferred in basic liquid media of Gause or Czapek with glucose (cultivation at 28°C, for 5 days on orbital shaker – 180 rot/min.), for final cultivation and obtaining of suspension.

The assessment of antifungal activity of these microorganisms was determined by disc diffusion method and well plate method. The fungal strains belonging to the *F. oxysporum* and *F. solani* species were selected based on their ability for causing severe diseases and negatively affecting crop yields in Republic of Moldova.

For disc diffusion method, antifungal activity was defined by using agar blocks, already with content of substances with antimicrobial properties synthesized by actinobacteria grown on it as bacterial lawn. For well method, a quantity of 0,1 ml (supernatant or suspension) obtained after cultivation of actinobacteria in liquid media was dosed into wells of 8,0 mm diameter in Petri plates with medium already containing seeded fungal strains. The prepared plates were stored for 1 hour at low temperature to initiate the process of diffusion of metabolites into the agar [1].

Test cultures of fungi were subcultured by pour plate method on malt agar. After 3-5 days of incubation at +29±1°C, the diameter of the growth inhibition zones was measured.

Statistical analysis of data was performed using Microsoft Excel 2010, there were three replications for each test and the biocidal assessment was performed twice. The statistical significance threshold was $p \leq 0,05$ [1].

All used methods were modified in laboratory conditions.

Results and discussion

The results of the antifungal effects of 10 actinobacteria strains by disc diffusion method were presented in previous studies [3], and were also increased in Table 1. A study of the antifungal activity of tested actinobacteria strains showed that they synthesize bioactive compounds with different inhibitory effects on growth and development of fungal strains from genus *Fusarium*. It was found that the antifungal activity of actinobacteria against *F. oxysporum* CNMN-FF-06 ranged between 9.7-13.3 mm and against *F. solani* CNMN-FF-07 strain the inhibition growth zones varied between 11.7-19.3 mm.

Antagonistic activity against *F. oxysporum* CNMN-FF-06 and *F. solani* CNMN-FF-07 showed different diameter of the growth inhibition zones, depending on the used strain, with better results against *F. solani* CNMN-FF-07, being recorded by the *Micromonospora* sp. 56 (15.7 mm), *Actinomadura* sp. 36 (16.0 mm), *Streptomyces* sp. 73 (17.0 mm) and *Actinoplanes* sp. 26 (19.3 mm).

For the next step, 4 strains from each genus were selected for inhibition assessment against *F. oxysporum* CNMN-FF-06 and *F. solani* CNMN-FF-07. Actinobacteria were cultivated on characteristic liquid media, and tested by agar well diffusion method.

After experiment, by testing strains of *Actinoplanes* sp. 26, *Actinomadura* sp. 36, *Micromonospora* sp. 56 and *Streptomyces* sp. 73 against *F. oxysporum* CNMN-FF-06 were not registered any activity neither bacterial suspension nor cell-free supernatant (Table 1).

Table 1. Antifungal activity of actinobacteria strains against representatives of the genus *Fusarium*

Actinobacteria strains	Phytopathogenic strains, growth inhibition zone, mm					
	***Fusarium oxysporum* CNMN-FF-06**			***Fusarium solani* CNMN-FF-07**		
	Disc diffusion method	**Agar well diffusion method**		**Disc diffusion method**	**Agar well diffusion method**	
		Supernatant	Suspension		Supernatant	Suspension
Actinoplanes sp. 26	12,7±1,3	Ni	Ni	19,3±1,3	17,0±5,9	Ni
Actinomadura sp. 36	12,0±1,1	Ni	Ni	16,0±2,0	19,7±1,7	21,3±6,4
Micromonospora sp. 56	10,3±0,7	Ni	Ni	15,7±1,3	Ni	Ni
Streptomyces sp. 73	11,3±0,7	Ni	Ni	17,0±3,0	Ni	Ni

Note: $p \leq 0,05$, Ni – no inhibition.

The *Actinomadura* sp. 36 strain, cultivated on Gause liquid medium, showed antifungal activity on *F. solani* CNMN-FF-07, both the bacterial suspension and the cell-free supernatant, inhibiting its growth on an area with a diameter of 21.3 mm and 19.7 mm, respectively. While for the *Actinoplanes* sp. 26 strain, only the supernatant inhibited the growth of the *F. solani* CNMN-FF-07 strain on an area of about 17.0 mm. It is also worth noting that selected strains exhibited higher inhibitory by disc diffusion method against *F. solani* CNMN-FF-07 than *F. solani* CNMN-FF-06.

Results of the present research had shown that actinobacteria strains can be used for development of microbiological preparation for use in agriculture instead of chemical pesticides used against phytopathogenic fungi. Practical interest in biological preparations is due to their effectiveness, and also because they do not pollute the environment and are safe for animals and humans. Actinobacteria can be a prospective source of biologically active substances with antibiotic, antiparasitic and growth-stimulating activity [5, 11].

Conclusions

The conducted studies have shown that actinobacteria stored in National Collection of Nonpathogenic Microorganisms have a different effect on the growth of phytopathogenic fungi, and it should be mentioned that studied strains are characterized by a greater degree of antifungal activity by disc diffusion method and cell-free supernatant has more pronounced effect.

Actinomadura sp. 36 strain can be used to obtain metabolites with antifungal properties and have potential as biocontrol agent for plant disease caused by *Fusarium solani*.

Acknowledgments. *This research was funded by National Agency for Research and Development, Republic of Moldova, project for young researchers 24.80012.5107.05TC „Combating Fusarium wilt and phytostimulation of eggplant crop, based on products of bacterial origin".*

References

1. ALBLOOSHI, A.A., PURAYIL, G.P., SAEED, E.E., RAMADAN, G.A., TARIQ, S., ALTAEE, A.S., EL-TARABILY, K.A., ABUQAMAR, S.F. Biocontrol potential of endophytic actinobacteria against *Fusarium solani*, the causal agent of sudden decline syndrome on date palm in the UAE. *Journal of Fungi*. 2022, 8(8). ISSN 2309-608X. https://doi.org/10.3390/jof8010008
2. BEHLAU, F. An overview of citrus canker in Brazil. *Tropical Plant Pathology*. 2021, 46, p. 1-12. ISSN 1983-2052.
3. BÎRSA, M., BALAN, L., BOGDAN-GOLUBI, N., MOLDOVAN, C. Antagonistic activity of bacterial isolates against Fusarium pathogens. In: *International Scientific Conference "Genetics, Physiology and Plant Breeding"*. (8-th Edition): Materials Proceedings, October 7-8, 2024. Chişinău, CEP USM, 2024, p. 486-490. ISBN 978-9975-62-766-5. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/213537
4. BURGESS, L.W., BRYDEN, W.L. *Fusarium*: A ubiquitous fungus of global significance. *Microbiology Australia*. 2012, 33, p. 22-25. ISSN 2201-9189.
5. BURTSEVA, S., IURCU-STRĂISTARU, E., BYRSA, M., SASANELLI, N. Research on streptomycetes from Moldovian soils with antifungal, nematicidal and phytostimulating activity on tomato. *Mikrobiolohichnyi Zhurnal*. 2019, 1(81), p. 9-21. ISSN 1028-0987. https://doi.org/10.15407/microbiolj81.01.009
6. EKWOMADU, T.I. *Occurrence and variation of Fusarium free and masked mycotoxins in maize from agriculture regions of South Africa*: Doctoral Dissertation, North-West University. South Africa, Potchefstroom, 2019. 132 p.
7. EL-TARABILY, K.A., RAMADAN, G.A., ELBADAWI, A.A., HASSAN, A.H., TARIQ, S., GHAZAL, E.W., ABO GAMAR, M.I., ABUQAMAR, S.F. The marine endophytic polyamine-producing *Streptomyces mutabilis* UAE1 isolated from extreme niches in the Arabian Gulf promotes the performance of mangrove (*Avicennia marina*) seedlings under greenhouse conditions. *Frontiers in Marine Science*. 2021, 8, 710200. ISSN 2296-7745.
8. JANATININGRUM I., LESTARI Y. Enzyme production, antibacterial and antifungal activities of actinobacteria isolated from *Ficus deltoidea* rhizosphere. *Biodiversitas*. 2022, 23(4), p. 1950-1957. ISSN 1412-033X.
9. KAMIL, F.H., SAEED, E.E., EL-TARABILY, K.A., ABUQAMAR, S.F. Biological control of mango dieback disease caused by *Lasiodiplodia theobromae* using streptomycete and non-streptomycete actinobacteria in the United Arab Emirates. *Frontiers in Microbiology*. 2018, 9, 829. ISSN 1664-302X.
10. SAEED, E.E., SHAM, A., EL-TARABILY, K.A., ABU ELSAMEN, F., IRATNI, R., ABUQAMAR, S.F. Chemical control of black scorch disease on date palm caused by the fungal pathogen, *Thielaviopsis punctulata* in United Arab Emirates. *Plant Disease*. 2016, 100, p. 2370-2376. ISSN 0191-2917.
11. SMATI, M., BRAMKI, A., MAKHLOUF, F.Z., DJEBAILI, R., FARDA, B., ABDELHADI, F.Z., ABDELLI, N., KITOUNI, M., PELLEGRINI, M. Isolation of actinobacteria from date palm rhizosphere with enzymatic, antimicrobial, antioxidant, and protein denaturation inhibitory activities. *Biomolecules*. 2025, 15, 65. ISSN 2218-273X. https://doi.org/10.3390/biom15010065
12. VALLI, S., SUVATHI, S.S., AYSHA, O.S., NIRMALA, P., VINOTH, K.P., REENA, A. Antimicrobial potential of actinomycetes species isolated from marine environment. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*. 2012, 2, p. 469-473. ISSN 2221-1691.
13. ZHANG, L., ZHANG, H., HUANG, Y., PENG, J., XIE, J., WANG, W. Isolation and evaluation of rhizosphere actinomycetes with potential application for biocontrolling *Fusarium* wilt of banana caused by *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense* tropical race 4. *Frontiers in Microbiology*. 2021, 12, 763038. ISSN 1664-302X. doi: 10.3389/fmicb.2021.763038

CZU: 633.88(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p375-38

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

EX SITU CONSERVATION AND RESEARCH OF THE MEDICINAL PLANT GENE POOL IN THE BOTANICAL GARDEN: THE GENUS *DIGITALIS* L.

Ciocârlan Nina, *dr. conf. cerc.*
USM, Grădina Botanică Națională (Institut) "A. Ciubotaru"

Ciocarlan Nina*, PhD, Assoc. prof.*
MSU, "A. Ciubotaru" National Botanical Garden (Institute)
ORCID: 0000-0002-9477-5848, n_ciocarlan@mail.ru

Rezumat. *Studiul se referă la 9 taxoni din genul Digitalis L. menținuți în colecțiile Grădinii Botanice Naționale (Institut), specii importante din punct de vedere terapeutic, utilizate în gestionarea insuficienței cardiace congestive și a afecțiunilor cardiace asociate. Articolul oferă prezentarea speciilor (descrierea botanică, arealul de răspândire și provenienţa) împreună cu informații despre constituenții fitochimici, activitățile biologice și utilizările medicinale. Speciile alohtone noi au demonstrat o aclimatizare inițială satisfăcătoare și pot fi evaluată ca plante cu un răspuns adaptativ pozitiv la condițiile pedoclimatice din Republica Moldova.*
Cuvinte-cheie: *Scrophulariaceae, Digitalis, descriere botanică, utilizări și beneficii.*

Abstract. *The study refers to 9 therapeutically important taxa of the genus Digitalis L. maintained in the collections of National Botanical Garden (Institute), species used in the management of congestive heart failure and associated cardiac conditions. The article provides the plant presentation (botanical description, distribution, and provenance) along with de information on phytochemical constituents, biological activities and medicinal uses. The new allochthonous species demonstrated a satisfactory initial acclimatization and can be evaluated as plants with a positive adaptive response to the pedoclimatic conditions of the Republic of Moldova.*
Keywords: *Scrophulariaceae, Digitalis, botanical description, uses and benefits.*

Introducere

Genul *Digitalis* L. aparține familiei Scrophulariaceae și include 25-30 de specii erbacee anuale, bienale sau perene, originare din Europa, Asia Centrală și de Vest [4, 10]. Genul *Digitalis* L. are două centre de diversitate: a) specii occidentale originare din Peninsula Iberică și din nord-vestul Africii și b) specii estice întâlnite în Peninsula Balcanică și în Asia Mică [7].

Speciile de *Digitalis*, denumite în popor degețel, sunt plante medicinale valoroase, fiind o sursă importantă de materie primă de importanță farmaceutică, utilizată în tratamentul afecțiunilor cardiace. Cei mai importanți compuși identificați în speciile de *Digitalis* sunt cardenolidele alături de alți compuși steroizi (saponine steroidiene, steroli) și compuși fenolici (antrachinone, acizi feniletanoici, flavonoizi) [1, 5]. Studii farmacologice relevă proprietăți cardiovasculare, citotoxice, antidiabetice, antioxidante, insecticide, imunologice, hepato, neuro și cardioprotectoare [1, 9, 16, 17] ale speciilor

de *Digitalis*. În prezent, totuși, unele specii de *Digitalis* rămân insuficient cercetate, implicând necesitatea studiilor chimice precum și evaluarea suplimentară a activității lor biologice și a toxicității. **!!!** Speciile de *Digitalis* sunt toxice și se administrează cu avizul și sub supravegherea medicului [18].

Lucrarea de față urmărește prezentarea genului *Digitalis* L. din Colecția de Plante Medicinale (CPM), studiu ce vizează aspecte de mobilizare, menținere și conservare *ex situ* a genofondului de plante în Grădina Botanică Națională (Institut) „Al. Ciubotaru)" (GBNI).

Rezultate și discuții

Cercetările de introducere ale plantelor medicinale în CBNI au condus la crearea complexelor generice și realizarea studiilor comparative, complexe și interdisciplinare în vederea evidențierii speciilor de perspectivă pentru sectorul economic. Astfel, în decursul ultimului deceniu au fost reîntregite genurile *Teucrium*, ***Digitalis,*** *Scutellaria, Potentilla, Achillea, Mentha, Origanum, Tanacetum, Vitex, Sideritis, Echinacea, Salvia, Artemisia, Thymus, Sanguisorba, Geum* ș. a. cu taxoni noi valoroși din punct de vedere științific și economic [3].

Genul *Digitalis* L. este reprezentat în colecția de PM a GBNI de 9 taxoni (fig. 1): 2 specii spontane (*D. lanata* Ehrh. și *D. grandiflora* Mill.), *D. purpurea* L. – specie cultivată, uneori sălbăticită, întâlnită sporadic în flora Basarabiei și 6 taxoni alohtoni noi *(D. ciliata* Trautv., *D. ferruginea* L., *D. laevigata* Waldst. ex Kit., *D. lutea* L., *D. lutea* subsp. *australis* (Ten.) Arcang., *D. purpurea* var. *albiflora* Lej.) obținuți prin schimbul internațional de semințe (*Index Seminum*). Speciile de *Digitalis* sunt incluse în grupul Plante Toxice, parte componentă a CPM din cadrul GBNI care numără peste 40 de taxoni.

Degețel roșu (*Digitalis purpurea* L.**,** *Digitalis purpurea* L**.** var. *albiflora* Lej.)

Denumiri populare: mănușa zânelor, degetele zânelor, clopoțeii mortului. Epitetul generic *Digitalis* provine de la latinescul '*digitus*' care în traducere înseamnă '*deget*'.

Prezentare: Plantă erbacee, bienală, cu riizom lignificat. Tulpină erectă, de 30-120 cm înălțime, brăzdată, dens acoperită cu peri simpli și glandulari. Frunzele bazale și cele tulpinale inferioare ovate sau alungit-ovate, de 12-20(35) cm lungime și late de 3-7(10) cm, cu baza atenuată în pețiol de 3-11 cm lungime, vârf îngustat; cele tulpinale superioare scurt pețiolate sau sesile, ovate sau lanceolat-ovate, de 2 sau mai multe ori mai mici decât cele inferioare. Inflorescență – racem dens, alungit, multiflor și unilateral, piramidal. Laciniile caliciului alungit-ovate, de 8-13 mm lungime (la fructificare de până la 15 mm) și late de 4-8 mm, cu vârf acut. Corolă purpurie, rareori albă, de 30-22 mm lungime, tubulos-campanulată. Stamine glabre. Ovar glandulos pubescent. Fruct – capsulă ovoidală, cu vârf obtuz, dens glandulos pubescentă, de 8-12 mm lungime și lată de 6-9 mm. Semințe elipsoidale sau patrunghiular-prismatice, de 0,6-0,9 mm lungime, brune. Înflorește în iunie-iulie.

Specie vest-europeană, naturalizată în America de Nord. Specie cultivată, uneori sălbăticită, întâlnită sporadic în flora Basarabiei. Se cultivă în multe țări ca plantă medicinală și ornamentală. Plantele menținute și cercetate în GBNI provin din semințe recepționate de la Grădina Botanică „Al. Borza" a Universității Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca, România în anul 2016 (nr/i 741).

Părți utilizate: frunzele (*Digitalis purpureae folium*). Frunzele bazale se recoltează în perioada septembrie-noiembrie (I-ul an de vegetație) și înainte de butonizare (al II-lea an de vegetație), cele tulpinale – în perioada înfloririi și sfârșit de înflorire.

Principii active: glicozide specifice cardiotonice (digitonină, digitaleină, digitalină etc.), saponozide sterolice, taninuri, flavonoide, acid cafeic, coline, antrachinone, glicozide fenolice, acizi polifenolici, acizi organici, enzime, săruri minerale [1, 17].

Proprietăți: cardiovasculare, citotoxice, antidiabetice, antioxidante, insecticide, imuno, hepato, neuro și cardioprotectoare [1], diuretice, stimulante și tonice [9, 17].

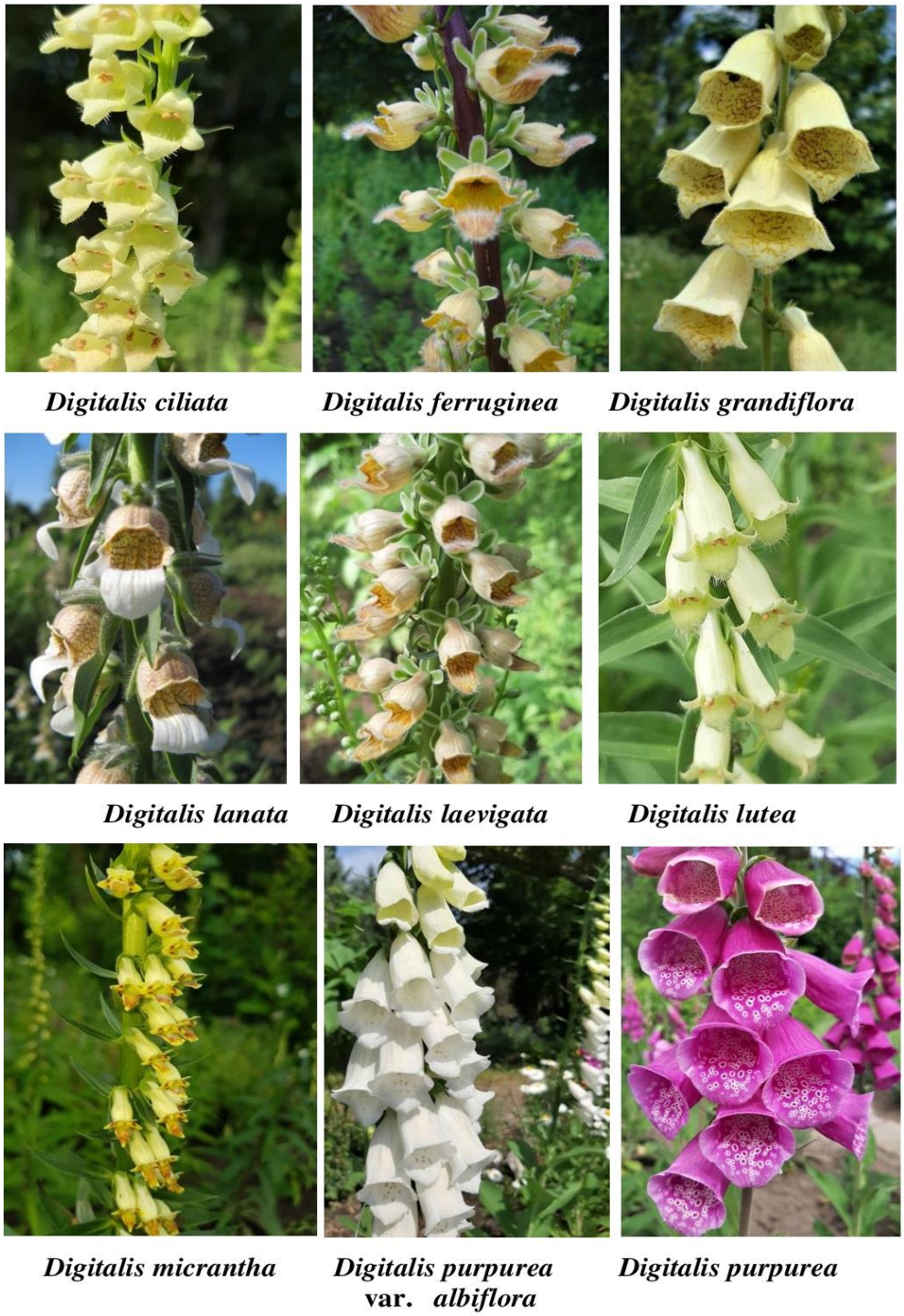


Fig. 1. Specii de *Digitalis* L. în Colecția de Plante Medicinale, Grădina Botanică Națională

Utilizări: degețelul roșu este cea mai apreciată plantă în tratamentul insuficienței cardiace şi a miocardopatiilor, neputând fi înlocuită de nici un alt produs natural sau de sinteză. Se administrează

sub formă de pulbere titrată biologic în comprimate sau macerat la rece standardizat. Efectul terapeutic al medicamentelor digitalice se mai manifestă prin dispariția edemului, dificultăților de respirație, scădere a congestiei, a frecvenței pulsului, o creștere a fluxului sanguin, a debitului de urină și o îmbunătățire a stării generale. Este o excepțională plantă ornamentală, decorează prin florile mari, purpurii, campanulate.

Degețel lânos (*Digitalis lanata* Ehrh.**)**

Denumiri populare: degetar lânos, degetariță, clopote, floarea degetarului.

Prezentare: Plantă erbacee, bienală sau perenă, cu rizom scurt, orizontal. Tulpină erectă, simplă, foliată, în partea inferioară glabrescentă, în cea superioară lânoasă. Frunze bazale în rozetă, alungit-ovate, glabre, întregi, acoperite cu perișori simpli și glandulari; cele tulpinale alterne, lanceolate, sesile. Inflorescență – racem spiciform, multiflor, lânos. Flori scurt-pedicelate, galbene-brune. Fruct – capsulă ovoidală, pubescentă. Înflorește în perioada iulie-august. Arealul speciei cuprinde Europa de Sud, peninsula Balcanica, Caucazul. Specie critic periclitată, inclusă în Cartea Roșie a Republicii Moldova. Plantele cultivate pe loturile experimentale ale GBNI provin din flora spontană (satul Nimoreni, raionul Ialoveni).

Părți utilizate: frunzele (*Digitalis lanatae folium*); cele din rozetă se recoltează la sfârșitul înfloririi; cele tulpinale – la începutul înfloririi.

Principii active: glicozide cardiace, saponine sterlice, antrachinone, flavonoide, mucilagii, colină, vitamina C, enzime, [14, 16], polizaharide.

Proprietăți: citotoxic, antidiabetic, antioxidant, insecticid, imunologic, hepato, neuro, cardioprotector [1, 14] diuretic, tonic, stimulant [9].

Utilizări: remediu important în tratamentul bolilor de inimă și a vaselor sangvine, insuficiență cardiacă acută și fibrilație arterială. Are efect tonic asupra activității inimii, reglează ritmul cardiac. Frunzele cu efect benefic în cazul afecțiunilor renale, fiind puternic diuretice sunt utile în tratamentul hidropiziei. Se folosește în medicina veterinară în dereglări ale activității cardiace la animale. Este plantă ornamentală, cultivată în parcuri și grădini.

Degețel grandiflor (*Digitalis grandiflora* Mill.)

Prezentare: Plantă erbacee, perenă cu rizom oblic, scurt. Tulpină erectă, simplă. Frunze alterne, ovat-lanceolate, pubescente de-a lungul nervurii centrale; cele inferioare pețiolate; cele superioare sesile sau semi-amplexicaule. Inflorescență – racem unilateral, multiflor. Flori superioare galben-deschise, cu nuanțe maronii. Fruct – capsulă ovoidală, obtuză, pubescentă. Înflorește în iunie-iulie. Originară din Europa Centrală până în Siberia de Vest**.** În flora spontană crește în pădurile de stejar, tufărișuri, în poiene și liziere. Plantele introduse în colecțiile GBNI au fost obținute prin schimbul de semințe (*Index Seminum)* cu Grădina Botanică a Universității de Medicină și Farmacie din Târgu Mureș, România în anul 2019 (nr/i 447).

Părți utilizate: frunzele fără pețiol, colectate în faza de înflorire.

Principii active: glicozide cardiace, flavonoide, saponine, steroizi, acizi fenol carboxilici, antrachinone, taninuri, săruri minerale, iridoide și urme de alcaloizi [6, 16].

Proprietăți: cardiotonice, stimulante [9], diuretice, cicatrizante; experimental: imunomodulatoare, radioprotectoare, antitumorale [15].

Utilizări: reglează ritmul contracțiilor cardiace, reduce excitabilitatea sistemului de dirijare al inimii. Se utilizează în caz de aritmie, infarct miocardic, cardioscleroză, fibrilație arterială, edeme, insuficiență cardiacă acută și cronică, tahicardie, epilepsie.

Degețel ruginiu (*Digitalis ferruginea* L.)

Prezentare: Plantă perenă cu rizom lignificat, scurt. Tulpină erectă, înaltă de 40-70(120) cm, brăzdată, glabră sau spre bază ușor pubescentă. Frunzele bazale și cele tulpinale inferioare alungit-lanceolate, dispers pubescente, de 7-15(40) cm lungime și late de 1-2,5(3) cm, cu baza îngustată, vârf îngustat; cele tulpinale mijlocii și superioare alungit-lanceolate sau liniar-lanceolate, glabre. Inflorescență de 15-25(40) cm lungime, racemoasă, cilindrică, cu flori înclinate. Flori cărămizii sau galben-brune, liliachiu sau brun nervate, de 16-22 mm lungime, dens pubescentă. Fruct – capsulă ovoidală, glabră, de 7-10 mm lungime. Înflorește în iunie-iulie. Specie originara din sudul si sud-estul Europei (Ungaria, Romania, Turcia si Caucaz).

Specie introdusă în colecția de PM a GBNI, obținută în anul 2009 (nr/i 1037) prin schimbul internațional de semințe cu Grădina Botanică din Nantes, Franța.

Părți utilizate: frunzele din rozeta bazală din primul și al doilea an de dezvoltare și frunzele de pe tulpină în faza de înflorire.

Principii active: cardenolide, glicozide feniletanoide, iridoide, compuși steroidici, acizi fenolcarboxilici și derivații acestora, flavonoide, antrachinone [12].

Proprietăți: cardiac, tonic, puternic diuretic, antioxidant [9, 12].

Utilizări: preparatele din plantă tratează inima slăbită prin încetinirea și stabilizarea ritmului cardiac și scăderea tensiunii arteriale, la fel, și pentru formele cronice de insuficiență circulatorie. În medicina populară, infuzia din frunze este utilizată pentru insuficiență cardiacă, ascita, pneumonie; sub formă de unguent – pentru tumori și scabie. Infuzia din rădăcini – pentru antrax. Extractele din plantă sunt considerate o sursă alternativă de agenți antioxidanți și toxici pentru aplicații farmacologice.

Degețel galben (*Digitalis lutea* L.)

Prezentare: Plantă erbacee, perenă, cu rizom viguros. Tulpină erectă, glabră sau ușor pubescentă, înaltă de 60-100 cm. Frunze alungit-oblanceolate, cu marginea întreagă sau ușor serată. Inflorescență simplă, unilaterală, alungită. Flori pedunculate, înclinate. Laciniile caliciului liniar-lanceolate, glandular-ciliate, cu vârf acut. Corolă palid-galbenă sau albicioasă, de 15-22(25) mm lungime, cu lobii laterali recurbați. Fruct – capsulă ovoidal-conică, palid-brună, glabră, cu vârf ascuțit. Semințe foarte mici, sferoidale. Înflorește în iunie-iulie. Arealul speciei cuprinde Europa Centrală. Plantele au fost obținute din semințe recepționate de la Grădina Botanică din Frankfurt, Germania în anul 2017 (nr/i 1214).

Părți utilizate: frunzele colectate în faza de înflorire.

Proprietăți: cardiace, puternic diuretice, stimulante și tonice [9].

Utilizări: este o alternativă mai puțin toxică pentru *D. purpurea* și *D. lanata,* specii utilizate pe scară largă în tratamentul tulburărilor cardiace. Are utilizări similare, însă alcaloizii săi sunt mai ușor metabolizați și eliminați din organism.

Degețel galben mic (*D. lutea* subsp. *australis* (Ten.) Arcang (sin. *Digitalis micrantha* Elmig.)

Prezentare: Plantă erbacee, perenă, cu rizom viguros. Tulpină erectă, verde, glabră, înaltă de 50-90 cm. Frunze bazale liniar-spatulate, cu marginea ușor crenată; cele tulpinale mai mici, liniar-lanceolate. Inflorescență unilaterală, compactă. Flori pedunculate, înclinate. Laciniile caliciului liniar-lanceolate, glandular-ciliate, cu vârf acut. Corolă palid-galbenă sau albicioasă, de 9-13(15) mm lungime, cu lobii laterali drepți. Fruct – capsulă globuloasă, glabră, cu vârf ascuțit. Înflorește în iunie-iulie. Specie endemică din sudul Italiei. Plantele menținute în colecția de PM a GBNI provin din

semințe recepționate de la Grădina Botanică a Universității din Viena, Austria în anul 2019, (nr/i 204).

Părți utilizate: frunzele; *proprietăți:* cardiotonice și stimulante [9].

Utilizări: insuficiență cardiacă acută și cronică, reglează ritmul contracțiilor cardiace, reduce excitabilitatea sistemului de dirijare al inimii. Se utilizează în caz de aritmie, infarct miocardic, cardioscleroză, fibrilație arterială, edeme, insuficiență cardiacă, tahicardie, epilepsie.

Degețel ciliat (*Digitalis ciliata* Trautv.)

Prezentare: Plantă erbacee, perenă cu rizom lignificat multicapitat, prescurtat. Tulpini erecte, înalte de 30-60 cm, violet nuanțate, acoperite cu peri lungi, patenți. Frunze alterne, sesile, lanceolate, pubescente, cu marginea serată, vârf atenuat, adaxial de culoare verde-deschis, abaxial palid-verzi cu nervura mediană proeminentă. Inflorescență de circa 10 cm lungime, laxă, de regulă, unilaterală. Flori de culoare gălbuie sau alb-murdar, campanulate, de 15-20(25) mm lungime și late de 10-15 mm. Fruct – capsulă ovoidală, glabră, de 5-7 mm lungime. Semințe galben-deschis, prismatic-tetramuchiate. Înflorește în iunie-iulie. Specie originară din Caucaz. Plantele menținute în colecție provin din semințe odținute în anul 2012 (nr/i 312) prin schimb internațional cu Grădina Botanică și Arboretum a Universității Mendel din Brno, Republica Cehă.

Părți utilizate: frunzele fără pețiol, colectate în faza de înflorire. Frunzele uscate sunt folosite ca materie primă pentru prepararea medicamentelor.

Principii active: glicozide cardiace, glicozide steroidiene, glicozide feniletanoide, flavonoide, saponine [11].

Proprietăți: cardiotonic, antiviral [15, 17], semințele – anti-amoebic și antitumoral [8].

Utilizări: după proprietăți farmacologice, indicații și contraindicații, preparatele farmaceutice din *D. ciliata* sunt aproape de alte preparate digitalice. Plantă decorativă, cultivată în grădini și parcuri.

Degețel neted (*Digitalis laevigata* Waldst. & Kit.).

Prezentare: Plantă erbacee, perenă cu rizom oblic, scurt. Tulpină erectă, simplă. Frunze alterne, ovate-lanceolate, pubescente de-a lungul nervurii centrale; cele inferioare pețiolate; cele superioare sesile sau semi-amplexicaule. Flori galben-deschise, cu nuanțe maronii, adunate în racem unilateral, multiflor. Fruct – capsulă ovoidală, obtuză, pubescentă. Înflorește în iunie-iulie. Originară din Peninsula Balcanică. Plantele menținute în colecție provin din semințe odținute în anul 2018 (nr/i 427) de la Grădina Botanică a Universității din Zurich, Elveția.

Părți utilizate: frunzele; *principii active:* glicozide cardiace [12]; *proprietăți:* cardiotonice, stimulante și tonice [9]; *utilizări:* în doze foarte mici este folosită în tratamentul anumitor tulburări cardiace [9].

Au fost studiate mai multe aspecte privind reușita introducerii speciilor de *Digitalis* în condiții de cultură: particularitățile biomorfologice în condiții *ex situ*; determinarea coeficientului de germinare al semințelor; studiul particularităţilor înmulţirii generative; stabilirea unor secvențe primare de cultivare. Plantele spontane de *D. lanata* și *D. grandiflora,* în condiții de cultură sunt plante perene policarpice, trec ciclul complet de dezvoltare, înfloresc abundent în a doua perioadă de vegetație (fig. 2), produc semințe viabile, cu o capacitate înaltă de germinare. Rezultatele studiului comparativ au demonstrat o aclimatizare inițială satisfăcătoare a speciilor alohtone noi *(D. ciliata, D. ferruginea, D. laevigata., D. lutea, D. lutea* subsp. *australis, D. purpurea* var. *albiflora)* care, de

asemenea, pot fi evaluate ca și plante cu răspuns adaptiv pozitiv la condițiile pedoclimatice ale Republicii Moldova. Speciile cercetate prezintă interes nu doar ca surse de materii prime medicinale, ci și ca plante ornamentale cu perspectivă de utilizare în amenajarea spațiilor verzi.

Concluzii

Speciile din genul *Digitalis* și derivatele acestora sunt importante din punct de vedere terapeutic fiind utilizate în managementul insuficienței cardiace congestive și a afecțiunilor cardiace asociate. Cercetările de introducere primară a speciilor alohtone noi *(D. ciliata, D. ferruginea, D. laevigata., D. lutea, D. lutea* subsp. *australis, D. purpurea var. albiflora)* ne mărturisesc despre posibilitatea de cultivare a lor în condițiile țării noastre, atât în scopul conservării *ex situ*, cât și ca plante medicinale, fiind surse alternative pentru gestionarea bolilor cardiovasculare.

Cercetările au fost realizate în cadrul Subprogramului 010101 "Cercetarea și conservarea ex situ și in situ a diversității plantelor din Republica Moldova", finanțat de Ministerul Educației și Cercetării.

Bibliografie

1. AL-SNAFI, A.E. Phytochemical Constituents and Medicinal Properties of Digitalis lanata and *Digitalis purpurea* – A Review. *Indo Am. J. P. Sci*. 2017, 4(2), p. 225-234.
2. CALCANDI, V.; LUNGEANU, I.; CALCANDI, I. On cardiotonic glycosides from the leaves of *Digitalis laevigata* Waldst. & Kit. and *Digitalis thapsi* L. *Annales Pharmaceutiques Francaises*, 1965, 23, p. 99-102.
3. CIOCARLAN, N. Diversitatea taxonomică a colecției de plante medicinale din Grădina Botanică Națională (Institut) "Al. Ciubotaru". *Studia Universitatis Moldaviae (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii).* 2023, 1(171), p. 29-36.
4. *Flora Basarabiei: (Plantele superioare spontane)* / A. Negru, Valentina Cantemir, V. Ghendov et al.; red. Andrei Negru. Chișinău: Universul. 2021, 4, p. 485-490.
5. GANAPATY, S.; MALLIKA, B.N.; BALAJI. et al. A review of phytochemical studies of *Digitalis* species. *JNR*, 2003, vol. 3, p. 104–128.
6. *Herbana World* Disponibil: https://herbana.world/plant/naperstyanka-krupnocvetkovaya.html
7. NEBAUER, S.G.; CASTILLO-AGUDO, L. et al. An assessment of genetic relationships within the genus *Digitalis* based on PCR-generated RAPD markers. *Theor Appl Genet*. 2000, 100, p. 1209–1216.
8. PERRONE, A.; CAPASSO, A.; FESTA M. et al. Antiproliferative steroidal glycosides from *Digitalis ciliata*. *Fitoterapia*, 2012, 83(3), p. 554-562.
9. *Plants for a Future.* Disponibil: https://pfaf.org/user/plantsearch.aspx [accesat 24.01.25].
10. *Plants of the World Online*: *Digitalis genus*. Papadakis Publisher, © 2019 Disponibil: https://powo.science.kew.org/taxon/urn:lsid:ipni.org:names:30112738-2 [accesat 24.01.25].
11. SKHIRTLADZE, A.; KEMERTELIDZE, E.; NEBIERIDZE, V. et al. Phenylethanoid Glycosides from the Roots of *Digitalis ciliata* Trautv. *Helvetica Chimica Acta*, 2016, 99(3), p. 241-245.
12. SKHIRTLADZE, A.V.; KOPALIANI, T.A.; NEBIERIDZE, V.G. et al. New Steroidal Glycosides from Pericarp of *Digitalis ferruginea. Chem. Nat. Compd.*, 2017, vol.53, p. 1083-1087.
13. SPARKS, T.H.; MENZEL, A.; STENSETH, N.C. European Cooperation in Plant Phenology. *Climate Research*, 2009, 39, 12 p.
14. YANG, H-Y.; CHENA, Y-X.; LUO, S. et al. Cardiac glycosides from *Digitalis lanata* and their cytotoxic activities. *RSC Adv*., 2022, 12, p. 23240-23251.
15. *Дикорастущие полезные растения России*/Отв. ред. Буданцев А.Л., Лесиовская Е.Е. СПб.: Издательство СПХФА. 2001, стр. 521-522.
16. *Целебные Травы. Полный каталог лечебных растений*. © 2007-2017 Disponibil: http://www.medherb.ru/nep_gr.htm [accesat 24.01.25].
17. *Энциклопедия лекарственных растений* Disponibil: https://lektrava.ru/encyclopedia/ [accesat 24.01.25].
18. *Ядовитые растения*. © Gennadiy Moysenko 2004-2021. [accesat 24.01.25]. Disponibil: http://www.yadflora.narod.ru/

CZU: 575:633.521+665.345.4(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p382-389

APRECIEREA DESCENDENȚILOR DE IN OBTINUȚI PRIN MUTAGENEZA INDUSĂ CU RAZE GAMMA DUPĂ CONȚINUTUL DE ULEI

ASSESSMENT OF FLAX PROGENIES OBTAINED BY INDUCED MUTAGENESIS, WITH GAMMA RAYS BY OIL CONTENT

Cuțitaru Doina, *cercetător științific,*
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor al USM, din Chișinău.
Harciuc Oleg, *dr., cerc. șt. superior.,*
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor al USM, din Chișinău.
Ganea Anatolie, *dr., conf. cercet.,*
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor al USM, din Chișinău.
Brindza Ján, *dr., conf. cercet.,*
Universitatea Slovacă de Agricultură din Nitra, din Nitra (Republica Slovacă).

Cuțitaru Doina, *scientific researcher,*
Institute of Genetics, Physiology and Plant Protection of the MSU, from Chisinau,
ORCID: 0000-0001-9956-8189, doina.cutitaru@sti.usm.md
Harciuc Oleg, *PhD, Senior researcher*
Institute of Genetics, Physiology and Plant Protection of the MSU, from Chisinau,
ORCID: 0000-0003-3488-5321
Ganea Anatolie, *PhD, Assoc. prof.*
Institute of Genetics, Physiology and Plant Protection of the MSU, from Chisinau,
ORCID: 0000-0002-8658-6879
Brindza Ján, *PhD, Assoc. prof.,*
Slovak University of Agriculture in Nitra, from Nitra (Slovak Republic),
ORCID: 0000-0001-8388-8233

Rezumat. *Actualele cercetările științifice au drept scop crearea de noi varietăți de in performante. Pentru realizarea acestui obiectiv am selectat ca metodă de bază mutageneza fizică. Care constă în iradierea materialului semincer de in cu raze gamma (γ), radiațiile au fost emise de izotopul radioactiv ^{60}Co. Formele mutante de in (Linum usitatissimum L.) din M_5 (in pentru ulei) și M_4 (in pentru fibre) au fost semănate, evaluate, caracterizate morfologic și selectate timp de 4 și 5 ani consecutivi. De asemenea a fost determinat conținutul de ulei în semințe prin metoda RMN. Astfel, dintre descendenți cea mai mare concentrație de ulei s-a semnalat la forma Belinka (M_4) iradiată cu doza de 600 Gy – 33,37%, după acest parametru toate formele mutante Belinka au depășit martorul. Pentru descendenții genotipului Kaufmann din generația M_5, doar o formă a avut valoare echivalentă cu cea a martorului – 39,43%, iar procentul de ulei a celorlalte forme a fost înregistrat sub valoare soiului martor.*
Cuvinte-cheie: *Linum usitatissimum* L., *in, mutageneza fizică, raze gamma, conținut de ulei, RMN.*

Abstract. *Current scientific research is aimed at creating new high-performance flax varieties. To achieve this goal we selected physical mutagenesis as the basic method. Which consists in irradiating flax seed material with gamma-rays (γ), the radiation was emitted by the radioactive isotope ^{60}Co. Mutant forms of flax (Linum usitatissimum L.) from M_5 (oilseed flax) and M_4 (fiber flax) were sown, evaluated, morphologically characterized and selected for 4 and 5 consecutive years. The oil content in the seeds was also determined by*

NMR method. Thus, among the offspring the highest oil concentration was reported in the Belinka (M_4) mutant form irradiated with 600 Gy dose – 33.37%, after this parameter all mutant forms Belinka outperformed the control. For the progenies of the Kaufmann genotype of the M5 generation, only one form had a value equivalent to the control – 39.43%, and the oil percentage of the other mutant forms was recorded below the value of the control variety.
Keywords: *Linum usitatissimum L., flax, physical mutagenesis, gamma-rays, oil content, NMR.*

Introducere

La nivel internațional Republica Moldova are statut de țară agrară, astfel prioritatea strategică a economiei naționale rămâne a fi agricultura durabilă. Iar în contextul schimbărilor climatice, tendințele actuale ale agriculturii se orientează spre culturile agricole noi profitabile și care manifestă adaptabilitate sporită la condițiile pedoclimatice locale. Printre culturile de perspectivă, ce prezintă interes socio-economic se enumeră și specia *Linum usitatissimum* L. (in sau in de cultură). Este o specie anuală, cu perioadă scurtă de vegetație de cca. 80-130 zile (pentru zona noastră), poate fi utilizată în scopuri medicinale, alimentare, industriale, rareori decorative sau ca sursă furajeră etc. [4, 8]. Principalele țări producătoare de in pentru ulei sunt Federația Rusă, Kazahstan, Canada, China, SUA, India și in pentru fibre – Franța, Belgia (FAOSTAT). În prezent, inul pentru ulei se poziționează pe locul cinci în lume din categoria culturilor oleaginoase, în timp ce inul pentru fibre se clasează pe locul trei, din rândul culturile textile [10]. Din anul 2018 inul de cultură se regăsește în baza de date a Biroului Național de Statistică al Republicii Moldova (*Banca de date statistice "Statbank"*). Suprafețele cultivate cu in pentru ulei au ajuns de la 0,7 mii ha, în 2018 – la 2,8 mii ha, în 2023, însă ce ține de inul pentru fibre situația este mai puțin favorabilă, suprafețele însămânțate au fost de 0,1 mii ha în anii 2018, 2023 și de 0,3 mii ha în 2022 [27]. Regretabil este faptul că sursa seminceră de in utilizată în cadrul tuturor gospodăriile agricole provine din import, deoarece acestea se bazează pe semințe hibride, iar în țară nu există întreprinderi specializate în producția acestor semințe [14, 28].

În anul 2005 în Catalogul soiurilor de plante al RM (2024) se publică informația despre primul soi de in autohton, omologat și înregistrat pentru cultivare pe întreg teritoriul republicii – *In albastru* (IP IF "Porumbeni"), adică 0,03% din numărul total de soiuri existente în catalog – 2919 (2024) [5]. Astfel, principala preocupare a cercetătorilor în ameliorarea culturilor agricole rămâne a fi crearea de soiuri performante autohtone prin utilizarea diverselor metode: mutageneza, încrucișarea și reproducerea transgenică [2, 15]. Creare de genotipuri de in cu întrebuințare mixtă, ce se vor evidenția prin caractere și însușiri proeminente, prin dobândirea de randamente înalte ale productivității semincere, conținutului de ulei, cantității de fibre, cu rezistență sporită la factorii biotici și abiotici etc.

În cadrul Institutului de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor al USM se efectuează cercetări ştiinţifice și experimentale la diferite culturi (in, susan, triticale, orz, soia, năut etc.) folosind ca metodă – mutageneza indusă cu raze gamma (γ), în scopul îmbunătățirii calității soiurilor existente și obținerii de forme noi performante [6, 7, 9, 13]. Inducerea mutațiilor cu radiații a fost metoda cea mai frecvent utilizată pentru soiurile mutante dezvoltate direct. Spre deosebire de soiurile de plante protejate în prezent sau de germoplasmă și de restricțiile crescânde privind utilizarea lor, mutanții induși au fost disponibili liber și gratuit pentru ameliorarea plantelor [1].

Aplicarea mutagenezei fizice este un procedeu important în programele de ameliorare a plantelor, la nivel global numărul de varietăți mutante este de 3275 pentru cca. 220 specii, prezentând în continuare o creștere semnificativă după anii 2000, când erau înregistrate cca. 2252 genotipuri [1, 2, 3, 18]. Iar din totalitatea soiurilor de in existente cca. 3% au fost obținute prin mutageneza

indusă [21, 22]. Privilegiile pozitive ale mutagenezei induse, sunt: scurtează timpul de reproducere; poate fi considerată non-modificare genetică; produsele generate prin această metodă pot obține mai ușor aprobarea de reglementările guvernamentale [2].

Materiale și metode

Cercetările științifice au fost efectuate în cadrul Institutului de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor al Universității de Stat din Moldova (IGFPP, USM) și la Universitatea Slovacă de Agricultură din Nitra (SUA, Nitra), Facultatea de Agrobiologie și Resurse Alimentare (FAFR) din orașul Nitra (Republica Slovacă).

În calitate de material biologic pentru cercetare au servit opt forme mutante de in obținute prin mutageneza fizică, cât și formele lor martor de origine alohtonă: soiul *Kaufmann,* care face parte din grupul inului pentru ulei, originar din Germania, iar *Belinka,* din cel al inului pentru fibre, al cărei țară de origine este Olanda. Probele martor au inclus semințe de in netratate.

Materialul semincer de in a fost supus iradierii gamma (γ) cu dozele de 400, 500, 600 și 700 Gy la instalația radio-chimică RXM-V-20, folosind ca sursă de radiații γ – izotopul radioactiv ^{60}Co (cobalt 60). Radioizotopul ^{60}Co emite simultan doi fotoni (raze gamma) per dezintegrare cu energii de 1,17 și 1,33 MeV [3, 6, 9, 12, 20]. Iradierea a fost aplicată într-o singură repriză, a câte 1000 semințe pentru fiecare variantă, MMB a variat de la aproximativ 3,5 g (*Belinka*) până la 6,5 g (*Kaufmann*). Dozele de iradiere au fost selectate pentru a asigura o frecvență înaltă a mutațiilor, dar şi un grad ridicat de supraviețuire a plantelor [6, 20]. Mutațiile determină modificări în structura materialului genetic al unui individ şi creează fondul genetic caracteristic unei populații [12, 15, 18].

Rezonanța magnetică nucleară (RMN) permite de a efectua numeroase determinări rapide ale conținutului de ulei din semințe într-o perioadă scurtă de timp și de a spori semnificativ performanța analizei. Determinarea conținutului de ulei (%) în semințe prin metoda de relaxare RMN este o alternativă clară, nondistructivă, exactă și rapidă; rezultatele obținute corespund întocmai cu cantitatea de ulei extrasă din semințe prin solvenți organici [11, 17]. Datorită acestui fapt fenomenul RMN este înregistrat ca unul dintre standardele internaționale (ISO 5511:1992 (en), ISO 10565:1998) [25, 26]. RMN poate fi utilizată atât pentru probe solide, cât și pentru probe în stare lichidă, în experimente unidimensionale, bidimensionale și multidimensionale, furnizând informații privind structura, compoziția, puritatea, greutatea moleculară, dinamica și proprietățile de difuzie folosind pentru aceasta proprietățile magnetice ale nucleului analizat [17]. Tehnica a fost aplicabilă pentru semințe suficient de uscate, conținutul de umiditate în semințele de in a fost de cca. 10%, coeficient admisibil.

Caracterizarea parametrilor biologici, morfologici și agrotehnici s-a executat în conformitate cu criteriile elucidate în Descriptorii Internaționali pentru cultura inului (*Descriptors List for Flax* (*Linum usitatissimum* L.), Nitra, 2016; UPOV TG/57/7, Geneva, 2011) [14, 19], fiind respectate normele tehnice şi îndrumările metodice aprobate în ameliorare [4, 8, 23, 24].

Experiențele de câmp au fost montate pe loturile experimentale al IGFPP al USM (Lat: 46.968, Long: 28.891, Alt: 91 m [29]). Analizele de laborator au fost executate în cadrul a două subdiviziuni de cercetare: Laboratorul Resurse Genetice Vegetale și Laboratorul Fitopatologie și Biotehnologie al aceluiași institut. Din experiențele noastre am constatat că adâncimea optimă de semănare pentru zona de centru a Republicii Moldova constituie 7-10 cm, din considerentele texturii și umidității solului în momentul semănării, cu distanța între rânduri de 15-20 cm, iar densitatea plantelor de cca. 800-1000 semințe germinabile pe 1 m^2.

Prelucrarea și analiza statistică a datelor experimentale a fost executată în baza pachetului de programe software *STATISTICA 12, MS Excel 2016*.

Rezultate și discuții

Pentru a obține varietăți noi de plante ce vor prezenta caractere biologice, morfologice, biochimice distinctive, la prima etapă este necesar de cercetat și analizat genotipurile colecțiilor de plante, în cazul nostru, studiul a fost axat pe colecția *ex situ* de in (*Linum usitatissimum* L.) din Banca de gene, structură fundamentată și subordonată de Laboratorul Resurse Genetice Vegetale. Ulterior, revenim asupra selectării formelor inițiale ce prezintă indici înalți, după principalii parametri ai: productivității semincere, indicelui de ulei și conținutului de fibre textile în cazul culturii inului și care atestă un grad înalt de adaptabilitate la condițiile pedoclimatice specifice zonei de cultivare. Din sursele literaturii de specialitate se cunoaște că productivitatea seminceră la hectar a soiurilor ameliorate depășește 0,5-0,8 t/ha (in pentru fibre) și de 1,2-1,5 t/ha (in pentru ulei); indicele de ulei cuprinde cca. 33-47%; cantitatea de tulpini uscate poate ajunge la 3-6 t/ha (in pentru fibre) [4, 8, 10].

În cadrul IGFPP al USM se efectuează cercetări ale variabilității genetice la inul de cultură prin utilizarea mutagenezei fizice, iradierea semințelor s-a produs sub influența razelor γ, emise de sursa radioactivă ^{60}Co. Ca rezultat al utilizării mutagenezei experimentale au fost obținute generațiile M_4 (in pentru fibre) și M_5 (in pentru ulei). Analiza valorilor obținute pentru formele mutante din M_4 și M_5 comparativ cu soiul martor, ne permite să evidențiem un spectru larg al variabilității după următoarele caractere: epoca de maturare, talia și portul plantelor, lungimea firului tehnic, numărul de ramificații principale, numărul de flori și capsule, culoarea florilor, calitatea și cantitatea masei semincere etc. Pentru a menține uniformitatea între forme, semințele au fost înmulțite prin descendenți ai unei singure probe iradiate individual. Semințele din fiecare formă mutantă au fost semănate pentru caracterizarea fenotipică în prima decadă a lunii aprilie, timp de 4 și 5 ani consecutivi.

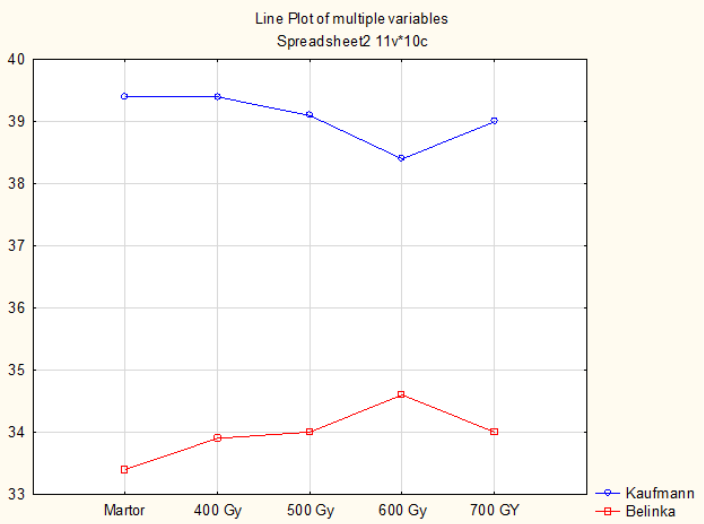


Figura 1. Analiza comparativă a descendenților de in din generația M_4 – *Belinka* (in pentru fibre) și M_5 – *Kaufmann* (in pentru ulei) după conținutul de ulei (%)

De menționat că inul pentru ulei a moștenit de la progenitorii săi un randament ridicat de ulei, care până în prezent a rămas a fi actual, pe când inul pentru fibre a posedat un conținut de ulei în semințe mai redus. Însă pe cale ereditară i s-a transmis conținutul de fibre textile mai înalt, caracter care rămâne a fi cel mai important.

Din analiza materialul experimental expus în Figura 1, conținutul de ulei a variat de la 33,37%±0,46 - valoare minimă înregistrată pentru soiul martor *Belinka* până la 39,43%±0,45 - valoare maximă înregistrată pentru soiul martor *Kaufmann*.

Din datele afișate în Figura 1 observăm că după conținutul de ulei în semințe, soiul standard *Belinka* a rămas în inferioritate mininoră față de toți descendenții, acumulând cel mai mic procentaj de ulei (33,37%). Dintre descendenți s-a remarcat forma de in obținută prin iradiere γ cu doza de 600 Gy cu 34,63%±0,75, urmat în ordine descrescătoare de ceilalți mutanți cu 34,03%±0,61 (500 Gy), 33,97%±0,23 (700 Gy), 33,90±0,59% (400 Gy).

După indicii parametrului dat formele mutante *Kaufmann* în raport cu soiul martor au prezentat valori mai joase, doar o singura probă (400 Gy) a acumulat aceiași cantitate de ulei precum martorul de 39,43%±0,45; celorlalte revenindu-le a câte 39,13%±0,28 (500 Gy), 39,03%±0,57 (700 Gy) și 38,37%±0,18 (600 Gy). Însă remarcant este faptul că doza de 600 Gy la acest genotip a înregistrat cele mai mici cantități de ulei.

În cazul descendenților inului pentru fibre *Belinka* (M_4) iradierea cu raze γ a avut efect experimental pozitiv, în contradictoriu fiind la inul pentru ulei *Kaufmann* (M_5). Pentru ambele culturi s-a manifestat doza de radiații γ de 600 Gy. Doar că în cazul formelor iradiate *Belinka* aceasta a avut efect stimulator, contribuind pozitiv la majorarea procentajului de ulei, pe când la *Kaufmann* s-a semnalat o diminuare minoră a concentrației de ulei în semințe.

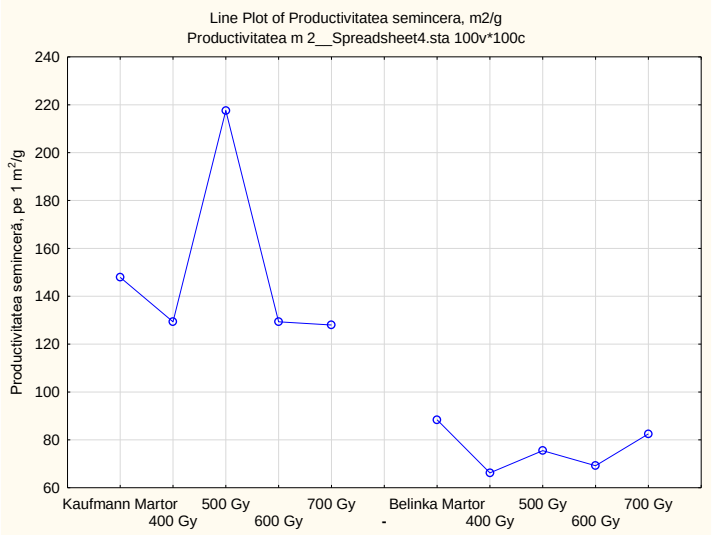


Figura 2. Productivitatea seminceră a formelor mutante din M_5 – *Kaufmann* (in pentru ulei) și M_4 – *Belinka* (in pentru fibre) de pe 1 m^2/g

Randamentul recoltei seminceră la hectar este mai redusă la inul pentru fibre, principalul caracter pentru care soiurile tehnice sunt cultivate este conținutul înalt de fibre textile. Plantele dezvoltă tulpini înalte (peste 70 cm) cu un număr mai mic de ramificații, fructe și semințe. Astfel că acești parametri au un rol pozitiv în formarea și determinarea productivității. Cantitatea roadei la hectar poate fi influențată de dimensiunile semințelor, ele sunt mai mici comparativ cu ale inului pentru ulei: 0,34/0,20 mm – *Belinka* și de 0,45/0,25 mm – *Kaufmann*. MMB variază în medie de la 4,46 g (*Belinka*) la 6,42 g (*Kaufmann*).

Din Figura 2 putem observa că ambele culturi după parametrul productivității nu au depășit formele martor, doar un singur descendent al soiului *Kaufmann* prin iradiere cu doza de 500 Gy a manifestat o majorare a cantității de semințe cu 69,7 g mai mult față de soiul standard. Deci plantele

acestei forme (500 Gy) au acumulat în total 217,6 g/m^2 semințe, în timp ce martorul doar o cantitate de 147,9 g/m^2, respectiv masa seminceră a următoarelor probe a fost de 129,3 g/m^2 (400, 600 Gy) și 128,0 g/m^2 (700 Gy), cu cca. 19,3 g mai puțin.

După parametrul productivității formele mutante *Belinka* nu au depăși martorul, care a înregistrat 88,4 g/m^2, doar o singură probă (700 Gy) a avut valori puțin mai apropiate de cele ale martorului – 82,5 g/m^2, cu o diferență de 5,9 g. Iar cu o diferență medie de cca. 18,1 g semințe s-au poziționat ceilalți mutanți: 75,5 g/m^2 (500 Gy), 69,2 g/m^2 (600 Gy) și 66,2 g/m^2 (400 Gy).

Pe lângă potențialul ereditar al inului pentru ulei și al inului pentru fibre recolta seminceră depinde în mare măsură de condițiile pedoclimatice locale semnalate în anul de cultivare. Seceta hidrologică este principalul factor care provoacă daune atât inului cât și altor culturi de câmp.

Concluzii

Pentru a obține varietăți noi de plante într-o perioadă foarte limitată de timp, iradierea cu raze gamma poate fi considerată o metodă alternativă de screening selectiv. Determinarea dozelor optime de radiații, poate fi considerat unul din factorii importanți care poate duce la apariția mutațiilor induse. Prin selectarea celor 4 doze de radiații γ (400-700 Gy) am obținut descendenți noi, care se deosebesc după însușirile lor fenotipice dobândite.

Conținutul de ulei din seminţele oleaginoase intacte ale formelor mutante de in a fost determinat printr-o tehnică nondistructivă oferită de fenomenul RMN (rezonanța magnetică nucleară). Această metodă fizică poate fi utilizată cu succes în procesele de ameliorare a plantelor. În urma analizei, semințele selecționate rămân intacte, care pe parcurs pot fi întrebuințate pentru încrucișări ale plantelor în vederea obținerii unor hibrizi cu caracteristici îmbunătățite.

Radiația γ a avut efect inhibitor asupra conținutului de ulei în semințe (%) pentru toți descendenții *Kaufmann* (in pentru ulei). Doar o singură formă iradiată cu doza 400 Gy a semnalat aceiași valoare cu cea a martorului de 39,43%. Iar la *Belinka* (in pentru fibre) radiațiile au avut efect pozitiv, descendenții au produs cantități de ulei mai ridicate cu 1,04% față de martor (33,37%), valoarea maxima atinsă este de 34,63% (600 Gy).

După parametrul productivității semincere s-a constatat un decalaj înalt, pozitiv între martorul *Kaufmann* și plantele obținute prin iradiere cu doza 500 Gy, forma mutantă a semnalat 217,6 g/m^2 de semințe, cu 69,7 g mai mult decât soiul martor. Aceasta doză a fost unica care a depășit martorul, fiindcă ceilalți descendenți ai soiului *Kaufmann*, chiar și ai standardului *Belinka* nu am manifestat o cantitate mai înaltă de semințe.

Principalul impediment în cultivarea inului pe teritoriul țării este instabilitatea factorilor de mediu locali, ce afectează negativ dezvoltarea și creșterea plantelor. Dar totodată pe parcursul a mai multor ani de cercetări am constatat, că mai rentabil și efectiv este de înființat sectoare agricole cu însămânțări anuale de in pentru ulei. De aceea și tendința amelioratorilor rămâne actuală de a crea și de a obține noi varietăți de in productive, care vor prezenta plasticitate ecologică semnificativă și care vor da dovadă de rezistență sporită la factorii de mediu biotici și abiotici.

Acknowledgements. *The research was carried out in the framework of two projects: Subprogram 011102 "Expansion and conservation of genetic diversity, improvement of agricultural crop genotypes in the context of climate change", funded by the Ministry of Education and Research of the Republic of Moldova and with the active participation of researchers involved in the International network AgroBioNet of the Institutions and researchers for realization of research, education and development program*

"Agrobiodiversity for improving nutrition, health and life quality" within the project MVTS-UK/SR/SPU6/14. Thanks, the International Visegrad Fund for scholarship and research internships (during which were got the results and knowledge presented in this paper), Slovak Republic.

Bibliografie:

1. AHLOOWALIA, B.S., MALUSZYNSKI, M., NICHTERLEIN, K. Global impact of mutation-derived varieties. In: *Euphytica*, 2004, 135(2), pp. 187-204. Available at: https://doi.org/10.1023/B:EUPH.0000014914.85465.4f
2. ANDRONIC, L. Abordări metodologice de sporire a diversității în soluționarea subiectelor din genetica și ameliorarea plantelor. In: *International Scientific Conference* "*Genetics, Physiology and Plant Breeding*" (VIII-th Edition), 2024, pp. 11-17. ISBN 978-9975-62-766-5.
3. BEYAZ, R., YILDIZ, M. *The use of gamma irradiation in plant mutation breeding* [Chapter 3], in: JURIĆ, S. (Ed.), *Plant Engineering*. Croatia: InTechOpen, 2017, pp. 33-46. Available at: http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.69974
4. CALCHEI, E. *Inul*, în: SIMINEL, V. (Ed.), *Ameliorarea specială a plantelor agricole*. Chișinău: F.E.-P. "Tipografia Centrală", 2004, pp. 365-377. ISBN 9975-78-298-1.
5. *Catalogul Soiurilor de Plante al Republicii Moldova pentru anul 2024*. Chișinău: ÎS Editura didactică de stat "Lumina", 2024. 132 p.
6. CIOBANU, R. Variabilitatea somaclonală și indusă de radiație la triticale *in vitro*. Teză de doctor în științe biologice. Chișinău, 2023, 180 p.
7. CLICIUC, D., MALII, A., CHEBAN, A. The protein content in the seeds of chickpea, soybean and peanut mutant varieties induced by gamma ray mutagenesis. In: *International Congress on oil and protein crops: Meeting of the EUCARPIA Oil and Protein Crops Section.* 2018, p. 71. ISBN 978-9975-3178-5-6.
8. DOUCET, M., DOUCET, I. *Cultura inului de ulei*. Bucureşti: Editura Agro-Silvică, 1964. 50 p.
9. GRIGOROV, T. Efectul infecţiei virale şi a radiaţiei gama asupra variaţiilor *in vivo* şi *in vitro* la orz (*Hordeum vulgare* L.). Teză de doctor în științe biologice. Chișinău, 2023, 229 p.
10. KAUR, V., SINGH, M., WANKHEDE, D.P., GUPTA, K., LANGYAN, S., ARAVIND, J., THANGAVEL, B., YADAV, S.K., KALIA, S., SINGH, K., KUMAR, A. Diversity of *Linum* genetic resources in global genebanks: from agro-morphological characterisation to novel genomic technologies – a review. In: *Frontiers in Nutrition*, 2023, 10: 1165580. Available at: https://doi.org/10.3389/fnut.2023.1165580
11. KHARCHUK, O., MALII, A., KISTOL, M. Oil content in soybean seeds by NMR relaxation method. In: *Polish Journal of Science. Biological sciences*, 2023, 60, pp. 6-10. ISSN 3353-2389. Available at: https://doi.org/10.5281/zenodo.7727102
12. MBA, C. Induced mutations unleash the potentials of plant genetic resources for food and agriculture. In: *Agronomy*, 2013, 3(1), pp. 200-231. Available at: https://doi.org/10.3390/agronomy3010200
13. MOGÎLDA, A. Influența mutagenezei induse asupra unor parametri ai productivității în generațiile M_2 și M_3 la susan (*Sesamum indicum* L.). În: *Studia Universitatis Moldaviae. Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii*. 2021, 1(141), pp. 133-136. ISSN 1814-3237. Disponibil: https://doi.org/10.5281/zenodo.4980612
14. NÔŽKOVÁ, JA., PAVELEK, M., BJELKOVÁ, M., BRUTCH, N., TEJKLOVÁ, E., POROKHOVINOVA, E., BRINDZA, J. *Descriptor list for flax (Linum usitatissimum L.)*. Nitra: 2016, 102 p. Available at: https://doi.org/10.15414/2016.9788055214849
15. PALII, A. *Genetica*. Chișinău: Editura Museum, 1998, 352 p. ISBN 9975-905-19-6.
16. RIJA, I. Importul de semințe în Republica Moldova. În: *AgroExpert*. Disponibil: https://agroexpert.md/rom/preturi-si-tendinte/import-semyan-v-respubliku-moldova-analiz-eksperta-yuriya-rizha

17. SANTANA, K.D.S., TAVARES, M.I.B. Characterization of flaxseed oil for Nuclear Magnetic Resonance and its encapsulation. In: *Materials Sciences and Applications*, 2022, 13, pp. 279-299. Available at: https://doi.org/10.4236/msa.2022.135015
18. SPENCER-LOPES, M., FORSTER, B., JANKULOSKI, L. *Manual on Mutation Breeding* (Third Edition). Vienna: FAO/IAEA, 2018, 301 p. ISBN 978-92-5-130526-3.
19. UPOV TG/57/7. *FLAX, LINSEED: Guidelines for the conduct of tests for distinctness, uniformity and stability*. "International Union for the Protection of New Varieties of Plants". UPOV Code: LINUM_USI (*Linum usitatissimum* L.). Geneva, 2011, 30 p.
20. ZHAO, L., WANG, B. Mutagenic effect on seed of oil flax (*Linum usitatissimum* L.) induced by ^{60}Co-γ irradiation. In: *Chinese Journal of Oil Crop Sciences*, 2021, 43(5), pp. 834-842. Available at: https://doi.org/10.19802/j.issn.1007-9084.2020312
21. КОРОЛЕВ, К., БОГДАН, В., БОГДАН Т. Индуцированный мутагенез льна-долгунца (*Linum usitatissimum* L.) как метод создания нового исходного материала для приоритетных направлений в селекции. В: «*Вестник Белорусской государственной сельскохозяйственной академии*», 2016, 4, с. 73-75. ISSN 2076-5215.
22. УЩАПОВСКИЙ, И.В., ЛЕМЕШ, В.А., БОГДАНОВА, М.В., ГУЗЕНКО, Е.В. Особенности селекции и перспективы применения молекулярно-генетических методов в генетико-селекционных исследованиях льна (*Linum usitatissimum* L.), (обзор). В: *Сельскохозяйственная Биология*, 2016, 51(5), с. 602-616. Режим доступа: https://doi.org/10.15389/agrobiology.2016.5.602rus
23. ДОСПЕХОВ, Б.А. *Методика полевого опыта*. Москва: Агропромиздат, 1985, 351 с.
24. ФЕДИН, М.А. *Методика государственного сортоиспытания сельскохозяй-ственных культур.* Выпуск третий. *Масличные, эфиромасличные, лекарственные и технические культуры, шелковица, тутовый шелкопряд*. Москва, 1983, 184 с.
25. ISO 5511:1992. Oilseeds — Determination of oil content — Method using continuous-wave low-resolution nuclear magnetic resonance spectrometry (Rapid method)
26. ISO 10565:1998. Oilseeds — Simultaneous determination of oil and water contents — Method using pulsed nuclear magnetic resonance spectrometry
27. https://statbank.statistica.md/PxWeb/pxweb/ro/40%20Statistica%20economica/40%20Statistica%20economica__16%20AGR__AGR020/AGR020060.px/table/tableViewLayout2/?rxid=b2ff27d7-0b96-43c9-934b-42e1a2a9a774
28. https://agrobiznes.md/agrocereale-moldova-bate-recordul-la-exportul-de-semintelor-de-in.html
29. https://geodata.gov.md/#/viewer/openlayers/77

CZU: 639.64:631.8
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p390-395

PREMIZELE UTILIZĂRII DEȘEURILOR DE LA COMPLEXELE ZOOTEHNICE LA CULTIVARE ALGEI *CHLORELLA VULGARIS*

THE PREMISES FOR USING WASTE FROM ZOOTECHNICAL COMPLEXES IN CULTIVATION OF CHLORELLA VULGARIS ALGAE

***Dobrojan Galina**, cercet. şt. LCŞ "Algologie V. Şalaru",*
Universitatea de Stat din Moldova

***Dobrojan Galina**, research. sht. LCŞ "Algologie V. Şalaru",*
State University of Moldova
ORCID: 0009-0003-1629-2220, galinadobrojan87@gmail.com

Rezumat. *În cadrul acestui studiu, s-a investigat utilizarea deșeurilor combinate de la complexele zootehnice de păsări, bovine și suine pentru obținerea mediilor nutritive destinate cultivării algei Chlorella vulgaris Beij. Scopul principal a fost evaluarea potențialului biomasei algale obținute în agricultură, în special pentru nutriția animalelor și ca biofertilizant. Rezultatele au arătat că cea mai optimă variantă de mediu nutritiv pentru cultivarea algei este cea de 5% ape reziduale, care a permis obținerea unei cantități semnificative de biomasă algală (2,51 g/l BAU) într-o perioadă scurtă de timp (6 zile). În această variantă, au fost înregistrate cele mai mari valori ale vitezei de reproducere (0,08 zile^{-1}), vitezei de creștere a populației (0,90 zile^{-1}) și coeficientului de reproducere (1,75 zile^{-1}). De asemenea, analiza biochimică a biomasei a arătat un conținut ridicat de proteine (57,01±1,40%) și glucide (33,00±0,81%) în mediul cu 5% ape reziduale, iar în mediul de 10% ape reziduale s-a observat o cantitate sporită de lipide (10,00±0,21%). Concluzia studiului sugerează că mediul nutritiv propus este eficient pentru obținerea unei biomase algale valoroase, ieftine și cu aplicabilitate în agricultură și protecția mediului, fiind recomandat pentru cultivarea industrială a algei Chlorella vulgaris.*
Cuvinte-cheie: *Chlorella vulgaris, deşeuri zootehnice, mediu nutritiv, cultivare*

Abstract. *In this study, investigated the use of combined waste from poultry, livestock and pig farms to produce nutrient media for cultivating the alga Chlorella vulgaris Beij. The main objective was to assess the potential of algal biomass obtained in agriculture, especially for animal feed and as a biofertilizer. The results showed that the most optimal nutrient medium for growing algae was 5% wastewater, which made it possible to obtain a significant amount of algal biomass (2.51 g/l BAU) in a short period of time (6 days). This option recorded the highest values of the reproduction rate (0.08 days^{-1}), population growth rate (0.90 days^{-1}) and reproduction coefficient (1.75 days^{-1}). Also, biochemical analysis of the biomass showed a high content of proteins (57.01±1.40%) and carbohydrates (33.00±0.81%) in the medium with 5% wastewater, and in the medium with 10% wastewater, an increased amount of lipids was observed (10.00±0.21%). The conclusion of the study indicates that the proposed nutrient medium is effective for obtaining valuable, cheap algal biomass applicable in agriculture and environmental protection, and can be recommended for industrial cultivation of Chlorella vulgaris algae.*
Keywords: *Chlorella vulgaris, animal waste, nutrient medium, cultivation.*

Introducere

Identificarea noilor surse de substanțe nutritive ieftine, accesibile și eficiente pentru cultivarea algelor a fost, este și va rămâne mereu o preocupare importantă în cercetările științifice din domeniul biotehnologiei algale. Această necesitate se datorează faptului că majoritatea algelor au proprietăți

benefice demonstrate prin utilizarea lor atât în agricultură, alimentație, farmacie și industrie, cât și în domeniul protecției mediului, fapt care a contribuit la creșterea semnificativă a cerințelor de biomasă. În condițiile tendințelor economice actuale, aceasta trebuie să aibă un preț redus [4, p. 173]. Pentru a satisface aceste solicitări, este necesar ca algele să fie cultivate într-un mod dirijat, în scopul obținerii biomasei. În procesul de cultivare a algelor, un rol esențial, care influențează costul biomasei, îl are mediul nutritiv, la prepararea căruia sunt utilizate, în majoritatea cazurilor, substanțe chimice costisitoare și care sunt destul de greu de manevrat [2, p. 180].

O sursă importantă de nutrienți care pot fi valorificați pentru cultivarea algelor o reprezintă deșeurile animaliere provenite de la complexele zootehnice sau gospodăriile oamenilor care cresc animale domestice. Deșeurile animale au în componența lor cantități semnificative de N, P, K, Na, Mg, S etc., elemente care sunt necesare pentru creșterea algelor. Biomasa algală crescută pe ape reziduale conține cantități suficiente de principii biologic active și poate fi utilizată ca sursă nutritivă pentru animalele care generează deșeurile respective, precum și ca biofertilizant, dar și pentru protecția mediului [3, p. 57-61]. Cercetări de pionierat pentru țara noastră privind cultivarea algelor pe ape reziduale și valorificarea biomasei obținute în nutriția animalelor au fost realizate de membrul corespondent a ASM prof. V. Șalaru, acad. prof. V. Rudic și dr. V. Mogâldea, cercetări care sunt actuale și astăzi [11, c. 321-334].

Una dintre speciile de alge de perspectivă care prezintă interes pentru cultivarea pe ape reziduale este *Chlorella vulgaris*. Interesul pentru cultivarea acestei specii este argumentat de toleranța acesteia la ape reziduale (alga fiind și un indicator al clasei de calitate a apelor poli-alfamezosaprobă), habitarea intensă a ecosistemelor terestre și acvatice ale întregii planete Pământ și de conținutul semnificativ de substanțe biologic active complexe din biomasa algală [8, c. 365; 1]. Cultivarea algei *Chlorella vulgaris* pe ape reziduale asigură, pe de o parte, obținerea biomasei algale ieftine, iar, pe de altă parte, valorificarea deșeurilor și epurarea acestor ape reziduale, deoarece alga are capacitatea de a reduce nutrienții din apa reziduală de până la 95% [7; 5].

Actualmente, pentru dezvoltarea acestor cercetări este primordial să identificăm tipurile și combinațiile de deșeuri zootehnice care permit creșterea rapidă a biomasei algale cu un conținut biochimic favorabil și care poate fi utilizată în practica de cultivare industrială. Astfel, ne-am propus să cultivăm alga Chlorella vulgaris pe deșeuri zootehnice combinate și să studiem modificările morfo-fiziologice și biochimice survenite în acest sens.

Cercetările prezentate în prezentul articol au fost efectuate în cadrul LCȘ „Algologie Vasile Șalaru", sub îndrumarea dr. Sergiu Dobrojan, utilizând alga *Chlorella vulgaris* Beij. Alga a fost cultivată pe un mediu de cultură compus din deșeuri solide de la complexele zootehnice. Volumul inițial al mediilor de cultivare constituia 200 ml, la care s-a inoculat alga cu doza de 0,45 g/l. Mediul de cultivare s-a obținut astfel: fecalele de la porcine, bovine și păsări (câte 130 g/l de fiecare tip) au fost dizolvate cu apă distilată în raport de 1:5, prin agitare permanentă. Fracția lichidă a fost separată de cea solidă prin filtrare, efectuată în mai multe etape (utilizând tifonul și hârtia de filtru) și diluția cu apă distilată până la concentrațiile de 1%, 5% și 10%. Experiențele au fost efectuate în condiții de laborator, la temperatura de 25-26 °C și iluminare continuă de 4000 lux, în trei repetări. Alga a fost cultivată după metoda periodică. Determinarea productivității algale s-a efectuat conform metodei spectrofotometrice, cu exprimarea rezultatelor în g/l BAU (biomasă absolut uscată). Viteza de creștere a populației algei *Chlorella vulgaris* Beij. a fost determinată conform procedeului propus de Перт С. Дж. [9, c. 330], iar viteza de reproducere a algei a fost determinată după criteriul stabilit de Хайлова К. М. [10, c. 208]. Analiza conţinutului chimic al mediului de cultură a fost efectuată

conform metodologiei de specialitate [6, p. 113], iar cea biochimică conform metodelor descries de acad. V. Rudic. Calculul statistic a rezultatelor a fost stabilit utilizând programa Statistica – 6, cu determinarea mediei aritmetice (M) şi erorii standarde (m).

Rezultate și discuții

Mediul nutritiv experimentat pentru cultivarea algei *Chlorella vulgaris* conține cantități semnificative de substanțe nutritive, care constituie o sursă incontestabilă pentru creșterea acesteia. Analiza chimică a mediului de cultivare denotă faptul că pH-ul mediilor este situat între valorile 7,25-7,45. Azotul amoniacal diferă în funcție de concentrație: la 1% – 20,4±1,42 mg/l, la 5% – 102,11±8,10 mg/l și la 10% – 204,2±14,81 mg/l. Nitrații, de asemenea, se găsesc în cantități mai mari în mediile cu concentrație mai înaltă: la concentrația de 10% – 2,21±0,10 mg/l, la cea de 5% – 1,10±0,07 mg/l, iar la cea de 1% doar 0,50±0,01 mg/l. Fosfații total se situează în limitele de 45,40-4,54 mg/l, în mediile de 1-10%. Hidrogenocarbonatii și calciul descresc odată cu reducerea concentrației mediului în tabelul 1.

Tabelul 1. Conţinutul chimic al mediului utilizat la cultivarea algei *Chlorella vulgaris*

Concen-traţia	**Indicii analizaţi**					
	pH M±m	NH_4^+, mg/l M±m	NO_3^-, mg/l M±m	P total, mg/l M±m	HCO_3^-, mg/l M±m	Ca, mg/l M±m
1%	7,25±0,25	20,4±1,42	0,50±0,01	4,54±0,16	32,025±1,52	18,11±1,01
5%	7,34±0,27	102,11±8,10	1,10±0,07	22,73±1,50	160,125±7,62	90,3±4,51
10%	7,45±0,31	204,2±14,81	2,21±0,10	45,40±2,27	320,25±15,25	180,2±10,52

Astfel, conform rezultatelor analizelor chimice ale apelor reziduale, putem constata că atât concentrația de 1%, cât și cea de 10% sunt benefice pentru cultivarea algei *Chlorella vulgaris*. Concentrațiile mai mari de 10% nu au fost utilizate ca mediu de cultură, deoarece contribuie la obținerea unei cantități reduse de biomasă.

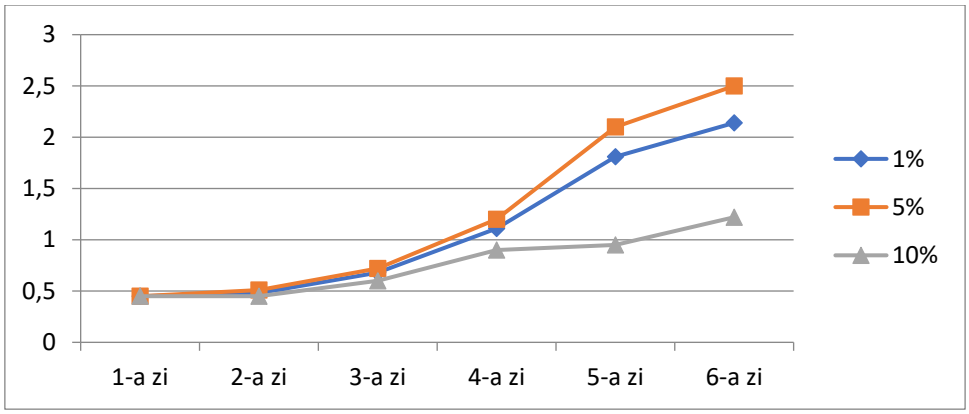


Fig. 1. Valorile productivităţii algei *Chlorella vulgaris* cultivată pe deșeuri zootehnice, g/l BAU

Analiza cantitativă a biomasei algei *Chlorella vulgaris* cultivate pe apa reziduală experimentată indică faptul că cea mai mare cantitate de biomasă algală se obține în mediile nutritive cu adaos de ape reziduale de 1% și 5%, iar concentrația de 10% practic inhibă dezvoltarea algei. Pe perioada analizată, alga s-a aflat practic în continuu creștere cantitativă a biomasei, iar cele mai înalte valori s-au atins în varianta cu 5% ape reziduale, unde, la a 6-a zi de cultivare, s-a obținut 2,51 g/l BAU, pe când în variantele de 1% și 10% în aceeași perioadă s-au obținut 2,14 și 1,22 g/l BAU. Cultura algală din varianta optimă de mediu nutritiv avea o culoare verde închis și o dezvoltare mai rapidă. Este de menționat faptul că apele reziduale de la complexele zootehnice sunt preferabile pentru cultivarea algei *Chlorella vulgaris* nu doar din punct de vedere al componenței chimice, ci și datorită faptului că aceste deșeuri conțin multe substanțe biologic active, care reprezintă un stimulator puternic al creșterii algelor și acumulării de biomasă. Viteza de creștere a biomasei este un indicator important care prezintă intensitatea majorării biomasei algale. În cazul nostru, acest indice a fost analizat pe intervale, comparând valorile productivității algale de la o zi la alta (de la 1 la 2, apoi de la 2 la 3, etc.).

Tabelul 2. Viteza de reproducere a algei *Chlorella vulgaris* cultivată pe ape reziduale (zile $^{-1}$)

Zilele de analiză	Concentrația mediului		
	1%	**5%**	**10%**
2	0,01	0,02	0
3	0,05	0,05	0,03
4	0,07	0,07	0,04
5	0,07	0,08	0,04
6	0,03	0,03	0,03

Rezultatele obținute în tabelul 2 denotă faptul că viteza de reproducere se mărește până la a 5-a zi, în varianta cu 5%, atingând 0,08 zile^{-1}, iar la cele de 1% și 10% până la a 4-a zi – 0,07-0,04 zile^{-1}. În baza acestor rezultate, putem constata că cea mai înaltă reproducere se atestă în varianta cu 5% mediu nutritiv, unde s-au atins și cele mai mari valori ale biomasei algale. Este de menționat că celulele algei au o viteză mare de reproducere până la a 5-a zi în varianta cu 5% adaos de ape reziduale, ceea ce indică faptul că această variantă este optimă pentru cultivarea algei, iar celelalte variante experimentale au valori net reduse ale acestui indicator, ceea ce sugerează că nu sunt potrivite pentru obținerea unei cantități majore de biomasă.

Tabelul 3. Valorile vizezei de creştere a populaţiei (v.c.p.) şi a coeficientului de reproducere (c.r.) la cultivarea algei *Chlorella vulgaris* pe ape reziduale (zile $^{-1}$)

Zilele de analiză	Concentrația mediului					
	1%		**5%**		**10%**	
	v.c.p.	**c.r.**	**v.c.p.**	**c.r.**	**v.c.p.**	**c.r.**
2	0,03	1,07	0,06	1,13	0,00	1,00
3	0,20	1,42	0,21	1,41	0,15	1,33
4	0,43	1,63	0,48	1,67	0,30	1,50
5	0,70	1,63	0,90	1,75	0,05	1,06
6	0,33	1,18	0,40	1,19	0,32	1,28

Rezultatele prezentate în tabelul 3 indică același fapt, și anume că cele mai mari valori ale vitezei de creștere a populației și ale coeficientului de reproducere a celulelor algale se atestă în varianta cu 5% ape reziduale (0,90-1,75), ceea ce indică faptul că acest mediu este optimal pentru cultivarea algei, fiind urmat de cel de 1% (0,7-1,63) și 10% (0,32-1,28). Respectiv, constatăm că componența mediului nutritiv influențează direct viteza de creștere a populației algale, precum și coeficientul de reproducere a celulelor de *Chlorella vulgaris*.

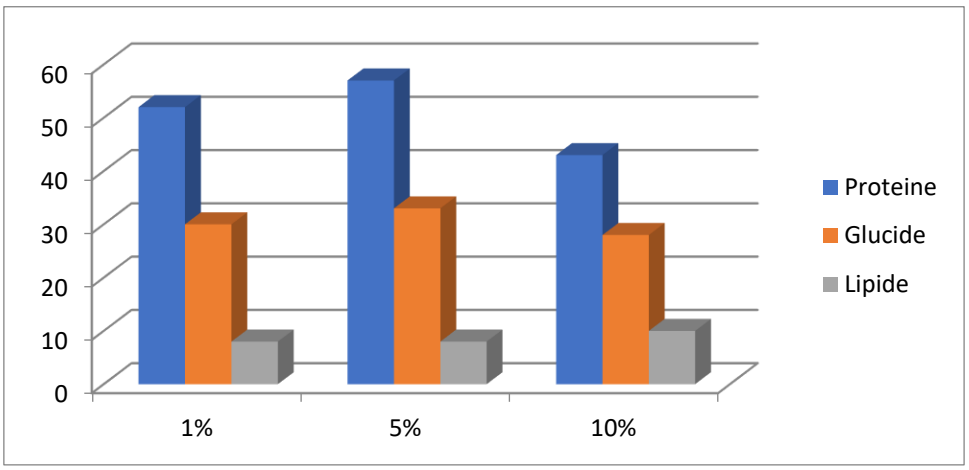


Fig. 2. Analiza biochimică a biomasei de *Chlorella vulgaris* cultivată pe medii cu apă reziduală, %BAU

Pentru a evalua dacă biomasa algală obținută de pe mediile cu apă reziduală prezintă potențial de valorificare în agricultură, în special la nutriția animalelor și ca biofertilizant, a fost determinată componența biochimică de bază a acesteia. Conform rezultatelor obținute, se atestă că biomasa de *Chlorella vulgaris* colectată de pe mediul nutritiv cu adaos de 5% apă reziduală posedă cel mai înalt conținut de proteine (57,01±1,40%) și glucide (33,00±0,81%), și cel mai redus nivel de lipide (8,00±0,19%). În celelalte variante experimentale, nivelul proteinelor este mai redus, însă în cazul biomasei cultivate pe mediul nutritiv de 10% ape reziduale se atestă un conținut sporit de lipide (10,00±0,21%).

Concluzii

Deșeurile combinate de la complexele zootehnice de păsări, bovine și suine pot fi utilizate pentru obținerea mediilor nutritive de cultivare a algei *Chlorella vulgaris* Beij. în scopul obținerii biomasei algale cu potențial de utilizare în agricultură. Cea mai optimă variantă de mediu nutritiv pentru cultivarea algei *Chlorella vulgaris* este cea de 5% ape reziduale, care asigură obținerea unei cantități semnificative de biomasă algală (2,51 g/l BAU) într-o perioadă relativ scurtă de timp (de doar 6 zile). În varianta mediului nutritiv de 5% ape reziduale s-au atestat cele mai mari valori ale vitezei de reproducere (0,08 zile^{-1}), vitezei de creștere a populației (0,90 zile^{-1}), și ale coeficientului de reproducere (1,75 zile^{-1}). Analiza conținutului biochimic al biomasei algei *Chlorella vulgaris* cultivată pe ape reziduale a indicat faptul că în varianta de 5% ape reziduale s-a atestat cel mai înalt conținut de proteine (57,01±1,40%) și glucide (33,00±0,81%), iar în cea de 10% ape reziduale s-a atestat un conținut sporit de lipide (10,00±0,21%).

Constatăm că, pentru obținerea biomasei algale de *Chlorella vulgaris* ieftine și valoroase, în special pentru aplicarea în agricultură și protecția mediului, mediul nutritiv propus prezintă interes și se recomandă pentru cultivarea industrială a algei.

Bibliografie

1. CHIU, S.; KAO, C., CHEN, T.; CHANG, Y., KUO, C., AND LIN, C. Cultivation of Microalgal Chlorella for Biomass and Lipid Production Using Wastewater as Nutrient Resource. *Bioresource Technology* 2015, Vol 184, 179–189. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.080
2. DOBROJAN, S. Modificările morfofiziologice şi biochimice ale algei Spirulina platensis (Nordst.) Geitl. cultivate pe ape reziduale şi utilizarea ei: tz. de doct. în ştiinţe biologice. Chişinău, 2011. 180 p.
3. DOBROJAN, S. Utilizarea biomasei de *Spirulina platensis* (Nordst.) Geitl. crescută pe apele reziduale de la complexele avicole în calitate de supliment nutritiv la puii broiler. *Studia Universitate*, 2010, nr.1(31), 57-61 p. ISSN 1857-1735 https://ojs.studiamsu.md/index.php/stiinte_reale_naturii/article/view/565/541
4. DOBROJAN, S.; ŞALARU, V., ŞALARU, V., MELNIC, V., DOBROJAN, G. Cultivarea algelor. Chişinău: CEP USM, 2016. 173 p. ISBN 978-9975-71-736-6
5. FENG, L.; AMENORFENYO, D.K., ZHANG, Y.; NING, Z., CHANGLING, LI.; HUANG, X. Cultivation of *Chlorella vulgaris* in membrane-treated industrial distillery wastewater: growth and wastewater treatment. *Fronters in environmental science*, 2021, vol. 9, https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.770633
6. GRIGHELI, GH.; ŞALARU, V.; JIGĂU, GH., STASIEV, GH., GALBURĂ, O. Analiza chimică a calităţii apei. Chişinău: CEP USM, 2006. 113 p.
7. POOJA, K.; PRIYANKA, V., CHANDRA SEKHAR RAO, B., RAGHAVENDER, V. Cost-effective treatment of sewage wastewater using microalgae *Chlorella vulgaris* and its application as bio-fertilizer. *Energy Nexus* 2022, Vol 7, https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100122
8. БАРИНОВА, С.С., МЕДВЕДЕВА, Л.А. Атлас водорослей – индикаторов сапробности российский Далъний Восток. Восток Далнаука, 1996. 365 с. ISBN 5744202404, 9785744202408
9. ПЕРТ С, ДЖ. Основы культивирования микроорганизмов и клеток. Москва: Мир,1978. 330 с.
10. ХАЙЛОВ, К. М. Экологическая физиология морских планктонных водорослей в условиях культур. Киев: Наукова думка, 1971. 208 с.
11. ШАЛАРЬ, В., РУДИК, В., КИРИЯК, М. и др. Рекомендации по технологии получения и использования биомассы синезеленой микроводоросли спирулины в рационах сельскохозяйственной птицы. - Кишинев, 1989, 321-334 с.

CZU: 542.06
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p396-401

ACTIVITATEA CATALITICĂ A HfO_2 ȘI A HfO_2 DOPAT CU RE ÎN SINTEZA ACETATULUI DE BENZIL

CATALYTIC ACTIVITY OF HfO_2 AND Re-DOPED HfO_2 IN BENZYL ACETATE SYNTHESIS

Giovanni Miraveti Carriello, *PhD student, UFSCar,*
Federal University of São Carlos, Brazil
ORCID: 0000-0003-2725-0328, giovannimiraveti@estudante.ufscar.br
Lucas Repecka Alves, *PhD student, UFSCar,*
Federal University of São Carlos, Brazil
ORCID: 0000-0001-5458-2403, lucasrepecka@estudante.ufscar.br
Giovanni Pimenta Mambrini, *PhD, professor, UFSCar,*
Federal University of São Carlos, Brazil
ORCID: 0000-0001-8943-5876, gpmambrini@ufscar.br

Rezumat. *Acest studiu investighează activitatea catalitică a oxidului de hafniu pur și dopat cu reniu (HfO_2:Re) în reacția de esterificare a alcoolului benzilic cu acid acetic. Catalizatorii au fost sintetizați prin metoda precursorului polimeric și caracterizați prin DRX și SEM-EDS. Rezultatele indică faptul că HfO_2:Re a prezentat un randament mai mare în conversia la acetat de benzil comparativ cu HfO_2 pur, ceea ce se atribuie creșterii acidității superficiale. Astfel, modificarea structurală cu Re se dovedește a fi o strategie pentru optimizarea activității catalitice a oxizilor metalici. Sunt necesare studii suplimentare pentru a înțelege mecanismele reacției implicate.*
Cuvinte-cheie: *Cataliză heterogenă, hafnia, renium, esterificare.*

Abstract. *This study investigates the catalytic activity of pure and rhenium-doped hafnium oxide (HfO_2:Re) in the esterification reaction of benzyl alcohol with acetic acid. The catalysts were synthesized using the polymeric precursor method and characterized by XRD and SEM-EDS. The results indicate that HfO_2:Re exhibited higher conversion yield to benzyl acetate compared to pure HfO_2, attributed to the increased surface acidity. Thus, structural modification with Re proves to be a strategy to optimize the catalytic activity of metal oxides. Further studies are needed to understand the reaction mechanisms involved.*
Keywords: *Heterogeneous catalysis, hafnia, rhenium, esterification.*

Introduction

The search for heterogeneous catalysts for organic reactions is a recurring objective in various academic research studies, mainly due to the ease of separating these materials from the reaction medium compared to other types of catalysts.

Among the most common heterogeneous catalysts, metallic oxides stand out, as they exhibit a wide range of catalytic properties. A notable example is hafnium oxide (HfO_2), which has been reported in the literature to have photocatalytic activity [1], in addition to its application in organic reactions such as the Diels-Alder reaction [2] and ketonization [3]. However, the literature still lacks reports of studies on esterification using HfO_2 as a catalyst, although there are studies on analogous oxides such as TiO_2 and ZrO_2 [4–8]. This reaction is particularly relevant from an industrial perspective, as it enables the synthesis of esters of great commercial interest [9, 10].

A widely used strategy to modify the catalytic properties of metallic oxides is doping the material's structure with other elements [11]. In this context, studies indicate that rhenium (Re) can

significantly enhance catalytic activity, as reported in the literature [12].

In light of this, the present study investigates the catalytic activity of HfO_2, both in its pure form and doped with Re, in the esterification reaction of benzyl alcohol with acetic acid. The product of this reaction, benzyl acetate, is a commercially significant compound widely used as a flavoring agent [13].

Experimental Procedure

The experimental procedure for the preparation of pure HfO_2 and HfO_2 doped with 11.5% Re (HfO_2:Re) was carried out following the polymeric precursor method, which has already been described in the literature for HfO_2 [1, 14], although its application in Re doping has not yet been reported.

The method consists of preparing an aqueous solution containing metal ions at a concentration of 0.1 mmol/L and citric acid at a concentration of 0.3 mmol/L. This solution was kept under stirring at 90°C to promote the complexation of metals with citric acid. Then, an amount equivalent to four moles of ethylene glycol relative to citric acid was added to each flask, and the solution was left to rest until complete evaporation of the water. The resulting gel was then calcined at 600°C for 2 hours, yielding the final powder.

The obtained samples were analyzed by X-ray diffraction using a Shimadzu XRD-6100 diffractometer and by scanning electron microscopy (SEM) using a Hitachi TM3000 benchtop microscope equipped with an energy-dispersive spectrometer (EDS). Both analyses were conducted at the Federal University of São Carlos, Sorocaba campus, Brazil.

A diagram summarizing the synthesis route is presented in Figure 1.

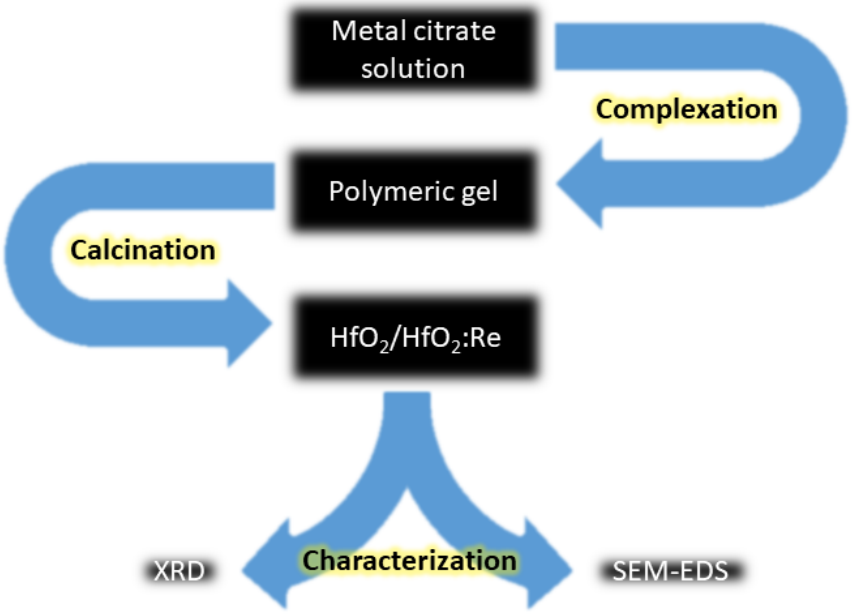


Fig. 1. Synthesis route of the catalysts

The esterification process was carried out in a closed system, using 1% of the respective catalyst relative to the mass of acetic acid, along with a control experiment (blank) without a catalyst. The reaction took place under stirring at 80°C for 2 hours, using a 1:1 molar ratio of acetic acid to benzyl alcohol.

After the reaction was completed, the system was washed with deionized water, and phase separation was performed, in which the aqueous phase contained water and residual acetic acid. The amount of remaining acetic acid was determined by titration, considering the initially known quantity.

A diagram summarizing the esterification route is presented in Figure 2.

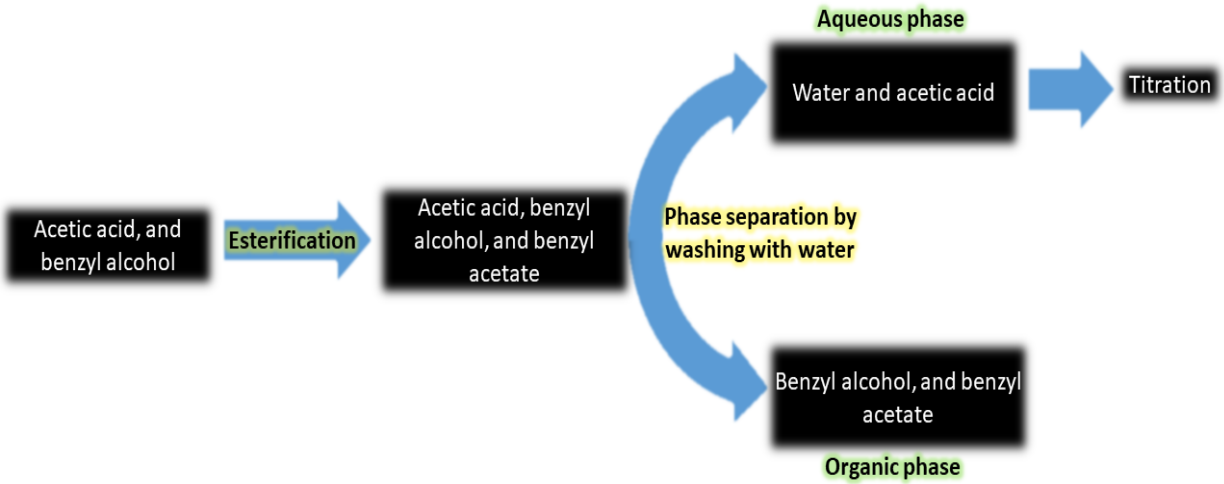


Fig. 2. Catalytic assay route

Results and discussion

Figure 3 presents the results of the XRD analysis, which indicate that, compared to the ICDD data sheets of the materials [1, 15], both materials exhibit a purely monoclinic structure.

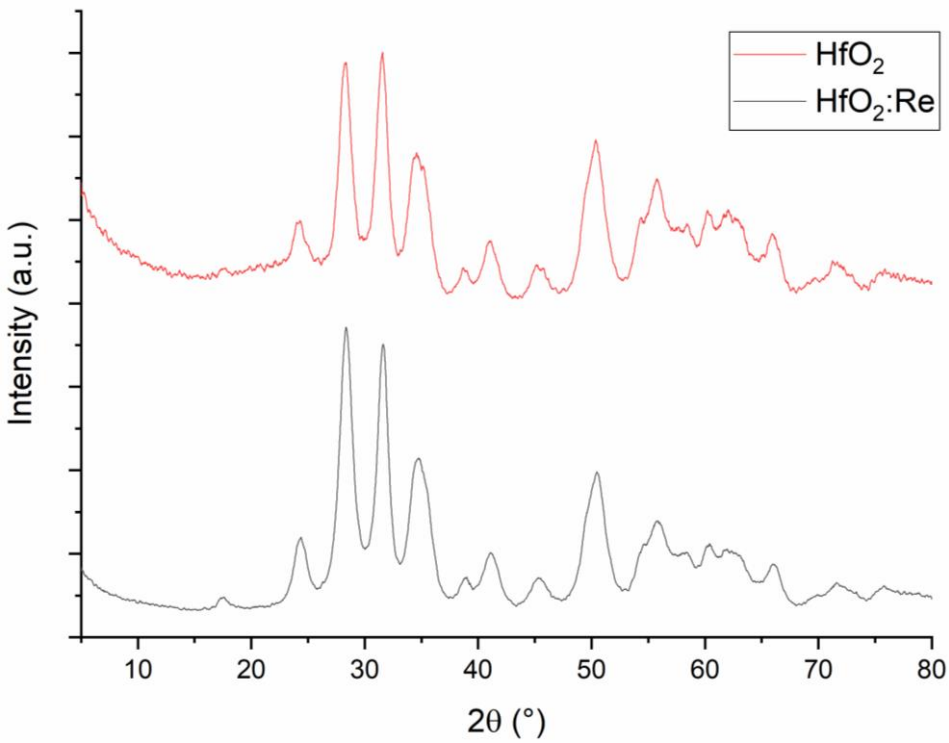


Fig. 3. XRD Analysis Results

Figures 4 and 5 show the SEM-EDS images of the catalysts, which reveal the expected chemical composition.

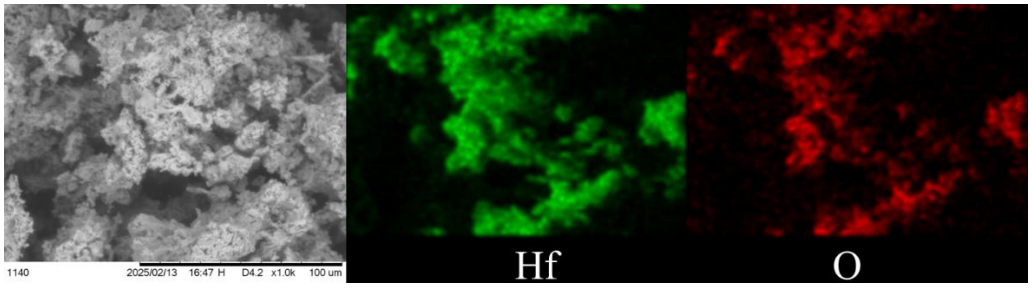


Fig. 4. SEM-EDS results of the HfO_2 catalyst

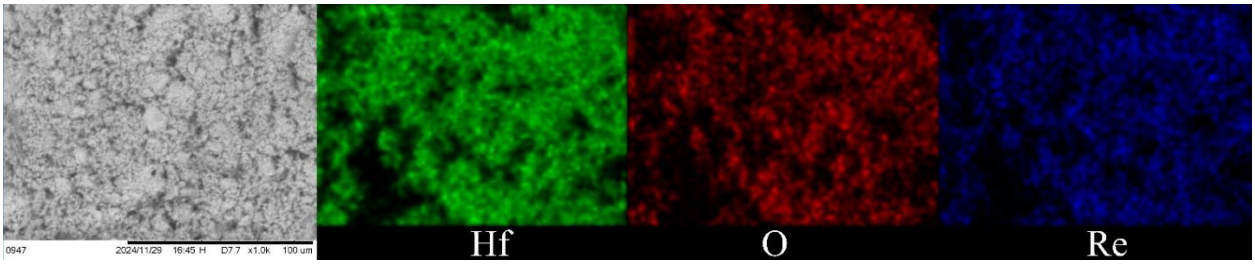


Fig. 5. SEM-EDS results of the HfO_2:Re catalyst

Table 1 presents the results of the catalytic tests.

Table 1. results of the catalytic tests

Test	Yield (%)
Without catalyst	44.2 ± 0.9
HfO_2	53.9 ± 0.3
HfO_2:Re	75.6 ± 0.3

It is observed that both studied catalysts, HfO_2 and HfO_2:Re, exhibited catalytic activity. However, within their respective interactions, pure HfO_2 showed only a slight increase in yield. Since HfO_2 has chemical properties similar to those of ZrO_2 [1], and there are reports in the literature regarding the catalytic activity of ZrO_2 in the esterification reaction this increase in yield can be attributed to the acidic sites of HfO_2.

Despite greater variation among the experiments, the HfO_2:Re sample exhibited superior catalytic activity, which can be explained by the acidic nature of Re present in the sample [17]. This effect may have intensified the acidity of the catalytic sites, favoring conversion. As previously reported, the presence of acidic sites on the particle surface significantly contributes to the esterification reaction [5].

Conclusion

The results obtained in this study demonstrate that doping HfO_2 with rhenium significantly enhances catalytic activity in the esterification reaction of benzyl alcohol with acetic acid. XRD analysis confirmed the preservation of the monoclinic structure of the catalysts, while SEM-EDS images evidenced the homogeneous incorporation of Re into the HfO_2 matrix. The increased conversion to benzyl acetate can be attributed to the higher surface acidity promoted by the dopant.

Despite the results, additional studies are necessary for a deeper understanding of the reaction mechanisms involved. Furthermore, future investigations may explore different doping ratios and the

application of these catalysts in other industrially relevant reactions. The structural modification of metal oxides with Re emerges as a relevant strategy to optimize the catalytic efficiency of these materials.

Bibliography

1. CARRIELLO, G. M.; PEGORARO, G. M.; ALVES, L. R.; ASSIS, A. S. J.; OLIVEIRA, J. C. R.; SANTOS, G.; DUARTE, I. C. S.; MENEZES, A. J.; MAMBRINI, G. P. Enhanced degradation of crystal violet dye using multi-phase doped ZrO_2 and HfO_2 catalysts. *Disciplinarum Scientia | Naturais e Tecnológicas* [online]. 2024, 25(2), 257–272. ISSN 2176-462X. doi:10.37779/nt.v25i2.5035.
2. SALAVATI-FARD, T.; VASILIADOU, E. S.; JENNESS, G. R.; LOBO, R. F.; CARATZOULAS, S.; DOREN, D. J. Lewis Acid Site and Hydrogen-Bond-Mediated Polarization Synergy in the Catalysis of Diels–Alder Cycloaddition by Band-Gap Transition-Metal Oxides. *ACS Catalysis* [online]. 2019, 9(1), 701–715. doi:10.1021/acscatal.8b03664
3. TINGELSTAD, P.; PETERS, R. L.; REGLI, S. K.; MIRÓ I ROVIRA, A.; RAJENDRAN, K.; CHEN, D. Conversion of acetic acid over metal oxide catalysts: An in-situ DRIFTS and reaction pathways study. *Catalysis Today* [online]. 2025, 443, 114961. ISSN 0920-5861. doi:10.1016/j.cattod.2024.114961
4. ALSHARIFI, M.; ZNAD, H.; HENA, S.; ANG, M. Biodiesel production from canola oil using novel Li/TiO_2 as a heterogeneous catalyst prepared via impregnation method. *Renewable Energy* [online]. 2017, 114, 1077–1089. ISSN 0960-1481. doi:10.1016/j.renene.2017.07.117
5. DOMINGUES, L. C. S.; CARRIELLO, G. M.; PEGORARO, G. M.; MAMBRINI, G. P. Synthesis of TiO_2 nanoparticles by the solvothermal method and application in the catalysis of esterification reactions. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* [online]. 2024, 96, e20240096. ISSN 0001-3765, 1678-2690. doi:10.1590/0001-3765202420240096.
6. IGNORETTO, M.; MENEGAZZO, F.; CONTESSOTTO, L.; PINNA, F.; MANZOLI, M.; BOCCUZZI, F. Au/ZrO_2: an efficient and reusable catalyst for the oxidative esterification of renewable furfural. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2013, 129, 287–293. ISSN 0926-3373. doi:10.1016/j.apcatb.2012.09.035.
7. WANG, S.; IGLESIA, E. Substituent Effects and Molecular Descriptors of Reactivity in Condensation and Esterification Reactions of Oxygenates on Acid–Base Pairs at TiO_2 and ZrO_2 Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2016, 120(38), 21589–21616. ISSN 1932-7447. doi:10.1021/acs.jpcc.6b07304.
8. LI, K.-T.; WANG, C.-K.; WANG, I.; WANG, C.-M. Esterification of lactic acid over TiO_2–ZrO_2 catalysts. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2011, 392(1), 180–183. ISSN 0926-860X. doi:10.1016/j.apcata.2010.11.002.
9. ARANDA, D. A. G.; GONÇALVES, J. A.; PERES, J. S.; RAMOS, A. L. D.; MELO JR., C. A. R.; ANTUNES, O. A. C.; FURTADO, N. C.; TAFT, C. A. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. *Journal of Physical Organic Chemistry* [online]. 2009, 22(7), 709–716. ISSN 1099-1395. doi:10.1002/poc.1520.
10. CARRIELLO, G. M.; PEGORARO, G. M.; MOURATO, A. S.; MAMBRINI, G. P. Síntese de óxido de nióbio(V) dopado com lantânio e sua aplicação na reação de esterificação do ácido oleico com etanol. *Scientia Plena* [online]. 2023, 19(10) [vid. 2023-11-10]. ISSN 1808-2793. doi:10.14808/sci.plena.2023.107201.
11. MCFARLAND, E. W.; METIU, H. Catalysis by Doped Oxides. *Chemical Reviews* [online]. 2013, 113(6), 4391–4427. ISSN 0009-2665. doi:10.1021/cr300418s.
12. LUO, J.; LIANG, C. Rhenium in Heterogeneous Catalysis: A Rising Star for Hydrogenation Reactions. *ACS Catalysis* [online]. 2024, 14(9), 7032–7049. doi:10.1021/acscatal.4c00298.

13. MCGINTY, D.; VITALE, D.; LETIZIA, C. S.; API, A. M. Fragrance material review on benzyl acetate. *Food and Chemical Toxicology* [online]. 2012, 50, S363–S384. ISSN 0278-6915. doi:10.1016/j.fct.2012.02.057.
14. RAMOS-GONZÁLEZ, R.; GARCÍA-CERDA, L. A.; ALSHAREEF, H. N.; GNADE, B. E.; QUEVEDO-LÓPEZ, M. A. Study of Hafnium (IV) Oxide Nanoparticles Synthesized by Polymerized Complex and Polymer Precursor Derived Sol-Gel Methods. *Materials Science Forum* [online]. 2010, 644, 75–78. ISSN 1662-9752. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.644.75.
15. LI, J.; ZHANG, Y.; LV, J.; LI, T.; ZHU, X.; GAI, W. Sealing role of Ti-rich phase in HfC-ZrC-TiC coating for C/C composites during ablation above 2100 °C. *Corrosion Science* [online]. 2022, 205, 110474. ISSN 0010-938X. doi:10.1016/j.corsci.2022.110474.
16. LI, K.-T.; WANG, C.-K.; WANG, I.; WANG, C.-M. Esterification of lactic acid over TiO_2–ZrO_2 catalysts. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2011, 392(1), 180–183. ISSN 0926-860X. doi:10.1016/j.apcata.2010.11.002.
17. AVRAMESCU, S.; ENE, C. D.; CIOBANU, M.; SCHNEE, J.; DEVRED, F.; BUCUR, C.; VASILE, E.; COLACIELLO, L.; RICHARDS, R.; GAIGNEAUX, E. M.; VERZIU, M. N. Nanocrystalline rhenium-doped TiO_2: an efficient catalyst in the one-pot conversion of carbohydrates into levulinic acid. *Catalysis Science & Technology* [online]. 2022, 12(1), 167–180. doi:10.1039/D1CY01450A.

CZU: 542.06
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p402-408

ZrO_2 AND Fe/ZrO_2 AS HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR THE ESTERIFICATION OF OLEIC ACID AND ETHANOL

ZrO_2 ȘI Fe/ZrO_2 CA CATALIZITORI ETEROGENI PENTRU ESTERIFICAREA ACIDULUI OLEIC ȘI A ETANOLULUI

Guilherme Manassés Pegoraro, *PhD student, UFSCar,*
Federal University of São Carlos, Brazil
ORCID: 0000-0001-9075-7952, guilherme.pegoraro@estudante.ufscar.br
Amanda Stefanie Jabur de Assis, *PhD student, UFSCar,*
Federal University of São Carlos, Brazil
ORCID: 0000-0002-2675-2898, amanda.jabur@gmail.com
Giovanni Pimenta Mambrini, *PhD, professor, UFSCar,*
Federal University of São Carlos, Brazil
ORCID: 0000-0001-8943-5876, gpmambrini@ufscar.br

Rezumat. *ZrO_2 și Fe/ZrO_2 au fost sintetizați pe calea solvotermă folosind alcool benzilic ca solvent. Spectroscopia cu infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) a arătat reziduuri organice adsorbite inițial pe ZrO_2, în timp ce rezultatele microscopiei electronice cu scanare (SEM) au indicat că materialul a fost aglomerat. Analiza prin spectroscopie cu raze X cu dispersie energetică (EDS) a confirmat formarea materialului dorit, precum și prezența fierului ca dopant. Difractometria cu raze X (XRD) a arătat că probele sintetizate pe o placă fierbinte au cristalizat în structura tetragonală cu o dimensiune medie a cristalitelor cuprinsă între 5 și 7 nm, în timp ce formarea amorfă a avut loc cu incidența microundelor. Probele au fost calcinate timp de 30 de minute la 500 °C, ducând la cristalizarea sub formă tetragonală, cu cristaliți variind de la 10 la 14 nm, în plus față de eliminarea reziduurilor adsorbite. Esterificarea între acid oleic și etanol s-a făcut la 60 °C timp de 1 oră. Ratele de conversie au fost determinate prin pregătirea curbelor de calibrare și folosind vârfurile FTIR din produse. Activitatea catalitică a fost observată pentru toate probele pure și dopate, probele dopate cu fier(III) prezentând cea mai bună performanță, atingând o conversie de 86,3%.*
Cuvinte-cheie: *Cataliză heterogenă, zirconia, fier, esterificare.*

Abstract. *ZrO_2 and Fe/ZrO_2 were synthesized by the solvothermal route using benzyl alcohol as solvent. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy showed organic residues initially adsorbed on the ZrO_2, while scanning electron microscopy (SEM) results indicated that the material was agglomerated. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis confirmed the formation of the desired material, as well as the presence of iron as a dopant. X-ray diffractometry (XRD) showed that the samples synthesized on a heating plate crystallized in the tetragonal structure with an average crystallite size ranging from 5 to 7 nm, while amorphous formation occurred with microwave incidence. The samples were calcined for 30 min at 500 °C, leading to crystallization in the tetragonal form, with crystallites ranging from 10 to 14 nm, in addition to eliminating the adsorbed residues. The esterification between oleic acid and ethanol was done at 60 °C for 1 h. The conversion rates were determined by preparing calibration curves and using FTIR peaks from products. Catalytic activity was observed for all pure and doped samples, with samples doped with iron(III) presenting the best performance, reaching 86.3% conversion.*
Keywords: *Heterogeneous catalysis, zirconia, iron, esterification.*

Introduction

The advancement of nanoscience enables the discovery, characterization, and manipulation of nanostructured materials, allowing for the exploration of their unique physicochemical properties. Such differences in properties, such as specific surface area, thermal, and electronic, exist because nanomaterials are found on an intermediate dimensional scale between molecules and microscopic materials [1]. Zirconium oxide, or zirconia (ZrO_2), is among the materials that may have advantages when used on the nanometric scale. As a metal oxide, ZrO_2 already presents good mechanical and catalytic properties, being used for pigments, sensors, and as a solid-acid catalyst [2].

When used as a nanomaterial, its specific surface area can be increased and it can be stabilized in metastable crystalline phases, such as tetragonal or cubic. Synthesis reaction parameters, use of different precursors and solvents may be adjusted so that the characteristics of the final product are suitable for the application of the nanomaterial [3, 4].

As it is a solid-acid catalyst, it is an alternative to the use of conventional homogeneous catalysts used in esterification and transesterification reactions, allows the production of less waste and is more easily handled. These reactions are of great importance to produce biodiesel, a renewable and biodegradable fuel that can be combined with conventional diesel to reduce costs and environmental impacts [5].

The present research aimed to synthesize and characterize nanoparticles of pure ZrO_2 and Fe/ZrO_2 by the solvothermal method. This was done in the absence or with the incidence of microwaves, for which a reaction apparatus with simple and low-cost instruments was used, compared to a laboratory microwave reactor. Samples were characterized to determine crystallinity, crystallite size and the presence of adsorbed solvent. In the end, the nanocrystals were utilized to catalyze esterification reactions between oleic acid and ethanol, confirming their catalytic activity.

Experimental Procedure

The synthesis of the pure ZrO_2 (samples PC1 and PM1) and Fe/ZrO_2 (samples FC1 and FM1) powders was adapted from previous literature [6, 7]. On a heating plate, for sample PC1, 20.0 mL of benzyl alcohol (99%, Êxodo Científica) were added to a reaction vial and heated to 170 ºC. 2000 µL of zirconium propoxide (98%, Sigma Aldrich) and 230 µL of hydrochloric acid (37%, Synth) were added to the reaction medium and left for 72 h. In the case of the sample doped with Fe (FC1), an adequate mass of $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (97%, Êxodo Científica) was added to the reaction vial, corresponding to a mole fraction of 2% Fe to Zr. To compare the heating source, the same syntheses were done with microwave assisted heating (pure sample PM1 and iron-doped FM1), but only for 20 min.

To isolate the resulting suspensions, each was directly transferred to a Petri dish and dried in an oven at 100 °C for five days. The resulting powders were deagglomerated with a mortar and pestle and their masses were determined. Each sample was calcined in a muffle furnace for 30 minutes at 500 °C. Samples were characterized by XRD using a Shimadzu XRD-6100 diffractometer, FTIR using a PerkinElmer Frontier ATR spectrometer and SEM-EDS using a Hitachi TM3000 electron microscope.

The esterification catalysis was also adapted from literature [8–10]. Oleic acid and ethanol were added to a closed flask in a proportion of 1:20, along with the desired mass of the catalyst, which corresponded to 3% in mass in relation to oleic acid. Two control tests were carried out without any catalysts. All catalysis reactions were done under stirring at a temperature of 60 ºC for 1 h. Two aliquots were taken from each catalysis reaction, one at 30 min and the other after 1 h. These were

characterized by FTIR to analyze the evolution of the carbonyl peaks as the reaction occurred and to calculate the conversion rates using a calibration curve, as seen in literature [11].

Results and discussion

Figure 1 shows the XRD diffractograms for all samples before and after calcination. It can be seen that the 72 h reaction times for samples PC1 and FC1 led to crystalline materials straight from the reaction flask, while the microwave induced heating for 20 min caused the PM1 and FM1 powders to be amorphous, which can be attributed to the much faster nucleation and growth steps [12]. Calcination for 30 min at 500 ºC led to the crystallization of all samples in the tetragonal phase (JCPDS: 79-1771), in agreement with previous literature [3, 10, 13].

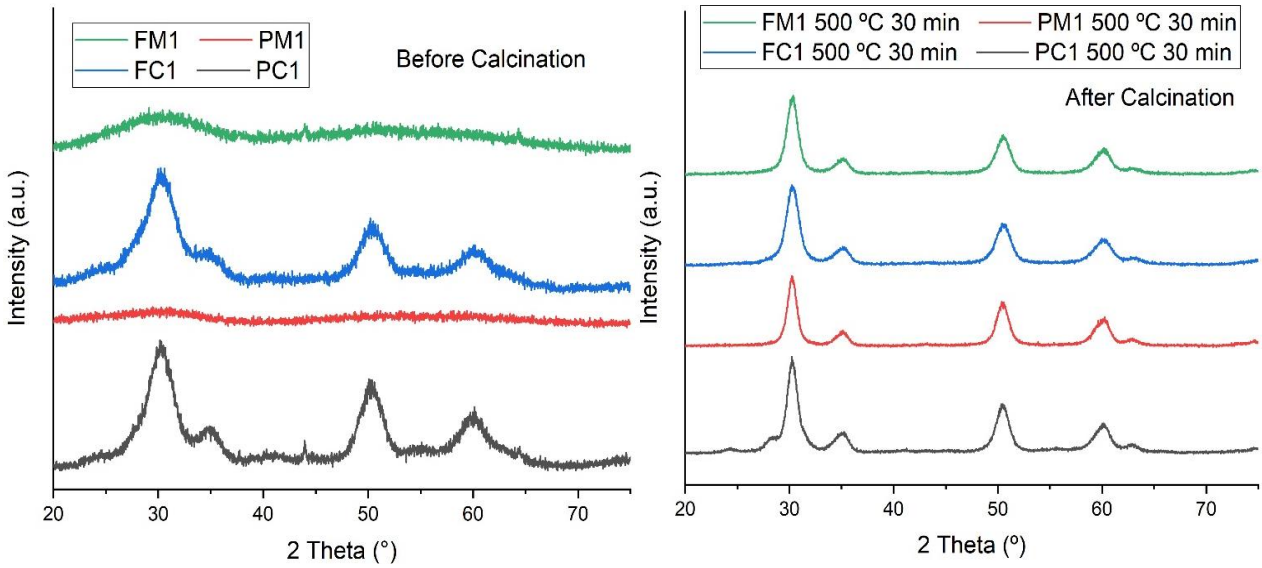


Fig. 1. XRD diffractograms for all samples before and after calcination

Table 1 shows the crystallite sizes calculated using the Scherrer equation for crystalline samples using XRD data following literature procedure [14]. It can be noted that calcination led to larger crystallite sizes, which may reduce the sample's specific surface area.

Table 1. Esterification catalyst masses and reaction yields

Sample	Crystallite size before calcination (nm)	Crystallite size after calcination (nm)
PC1	6.15 ± 0.11	12.3 ± 0.2
PM1	Amorphous	13.9 ± 0.2
FC1	5.23 ± 0.09	10.4 ± 0.2
FM1	Amorphous	11.8 ± 0.2

Figures 2 and 3 show the SEM-EDS images obtained for samples synthesized using the heating plate, PC1 and FC1:

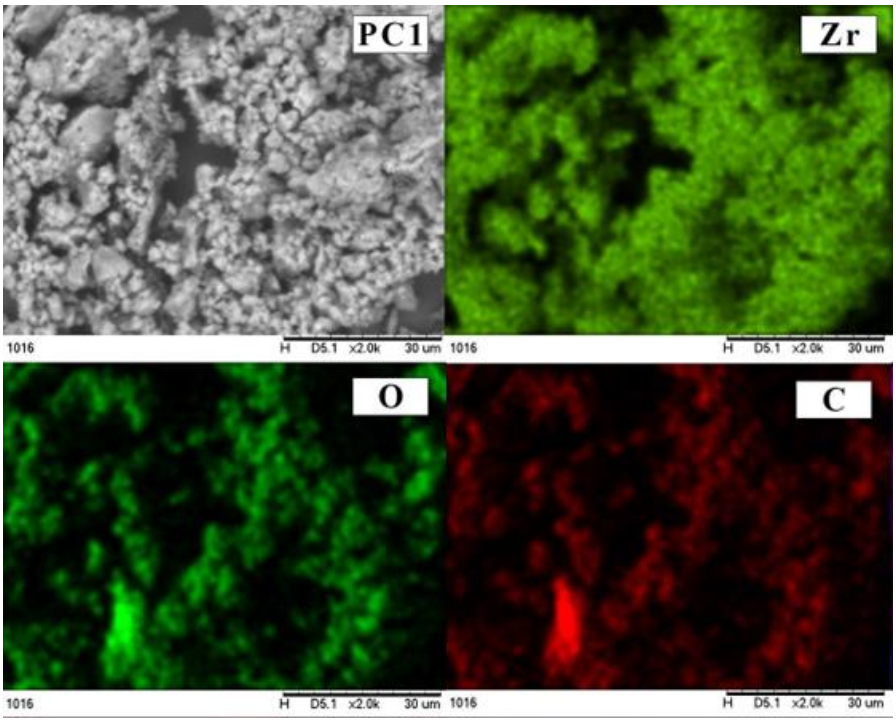


Fig. 2. SEM-EDS images for sample PC1

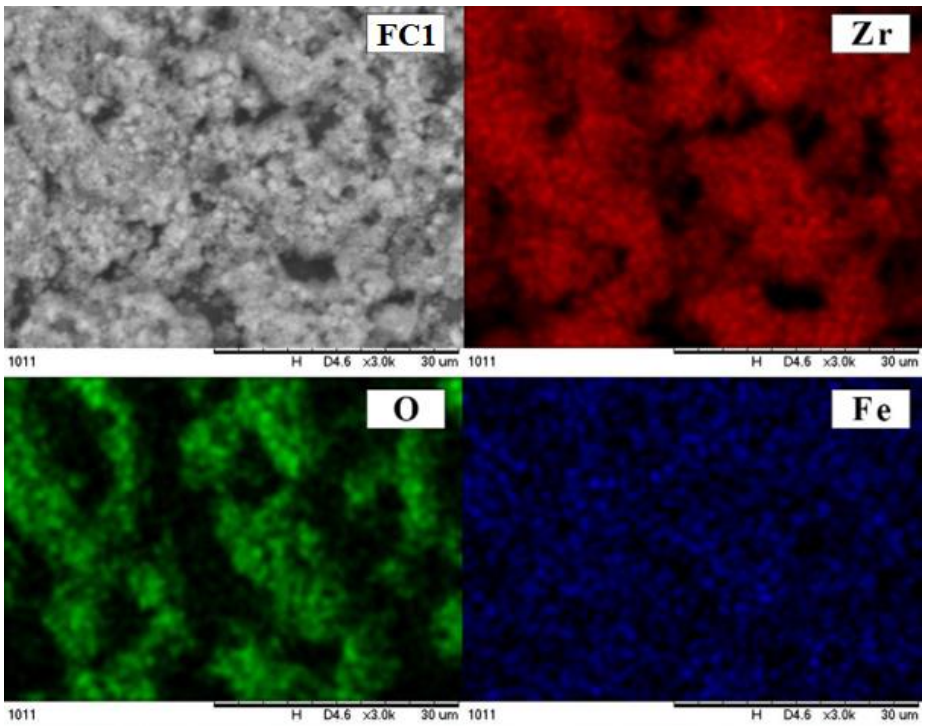


Fig. 3. SEM-EDS images for sample FC1

As can be seen in Figures 2 and 3, the materials presented agglomeration, reaching several micrometers in size. This phenomenon can be attributed to the absence of any surfactants during the synthesis process [6]. The EDS images show a good distribution of the elements Zr and O, as can be expected. For the FC1 sample, the Fe introduced as a dopant could be observed all across the sample. It can be noted in Figure 2 that there is a relevant distribution of carbon in the sample, which indicated

that there were organic residues from the synthesis adsorbed onto the material, such as benzyl alcohol itself, or even atmospheric water. The elimination of these residues can be seen in the FTIR spectra in Figure 4, where the O-H stretching and the C=C ring stretching bands were not seen after calcination. The O=C=O stretching is visible due to atmospheric CO_2 being present during analysis [15].

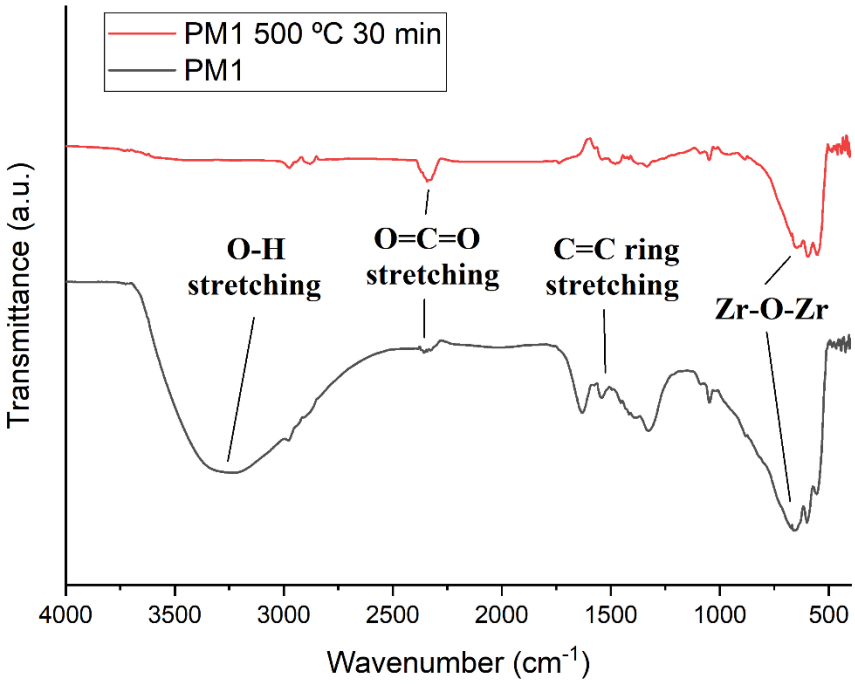


Fig. 4. FTIR before and after calcination for sample PM1

For the esterification experiments, FTIR spectra of the reaction products were collected from the aliquots. These spectra exhibited two C=O peaks: the first, around 1717 cm^{-1}, corresponding to the C=O group in the reactant, oleic acid, and the second, around 1747 cm^{-1}, corresponding to the C=O group in the product, ethyl oleate. By using a calibration curve developed from mixtures of oleic acid and ethyl oleate, the peak areas in the FTIR spectra allowed the calculation of the reagent-to-product ratio, providing the yield for each catalytic reaction at the specified time [11]. Table 2 shows the masses of catalysts used in each catalysis test and the respective yields after 30 min and 1 h calculated using the calibration curve.

Table 2. Esterification catalyst masses and reaction yields

Catalyst	Catalyst mass ± 0.00001 (g)	Yield 30 min (%)	Yield 60 min (%)
Control 1	-	48.0 ± 5.1	54.7 ± 5.6
Control 2	-	46.0 ± 5.0	56.9 ± 5.9
Calcined PC1	0.02504	66.7 ± 8.8	77.2 ± 8.9
Calcined PM1	0.02507	79.3 ± 7.7	76.3 ± 8.3
Calcined FC1	0.02584	83.2 ± 9.6	86.3 ± 9.1
Calcined FM1	0.02502	74.7 ± 7.2	79.6 ± 7.8

It is possible to infer that the control tests reached a maximum of 57% conversion after one

hour. Both pure (PC1 and PM1) and Fe-doped (FC1 and FM1) catalysts reached higher values after the same time. The lowest yield obtained through catalysis (76.3%) was observed with pure ZrO_2 under microwave irradiation, while FC1 achieved a conversion rate of 86.3% under identical conditions. These values showed that the 2 mol% doping with Fe contributed to better catalysis results. This can be attributed to the charge and ionic radius difference of Zr^{4+} and Fe^{3+}, which can lead to more catalytic sites, changes in specific surface area and even energy [16, 17].

Conclusion

Pure and iron-doped zirconium oxide were successfully produced via the solvothermal route, with no notable difference in reaction yield with the parameters chosen for the synthesis on a heating plate or with microwave incidence. The SEM images showed that the powders were agglomerated in the order of micrometers. EDS imaging indicated the presence of Zr and O in these agglomerates, while Fe was detected in the doped samples. EDS also confirmed the presence of carbon in the material, indicating solvent adsorption. This was removed in the calcination step, according to FTIR results.

From the XRD diffractograms of crystalline samples, whether directly isolated from the reaction flask or after calcination, the average crystallite size for each sample was determined. Prior to calcination, the crystallites were found to be smaller, ranging from 2 to 7 nm. After calcination at 500 ºC for 30 minutes, the average crystallite size roughly doubled across all samples, but remained below 20 nm.

Catalytic tests revealed that iron-doped samples generally outperformed the pure samples as catalysts in these reactions. The most efficient catalyst was the ZrO_2 sample doped with 2 mol% Fe, synthesized using a heating plate (FC1), achieving 86.3% conversion after one hour of reaction. This high conversion is likely due to the differences in charge and ionic radius between Fe^{3+} and Zr^{4+}.

Bibliography

1. ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. Chemical Principles: The Quest for Insight. 7th ed. New York: W. H. Freeman, 2016. 800 p. ISBN 978-1-4641-8395-9.
2. ELVERS, B., ed. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 40 Volume Set. 7th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. 5000 p. ISBN 978-3-527-32943-4.
3. DWIVEDI, R.; MAURYA, A.; VERMA, A.; PRASAD, R.; BARTWAL, K. S. Microwave assisted sol–gel synthesis of tetragonal zirconia nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds. 2011, 509(24), p. 6848-6851. ISSN 0925-8388. doi:10.1016/j.jallcom.2011.03.138.
4. NIEDERBERGER, M.; GARNWEITNER, G. Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles. Chemistry – A European Journal. 2006, 12(28), p. 7282-7302. ISSN 1521-3765. doi:10.1002/chem.200600313.
5. ZABETI, M.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. Fuel Processing Technology. 2009, 90(6), p. 770-777. ISSN 0378-3820. doi:10.1016/j.fuproc.2009.03.010.
6. GARNWEITNER, G.; GOLDENBERG, L. M.; SAKHNO, O. V.; ANTONIETTI, M.; NIEDERBERGER, M.; STUMPE, J. Large-scale synthesis of organophilic zirconia nanoparticles and their application in organic–inorganic nanocomposites for efficient volume holography. *Small*. 2007, 3(9), p. 1626-1632. ISSN 1613-6829. doi:10.1002/smll.200700075.
7. PUCCI, A.; CLAVEL, G.; WILLINGER, M.-G.; ZITOUN, D.; PINNA, N. Transition metal-doped ZrO2 and HfO2 nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009, 113(28), p. 12048-12058. ISSN 1932-7447. doi:10.1021/jp9029375.

8. RAMU, S.; LINGAIAH, N.; PRABHAVATHI DEVI, B. L. A.; PRASAD, R. B. N.; SURYANARAYANA, I.; SAI PRASAD, P. S. Esterification of palmitic acid with methanol over tungsten oxide supported on zirconia solid acid catalysts: effect of method of preparation of the catalyst on its structural stability and reactivity. *Applied Catalysis A: General.* 2004, 276(1), p. 163-168. ISSN 0926-860X. doi:10.1016/j.apcata.2004.08.002.
9. SARAVANAN, K.; TYAGI, B.; SHUKLA, R. S.; BAJAJ, H. C. Esterification of palmitic acid with methanol over template-assisted mesoporous sulfated zirconia solid acid catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2015, 172–173, p. 108-115. ISSN 0926-3373. doi:10.1016/j.apcatb.2015.02.014.
10. ZHANG, Y.; WONG, W.-T.; YUNG, K.-F. Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia. *Applied Energy.* 2014, 116, p. 191-198. ISSN 0306-2619. doi:10.1016/j.apenergy.2013.11.044.
11. PEGORARO, G. M.; MOURATO, A. de S.; CARRIELLO, G. M.; MAMBRINI, G. P. Use of FTIR for preliminary analysis of the conversion rate of oleic acid to ethyl oleate. *Disciplinarum Scientia | Naturais e Tecnológicas.* 2022, 23(2), p. 85-97. ISSN 2176-462X. doi:10.37779/nt.v23i2.4209.
12. NIKAM, A. V.; PRASAD, B. L. V.; KULKARNI, A. A. Wet chemical synthesis of metal oxide nanoparticles: a review. *CrystEngComm.* 2018, 20(35), p. 5091-5107. ISSN 1466-8033. doi:10.1039/C8CE00487K.
13. KURYLISZYN-KUDELSKA, I.; ARCISZEWSKA, M.; MAŁOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; STOBINSKI, L.; GRABIAS, A.; KOPCEWICZ, M.; PASZKOWICZ, W.; MINIKAEV, R.; DOMUKHOVSKI, V.; NEDELKO, N.; DOBROWOLSKI, W. Influence of Fe doping on magnetic properties of ZrO2 nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds.* 2015, 632, p. 609-616. ISSN 0925-8388. doi:10.1016/j.jallcom.2015.01.257.
14. FULTZ, B.; HOWE, J. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials.* 4th ed. Berlin Heidelberg: Springer, 2012. 700 p. ISBN 978-3-642-29760-1.
15. SILVERSTEIN, R. M. *Spectrometric Identification of Organic Compounds.* 8th ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005. 480 p. ISBN 978-0-470-61637-6.
16. GHAFURI, H.; RASHIDIZADEH, A.; GHORBANI, B.; TALEBI, M. Nano magnetic sulfated zirconia (Fe3O4@ZrO2/SO42−): an efficient solid acid catalyst for the green synthesis of α-aminonitriles and imines. *New Journal of Chemistry.* 2015, 39(6), p. 4821-4829. ISSN 1369-9261. doi:10.1039/C5NJ00314H.
17. GUO, Q.-Z.; MEI, B.; ZHOU, S.-X.; SHI, Z.-G.; FENG, Y.-Q.; WU, J.-Y.; YAN, G.-P.; LI, L. Synthesis, characterization and application of magnetic-zirconia nanocomposites. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2009, 355(16), p. 922-925. ISSN 0022-3093. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2009.04.030.

CZU: 544
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p409-414

SUSTAINABLE POLYURETHANE PRODUCTION FROM POLYOL OF HYDROXYPROPYLATED CASSAVA STARCH

Henrique LOPES, *M.Sc., laboratory assistant*
at Technological College of Sorocaba (FATEC),
PhD, Candidate at Federal University of São Carlos (UFSCar), Brazil
ORCID: 0000-0002-8222-0888
Lucas ALVES, *M.Sc., PhD, Candidate at Federal*
University of São Carlos (UFSCar), Brazil
ORCID: 0000-0001-5458-2403
Aparecido DE MENEZES, *PhD, full professor at Federal*
University of São Carlos (UFSCar), Brazil
ORCID: 0000-0001-5638-489X

Abstract. *This study explores the sustainable production of polyurethane (PU) materials using polyol derived from hydroxypropylated cassava starch. Hydroxypropylation, conducted under high-temperature and high-pressure conditions in an autoclave reactor, yielded a high conversion of starch to polyol over time, alongside residual potassium hydroxide (KOH), both of which are critical for PU synthesis. FTIR analysis confirmed the successful formation of PU, with characteristic bands indicating urethane linkages. However, SEM/EDS analysis revealed the presence of potassium crystals, which may hinder the foaming process. Despite this, the work demonstrates the potential of hydroxypropylated starch as a renewable alternative to petroleum-based polyols, aligning with green chemistry principles and the obtention of more sustainable materials.*
Keywords: *hydroxypropyl, starch, polyurethane, isocyanate, FTIR, SEM/EDS.*

Introduction

The chemical modification of starch, particularly through hydroxypropylation, has gained significant attention due to its potential to produce versatile materials for industrial applications [1]. In a previous study (under consideration elsewhere), hydroxypropylated starch demonstrated a high conversion rate to polyol during storage, accompanied by the presence of residual potassium hydroxide (KOH) identified via X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Both polyol and KOH are critical components in polyurethane (PU) synthesis, as polyols serve as the primary building blocks for urethane linkages, while KOH can act as a catalyst or reactive agent [2]. This discovery motivated the exploration of hydroxypropylated starch as a sustainable precursor for PU production. Hydroxypropylation enhances starch solubility, processability, and reactivity, making it an ideal candidate for green polymer chemistry [1].

The innovative use of hydroxypropylated polysaccharides as a base material for PU production marks a significant advancement in sustainable polymer science. Unlike conventional petroleum-derived polyols, hydroxypropylated polysaccharides, such as cassava starch, offer a renewable and biodegradable alternative that aligns with the principles of green chemistry due to its unique chemical structure, with its enhanced reactivity and functional groups, allows it to serve as a versatile platform for PU synthesis. Dukarska and Mirski (2024) emphasized in a recent review that biopolyols, e.g., polyols produced from renewable resources, could replace petrochemicals options, at least partially,

in the production of high insulated and strengthened PU materials [3]. This approach diversifies the raw material portfolio for PU manufacturing and also introduces a novel pathway to tailor material properties, such as flexibility, durability, and thermal stability, often mentioned in the literature [4–7].

In this work, cassava starch was subjected to hydroxypropylation using propylene oxide (PO) as modifying agent, and KOH as activator, under high temperatures of 115 and 135 °C, two different molar ratios of 0.4 and 0.8 (PO molecule per OH of starch) and inherent high-pressure condition in an autoclave reactor. The resulting PU was analyzed by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS). The reaction resulted in a material with no granular structure from native starch, e.g., starch was gelatinized during the reaction, detected by XRD and SEM analyses (results discussed elsewhere). Under 1-year of storage in room temperature and relative humidity of about 50-70%, the material presented continuous polyol conversion, by the observation of macrostructural changes of solid- to oil-like behavior, perhaps related to the retrogradation process that occurs in starch chains after gelatinization. These observations differ from the usually mentioned in literature [1]. Therefore, polyol residues were utilized to fabricate polyurethanes, highlighting the potential of renewable resources in reducing reliance on petrochemical-derived materials.

Results & discussions

As mentioned, hydroxypropylated cassava starch was produced via autoclave hydroxypropylation reaction under different temperatures, molar ratios and the inherent pressure of the hydroxypropylation process. As a result, a completely gelatinized starch was obtained, due to the high temperature, pressure and presence of molecules with lower molecular weight (compared to starch) that can act as a plasticizer within starch chains. It was observed that the hydroxypropylated materials had greater amount of inorganic mass residue after thermogravimetric analysis (TGA), related to the presence of KOH used in native starch's activation process, also detected by SEM and XRD analysis (results discussed elsewhere). In addition, after 1-year of storage in room temperature and relative humidity that varied from 50-70%, the solid material turned into an oil-like behavior, as shown in Fig. 1.

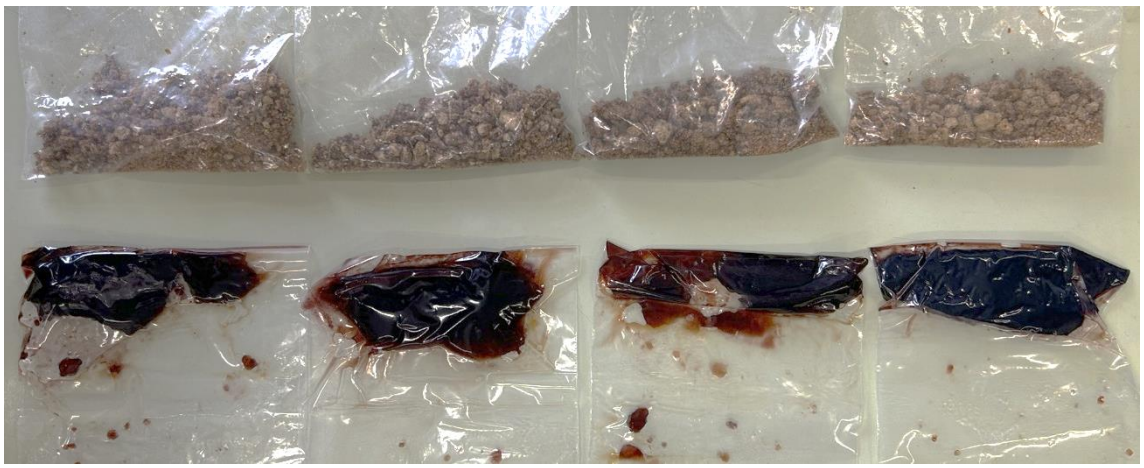


Fig. 1. Changes in hydroxypropylated starch over 1-year of storage.
It is possible to see in above, samples storage up to 3-months and below, samples produced more than 1-year ago

The storage of the samples significantly altered their characteristics (Fig. 1), leading to notable changes not commonly reported in the literature, which usually describe, at most, a partial gelatinization of starch under high-shear conditions. However, authors rely on the hypothesis that, during hydroxypropylation, it is known that a certain amount of homopolymerization occurs, producing poly(propylene oxide), called PPO [8]. Retrogradation, which is (re)crystallization of starch chains over time [9], increases starch's crystallinity and, consequently, decreases free volume within the chains, causing the expelling of PPO, turning the material with an oil-like surface.

Considering the results obtained, allied to the presence of KOH residues from the reaction, PU formulations of each compositions were performed in order to evaluate its properties. Samples designations are available at Table 1 considering reaction parameters used.

Table 1. Samples designation according to the reaction parameters

Sample	Temperature of reaction, *°C*	Molar ratio, *PO molecule per OH of starch*
PU T115 R04	115	0.4
PU T115 R08		0.8
PU T135 R04	135	0.4
PU T135 R08		0.8

For producing PU, 5g of hydroxypropylated starch (considered as the polyol) were previously mixed with 0.5g of distilled water. Further, it was added 5g of methylene diphenyl diisocyanate (MDI) P.A. and vigorously mixed per 40s inside a plastic mold. The resulting material was analyzed via FTIR and SEM.

Fig. 2 presents FTIR spectrums of all samples.

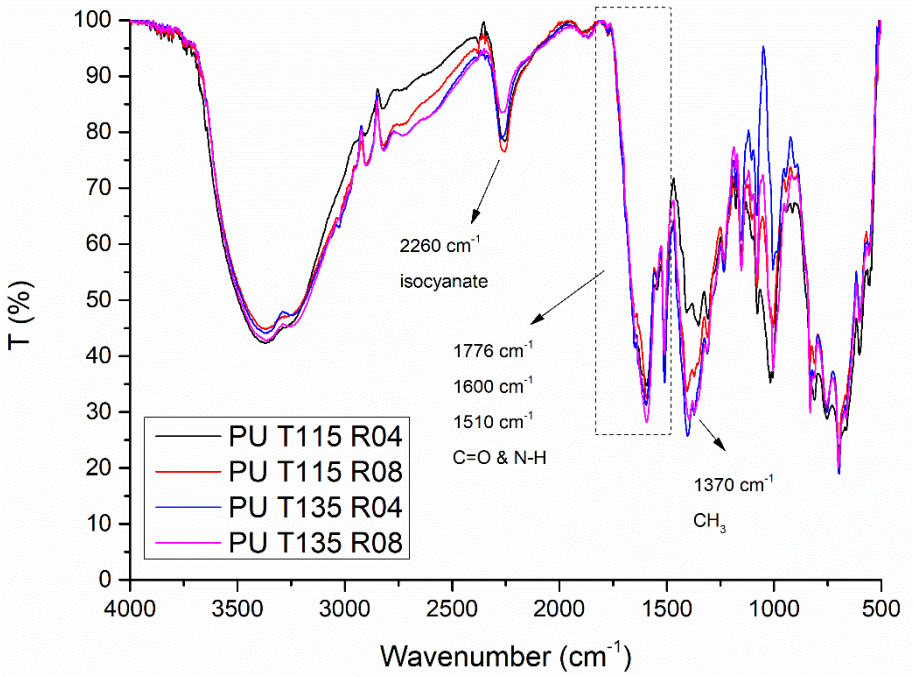


Fig. 2. FTIR spectrums of PU samples produced by different hydroxypropylated starch polyols

Typical bans of isocyanate at 2260 cm^{-1} region are detected, alongside bands related to carbonyl and amine groups (C=O & N-H) of polyurethane, in 1776, 1600 and 1510 cm^{-1} [2]. Alterations in characteristic peak positions compared to literature may be caused by the presence of hydroxypropyl starch, which can overlap PU bands [6]. Hydroxyl groups (-OH) are visible in the region of 3600-3000 and are related to D-glucose molecule of starch materials, with some glycosidic bonds (C-O) at 1070 cm^{-1} region [6]. Also, hydroxypropylated starch presents the methyl absorption at 1370 cm^{-1}, confirming the extent of the reaction [7]. FTIR shows the successful production of PU with polyols extracted from hydroxypropylated starch.

Micrographs of PU are presented in Fig. 3.

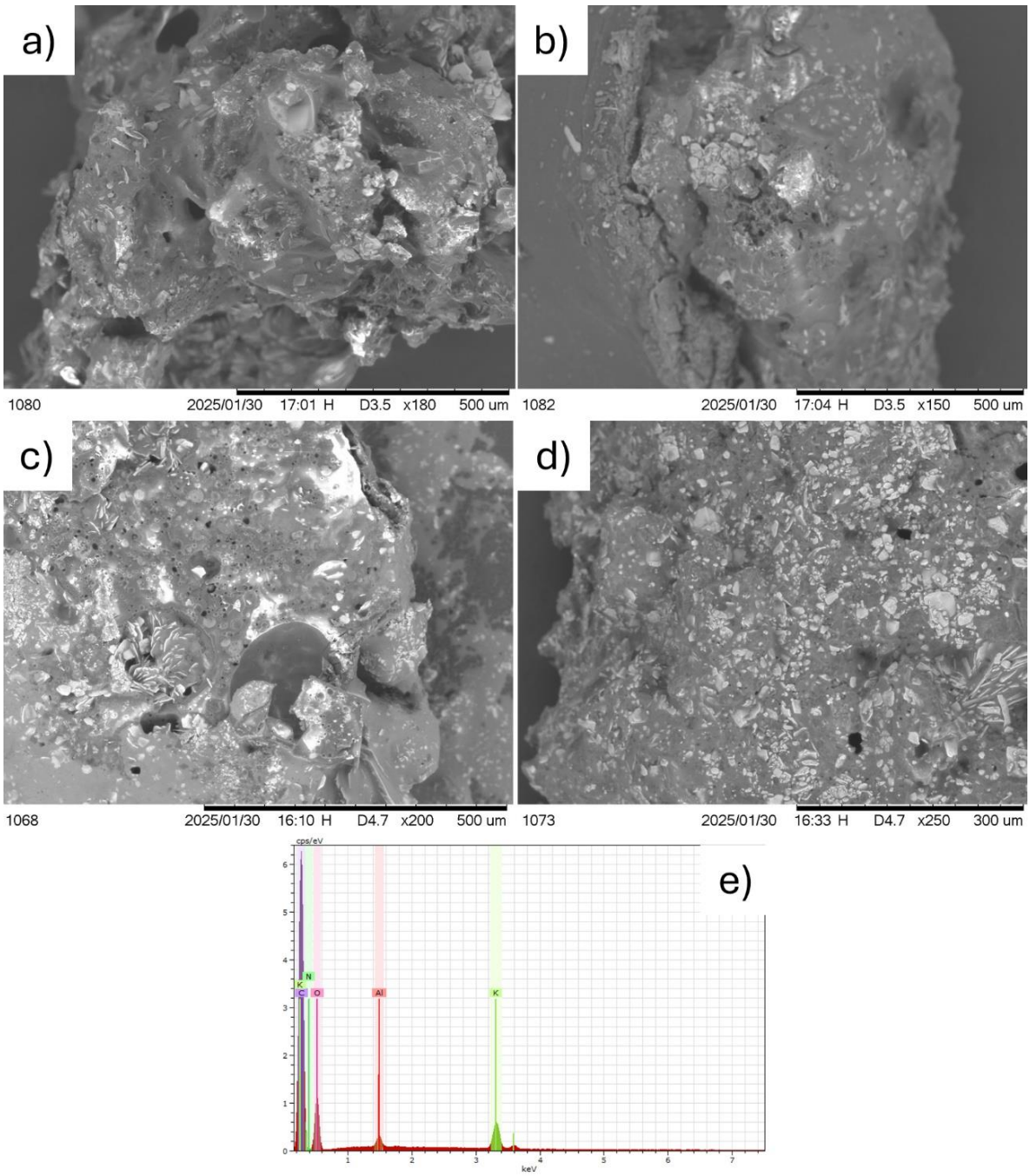


Fig. 3. SEM micrographs of samples PU T115 R04 (a), PU T115 R08 (b), PU T135 R04 (c), PU T135 R08 (d) and typical EDS measurement (e).

All materials presented compact structure, without the presence of cells (which characterize the obtention of foams), showing that the PU produced has not passed by the foaming process (Fig. 3 (a-d)). This may happen by an increase in the crosslinking process, which turns the PU into a rigid material [2, 10], and also may be related to the excess of potassium, which hinders water from acting as a foaming agent in the composition.

In addition, KOH crystals are clearly observed in all samples by their well-defined and white structure, also detected by EDS measurement (Fig. 3 (e)).

Conclusions

Polyurethane materials were successfully synthesized using polyol derived from hydroxypropylated starch under varying reaction parameters, as confirmed by the identification of characteristic PU bands in FTIR analysis. However, SEM/EDS analysis revealed the presence of solid particles, identified as potassium crystals, which may impede the foaming behavior of water. This finding underscores the importance of optimizing the fabrication composition, by increasing water content or changing the foaming agent, to enhance the process, ultimately enabling the production of more sustainable starch-based foams with improved performance.

Bibliography

1. FU, Zhen, Lu ZHANG, Min Hong REN a James N. BEMILLER. *Developments in Hydroxypropylation of Starch: A Review* [online]. B.m.: Wiley-VCH Verlag. 1. leden 2019. ISSN 1521379X. Dostupné z: doi:10.1002/star.201800167
2. TROVATI, Graziella, Edgar Ap SANCHES, Salvador Claro NETO, Yvonne P. MASCARENHAS a Gilberto O. CHIERICE. Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2010, **115**(1), 263–268. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.31096
3. DUKARSKA, Dorota a Radosław MIRSKI. Current Trends in the Use of Biomass in the Manufacture of Rigid Polyurethane Foams: A Review. *Journal of Composites Science* [online]. 2024, **8**(8), 286. ISSN 2504-477X. Dostupné z: doi:10.3390/jcs8080286
4. YOSHIOKA, Mariko, Yoshiyuki NISHIO, Daisuke SAITO, Hironori OHASHI, Masayuki HASHIMOTO a Nobuo SHIRAISHI. Synthesis of biopolyols by mild oxypropylation of liquefied starch and its application to polyurethane rigid foams. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2013, **130**(1), 622–630. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.39167
5. TAI, Nyok Ling, Mehran GHASEMLOU, Raju ADHIKARI a Benu ADHIKARI. Starch-based isocyanate- and non-isocyanate polyurethane hybrids: A review on synthesis, performance and biodegradation. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2021, **265**, 118029. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2021.118029
6. EL-HEFNAWY, Mohamed, Sultan ALHAYYANI, Mohsen EL-SHERBINY, Mohamed SAKRAN a Mohamed EL-NEWEHY. Fabrication of Nanofibers Based on Hydroxypropyl Starch/Polyurethane Loaded with the Biosynthesized Silver Nanoparticles for the Treatment of Pathogenic Microbes in Wounds. *Polymers* [online]. 2022, **14**(2), 318. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym14020318
7. NADJI, Hamid, Cécile BRUZZÈSE, Mohamed Naceur BELGACEM, Ahmed BENABOURA a Alessandro GANDINI. Oxypropylation of lignins and preparation of rigid polyurethane foams from the ensuing polyols. *Macromolecular Materials and Engineering* [online]. 2005, **290**(10), 1009–1016. ISSN 14387492. Dostupné z: doi:10.1002/mame.200500200

8. PAVIER, C a A GANDINI. Oxypropylation of sugar beet pulp. 2. Separation of the grafted pulp from the propylene oxide homopolymer. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2000, **42**, 13–17. Dostupné z: www.elsevier.com/locate/carbpol
9. HUANG, Shiqing, Chen CHAO, Jinglin YU, Les COPELAND a Shujun WANG. New insight into starch retrogradation: The effect of short-range molecular order in gelatinized starch. *Food Hydrocolloids* [online]. 2021, **120**. ISSN 0268005X. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodhyd.2021.106921
10. KAEWTATIP, Kaewta, Metinee POUNGROI, Berta HOLLÓ a Katalin MÉSZÁROS SZÉCSÉNYI. Effects of starch types on the properties of baked starch foams. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2014, **115**(1), 833–840. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-013-3149-5

CZU: 663.918.4
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p415-422

PRALINELE DIN CIOOCOLATA RUBY – EFECTELE DE FISURARE ȘI DE BRUMARE

RUBY CHOCOLATE PRALINES – CRACKING AND FAT BLOOM EFFECTS

Jarcău Mihaela, *dr. lector univ.,*
USV „Ștefan cel Mare" din Suceava, România
***Poroch-Seriță**n **Maria, bioing**., dr., conf. univ.,*
USV „Ștefan cel Mare" din Suceava, România
***Ghinjul Alexandra**, ing., USV „Ștefan cel Mare" din Suceava, România*

Jarcău Mihaela, PhD, *Lecturer, USV „Ștefan cel Mare" from Suceava, Romania*
ORCID: 0000-0001-9885-1425
***Poroch-Seriță**n **Maria,** bioeeng., PhD, Associate professor,*
USV „Ștefan cel Mare" from Suceava, Romania
ORCID: 0000-0003-4386-0441, mariap@fia.usv.ro
***Ghinjul Alexandra**, ing., USV „Ștefan cel Mare" from Suceava, Romania*

Rezumat. *Ciocolata Ruby, un tip nou de ciocolată roz cu un gust fructat unic, este produsă folosind o tehnologie inovatoare, fără arome sau culori adăugate. Acest studiu a analizat două tipuri de praline de ciocolată Ruby în diferite condiții de depozitare: praline cu umplutură lichidă (inserție din fructe) și praline cu umplutură pe bază de grăsimi. În timpul depozitării, au fost observate procese precum: migrarea grăsimilor, brumarea și apariția fisurilor în stratul de ciocolată. Rezultatele au evidențiat procese similare cu cele observate în alte tipuri consacrate de ciocolată, subliniind totodată influența umpluturii asupra stabilității structurale și estetice a produselor finite. Acest studiu contribuie la înțelegerea comportamentului ciocolatei Ruby și la optimizarea utilizării sale în industria de cofetărie.*
Cuvinte-cheie: *ciocolata Ruby, fisurare, brumare, culoare, vâscozitate*

Abstract. *Ruby chocolate, a new type of pink chocolate with a unique fruity taste, is produced using an innovative technology, without added flavors or colors. This study analyzed two types of Ruby chocolate pralines under different storage conditions: pralines with liquid filling (fruit insert) and pralines with fat-based filling. During storage, processes such as: fat migration, fat bloom and the appearance of cracks in the chocolate layer were observed. The results revealed processes similar to those observed in other established types of chocolate, while also highlighting the influence of the filling on the structural and aesthetic stability of the finished products. This study contributes to understanding the behavior of Ruby chocolate and optimizing its use in the confectionery industry.*
Keywords: *Ruby chocolate, cracking, fat bloom, color, viscosity*

Introducere

Chocolate is a remarkable product, appreciated for its unique properties: solid at room temperature, but with a low melting point, which offers a distinctive sensory experience through its texture and aroma [1]. Its complex composition includes solid particles, such as cocoa powder, sugar and milk powder, dispersed in a matrix formed by solid and liquid fats, complemented by an emulsifier. Chocolate pralines add an additional level of complexity, combining a chocolate shell

with a soft filling. However, this dual structure is prone to technological challenges, such as: migration of filling components through the shell, which favors cracking and fat bloom, processes that significantly reduce visual quality and shelf life [2].

In the case of chocolate pralines, the filling, whether fat-based or liquid, increases the complexity of the processing and the risk of quality defects. Differences in the rates of expansion and contraction between the chocolate layer and the filling can generate cracks and other structural imperfections. The management of these processes is essential to ensure an optimal final product with an extended shelf life [3]. Storage temperature significantly influences the fat bloom phenomenon, representing a major factor in reducing product quality [1, 4, 5, 6]. According to research by Ali *et al*. (2001) [5], fat migration is accelerated at typical room temperatures (17 - 23 °C) and becomes even more intense at higher temperatures, highlighting the need for strict control of storage conditions.

High storage temperatures and thermal fluctuations significantly contribute to the acceleration of fat bloom, a process associated with the melting and recrystallization of low-melting lipid crystals [6]. These variations affect the microstructure of chocolate, altering its visual appearance through the formation of a whitish film and impacting its textural properties. Multiple studies confirm that fat bloom causes important sensory changes, such as changes in the texture and taste of the product [4], [5], [6]. These findings highlight the importance of maintaining stable storage conditions to protect the quality and attractiveness of chocolate products.

Previous studies, conducted by Afoakwa *et al.* (2009) [4] and Ali *et al.* (2001) [5], respectively, focused mainly on traditional types of chocolate, including dark, milk and white chocolate. Recently, Barry Callebaut introduced a new type of chocolate called Ruby, characterized by its pink-purple color and distinctive berry flavor, achieved through innovative technology without added flavors or colors [7]. This type of chocolate, still relatively understudied, is of particular interest due to its unique composition: containing at least 1.5% non-fat cocoa solids, 20% cocoa fat, 2.5% milk fat, 12% of its total weight as milk, up to 1.5% emulsifiers, and no more than 5% whey or whey-derived products. Ruby may include ingredients such as approved antioxidants, spices, natural and artificial flavors, with the restriction that they do not imitate the tastes of chocolate, milk, butter, or fruit. In addition, Ruby chocolate does not contain added colors [8].

This study aims to investigate the behavior of Ruby chocolate pralines under different storage conditions, namely at low temperatures (4-5°C) and at room temperature (22°C). The analysis targets pralines with liquid and fat-based fillings, focusing on the effects of cracking of the top chocolate layer and the fat bloom effect.

Materials and methods

Materials

In this study, the materials used were purchased from a local supermarket and an online store in Romania, as follows:

- Ruby chocolate,
- Ruby chocolate buttercream – a mixture consisting of two main ingredients, Ruby chocolate and 82% fat butter, homogenized at a temperature of 30°C to obtain a consistent fat-based cream,
- Apricot jam – used as a liquid-based filling,
- Silicone molds with special shapes – intended for making heart-shaped pralines.

Sample preparation

Tempering chocolate is an essential step in its processing, influencing the texture, shine and stability of the final product. In this study, the seed tempering method was used, a simple and effective technique. The process began by melting 80% of the Ruby chocolate in a water bath at 45°C, a temperature at which all fat crystals were completely dissolved. Subsequently, the remaining 20% of the chocolate was added to the mixture, facilitating gradual cooling to 27°C, at which point both stable crystals (β-polymorphs), essential for optimal texture, and unstable crystals were formed. To eliminate unwanted crystals, the mixture was reheated to 28.5-29°C, the optimal working temperature being established at 29°C.

The silicone molds were filled with tempered chocolate and, to ensure even distribution and to eliminate air bubbles, they were tapped gently for 30 seconds. Excess chocolate was removed by inverting and scraping. After cooling for 15 minutes, the fillings were added to the cavities and sealed with an additional layer of tempered chocolate. The pralines were allowed to crystallize at a controlled temperature of 18 - 20°C for 12 hours, after which they were carefully removed from the molds.

Chocolate properties

Viscosity – The viscosity of the chocolate was measured using a Brookfield DV2T tactile viscometer (AMETEK Brookfield, USA). The obtained viscosity and yield values were calculated using RheocalcT software, applying the Casson mathematical method. The measurement parameters included: temperature of 40°C, torque range (HA), SC4-27 spindle and variable speeds (5 - 60 rpm) [9].

Particle Size – Chocolate fineness refers to particle size of cocoa, sugar and other ingredients, measured in microns (µm). Its determination is carried out using portable digital micrometers (Mitutoyo IP65, Japan), by measuring a drop of a mixture heated to 45 - 50°C consisting of 5 g of chocolate and 5 g of sunflower oil.

Color – The color of the chocolate was determined using the Chroma Meter CR-410 colorimeter (Konica Minolta Sensing, Japan). The measurements were expressed in the CIE-Lab color system, by the following parameters: L^* (lightness), a^* (red-green difference) and b^* (yellow-blue difference). For color comparison, the whiteness index (WI) was calculated using the Euclidean distance from the CIE-Lab white reference point ($L^*/a^*/b^* = 100/0/0$), according to equation (1) [6]:

$$WI = 100 - [(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}]^{1/2} \quad (1)$$

Cracking and fat bloom effect – The buttercream and fruit-filled pralines were stored at 4 - 5°C and 23°C for 5 weeks. The physical appearance was analyzed daily and photographed periodically to detect cracks and fat bloom. The color was evaluated at the end of the storage period and the WI index was calculated for each type of praline.

Results and discussion

Chocolate properties that influence behavior in molding applications include flow behavior (viscosity), particle size (fineness), and color [10].

The viscosity and yield stress of chocolate are influenced by factors such as fat content, degree of grinding, ingredient composition, and technological procedures used in the manufacturing process [11]. These rheological properties are essential for obtaining high-quality products, contributing to a well-defined texture and providing valuable information about the sensory characteristics of chocolate. Viscosity reflects the composition, the processing strategy, and particle size distribution [12].

In this study, rheological measurements were performed using Rheocalc T 2.1.42 software, and the results are presented in figure 1 and table 1, respectively. The viscosity of the chocolate, characterized by a plastic flow behavior, was determined to be 798 mPa·s, while the yield stress was 11 Pa. These parameters indicate adequate fluidity, making the chocolate suitable for a wide range of applications, including modeling, coating confectionery products, mousses, and various pastries.

From the graph, figure 1, we can conclude that:

- The viscosity of 798 mPa·s indicates a suitable fluidity for applications such as pouring, coating and shaping.
- A yield stress of 11 Pa suggests that the product requires a relatively low force to start flowing, which is favorable in industrial processing processes.
- The high coefficient of determination (99.7%) confirms that the Casson model describes the rheological behavior of the analyzed chocolate very well.

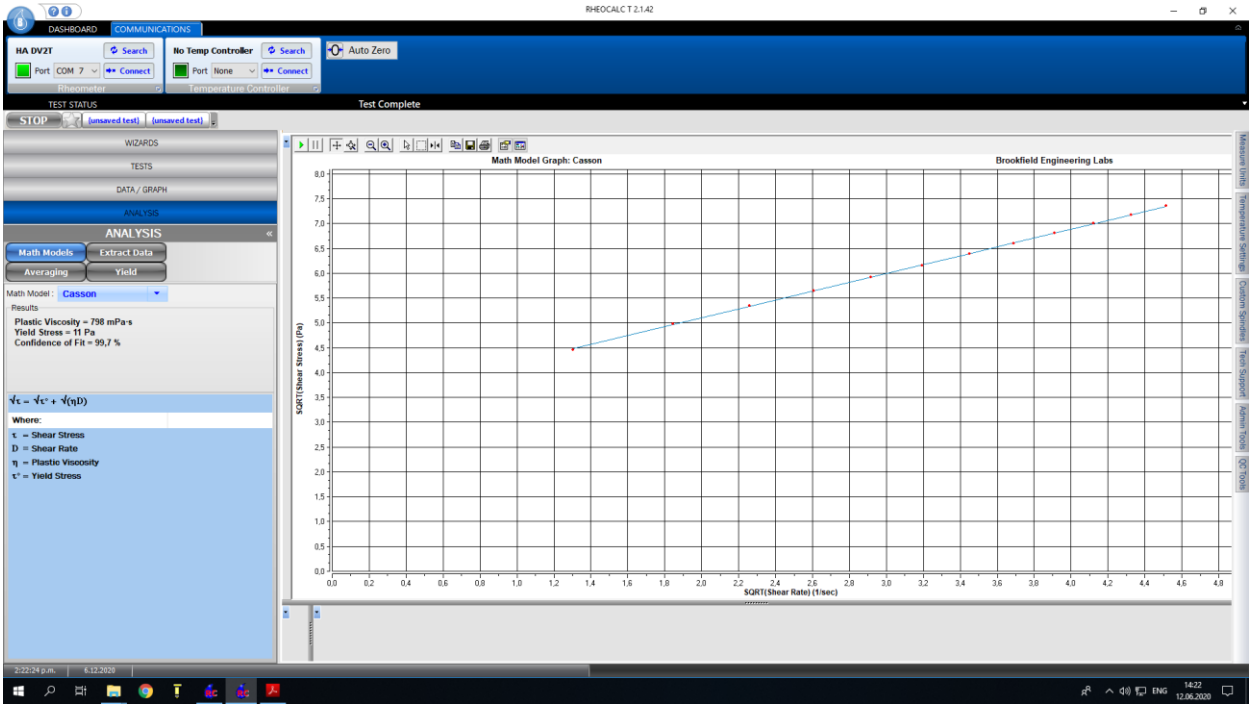


Fig. 1. The values obtained for viscosity and yield stress

Table 1. The values obtained for viscosity at different speeds

Math Model: Casson

Plastic Viscosity = 798 mPa·s
Yield Stress = 11 Pa
Confidence of Fit = 99,7 %

Data:

Step (#)	Point (#)	Time (hh:mm:ss)	Viscosity (mPa·s)	Speed (RPM)	Torque (%)	Shear Stress (Pa)	Shear Rate (1/s)
1	1	00:12:20,2	11700	5,00	11,7	19,89	1,700
2	2	00:12:40,3	7300	10,00	14,6	24,82	3,400
3	3	00:13:00,5	5600	15,00	16,8	28,56	5,100
4	4	00:13:20,6	4675	20,00	18,7	31,79	6,800
5	5	00:13:40,7	4120	25,00	20,6	35,02	8,500
6	6	00:14:00,8	3717	30,00	22,3	37,91	10,20
7	7	00:14:20,9	3429	35,00	24,0	40,80	11,90
8	8	00:14:40,10	3200	40,00	25,6	43,52	13,60
9	9	00:15:01,1	3033	45,00	27,3	46,41	15,30
10	10	00:15:21,2	2880	50,00	28,8	48,96	17,00
11	11	00:15:41,4	2755	55,00	30,3	51,51	18,70
12	12	00:16:01,5	2650	60,00	31,8	54,06	20,40

The table, table 1, contains experimental data for the rheological analysis of chocolate using the Casson model. Measurements are observed for different rotational speeds (RPM), with records of viscosity, torque, shear stress and shear rate.

Chocolate follows the Casson model, indicating a flow behavior with an initial yield stress (11 Pa), after which the fluid behaves as a liquid with constant plastic viscosity, with applicability in the processes of casting and coating confectionery products.

Particle size influences the viscosity, texture and taste of chocolate. For example, a chocolate with a maximum particle size of 20 µm will provide a creamier texture compared to one with a maximum particle size of 30 µm. The particle size distribution contributes significantly to the fluidity of the manufacturing process [12]. The fineness of Ruby chocolate, measured at 21 µm, table 2, provides a creamier taste and texture.

Table 2. Values and average obtained for fineness, color

Determination No.	Fineness	*Color*			Whiteness Index (WI)
		*L**	*a**	*b**	
1	20 µm	50.6	23.06	9.2	44.712
2	22 µm	51.48	22.25	8.69	45.919
3	21 µm	51.62	21.73	8.37	46.308
average	**21 µm**	**51.23**	**22.35**	**8.75**	**45.646**

Three measurements of the color of Ruby chocolate were made at three different points, and the calculated whiteness index (*WI*) was 45.646, based on the average of the chromatic parameters *L**, *a** and *b** (table 2).

Ruby chocolate is distinguished by its fineness of solid particles of 21 µm, which indicates a refined texture and superior quality. The viscosity of 798 mPa·s and the yield stress of 11 Pa suggest a standard fluidity, which allows its use in various applications, such as: dried fruit tablets, pralines with various fillings, glazes for biscuits and fruits or mixtures for pastry fillings. The color of the chocolate, with a WI index of 45.646, is an essential factor in determining its visual quality.

The analysis of the appearance of cracks and the fat bloom effect on pralines was performed visually for 5 weeks, checking the surface of pralines stored both at 23°C and at 4-5°C daily. Pralines with liquid filling revealed the first cracks, on day 12 for those stored in the refrigerator, and signs of fat bloom appeared on day 10 at low temperatures, followed by cracks on day 12, figure 2.

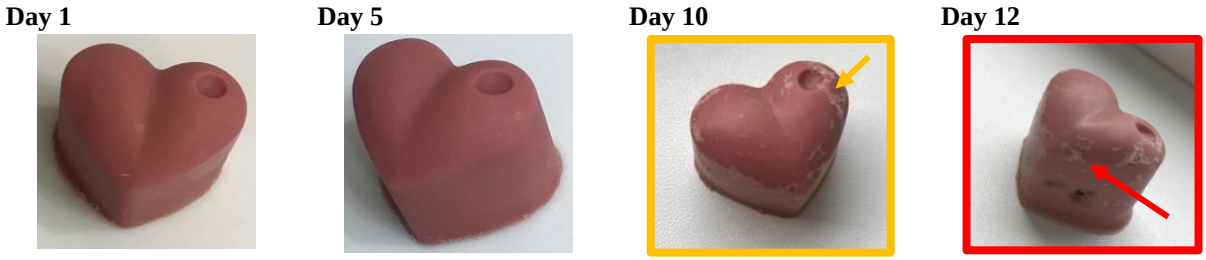


Fig. 2. Cracks and the fat bloom effect at pralines with liquid filling stored at a temperature of 4-5°C

Cracks appeared in buttercream-filled pralines stored at 4-5°C on day 25, as a result of low temperatures and migration of fats from the filling, figure 3. Liquid-filled pralines stored at room

temperature (23°C) showed cracks and signs of fat bloom on day 28, due to the interaction of the filling and the activity of the water present, the crack being located on the upper side of the pralines, figure 4.

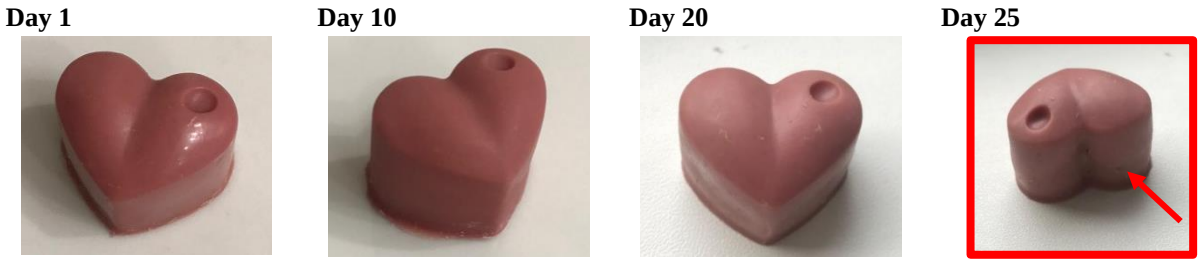


Fig. 3. Cracks effect in pralines filled with butter cream stored at a temperature of 4-5°C

Fig. 4. Cracks and the fat bloom effect at pralines with liquid filling stored at a temperature of 23° C

Pralines filled with buttercream, stored at room temperature (23°C) with variations of approximately 1-2°C, did not undergo significant changes over the 5 weeks, maintaining the gloss observed on the first day, figure 5.

Fig. 5. Praline filled with butter cream stored at a temperature of 23°C

The color was measured after 5 weeks of storage at 4-5°C and 23°C using the CIE-Lab, with *L**, *a**, *b** coordinates. The calculated whiteness index (*WI*) reflected the color changes during storage, figure 6 and figure 7.

From the data obtained, it is observed that the liquid-filled pralines show cracks and fat bloom effect during storage, indicating an incompatibility with chocolate. In contrast, the cream-filled pralines behaved stably, without major changes during storage.

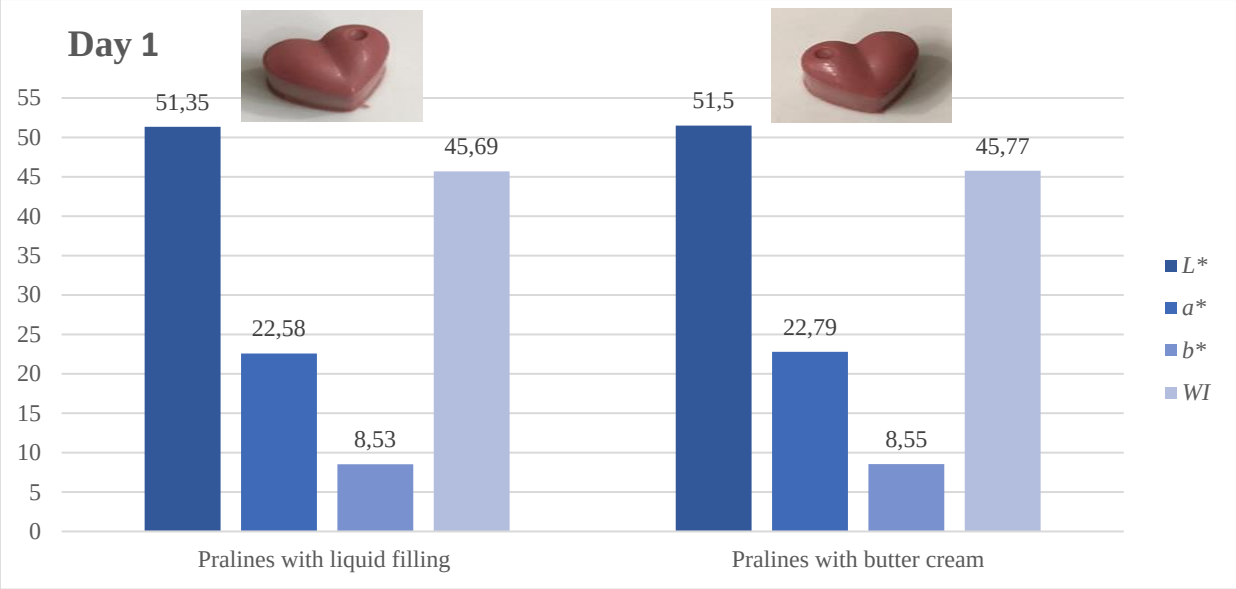


Fig. 6. Color values measurements in 1 day

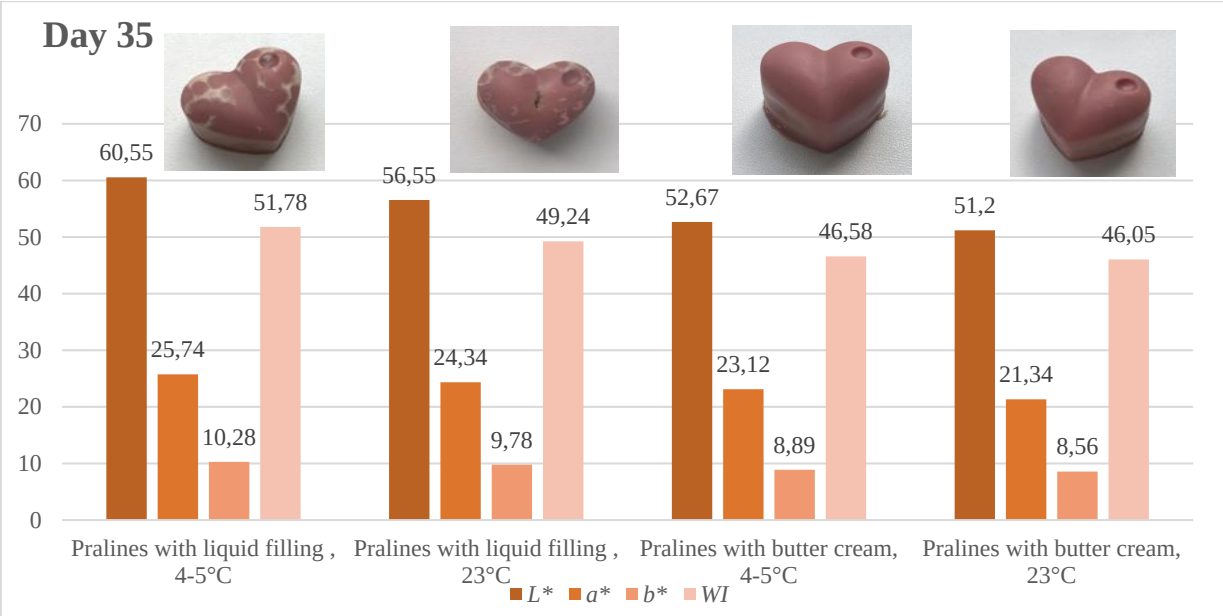


Fig. 7. Color values measurements in 35 day

Conclusion

The study of the behavior of Ruby chocolate under different storage conditions and with various fillings showed that Ruby chocolate has a similar performance to other types of chocolate. The fat bloom effects, fat migration and the appearance of cracks were observed during the storage of the pralines. Ruby chocolate performed best with fat-based fillings, stored at room temperature, maintaining a stable appearance and sensory characteristics for 5 weeks. Pralines with liquid fillings showed surface cracks and early fat bloom effects.

Ruby chocolate's characteristics show that it shares similar properties to white, dark and milk chocolate. It has a standard flow, excellent smoothness and distinctive color, making it suitable for a variety of pastry applications.

Ruby Chocolate has the potential to quickly become a consumer favorite due to its sweet-tart berry flavor and unique color, which makes it ideal for a variety of creative uses. Plus, being real chocolate, with no artificial colors or flavors, it represents a healthy option for consumers.

Bibliography

1. SVANBERG, L. *Fat migration Fat bloom and Cracking in Chocolate Pralines* – A literature review. SIK Raport Nr 778, 2009, 93 p. ISBN- 978-91-7290-279-4.
2. SLETTENGREN, K. S. 2010, *Crack Formation In Chocolate Pralines*. Master of Science Thesis in the Master Degree Programme Biotechnology, Department of Chemical and Biological Engineering Division of Food Science, CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Göteborg, Sweden 2010, 67 p., Microsoft Word - Katarina Slettengren_Crack formation in chocolate pralines Final version.doc
3. CORDIS - EU research results, Structure and processing for high-quality of chocolate pralines, *Final Report Summary* - PROPRALINE (Structure and processing for high-quality of chocolate pralines), https://cordis.europa.eu/project/id/218423/reporting, website accessed 24.11.2019
4. AFOAKWA, E.O.; PATERSON, A.; FOWLER, M.; VIEIRA, J. Fat bloom development and structure-appearance relationships during storage of under-tempered dark chocolates, *Journal of Food Engineering*, 2009, 91(4), p. 571-581, https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.10.011
5. ALI, A.; SELAMAT, J.; CHE MAN, Y.B.; SURIA, A.M. Effect of storage temperature on texture, polymorphic structure, bloom formation and sensory attributes of filled dark chocolate, *Food Chemistry*. 2001, 72(4), p. 491-497, https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00271-5
6. PELSMAEKER, S.; GELLYNCK, X.; DELBAERE, C.; DECLERCQ, N.; JANUSZEWSKA, R. The influence of different storage conditions and fat bloom on sensory characteristics of pralines, *FOOD SCIENCE &LAW*, 2013/2, p. 45-51, (PDF) The influence of different storage conditions and fat bloom on sensory characteristics of pralines
7. DUMARCHE, A.; TROPLIN, P.; BERNAERT, H.; LECHEVALIER, P.; BEERENS, H.; LANDUYT, A. *Process for producing red or purple cocoa-derived material*, United States Patent, US 9107430B2, Jun. 11, 2013, 1499076306056155109-08460739
8. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES Food and Drug Administration [Docket No. FDA–2019–N–4844] ''Ruby Chocolate'' Deviating From Identity Standard; Temporary Permit for Market Testing - Federal Register/Vol. 84, No. 226/Friday, November 22, 2019/Notices 64541, https://www.govinfo.gov/content/pkg/FR-2019-11-22/pdf/2019-25333.pdf, website accessed 24.11.2019.
9. AMETEK Brookfield - https://www.brookfieldengineering.com/learning-center/application-notes/viscosity-applications/food/chocolate, website accessed 24.11.2019
10. STAUFFER, M. Back to Basics — Moulding. Selection of coatings for moulding application. *59th PMCA Production Conference*. 2005, p. 32-39. (PDF) 59 th PMCA Production Conference.
11. SEGUINE, E. S. Casson plastic viscosity and yield value: what they are and what they mean to the confectioner. *The Manufacturing Confectioner*. 1988, 11, p. 57–63, www.researchgate.net/publication/281423500_Casson_plastic_viscosity_and_yield_value_What_they_are_and_what_they_mean_to_the_confectioner
12. AFOAKWA, E.O. History, origin and taxonomy of cocoa. In: *Chocolate Science and Technology*, Oxford, United Kingdom: Wiley Blackwell, 2016, pp. 1-15., ISBN: 978-1-118-91377-2, Chocolate Science and Technology, 2nd Edition | Wiley

CZU: 579.66
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p423-428

PRODUCȚIA DE PIGMENT DE CARE O SUȘĂ DE *ARTHROBACTER* POTENTAL PRODUCĂTOR IZOLAT DIN PANOURI FOTOVOLTAICE

PIGMENT PRODUCTION BY A POTENTIALLY PRODUCING *ARTHROBACTER* STRAIN ISOLATED FROM PHOTOVOLTAIC PANELS

***Juliana Cristina Ramos**, PhD student,*
UFSCar, Federal University of São Carlos, Brazil
ORCID: 0000-0002-9378-0880, julianac_ramos@yahoo.com.br
***Guilherme Manassés Pegoraro**, PhD student,*
UFSCar, Federal University of São Carlos, Brazil
ORCID: 0000-0001-9075-7952, guilherme.pegoraro@estudante.ufscar.br
***Iolanda Cristina Silveira Duarte**, PhD professor,*
UFSCar, Federal University of São Carlos, Brazil
ORCID: 0000-0002-9141-1010, iolanda@ufscar.br

Rezumat. *Pigmenții microbieni au un potențial biotehnologic ridicat datorită proprietăților lor antioxidante, anticancerigene și antimicrobiene. Lipsa de nutrienți și expunerea la radiații, de exemplu, sunt variabile care pot contribui la producția de pigment în tulpinile microbiene. Această lucrare și-a propus să evalueze cel mai bun răspuns la producția de pigment dintr-o specie de Arthrobacter, izolată din panouri fotovoltaice din orașul Sorocaba - SP - Brazilia, folosind ca variabilă 2 medii de cultură sintetice și definirea celui mai bun timp de cultivare pentru producerea acestuia. Ca răspuns, a fost evaluată concentrația de carotenoizi totali, precum și carotenoizi specifici, biomasa și procentul de consum de zahăr. Pigmenții au fost extrași cu metanol și o baie de ultrasunete timp de 10 minute la 60 °C. Extractul a fost apoi analizat prin scanarea absorbanței în regiunea lungimii de undă de 200 până la 600 nm folosind spectrofotometrul UV-vis. Cele mai bune rezultate pentru maximizarea producției, în scenariul evaluat, au fost utilizarea mediului de cultură sintetic BHI, cu un timp optim de cultivare de 72 h, temperatură de incubare de 30 °C, atingând concentrații medii de 958,66 µg/l de pigment. Acesta este primul raport privind producția de pigment de către o specie Arthrobacter izolată din panourile fotovoltaice.*
Cuvinte-cheie: *Pigmenți microbieni, Arthrobacter, carotenoizi*

Abstract. *Microbial pigments have high biotechnological potential due to their antioxidant, anticancer and antimicrobial properties. Nutrient shortages and radiation exposure, for example, are variables that can contribute to pigment production in microbial strains. This study aimed to evaluate the best response to pigment production from a species of Arthrobacter, isolated from photovoltaic panels in the city of Sorocaba - SP - Brazil, using two synthetic culture media as variables and defining the best cultivation time for its production. As a response, the concentration of total carotenoids was evaluated, as well as specific carotenoids, biomass and percentage of sugar consumption. The pigments were extracted with methanol and an ultrasound bath for 10 min at 60 °C. The extract was then analyzed by scanning the absorbance in the wavelength region of 200 to 600 nm using a UV-vis spectrophotometer. The best results for maximizing production, in the evaluated scenario, were the use of synthetic BHI culture medium, with an optimal cultivation time of 72 h, incubation temperature of 30 °C, reaching average concentrations of 958.66 µg/l of pigment. This is the first report on pigment production by an Arthrobacter species isolated from photovoltaic panels.*
Keywords: *Microbial pigments, Arthrobacter, carotenoids*

Introduction

Pigments produced by microorganisms have biotechnological potential, not only for their industrial use, as colorants in the textile, cosmetic and food industries, but also for their protective effect against ultraviolet (UV) rays, their antioxidant activity, biosurfactant effect, anticancer and antimicrobial activity [1; 2; 3].

Physically and chemically extreme environments are suitable for the production of microbial pigments [4]. Thus, microorganisms that have the potential to grow in adverse environments such as surfaces exposed to the sun may have interesting biotechnological potential due to their properties of resistance to radiation and desiccation.

The genus *Arthrobacter*, for example, created by Conn and Dimmich in 1947, are Gram-positive, aerobic bacteria with a rod-coccal morphological cycle that depends on a growth period (rod-shaped in young cultures and coccal-shaped in older cultures) and are pigment producers [5].

Therefore, this study aimed to evaluate the best response to pigment production from a species of *Arthrobacter*, which presented yellowish colonies in solid medium when isolated from solar panels in the city of Sorocaba - SP - Brazil, an environment exposed to daily to environmental radiation, high temperatures and low humidity, using 2 synthetic culture media as variables and defining the best cultivation time for its production.

Material and methods

Microorganism

The *Arthrobacter koreensis* PSR 37 strain was previously isolated from photovoltaic panels in the city of Sorocaba - SP - Brazil (-23º28'55", -47º22'19.9") during the winter and molecularly identified by Moura, 2021 [6].

The strain was stored at the Applied Microbiology Laboratory (LMA) of the Federal University of São Carlos (UFSCar), at 2 to 5 °C in tryptone soy agar (TSA) and subcultured at regular time intervals.

Medium, inoculum preparation and cultivation

The strain was grown in TSA and incubated at 30 °C for 48 h. Using a calibrated 10 µL loop, the microbial growth was transferred to 100 ml of Brain Heart Infusion (BHI) medium and incubated for 48 h at 30 °C under shaking at 150 rpm. After this period, the material was centrifuged at 7830 rpm to obtain the microbial biomass and resuspended in sterile saline solution (0.85% NaCl) to standardize the inoculum. The absorbance was measured in a UV-visible spectrophotometer and adjusted to 1 at 600 nm [7]. The pigment production tests were inoculated at 5% suspension [8], in a 500 ml Erlenmeyer flask with 100 ml of medium.

Optimization of culture conditions for pigment production

The strain was cultivated in BHI broth and nutrient broth (NB) for a period of 7 days at 30 °C and 150 rpm in order to select the best conditions for pigment production, including, as variables, synthetic medium and culture time and, as response, concentration of total carotenoids in µg/l.

Determination of dry biomass

To determine dry biomass (g/l), 5 ml samples of culture were centrifuged at 7820 rpm for 10 minutes. The decanted cells were washed with distilled water and centrifuged again. This process was repeated twice. The cell pellet was then dried at 60 °C for 24 hours in an oven. After drying, the cell mass was calculated and the values expressed in g/l.

Sugar consumption

The determination of residual sugar was performed using the 3,5-dinitrosalicylic acid (DNS) method, described by Miller (1959) [9].

Pigment extraction and quantification

The pigment was extracted from the biomass according to Rezaeeyan et al. 2017, with modifications. A volume of 5 ml of microbial growth was centrifuged at 7830 rpm for 10 minutes and the biomass was washed with distilled water. Previously, the dry biomass in 5 ml of the sample was determined. The pellet was resuspended in 5 ml of methanol with a vortex for 1 minute. The tubes were placed in a water bath at 60 °C for 15 minutes. The mixture of cells and methanol was treated by ultrasonication in an ultrasonic bath USC-1600A, 40 hHz, at room temperature for 10 minutes. The material was centrifuged at 7830 rpm for 10 minutes and the colored supernatant was filtered through Whatman filter paper No. 1 [10].

The total carotenoid concentration was determined spectrophotometrically and calculated according to Equations (1, 2 and 3) [2]:

$$\mu g = \frac{A \times y\,(ml) \times 10^6}{A_{1cm}^{1\%} \times 100}$$

(1)

Were A = Maximum absorbance; y = volume of solvent used in extraction; $A_{1cm}^{1\%}$ = Absorption coefficient = 2500.

$$Specific\ carotenoids\ (\mu g/g) = \frac{\mu g}{Sample\ weight\ (g)}$$

(2)

$$Total\ carotenoids\ (\mu g/l) = Dry\ biomass\ weight \times Specific\ carotenoids\ (\mu g/g)$$

(3)

Analysis of results

All experiments were conducted in triplicate and analyzed using Analysis of Variance (ANOVA), using software available for this purpose and adopting a 95% confidence interval. The data obtained were used to determine the minimum significant difference using the Tukey method.

Results and discussion

Optimization of microorganism cultivation conditions - medium and cultivation time

Among the synthetic media BHI and NB, the BHI medium presented a higher biomass concentration, reaching 3.7 g/l in 96 h of cultivation and sugar consumption of 95.73%, while the biomass production in NB reached its peak at 144 h with 0.89 g/l with negative sugar consumption (Fig. 1A). Regarding the production of carotenoids, when considering the concentration of specific pigments, which relates the production of pigments (in µg) and biomass (in g), the results demonstrate higher production in NB, with 1040 µg/g in 168 h of cultivation, while, in BHI, the peak was 282.24 µg/g in 168 h of cultivation (Fig. 1B). However, the concentration of total carotenoids, which relates the production of pigments (in µg) and the culture volume (in l), presented better results in BHI

medium with a peak of 958.66 µg/l in 144 h of culture. In NB, the peak is 381.33 µg/l in 168 h of culture (Fig. 1C).

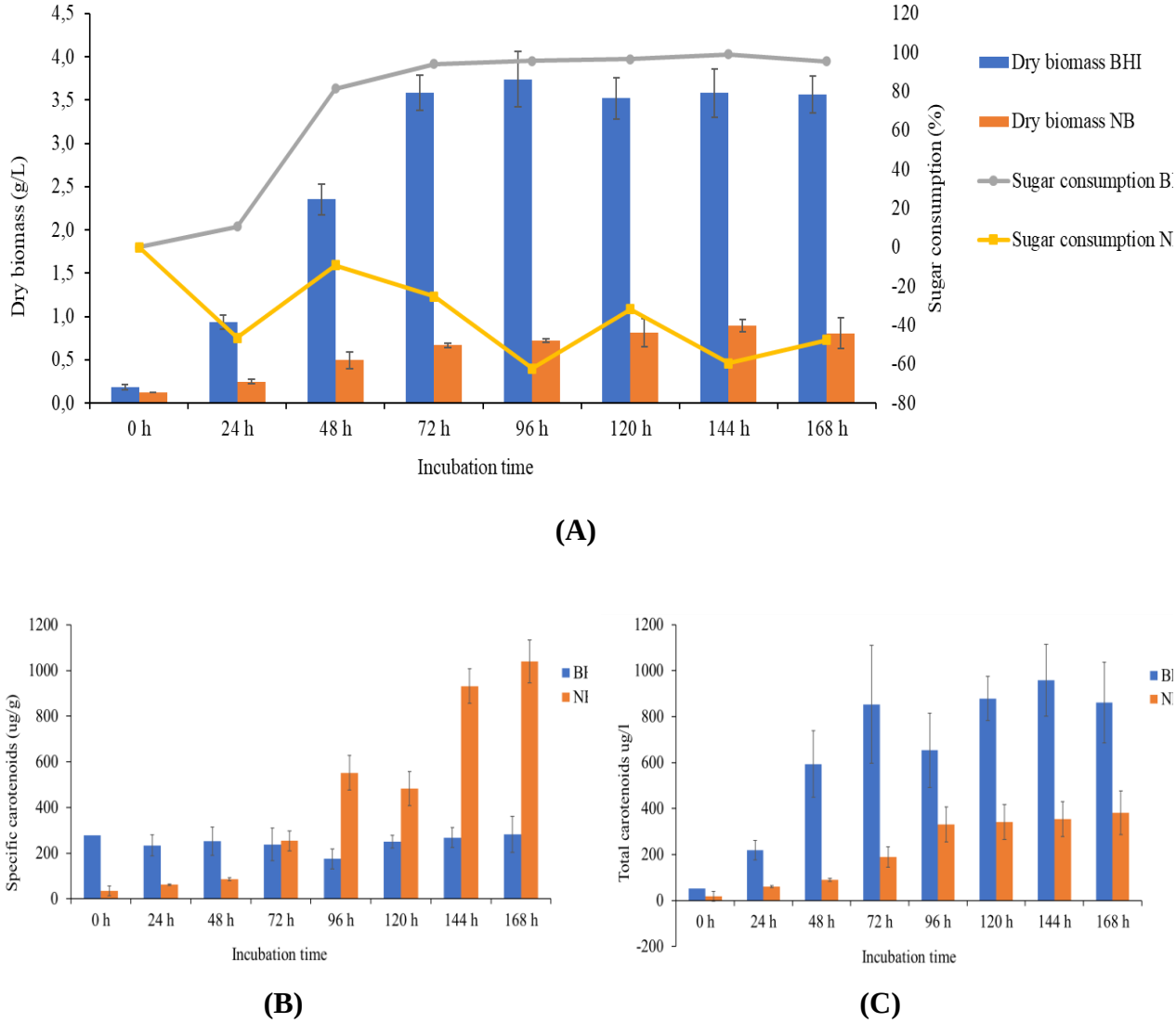


Fig. 1. Graphs monitoring microbial growth and sugar consumption in BHI and NB over a period of 168 h (A), production of specific carotenoids in BHI and NB over a period of 168 h (B), and production of total carotenoids in BHI and NB over a period of 168 h (C)

Since nutrient broth is an undefined medium that does not contain added sugars such as glucose, for example, its formulation is at a disadvantage in the cultivation of microorganisms for which glucose is well utilized in their metabolism. BHI medium is formulated with 2 g/l of glucose, and even so, this concentration is small when compared to the optimal conditions for pigment production achieved in other studies. In a study where the production of carotenoids and biomass of *A. gandavensis* MTCC 25325 was analyzed by comparing their production between NB and supplementation with glucose, sucrose, and glycerol, media supplemented with glucose showed a 1.7-fold increase in production when compared to the control (NB) [11].

The dry biomass (g/l) and total carotenoid production (µg/l) responses defined the incubation time of 72 hours. Samples taken at each predefined time indicated peak biomass growth at 96 h of

cultivation and at 72 h for total carotenoid production. However, no significant differences were observed, based on the Tukey test, in biomass growth after 72 h of incubation (Fig. 2).

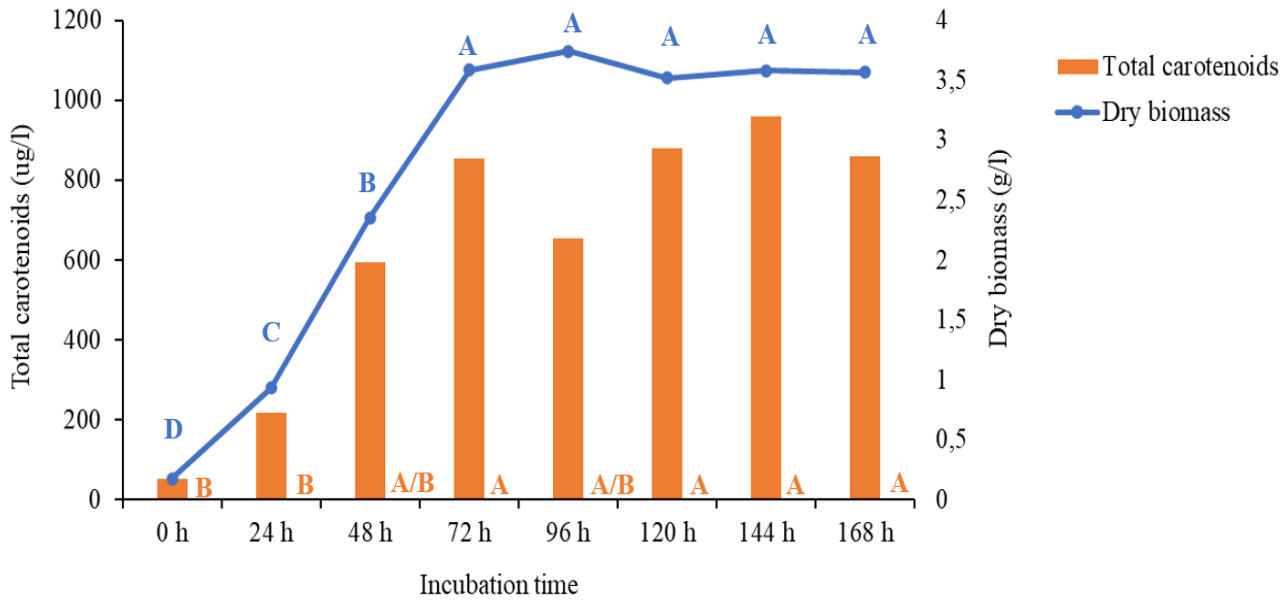


Fig. 2. Dry biomass produced by *Arthrobacter koreensis* PSR 37 and total carotenoid production in BHI. Means followed by the same letter are not statistically different from each other (Tukey test with 95% confidence)

Conclusion

The isolate showed satisfactory growth under laboratory conditions. The production of carotenoids by the *Arthrobacter koreensis* PSR 37 strain isolated from photovoltaic panels showed the response to maximize production using synthetic BHI culture medium, with an optimal cultivation time of 72 h and incubation temperature of 30 °C, reaching average concentrations of 958.66 µg/l of pigment. Overall, the results reported here are promising in demonstrating potential production of microbial carotenoids by a strain isolated from an environment that provides extreme growth conditions for microorganisms.

This is the first report on the production of pigments by an *Arthrobacter* species isolated from solar panels. The evaluation of possible biotechnological applications should be researched in order to increase the potential of this strain. Based on this work, other studies can be carried out for the purpose of optimizing and exploring the biotechnological potential of this metabolite.

References

1. IBRAHIM, G. S. et al. Bio-production and characterization of carotenoid yellow pigment from *Kocuria* sp. GMA and exploring its sustainable antioxidant, antimicrobial and antibiofilm properties. *Egyptian Journal of Chemistry*. 2024, v. 67, n. 8, p. 57–68. ISSN 2076-3921. doi 10.3390/antiox11081493 (IF: 1.1).
2. MENDES-SILVA, T. D. C. D. et al. Production of carotenoid sarcinaxanthin by *Kocuria palustris* isolated from Northeastern Brazil Caatinga soil and their antioxidant and photoprotective activities. *Electronic Journal of Biotechnology*. 2021, v. 53, p. 44–53. ISSN 07173458. doi 10.1016/j.ejbt.2021.05.004 (IF: 2.3).

3. YU, X. et al. Purification, Identification, and Properties of a Novel Carotenoid Produced by *Arthrobacter* sp. QL17 Isolated from Mount Qomolangma. *Antioxidants*. 2022, v. 11, n. 8, p. 1493. ISSN 2076-3921. doi 10.3390/antiox11081493 (IF: 6.0).
4. BRAHMA, D.; DUTTA, D. Antioxidant property of beta-cryptoxanthin produced by *Kocuria marina* DAGII. *Materials Today: Proceedings*. 2022, v. 57, p. 1833–1837. ISSN 22147853. doi 10.1016/j.matpr.2022.01.027 (IF: 3.1).
5. SUTTHIWONG, N. et al. Bacteria belonging to the extremely versatile genus *Arthrobacter* as novel source of natural pigments with extended hue range. *Food Research International*. 2014, v. 65, p. 156–162. ISSN 09639969. doi 10.1016/j.foodres.2014.06.024 (IF: 7.0).
6. MOURA, J. B. et al. Extremophilic taxa predominate in a microbial community of photovoltaic panels in a tropical region. *FEMS Microbiology Letters*. 2021, v. 368, n. 16, p. fnab105. ISSN 1574-6968. doi 10.1093/femsle/fnab105 (IF: 2.2).
7. MARCELINO, P. R. F. et al. Biosurfactants production by yeasts using sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolysate as new sustainable alternative for lignocellulosic biorefineries. *Industrial Crops and Products*. 2019, v. 129, p. 212–223. ISSN 09266690. doi 10.1016/j.indcrop.2018.12.001 (IF: 5.6).
8. NOBY, N.; KHATTAB, S. N.; SOLIMAN, N. A. Sustainable production of bacterioruberin carotenoid and its derivatives from *Arthrobacter agilis* NP20 on whey-based medium: optimization and product characterization. *Bioresources and Bioprocessing*. 2023, v. 10, n. 1, p. 46. ISSN 2197-4365. doi 10.1186/s40643-023-00662-3 (IF: 4.3).
9. MILLER, G. L. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Analytical Chemistry*. 1959, v. 31, n. 3, p. 426–428. ISSN 0003-2700, 1520-6882. doi 10.1021/ac60147a030 (IF: 6.7).
10. REZAEEYAN, Z. et al. High carotenoid production by a halotolerant bacterium, *Kocuria* sp. strain QWT-12 and anticancer activity of its carotenoid. *EXCLI Journal*. 2017, v. 16, Doc. 840. ISSN 1611-2156. doi 10.17179/EXCLI2017-218 (IF: 3.8).
11. RAM, S. et al. Ameliorating process parameters for zeaxanthin yield in *Arthrobacter gandavensis* MTCC 25325. *AMB Express*. 2020, v. 10, n. 1, p. 69. ISSN 2191-0855. doi 10.1186/s13568-020-01008-4 (IF: 3.5).

CZU: 613.2
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p429-434

ABORDĂRI PRIVIND ELABORAREA FITOCOMPLEXELOR CU EFECT HIPOGLICEMIANT ȘI PREBIOTIC ȘI ROLUL LOR ÎN MENȚINEREA HOMEOSTAZIEI ORGANISMULUI

APPROACHES TO THE DEVELOPMENT OF PHYTOCOMPLEXES WITH HYPOGLYCEMIC AND PREBIOTIC EFFECTS AND THEIR ROLE IN MAINTAINING THE ORGANISM'S HOMEOSTASIS

***Leorda Ana**, dr., conf. cerc.,USM,*
Institutul de Fiziologie si Sanocreatologie din Chișinău
***Furdui Vlada,** dr., conf. cerc.,USM,*
Institutul de Fiziologie si Sanocreatologie din Chișinău
***Tolstenco Dorina**, doctorandă, USM*

***Leorda Ana**, PhD, USM*
ORCID:0000-0002-2923-8843, leorda-ana64@mail.ru;
***Furdui Vlada**, PhD, USM*
ORCID: 0000-0002-2232-3236, vlada.furdui@mail.ru
***Tolstenco Dorina**, PhD student*
ORCID:0000-0001-5644-6114, tolstencodorina@gmail.com

Abstract. *This article addresses the issue of maintaining well-being through diet and appropriate lifestyle, which are essential in this regard. Two phytocomplexes were developed, which included two different sources of inulin fiber with hypoglycemic effect, products containing soluble/insoluble fiber and enterosorbent. The results obtained may form the basis for the further development of nutraceuticals based on indigenous medicinal plants, which would combine the benefits of components with prebiotic and hypoglycemic effects, since both interact and complement each other in maintaining the body's homeostasis. Despite the fact that the significance of plant nutraceuticals in the prevention and treatment of several diseases is widely discussed, it should be noted that their inappropriate use can lead to toxic adverse effects.*
Keywords: *herbal nutraceuticals, homeostasia, prebiotics, phytocomplex, hypoglycemic effect.*

Este recunoscut în întreaga lume că dieta și stilul de viață sănătos sunt esențiale pentru a promova și menține starea de bine, precum și pentru prevenirea apariției bolilor. Tulburările de comportament alimentar, stilul de viață incorect pot determina de fapt condiții patologice, iar sindromul metabolic, o amenințare epidemică la nivel mondial, poate fi numit un exemplu în acest aspect. Acest sindrom este caracterizat printr-o cascadă de factori de risc, care includ obezitatea, rezistența la insulină, hipertensiunea arterială și dislipidemia [5, p. 54]. Conform definiției din ultima ediție a Enciclopediei de Alimente și Sănătate, un nutraceutic este „un aliment sau o parte dintr-un aliment, care posedă proprietăți medicinale sau nutriționale benefice inclusiv pentru prevenirea și/sau vindecarea unor boli" [1]. Nutraceuticele au trezit un interes impresionant datorită bunăstării lor presupuse. Se propune utilizarea lor în: controlul greutății corporale, probleme medicale care cuprind incapacitatea de a respecta modelele de dietă cunoscute [14, p. 19]. Unele nutraceutice reprezintă micronutrienți,

care în principiu sunt disponibili din abundență în fructe și legume. Nutraceuticele, numite suplimente alimentare și alimente funcționale, conțin diferite vitamine, alcaloizi, proteine și fibre, au un potențial antioxidant ridicat, care ajută la prevenirea diferitelor boli [3, p. 28]. Substanțele active, fie provenite din plante (fitocomplexe), fie de origine animală administrate într-o formă farmaceutică adecvată, pot deveni utile pentru a prevenția sau în calitate de adjuvant în terapia unor afecțiuni patologice, având în vedere eficacitatea lor clinică demonstrată [5, p. 60]. Astfel, nutraceuticele derivate din plante au atras o atenție semnificativă datorită siguranței lor presupuse, ale efectelor nutritive și terapeutice multiple. Ele sunt considerate pe scară largă ca un instrument predominant, care acționează împotriva bolilor acute și cronice induse de nutriție, promovând astfel sănătatea și longevitatea. Printre nutraceuticele comune derivate din plante se numără curcumina din turmeric, glucozamina din ginseng și acizii grași omega-3 din semințe de in [4, p. 20]. Nutraceuticele pe bază de plante demonstrează o varietate de beneficii terapeutice, oferă o perspectivă în sănătatea umană, au proprietăți antiinflamatorii și antimicrobiene, rol în asanare și în calitate de adaosuri alimentare biologic active în tratarea bolilor: obezitate, diabet, cancer etc. [2, p. 6]. Dovezi obținute de către cercetători din India arată, că piața nutraceutică din această țară a atins valoarea de aproximativ 2 miliarde de dolari în ultimii ani, ceea ce reprezintă 1,5% din industria nutraceutică globală. Aceștea au acordat mai multă atenție nutraceuticelor din plante datorită capacității lor de a menține sănătatea și de a acționa împotriva stresului oxidativ indus de bolile acute și cronice, promovând astfel sănătatea optimă, longevitatea și calitatea vieții [11, p. 425]. Unele nutraceutice reprezintă suplimente alimentare, produse din plante, probiotice și prebiotice, alimente funcționale menite pentru prevenirea și tratarea bolilor. Trecerea către terapiile preventive, creșterea mediului favorabil al prețurilor în lanțurile farmaceutice și creșterea cheltuielilor pentru asistența medicală sunt în principal motivele pentru dezvoltarea pieței nutraceutice în India, iar printre provocări se numără: lipsa de standardizare, prețurile ridicate, problemele de marketing și distribuție. Totuși, piața nutraceutică înregistrează o creștere mai mare, în principal în Statele Unite și țările europene [12, p. 111]. Conform raportului detaliat al Research Dive, se preconizează că piața globală de nutraceutice va genera un venit de 516,5 miliarde de dolari în anii 2021-2028 și va prospera la o rată de creștere anuală stabilă de 7,60%. Nutraceuticele au primit recunoaștere datorită beneficiilor lor nutriționale, împreună cu efectele terapeutice și profilul de siguranță. Nutraceuticele sunt folosite nu numai pentru nutriție, ci și ca terapie de suport, cum ar fi reducerea efectelor secundare ale chimioterapiei și radioterapiei cancerului. Diverse abordări noi de nanoformulare tind să depășească provocările implicate în dezvoltarea de nutraceutice. Informațiile prealabile despre diferite interacțiuni cu medicamentele pot ajuta la prevenirea oricăror efecte nocive ale acestor produse. [15, p. 5]. În prezent este elucidată abordarea holistică a aspectelor nutraceuticelor pe bază de plante și implementarea lor în sectoarele sănătății și agriculturii [2, p. 225]. La baza nutraceuticelelor vegetale stau plante și/sau derivate ale acestora, cum ar fi: uleiurile, rădăcinile, semințele, fructele de pădure sau florile, care susțin starea de bine și combat afecțiunile acute și cronice induse de obiceiurile alimentare nesănătoase. Unii autori au studiat diverse ierburi tradiționale, precum și cele neexplorate, inclusiv angelica, burnet, chimen, dafin, pătrunjel, care sunt surse bogate de componente bioactive. În pofida faptului, că se discută pe larg semnificația nutraceuticelor din plante în prevenirea și vindecarea mai multor maladii, totuși trebuie de remarcat, că utilizarea inadecvată a acestora poate duce la hepatotoxicitate, toxicitate pulmonară, citotoxicitate, carcinogenitate, nefrotoxicitate, hematotoxicitate și toxicitate cardiacă. Sunt discutate în literatura de specialitate și aspectele de reglementare întreprinse de agențiile guvernamentale pentru a minimiza efectele adverse asociate cu

nutraceuticele pe bază de plante [6, p. 175]. Disglicemia este o stare de boală anterioară apariției diabetului și include afectarea glicemiei și toleranței la glucoză. Datele literaturii de specialitate raportează rezultatele studiilor clinice, care evaluează efectele nutraceuticelor selectate asupra glicemiei la om. Rezultatele au arătat efectele pozitive ale nutraceuticelor studiate în particular sau în asociere cu alte suplimente asupra glucozei plasmatice postprandiale (rezultat primar) și eficacitatea lor în îmbunătățirea rezistenței la insulină (rezultat secundar). Unele dovezi, obținute în urma studiilor clinice, sugerează implicarea unor nutraceutice – *Berberis, Banaba, Curcumin* și *Guma Guar* în managementul prediabetului și diabetului. Cu toate acestea au fost obținute rezultate contradictorii, privind efectele hipoglicemiante ale *Morus, Ilex paraguariensis, Omega-3, Allium cepa* și *Trigonella foenum-graecum,* pentru care sunt necesare studii clinice riguroase pe termen lung pentru a confirma aceste date. De asemenea, sunt necesare studii suplimentare pentru quercetină [7, p. 3712]. Dacă la persoană se atestă disglicemia chiar și după stabilirea unei alimentații adecvate și a activității fizice optimale, se poate lua în evidență adăugarea de nutraceutice sau suplimente, care pot opri sau întârzia în timp evoluția spre diabet zaharat [8, p. 13]. În procesul elaborării nutraceuticelor este necesar de a lua în considerare faptul, că multe produse vegetale și animale au activitate antimicrobiană datorită diferitelor principii active, metaboliți secundari sau fitochimici cu spectru larg de acțiune. Capacitatea antimicrobiană a fitocomplexelor este condiționată frecvent de includerea în componența lor a mai multe elemente, care acționează cooperant, iar impactul clinic negativ ar putea fi cauzat de efectele directe împotriva microorganismelor [16, p. 8].

Scopul lucrării a constat în elucidarea perspicacității unor plante medicinale autohtone cu capacități prebiotice și efect hipoglicemiant în vederea includerii în componența unor fitocomplexe pentru menținerea homeostaziei organismului.

Conform scopului propus, au fost elaborate 2 fitocomplexe cu includerea surselor de fibre de inulină cu efect hipoglicemiant, produse cu conținut de fibre solubile și insolubile, precum și enterosorbent. Complexul nr.1 a inclus: semințe de in, pulbere de topinambur și carbopectin; complexul nr.2 – semințe de in, pulbere de rădăcină de păpădie și pudră de extract de fasole albă. Testarea a fost realizată asupra șobolanilor de laborator, distribuiți în 5 loturi: lotul martor – a primit rația standard, al II-lea și al III-lea lot au consumat rația cu includerea fitocomplexului nr.1, iar animalelor din loturile IV și V le-a fost administrat fitocomplexul nr. 2. În rația alimentară a animalelor lotului III și V a fost adăugată glucoză. Inițial și la finalizarea experimentului a fost determinat ivelul glucozei în sânge și masa corporală, iar microbiota intestinală (MI) din genurile *Bifidobacterium, Lactobacillus* și *Escherichia coli* (*E. coli*) – initial, la 10, 20 și 30 zile.

Oportunitatea includerii surselor de inulină a fost argumentată de rezultatele obținute de mai mulți autori, care indică efectul prebiotic al inulinei și mecanismele ei de acțiune: reprezintă o sursă de fibre alimentare prebiotice cu multiple beneficii presupuse pentru sănătate; reduce aportul caloric și contribuie la scăderea glicemiei și a nivelurilor plasmatice de lipide/colesterol; stimulează sistemul imunitar și protejează mucoasa colonului împotriva carcinogenezei și inflamației; modifică compoziția și populația MI, stimulând creșterea microorganismelor benefice pentru sănătate [18, p. 413]. Rezultatele obținute au demonstrat o mărire nesemnificativă a conținutului de glucoză în sângele animalelor lotului martor, față de nivelul inițial. După 30 zile de administrare a compoziției nr.1 în lotul II (fără glucoză) – s-a observant o diminuare a nivelului acesteia cu 8,88 %, pe când în lotul III (cu glucoză) – cu 5,44 %, comparativ cu conținutul inițial. O eficacitate mai mare a demonstrat complexul nr.2, deoarece nivelul glucozei în acest caz a scăzut în loturile IV și V respectiv cu – 8,61 și 10,45 %, față de inițial. În pofida administrării glucozei timp de 30 zile, concomitent cu

prebioticele în loturile II și IV s-a observat o creștere a masei corporale doar cu 7,14 și 8,75 %, fiind totuși mai mare, comparativ cu lotul martor, dar mai mică față de loturile care nu au primit glucoză. Acest fapt, probabil, se datorează fibrelor prebiotice, care facilitează absorbția grăsimilor intestinale, ducând la controlul masei corporale. Astfel, inulina posedă valoare calorică scăzută, incetineste digestia, ceea ce permite zaharurilor din carbohidrati sa fie eliberati treptat in sânge, echilibrând glicemia. Semințele de in reduc semnificativ glicemia în jeun, rezistența la insulină, insulina circulantă și cresc semnificativ sensibilitatea la insulină. Semințele de in pot îmbunătăți defecația la pacienții vârstnici și pot modifica structura microecologică intestinală, servind ca un supliment alimentar eficient în gestionarea constipației cronice. Includerea pectinei în fitocomplexul nr.1 este argumentată de faptul, că fiind o fibră solubilă leagă substanțele grase (inclusiv colesterolul) și toxinele din tractul gastrointestinal și favorizează excreția lor din organism. Pectina poate încetini activitatea enzimelor, care descompun amidonul și zahărul, iar datorită conținutului de fibre, micșorează absorbția carbohidraților și a zaharurilor, ceea ce poate preveni scăderea toleranței la glucoză și creșterea în greutate. În literatura de specialitate se raportează izolarea polizaharidelor pectinice din partea aeriană a *Ferula kuhistanica* din Uzbekistan, mere din soiul *rozmarin Malus* (s-a folosit tescovină de mere după producerea sucului) și cojile de mandarine (*Citrus reticulata*). A fost depistată activitate prebiotică în raport cu tulpinile de *Bifidobacterium longum 17x, Propionibacterium avidum 1, Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus 906* și *Lactobacillus rhamnosus 925ak*. [10, p. 290]. Administrarea concomitentă de fibre solubile din componența pectinei împreună cu cantități mici de fibre insolubile are efect de diminuare a nivelului de colesterol total și a celui cu lipoproteine cu densitate mică.

În ceea ce privește MI, după 30 de zile de administrare a fitocomplexelor a fost depistată sporirea conținutului reprezentanților genului *Bifidobacterium* la animalele loturilor III și V, comparativ cu nivelul initial cu 6,46 și 5,88 %, respectiv, care prevala asupra conținutului acestora în loturile cărora nu le-a fost administrată glucoză (2,92 și 5,31 %) și asupra lotului martor unde nu a fost observată o modificare substanțială a nivelului acestor microorganisme. Rezultatele obținute cu referire la flora microbiană din genul *Lactobacillus,* denotă o multiplicare destul de moderată (dar totuși mai exprimată, decât în lotul martor) la loturile cu administrarea glucozei, comparativ cu cele fără glucoză, unde s-a observat o sporire în lotul II de la 6,75±0,46 până la 7,19±0,81 lg UFC/g și în IV – de la 6,53±0,48 până la 7,02±0,46 lg UFC/g. Reprezentanții genului *E. coli* s-au depistat în număr mai mic la animalele loturilor II-V, comparativ cu martorul pe toată durata testării. Multiplicarea mai exprimată a bacteriilor intestinale normale la șobolanii cărora le-a fost administrată inulina se explică prin efectul său prebiotic – aceasta servește în calitate de sursă alimentară pentru microorganismele probiotice, care o convertesc în acizi grasi cu lant scurt, dovedind impactul nutriției gazdei asupra menținerii homeostaziei intestinale. Datele obținute se află în concordanță cu cele din literatura de specialitate unde sunt aduse dovezi, privind efectul stimulator al inulinei în raport cu *Bifidobacterium, Lactobacillus* și *Faecalibacterium prausnitzii* și inhibitor în raport cu bacteriile enteropatogene. Microorganismele benefice, fermentând inulina produc acizi, inclusiv acizi grași cu lanț scurt, care scad pH-ul în colon și inhibă agenții patogeni. Bacteriile benefice pentru sănătate produc și alți metaboliți care influențează pozitiv sănătatea umană [18, p. 415].

Eficiența hipoglicemiantă a fitocomplexului nr. 2 poate fi explicată de asemenea prin utilizarea pudrei de extract de fasole albă, care poate inhiba activitatea α-amilazei, prezentând un indice glicemic scăzut. Astfel, permite carbohidraților să treacă prin sistem cu un aport caloric mai scăzut. Este cunoscut faptul, că fasolea (*Phaseolus vulgaris),* fiind bogată în compuși fenolici

(malvidin-3-glucozidă, petunidin-3-glucozidă, dephinidin-3-glucozidă și dephinidin-3,5-diglucozidă) reduce riscul bolilor cronice precum cancerul, diabetul zaharat și obezitatea. Extractul de fasole neagră bogat în antociani manifestă un efect inhibitor ușor asupra dipeptidil peptidazei-4 (DPP-4) – 34,4 %, în timp ce malvidin-3-glucozida și definidin-3-glucozida prezintă o inhibare de 82,4 % și 78,8 % asupra acestei enzime [9, p. 1005]. Datele literaturii de specialitate denotă, că în scopul obţinerii unui control glicemic optim este oportună utilizarea unei noi clase de medicamente, reprezentată de inhibitorii de DPP-4. Aceştia, prin acţiunea de inhibare a DPP-4, prelungesc durata de viaţă a incretinelor endogene: glucagon-like peptide 1 (GLP-1) şi polipeptidul insulinotropic glucozo-dependent (GIP) şi amplifică efectele lor biologice [13, p. 234]. Includerea legumelor în regimurile alimentare obișnuite este o soluție ușoară și eficientă pentru atingerea aportului recomandat de fibre și menținerea unui intestin mai sănătos și a sănătății generale. Pe de altă parte, fasolea oferă substrat pentru multiplicarea activă a reprezentanților MI normale (bifido- și lactobacteriilor), reprezintând un ingredient prebiotic. [17, p. 13]. Unele studii realizate în aspectul rolului enterosorbenților denotă, că polihidratul de polimetilsiloxan (Enterosgelul), fiind utilizat pentru legarea și îndepărtarea diferitelor substanțe toxice, agenți infecțioși și metaboliți din tractul gastrointestinal a demonstrat o eficacitate similară cu probioticul *L. reuteri* în tratamentul gastroenteritei rotavirale la copiii preșcolari [19, p. 1227]. Astfel, preparatul carbopectin fiind inclus în complexul nr.1 este predestinat pentru a absorbi produsele activității vitale ale microorganismelor patogene, îmbunătățind metabolismul.

Astfel, investigațiile realizate pot sta la baza elaborării ulterioare de nutraceutice, care ar combina beneficiile unor componente cu efecte prebiotic și hipoglicemiant, deoarece ambele interacționează și se completează reciproc în menținerea homeostaziei organismului. Însă de rând cu beneficiile demonstrate este necesar de a exclude utilizarea inadecvată a nutraceuticelor din plante pentru a minimiza efectele adverse asociate: hepatotoxicitate, toxicitate pulmonară, citotoxicitate, carcinogenitate, nefrotoxicitate, hematotoxicitate și toxicitate cardiacă.

Bibliografie

1. BENJAMIN, C., PAUL, M. F., FIDEL, T. B. *Encyclopedia of food and health*. United Kingdom: Elsevier Science, 2015, 4013 p. ISBN: 9780123849533.
2. KESERVANI, R.K., KANTARYA, R.K., KESHARWANI, R.K. *Herbals as Nutraceuticals: Their Role in Healthcare* (1st ed.). Apple Academic Press. 2024, 336 p.
3. MEENA, K., DHEERAJ, B., RAJ, K., et al. Health Benefits Of Herbal Nutraceuticals: An Overview. In: *Herbals as Nutraceuticals*, 2024, pp.3-31
4. ONYEKA, N., KINGSLEY, IU. Nutraceuticals: History, Classification and Market Demand. In: *Functional Foods and Nutraceuticals*. 2020, pp.13-22.
5. ANTONELLO, S., GIAN, CT., ETTORE, N. Nutraceuticals: A paradigm of proactive medicine. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. Vol. 96, 1 January 2017, p. 53-61.
6. BOMMAKANTI, V., PUTHENPARAMBIL, AA., SIVI, CM., et al. An Overview of Herbal Nutraceuticals, Their Extraction, Formulation, Therapeutic Effects and Potential Toxicity. *Separations*. 2023; 10(3): 177.
7. DEROSA, G., D'ANGELO, A., MAFFIOLI, P. The role of selected nutraceuticals in management of prediabetes and diabetes: An updated review of the literature. *Phytother Res*. 2022 Oct;36(10):3709-3765.
8. DEROSA, G., D'ANGELO, A., ANGELINI, F., et al. Nutraceuticals and Supplements in Management of Prediabetes and Diabetes. *Nutrients*. 2025; 17(1):14.

9. GOLOVINSKAIA, O., WAN, CH. The hypoglycemic potential of phenolics from functional foods and their mechanisms. *Food Science and Human Wellness*. Vol. 12, Is. 4, July 2023, 986-1007.
10. ISLAMOVA, Z.I., OGAI, D.K., ABRAMENKO, O.I., et al. Comparative Assessment of the Prebiotic Activity of Some Pectin Polysaccharides. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. Vol. 51, No. 4, 2017, 288-291.
11. KAMAL, K., NEHA, SH., MEENA, NS., et al. Herbal nutraceuticals. *The Pharma Innovation Journal.* 2021; 10(2), 419-427.
12. NAMDEO, SH., BHASKAR, B. Nutraceuticals: A review on current status. January 2014, *Research Journal of Pharmacy and Technology* 7(1), 110-113.
13. PANDIA, L.D., LICHIARDOPOL, R. Rolul inhibitorilor de DPP-4 în tratamentul pacienţilor cu diabet zaharat tip 2. P*ractica medicală.* Vol. IX, nr. 4(37), 2014, 234-239.
14. PRIYANKA, M., SHUBHAM, S., POOJA, K. Nutraceuticals: the current scenario. *IJRDO-Journal of Applied Science* Nov. 2022, 8(11), 18-25.
15. PURI, V., NAGPAL, M., SINGH, I., et al. A Comprehensive Review on Nutraceuticals: Therapy Support and Formulation Challenges. *Nutrients*. 2022 Nov 3;14(21), 4637, 1-28.
16. RAHMAN, MM., RAHAMAN, MS., ISLAM, MR., et al. Multifunctional Therapeutic Potential of Phytocomplexes and Natural Extracts for Antimicrobial Properties. *Antibiotics (Basel).* 2021 Sep 6;10(9):1076, 23 p.
17. SAURABH, K., ADITYA, S., BAHRAM, A., et al. Prebiotic Potential of Dietary Beans and Pulses and Their Resistant Starch for Aging-Associated Gut and Metabolic Health. *Nutrients*. 2022 Apr 21;14(9):1726.
18. TEFERRA, T. F. Possible actions of inulin as prebiotic polysaccharide: A review. *Food Frontiers*. 2021, 2(4), 407-416.
19. VASANT, DH., PAINE, PA., BLACK, CJ., et al. British Society of Gastroenterology guidelines on the management of irritable bowel syndrome. *Gut*. 2021; 70 (7), 1214-1240.

CZU: 634.713:57.085
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p435-443

IMPORTANȚA COMPOZIȚIEI MEDIULUI NUTRITIV ȘI A pH -LUI ÎN TEHNOLOGIA DE CULTIVARE A VITROCULTURILOR DE MUR

THE IMPORTANCE OF THE COMPOSITION OF THE NUTRITIVE MEDIUM AND ITS pH IN THE CULTIVATION TECHNOLOGY OF BLACKBERRY VITROCULTIVATIONS

Lozinschii Mariana, *dr., Centrul de Excelență în Medicină și Farmacie,,Raisa Pacalo"*
Brînză Lilia*, dr., conf. univ., UPS ,,Ion Creangă" din Chișinău*
Coropceanu Eduard*, dr., prof. univ., ICITT, UPS ,,Ion Creangă" din Chișinău*
Botezatu Ion*, UPS ,,Ion Creangă" din Chișinău*

Lozinschii Mariana*, PhD, Center of Excellence in Medicine and Pharmacy "Raisa Pacalo"*
ORCID:0009-0004-1760-2814
Brînză Lilia*, associate professor UPS "Ion Creanga",*
ORCID: 0000-0003-1936-4376
Coropceanu Eduard*, PhD, university professor, IRITT, UPS "Ion Creanga" from Chisinau,*
ORCID: 0000-0003- 1073-828X
Botezatu Ion*, UPS "Ion Creanga" from Chisinau,*
ORCID: 0009-00010525-6166

Rezumat. *În lucrarea curentă au fost descrise condițiile de dezvoltare a soiurilor de mur cultivate in vitro, Rubus fructicosus* L.*: 'Thornfree, 'Polar', 'Arapaho', Chester', precum și Rubus laciniatus* Willd, soiul *'Thornless Evergreen'. Soiurile au fost cultivate pe diferite medii optimizate cu diferite formule ale balanțelor hormonale dintre care 6-Benzilaminopurina (BA), Acidul indol-3-acetic (AIA), Acidul 1-naftalacetic (ANA) și identificarea pH-ului optim în tehnologia de cultivare diferitor soiuri de mur. Pentru dezvoltarea proceselor organogene a fost selectat mediul MS 100% (Murashige Skoog cu unele modificări) și MS 50% (concentrații înjumătățite de micro-, macro- și constituenți organici). Proliferarea abundentă a lăstarilor laterali, a manifestat regulatorul de creștere BA în concentrație de 0,5 și 0,3 mg/l. Rizogeneza a fost indusă pe medii nutritive, precum mediul de bază MS: MS 100% modificat; MS 100% modificat suplimentat cu auxine (AIA− 0,2 mg/l; ANA − 0,2 mg/l, AIA−0,1 mg/l; ANA − 0,1 mg/l) și MS-50%. Soiurile cercetate au tendința de a avea o dezvoltare mai bună a lăstarilor în mediile nutritive cu pH-ul 5,5-5,8.*
Cuvinte-cheie: *mediu nutritiv, pH, in vitro, vitroplantule, mur, organogeneză, rizogeneză.*

Abstract. *In the current paper, the conditions for the development of blackberry cultivars grown in vitro, Rubus fructicosus L.: 'Thornfree,' 'Polar,' 'Arapaho,' 'Chester,' as well as Rubus laciniatus Willd, cultivar 'Thornless Evergreen,' were described.The cultivars were grown on various media optimized with different formulations of hormonal balance, including 6-Benzylaminopurine (BA), Indole-3-acetic acid (IAA), and 1-Naphthaleneacetic acid (NAA), as well as the identification of the optimal pH in the cultivation technology of different blackberry cultivars. For the development of organogenic processes, the MS 100% (Murashige and Skoog with some modifications) and MS 50% (half-concentrated micro-, macro- and organic constituents) media were selected. Abundant proliferation of lateral shoots was observed with the growth regulator BA at concentrations of 0.5 and 0.3 mg/l. Rhizogenesis was induced on nutrient media such as the base MS medium: MS 100% modified; MS 100% modified supplemented with auxins (IAA−0.2 mg/l; NAA−0.2 mg/l, IAA−0.1 mg/l; NAA−0.1 mg/l) and MS-50%. The studied cultivars tend to have better shoot development in nutrient media with pH values between 5.5 and 5.8.*
Keywords: *nutrient medium, pH, in vitro, plantlets, blackberry, organogenesis, rhizogenesis.*

Introducere

Cultura de țesuturi este un domeniu biotehnologic aplicat pe larg în conservarea biodiversității plantelor, dar și în cultivarea plantelor valoroase din punct de vedere economic [1; 9]. Tehnologia de cultivare a celulelor și țesuturilor a avansat semnificativ în ultimele decenii și în prezent este utilizată pe scară largă în diverse domenii, de la biologia moleculară – la industria farmaceutică. Această tehnică presupune extragerea de celule, țesuturi sau organe din organismele vegetale vii, care sunt apoi plasate într-un mediu nutritiv artificial. Celulele vegetale cultivate *in vitro* au o serie de caracteristici unice. Culturile celulare sunt omogene din punct de vedere histologic, capabile să formeze o masă mare și, cel mai important, condițiile de nutriție a acestora și influența factorilor asupra lor, sunt strict controlate [7; 8; 9].

Pentru a spori eficiența metodei, este important să se asigure condiții optime pentru creșterea și proliferarea unităților structurale. Factorii esențiali care trebuie luați în considerare:

- compoziția corectă a mediului de cultură;
- pH-ul substratului pe care se inoculează materialul vegetal;
- menținerea condițiilor sterile în camera de cultivare;
- controlul temperaturii și umidității aerului etc.

Dintre toate aceste condiții, de o importanță esențială este considerat a fi mediul nutritiv. Tocmai de substrat depinde calitatea creșterii și reproducerii celulelor.

Mediile nutritive sunt lichide multi-componente sau geluri dense create special pentru creșterea diferitor tipuri de celule. Ele sunt compuse din diferiți aminoacizi, săruri, vitamine, hormoni, amestecați în anumite proporții. Mediul de creștere trebuie să conțină toate componentele nutritive necesare într-o formă ușor absorbabilă, să fie izotopică, echilibrată cu o capacitate tampon ridicată.

Valoarea pH-ului mediului de cultură este foarte importantă, deoarece determină aciditatea sau alcalinitatea diferitor soluții. Pe lângă analiza completă a compoziției nutrienților, menținerea unui pH stabil devine crucială pentru dezvoltarea optimă a materialului vegetal în mediile de cultură. pH-ul mediului nutritiv trebuie să asigure concentrații adecvate de ioni de H^+ pentru susținerea creșterii plantelor.

Nivelurile pH-ului afectează disponibilitatea nutrienților și creșterea plantelor. pH-ul poate afecta, de asemenea, absorbția nutrienților de către rădăcinile plantelor. Nu toți nutrienții sunt expuși în același mod, dar majoritatea sunt disponibili în intervalul pH-ului cuprinse între 5,2-6,2. Înainte de a fi absorbit de către plantă, nutrientul este dizolvat într-o soluție.

Majoritatea mineralelor și nutrienților sunt mai solubili și, prin urmare, sunt disponibili în substrat slab acid. În cele slab alcaline sau neutre, unele elemente pot fi „inactive" și respectiv nu mai pot fi disponibile plantei. Aceste elemente includ fier, mangan, cupru, zinc și bor. În schimb, în substraturile foarte acide, solubilitatea fosforului, calciului și magneziului este redusă.

Scopul cercetărilor a constat în optimizarea compoziției mediilor nutritive și identificarea pH-ului optim în tehnologia de cultivare a diferitor soiuri de mur.

Metode și materiale utilizate

Cercetările curente au fost realizate în laboratorul „Genetică, Fiziologie și Biochimie a Plantelor" din cadrul catedrei „Biologie vegetală" al Universității Pedagogice de Stat „Ion Creangă" din Chișinău. În experiențe de laborator au fost studiate unele mediile nutritive cu pH diferit, pentru a îmbunătăți supraviețuirea și creșterea microclonilor vegetali. pH -ul a fost stabilit înainte de autoclavare.

Ca obiecte de studiu au fost utilizate 5 soiuri de mur (*Rubus fructicosus* L.): 'Chester', 'Thornfree, 'Polar', 'Arapaho' și 'Thornless Evergreen' (*Rubus laciniatus* Willd).

***Soiul 'Chester'* –** originar din SUA (Universitatea din Arkansas) este un arbust moderat de viguros, fără spini, cu creștere semi-erectă. Lăstarii pot atinge lungimi de 3-4 metri, iar planta oferă o producție ridicată, depășind 5-6 kg pe tufă și ajungând la 15-18 tone pe hectar. Fructele sunt medii spre mari, cu o formă oval-sferică și o greutate de 5-6 g. Au un gust echilibrat, dulce-acrișor, o fermitate ridicată și o aromă intensă. Datorită calităților gustative deosebite și culorii negru strălucitor, acest soi este foarte apreciat [5, 3].

Soiul 'Thornless Evergreen' – originar din SUA, acest soi se remarcă printr-un arbust viguros, fără spini, cu creștere târâtoare. Frunzele își mențin culoarea verde chiar și pe timpul iernii. Lăstarii pot ajunge până la 4 metri lungime. Fructele au o greutate de 4-5 g, sunt rezistente la transport, au o formă ovală și un gust dulce. Epoca de coacere se întinde din iulie până în august [6].

Soiul 'Arapaho' – originar din SUA, este un arbust semi viguros, cu creștere erectă și compactă, având o talie medie. Fructele sunt mari, conice, cântărind între 6 și 7 g la maturitate. Au o culoare neagră lucioasă, un gust dulceag și o fermitate ridicată, ceea ce le face potrivite pentru transport și păstrare. Datorită aspectului comercial plăcut și coacerii uniforme, acest soi este foarte popular printre fermierii și antreprenorii chiar și din Republica Moldova [2].

Soiul 'Polar'– creat în Polonia, fiind considerat unul dintre cele mai valoroase. Arbustul are o creștere compactă, erectă, cu lăstari semiviguroși de 2-3 metri, necesitând susținere pe spalieri. Este un soi extrem de productiv, atingând recolte de 15-18 tone pe hectar în fiecare an. Fructele sunt mari, cântărind între 8 și 10 g, au o calitate superioară, fiind ferme, zemoase și aromate. Se coc uniform, sunt lungi și cilindrice, având o culoare neagră strălucitoare și un aspect foarte atrăgător [2].

***Soiul 'Thornfree'* –** originar din SUA, acest soi prezintă un arbust viguros, cu lăstari lungi, fără spini și cu creștere târâtoare. Planta are o talie medie și frunze căzătoare. Fructele sunt de dimensiune medie, cântărind aproximativ 5 g, având o formă ovală și un gust dulce-acrișor. Epiderma este neagră, cu o tentă violacee și un aspect lucios, în timp ce pulpa are o nuanță de violet închis spre negru, fiind ușor aromată.

Pentru multiplicarea plantelor, explanții de mur au fost prelevați din meristemele lăstarilor apicali și inoculați în condiții sterile pe medii nutritive cu pH diferit, după un protocol stabilit în laborator [4].

Rezultate și discuții

pH-ul reprezintă un parametru care indică nivelul de aciditate sau bazicitate al unui lichid, cum ar fi soluțiile apoase sau solurile. Acesta este măsurat pe o scală de la 0 la 14, valoarea 7 semnificând pH-ul neutru. Valorile pH-ului mai mici de 7 sunt clasificate ca fiind acide, iar cele mai mari de 7 – fiind bazice. Măsurarea pH-ului este esențială pentru dezvoltarea plantelor, având un impact direct asupra accesibilității nutrienților din sol. Absorbția optimă a nutrienților este esențială pentru sănătatea plantelor și poate fi compromisă dacă nivelurile pH-ului nu sunt corecte. Primele simptome ale deficitului de nutrienți apar pe frunzulițele plantulelor.

Un aspect semnificativ de luat în considerare în micropropagarea clonală a plantelor este compoziția mediului nutritiv, în mod special pH-ul acestuia. Au fost efectuate cercetări cu privire la impactul diferitelor nivele de pH ale mediului nutritiv asupra creșterii și dezvoltării explantelor vegetale. Rezultatele au demonstrat că pH-ul mediului nutritiv joacă un rol crucial în dezvoltarea vitroculturilor.

În cadrul experimentului privind corelația dintre pH-ul mediului nutritiv și lungimea lăstarilor plantulelor de mur crescute *in vitro*, au fost observate diferențe semnificative în funcție de pH-ul mediului și soiul de mur (fig. 1; tab. 1), cultivate pe mediul MS modificat (tab. 2).

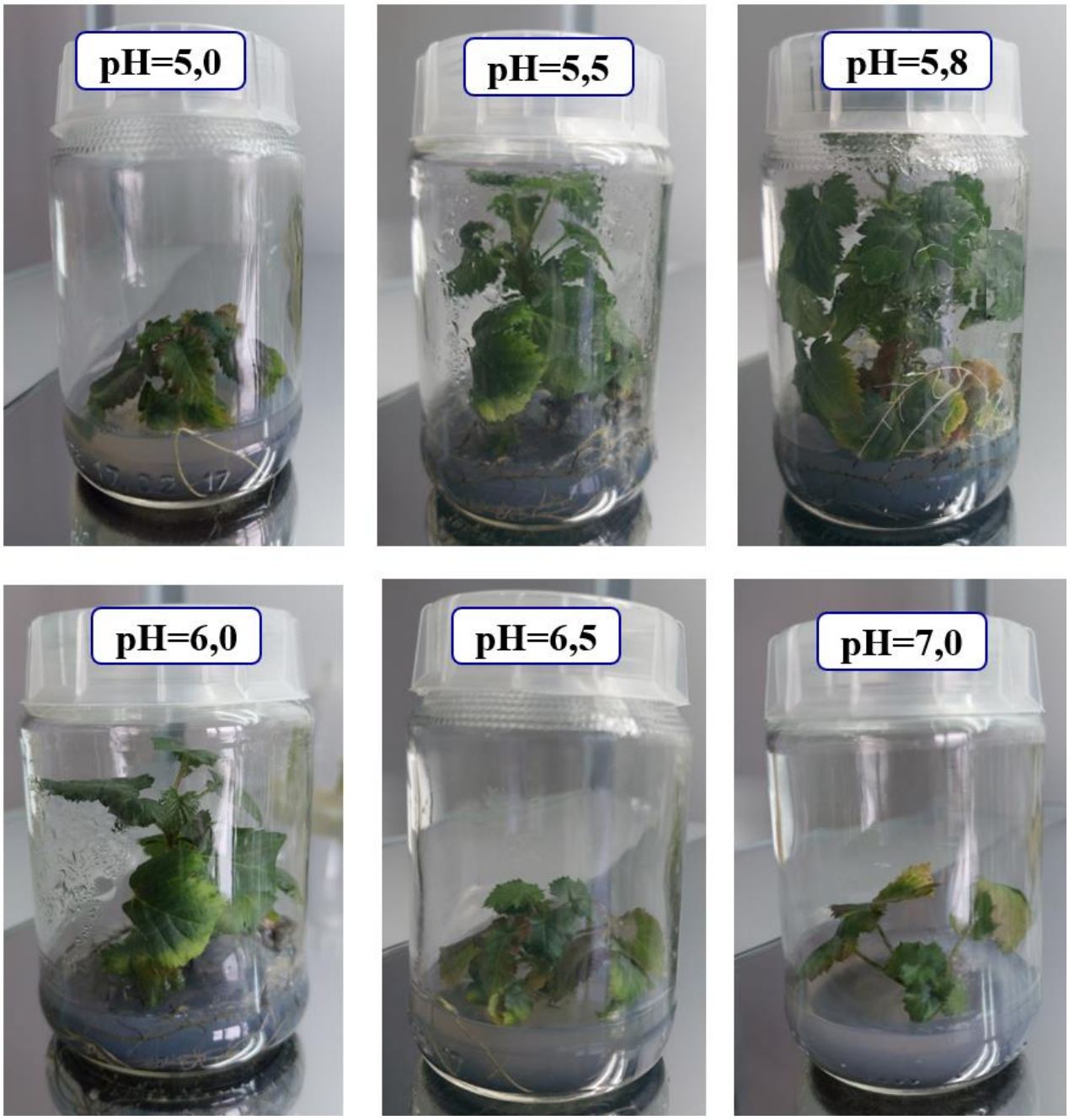


Fig. 1. Influența pH-ului mediului nutritiv asupra creșterii și dezvoltării microclonelor de mur, soiul Chester

Un pH optim al mediului nutritiv favorizează absorbția eficientă a nutrienților, ceea ce contribuie la creșterea unor plante viguroase și sănătoase. Plantulele de mur răspund diferit la mediile nutritive cu pH variabil, fiecare soi având o gamă specifică de pH în care se dezvoltă cel mai bine. De exemplu, un pH prea ridicat sau prea scăzut poate limita absorbția unor elemente esențiale, afectând astfel dezvoltarea rădăcinilor și lăstarilor. În condiții *in vitro*, anumite soiuri de mur prezintă o preferință pentru medii nutritive cu pH acid, unde dezvoltarea lor este optimizată.

Tabelul 1. Relația dintre pH-ul mediului nutritiv și lungimea lăstarilor explanților de mur din diferite soiuri

Soi	Valoarea pH-ului					
	5,0	5,5	5,8	6,0	6,5	7,0
	Lungimea lăstarului, cm					
	M ± m	M ± m	M ± m	M ± m	M ± m	M ± m
'Chester'	2,12 ± 0,08	4,09 ± 0,08	**4,61 ± 0,12**	3,50 ± 0,08	2,51 ± 0,06	2,07 ± 0,08
'Thornfree'	3,17 ± 0,05	**3,74± 0,04**	3,59 ± 0,04	3,55 ± 0,04	3,48 ± 0,05	3,32 ± 0,06
'Polar'	3,03 ± 0,09	3,31 ± 0,07	3,55 ± 0,07	**4,50 ± 0,12**	4,00 ± 0,09	4,00 ± 0,11
'Arapaho'	4,50 ± 0,10	5,06 ±0,13	**5,74 ±0,18**	5,32 ±0,11	4,33 ± 0,15	3,00 ± 0,12
'Thornless Evergreen'	5,00 ± 0,13	5,62 ±0,12	**6,00 ±0,15**	5,04 ± 0,10	4,65 ± 0,09	4,12 ± 0,07

Astfel, soiul 'Thornfree' a prezentat o dezvoltare mai bună a lăstarilor în mediul cu pH mai scăzut, ceea ce sugerează că un pH acid (5,5) favorizează creșterea și dezvoltarea lor optimă. Soiurile 'Chester', 'Arapaho' și 'Thornless Evergreen' tind să prezinte o dezvoltare mai eficientă a lăstarilor în medii nutritive cu pH 5,8. Soiul 'Polar' manifestă o dezvoltare optimă la pH-ul mediului de 6,0 favorizând cel mai mult dezvoltarea părții aeriene. Aceste rezultate indică faptul că ajustarea pH-ului mediului nutritiv poate juca un rol esențial în îmbunătățirea creșterii și dezvoltării plantelor de mur în cultura *in vitro*.

Pentru a activa procesele organogene ale plantulelor de *Rubus* sp., în condiții *in vitro*, inițial au fost alese și evidențiate dozele optime de regulatori de creștere și, respectiv, mediile de cultură care contribuie la dezvoltarea acestora.

Tabelul 2. Mediu modificat pentru microclonare și micropropagare a culturii de mur *in vitro* după *Murashige Skoog* cu unele modificări (MS modificat)

Nr. d/o	Macroele-mente, mg/l	100%	50%	Microelemente, mg/l	100 %	50%	Constituienţi organici mg/l	100%	50%
1.	$MgSO_4x7H_2O$	370	200	$FeSO_4x\ 7H_2O$	27,8	13,9	Mionozitol	100	50
2.	$CaCl_2x2H_2O$	440	220	$Na_2EDTAx2H_2O$	37,3	18,65	Acid nicotinic	1	0,5
3.	KNO_3	1900	950	$MnSO_4x\ 4H_2O$	22,3	11,15	Pirodoxină HCl	1	0,5
4.	NH_4NO_3	1650	825	KI	0,83	0,415	Tiamină HCl	0,2	0,1
5.	KH_2PO_4	170	850	$CoCl_2x6H_2O$	0,025	0,0125	Glicină	4	2
6.	-	-		$ZnSO_4x7H_2O$	8,6	4,3	Zaharoză	30000	20000
7.	-	-		$CuSO_4x5H_2O$	0,025	0,125	Cărbune activat	2000	1000
8.	-	-		H_3BO_3	6,2	3,1	BA	0,1 mg/l; 0,2 mg/l; 0,3 mg/l; 0,5 mg/l	-
9.	-	-		$Na_2MoO_4x2H_2O$	0,25	0,125	AIA, ANA	0,1 mg/l; 0,2 mg/l	-

Pentru dezvoltarea proceselor organogene a fost selectat mediul MS 100% (Murashige Skoog cu unele modificări) și MS 50% (concentrații înjumătățite de micro-, macro- și constituenți organici) (tab. 2; fig. 2).

Astfel, în dependență de scopul propus au fost utilizat mediul MS suplinit cu diferiți regulatori de creștere în diferite doze.

1. 6-Benzilaminopurina (BA) – 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 mg/l;
2. Acidul indol-3-acetic (AIA) – 0,1; 0,2; mg/l;
3. Acidul 1-naftalacetic (ANA) – 0,1; 0,2; mg/l.

Este necesar de a selecta corect şi regulatorii de creştere. Se cunoaşte că nu totdeauna regulatorii de creştere, selectaţi pentru iniţierea calusogenezei, au efecte pozitive şi asupra organogenezei. Este important de menţionat că, procesele regenerative sunt condiţionate de un anumit raport auxine-citochinine, citochinină-citochinină caracteristice pentru fiecare specie de plante în parte [5, 6, 7].

Fig. 2. Cantitatea de regulatori de creștere și mediile de cultură care influențează procesele organogenetice: 1 – MS 50%, 'Thornfree'; 2 – MS 100%, 'Thornfree'; 3 - MS 50%, 'Arapaho'; 4 - MS 100%, 'Arapaho'

Multiplicarea s-a realizat pe mediul MS cu regulatorul de creştere BA în diferite concentraţii (0,2 mg/l; 0,3 mg/l; 0,5 mg/l). Atunci când plantulele au fost plasate pe mediile de cultură suplimentate cu BA, inducerea mugurilor laterali pe axul plantulei a crescut semnificativ, favorizând astfel o ramificare multiplă, în funcție de cantitatea de fitohormoni utilizată (tab. 3; fig. 3). ANA este un regulator de creștere a plantelor cu spectru larg de acțiune, care poate promova diviziunea și extinderea celulelor, induce formarea de rădăcini adventive, dezvoltarea mai viguroasă a lăstarului și a rădăcinii, și, este utilizat frecvent în cultura țesuturilor vegetale. AIA este principala auxină din plante, reglând procesele de creștere și dezvoltare, cum ar fi diviziunea și alungirea celulelor, diferențierea țesuturilor, dezvoltarea sistemului radicular.

Investigațiile realizate pe soiurile de mur (fig. 3), au demonstrat efecte benefice asupra creșterii și dezvoltării plantulelor, prin utilizarea a trei combinații de fitohormoni din grupele auxinelor și citochininelor:

- BA (în concentrație de 0,3 mg/l) + AIA (în concentrație de 0,2 mg/l);
- BA (în concentrație de 0,1 mg/l) + AIA (în concentrație de 0,1 mg/l);

- BA (în concentrație de 0,1 mg/l) + ANA (în concentrație de 0,1 mg/l).

S-a constatat, că pe astfel de medii nutritive, au crescut plantule viguroase cu un sistem radicular bine dezvoltat. BA (în concentrație de 0,3 mg/l) + AIA (în concentrație de 0,2 mg/l) a determinat, de asemenea, proliferarea a 4-5 lastari la soiurile de mur luate în studiu (fig. 3). Cu toate acestea, pentru multiplicarea unui număr mai mare de microcloni, cele mai bune rezultate au fost obținute pe medii de cultură cu supliment exclusiv de BA (0,3 mg/l; 0,5 mg/l). Însă pentru obținerea unui număr mai mare de microcloni, pot fi utilizate doze și mai mari de BA (0,7 mg/l; 0,9 mg/l). Auxinele (AIA și ANA) nu doar că au stimulat procesul de rizogeneză, dar și au favorizat dezvoltarea organelor vegetative a plantelor crescute în condiții *in vitro*.

Tabelul 3. Mediile nutritive testate pentru inducerea rizogenezei

Nr. d/o	Nr. de plantule testate	Mediul MS, %	Zaharoză, g/l	Agar, g/l	Cărbune activat, g/l	Regulatori de creştere			
						Citochinine, mg/l		Auxine, mg/l	
N*1	20	100	30	5,0	2,0	-	-	-	-
N*2	20	50	30	5,0	2,0	-	-	-	-
N*3	20	100	30	5,0	1,0	BA	0,5	-	-
N*4	20	100	30	5,0	1,0	BA	0,3	-	-
N*5	20	100	30	5,0	1,0	BA	0,3	ANA	0,2
N*6	20	100	30	5,0	1,0	BA	0.3	AIA	0,2
N*7	20	100	30	5,0	2,0	BA	0.1	AIA	0,1
N*8	20	100	30	5,0	2,0	BA	0.1	ANA	0,1

În urma cercetărilor am conchis, că: într-un mediu cu o concentrație redusă de citochinine, respectiv BA (0,3 mg/l), cea mai intensă proliferare a lăstarilor s-a observat la soiul 'Polar', care a generat în mediu 15 lăstari per explant. Acesta a fost urmat de soiurile 'Chester' și 'Arapaho', fiecare cu o capacitate de regenerare de 14 lăstari per explant. De asemenea, soiurile 'Thornless Evergreen' și 'Thornfree' au prezentat o rată de multiplicare de 12 lăstari pentru explant, în aceleași condiții experimentale (tab. 3, mediul N*4).

Fig. 3. Microclonarea plantelor de *Rubus fructicosus* L.: 1 – AIA, soiul Chester; 2 – AIA + BA, soiul Arapaho; 3 – ANA + BA, soiul Thornfree; 4 – AIA, soiul Polar

Pe mediul de cultură destinat multiplicării, suplimentat cu BA în concentrație de 0,5 mg/l (tab. 3, mediul N*3), cea mai mare eficiență a proliferării a fost înregistrată la soiul 'Polar', cu 29 de lăstari generați per explant, urmat de un alt soi care a format 24 de lăstari. Soiul 'Thornfree' a produs 23 de lăstari adventivi, iar soiul 'Chester' a generat 22 de lăstari per explant. În acest mediu, soiurile 'Arapaho' și 'Thornless Evergreen' au prezentat o capacitate de regenerare de 19 lăstari adventivi, în timp ce 'Thornfree' a proliferat în mediu 18 lăstari adventivi pe mediul nutritiv suplimentat cu BAP 0,5 mg/l. Astfel s-a demonstrat că, prezența în mediul de cultură a unei citochinine, alături de o auxină, stimulează atât procesul de proliferare a lăstarilor, dezvoltarea lor, cât și procesul de rizogeneză (fig. 3).

În cadrul experimentului, aceste auxine au fost administrate în concentrații mai diminuată de 0,2 mg/l - 0,1 mg/l. Astfel, s-a evidențiat că includerea unei citochinine în combinație cu o auxină în mediul de cultură determinată o stimulare semnificativă atât a proliferării, cât și dezvoltării lăstarilor.

Pentru micropropagarea murului au fost cercetate mediul MS în două variante experimentale: concentrație completă (100%) și diluată (50%) (tab. 3, mediul N*1, mediul N*2). Prima variantă a fost utilizată pentru obținerea unei cantități mai mari de material vegetal, în timp ce varianta MS 50% a fost destinată atât înrădăcinării, cât și conservării plantulelor, aceste 2 variante le mai utilizăm după cicluri de cultivare cu fitohormoni, dar și pentru menținerea culturii.

Pe mediul MS 50%, formarea rădăcinilor s-a observat la 14 zile după transferul *in vitro*, iar după 20-30 de zile, creșterea plantulelor a fost semnificativă, acestea putând fi folosite pentru butășire. Partea inferioară a plantelor este transferată *ex vitro* pentru aclimatizare.

Pentru micropropagare, drept butași sunt utilizați segmente cu unul sau două internoduri, selectate pe baza vigorii și sănătății acestora, asigurând astfel un material săditor de calitate. Butașii au o lungime de 2,0-2,5 cm, iar succesul micropropagării depinde de vigoarea acestora.

Concluzii

1. Valoare optimă a pH-ului permite absorbția ideală a nutrienților și, prin urmare, asigură plante puternice și sănătoase. Plantulele de mur reacționează diferit la medii nutritive cu pH variabil, fiecare soi având un interval de pH ideal pentru o dezvoltare optimă.

2. S-a constatat, că diferite soiuri de mur răspund diferit la schimbările pH-ului mediului nutritiv. Soiurile 'Thornfree', 'Arapaho' și 'Thornless Evergreen' au tendința de a avea o dezvoltare mai bună a lăstarilor în mediile nutritive cu pH-ul 5,5. Pentru soiul 'Chester', cel mai favorabil pH al mediului nutritiv este 5,8 și în aceste condiții lăstarii se dezvoltă optim.

3. Mediul nutritiv de bază a fost MS 100% modificat, care a fost suplinit cu diferiți regulatori de creștere în diferite doze și combinații. Din formulele hormonale testate au fost selectate medii nutritive cu balanță hormonală optimă. Un rol important în procesul de proliferarea abundentă a lăstarilor laterali a manifestat regulatorul de creștere BA în concentrație de 0,5 și 0,3 mg/l. Concentrația de BA a avut un rol primordial regenerant, eficient pentru obținerea organogenezei *in vitro* la soiurile studiate.

4. S-a demonstrat, că procesul rizogen poate fi activat pe medii nutritive, precum mediul MS de bază: MS 100% modificat; MS 100% modificat cu adăugarea de auxine 0,2 mg/l (AIA); 0,2 mg/l (ANA); 0,1 mg/l (AIA); 0,1 mg/l (ANA) și MS-50% modificat, având rezultate rentabile, eficiente și favorabile.

Cercetările au fost realizate în cadrul proiectului de cercetări ştiinţifice „Impactul antropic și ecologic asupra diversității vegetale și aspectul interdisciplinar în pregătirea viitorilor specialiști în Biologie", din cadrul catedrei Biologie vegetală, facultatea de Biologie și Chimie, Universitatea Pedagogică de Stat „Ion Creangă" din Chișinău.

Bibliografie

1. CĂLUGĂRU-SPĂTARU, T.; TUMURUC, V.; CĂRĂRUȘ, A.; CHIRVAS, O.; BRÎNZĂ, L.; BOTEZATU, I. Micropropagarea și dezvoltarea plantelor de mini-kiwi (*Actinidia arguta*) în condiții *in vitro*. În: Materialele Conferinței științifico-practică internațională „INSTRUIRE PRIN CERCETARE PENTRU O SOCIETATE PROSPERĂ". Ediția a-IX-a, 19-20 martie 2022, Chișinău. Volumul I BIOLOGIE. Pp. 113-116. ISBN: 978-9975-76-389-9
2. GAJDOSOVA, A.; OSTROLUCKA, M.G.; LIBIAKOVA, G.; ODRUSKOVA E.; SIMALA D. Microclonal Propagation of Vaccinium sp. And Rubus sp. and detection of genetic variability of culture *in vitro*. In: *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, 2006. V. 14 (1), pp. 103-119.
3. LOZINSCHII M.; CIORCHINA, N. The Micro-Cloning Particularities of Thorless Blackberry Cester and Loch Ness. In: *Journal of Botany*, 2016, vol. V, nr. 1 (6), pp. 15-24.
4. LOZINSCHII, M. Inițierea *in vitro* a soiurilor de arbuști fructiferi drept sursă de material săditor. 9 th edition International Scientific-Practical Conference "Training by research for a prosperous society", 2002, pp. 127-129.
5. LOZINSCHII, M.; CIORCHINA N. Growth Regulators Influence On Some Varieties Of Blackberry Cultivars During The Micro-Cloning Process, PAG20 Conservation Of Plant Diversity, International Symposium 3rd Edition, Chisinau, 22-24 May 2014, pp. 20-21. ISBN: 978-9975-62-370-4.
6. LOZINSCHII, M.; CIORCHINĂ, N. The Characteristics of the *Evergreen* cultivar multiplication through microcloning. In: International Scientific Symposium "Conservation of plant Diversity" dedicated to the 65th anniversary of The Botanical Garden (I). Chisinau, 2015, p. 75.
7. PALII, A.; COMAROV, G.; LOZAN, A.; SCORPAN V. Biotehnologii moderne în fitotehnie şi biosecuritate. Chişinău: Editura Centrală, 2004. 232 p.
8. RUZIC, D.; LAZIC, T. Micropropagation as Means of Rapid Multiplication of Newly Developed Blackberry and Black Currant Cultivars. In: *Agriculture Conspectus Scientifics*, 2006, 71 (4), pp. 149-153
9. TUMURUC, V.; BUȘILA, A.; BRÎNZĂ, L. Cultura de țesuturi vegetale: un instrument biotehnologic pentru conservarea biodiversităţii plantelor. În: *Probleme și soluții în știința contemporană*, 12 aprilie 2024, Chişinău. Republica Moldova: CEP UPSC, 2024, pp. 346-351. ISBN 978-9975-46-959-3.

CZU: 544
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p444-451

SINTEZA POLIOLILOR PRIN OXIPROPILAREA CELULOZEI PENTRU PRODUCȚIA DE SPUME DE POLIURETAN

SYNTHESIS OF POLYOLS VIA OXYPROPYLATION OF CELLULOSE FOR THE PRODUCTION OF POLYURETHANE FOAMS

***Lucas Repecka Alves**, PhD student, Federal Uiversity of São Carlos,*
campus Sorocaba, São Paulo, Brazil,
ORCID: 0000-0001-5458-2403, lucasrepecka@estudante.ufscar.br
***Rodrigo Cesar Gomes**, PhD, professor, Pontifical Catholic University of São Paulo,*
campus Sorocaba, São Paulo, Brazil,
ORCID:00000002-7472-8315, rcgomes@pucsp.br
***Maira de Lourdes Rezende**, PhD, professor, Faculty of Technology José Crespo Gonzales,*
campus Sorocaba, São Paulo, Brazil,
ORCID: 0000-0003-0677-0068, maira.rezende@fatec.sp.gov.br
***Aparecido Junior de Menezes**, PhD, professor, Federal Uiversity of São Carlos,*
campus Sorocaba, São Paulo, Brazil,
ORCID: 0000-0001-5638-489X, jrmenezes@ufscar.br

Abstract. *This study investigates the synthesis of polyol from the oxypropylation of cellulose, with the objective of producing more sustainable polyurethane (PU) foams. The oxypropylation was carried out using cellulose fibers treated with Brønsted bases (KOH and LiOH) and propylene oxide, varying the temperature (130 °C and 165 °C). The polyol samples obtained were characterized by their hydroxyl index (IOH), which ranged from 574.87 to 709.58 mg KOH/g. The results showed that the higher temperature (165 °C) favored an increase in the number of -OH groups, especially with LiOH as the catalyst. The PU foams were synthesized from the modified polyol and characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Shore A hardness, and Thermogravimetric (TG). FTIR spectroscopy confirmed the presence of the characteristic PU groups, such as -NH, C=O, C-N, and C-O, while the Shore A hardness values indicated a higher hardness than that of the control sample, suggesting an increased crosslinking of the sample. The TG data revealed a reduction in the thermal stability of the foams synthesized with the modified polyol. The results indicate that the use of cellulose-derived polyol may replace petrochemical polyol, offering a more sustainable alternative for the production of PU foams.*
Keywords: *Polyurethanes. Chemical modification. Cellulose.*

Rezumat. *Acest studiu investighează sinteza poliolului prin oxipropilarea celulozei, cu obiectivul de a produce spume poliuretanice (PU) mai sustenabile. Oxipropilarea a fost realizată utilizând fibre de celuloză tratate cu baze Brønsted (KOH și LiOH) și oxid de propilenă, variind temperatura (130 °C și 165 °C). Probele de poliol obținute au fost caracterizate prin indicele lor de hidroxil (IOH), care a variat între 574,87 și 709,58 mg KOH/g. Rezultatele au arătat că temperatura mai ridicată (165 °C) a favorizat o creștere a numărului de grupări -OH, în special cu LiOH ca catalizator. Spumele de PU au fost sintetizate din poliolul modificat și caracterizate prin spectroscopie în infraroșu cu transformare Fourier (FTIR), duritate Shore A și termogravimetrie (TG). Spectroscopia FTIR a confirmat prezența grupărilor caracteristice PU, precum -NH, C=O, C-N și C-O, în timp ce valorile durității Shore A au indicat o duritate mai mare decât cea a probei de control, sugerând o reticulare crescută a probei. Datele TG au relevat o reducere a stabilității termice a spumelor sintetizate cu poliolul modificat. Rezultatele indică faptul că utilizarea poliolului derivat din celuloză poate înlocui poliolul petrochimic, oferind o alternativă mai sustenabilă pentru producția de spume PU.*
Cuvinte-cheie: *Poliuretani. Modificare chimică. Celuloză.*

1. Introduction

Polyurethanes (PUs), discovered in 1937 by Otto Bayer, are versatile plastics used as substitutes for metals and ceramics. Due to their high tensile strength and wear resistance, they are widely applied in medical, automotive, industrial, and construction sectors, as well as in upholstery, appliances, paints, elastomers, and films (1–3). PU foams are the most widely used, representing 67% of the global market, including molded, flexible, and rigid foams. Their high specific strength and low density make them ideal for industrial applications (4, 5).

PU foams are synthesized from isocyanates (-NCO) and polyols (-OH), which form urethane bonds (-NH-CO-O-). Expansion occurs through a reaction between -NCO groups and water, generating carbamic acid, which decomposes into CO_2, enabling foam formation (5, 6). Foam properties can be tailored by adjusting the amounts of polyol, isocyanate, catalysts, surfactants, blowing agents, and other additives (5). Despite their advantages, most PU foams use petrochemical-based polyols, raising concerns about environmental impact and resource depletion. This has driven the search for sustainable alternatives, such as biomass, vegetable oils, and industrial by-products (5, 7, 8).

To produce sustainable polyols, chemical modifications like oxypropylation are applied to biomass and lignocellulosic residues, exposing their hydroxyl groups. This results in a viscous liquid with a high hydroxyl index, suitable for PU foam production. The process involves pre-activating the hydroxyl groups, forming an alkoxide ion that initiates the polymerization of propylene oxide under high temperatures and pressures, as shown in Figure 1 (9–11).

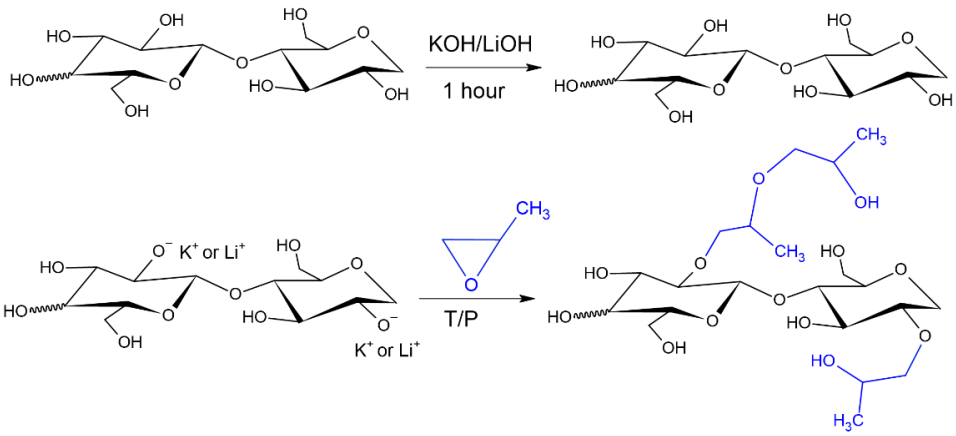


Figure 1. Schematic representation of cellulose oxypropylation with KOH or LiOH

Given the above, this study aims to obtain polyols through oxypropylation for the production of PU foams, analyzing different synthesis conditions, such as temperature and type of catalyst used.

2. Materials and Methods

Bleached and ground cellulose fiber was used along with propylene oxide (Merck Sigma Aldrich), Brønsted bases (KOH and LiOH from Dinâmica, Brazil), ethanol (Dinâmica, Brazil), distilled water, pyridine (Neon, Brazil), acetic anhydride (Dinâmica, Brazil), silicone oil (Dinâmica, Brazil), 85% phosphoric acid (Êxodo Científica, Brazil), commercial polyol (Redelease, Brazil) and 2,4-diphenylmethane diisocyanate (MDI) (Redelease, Brazil) with a 33.68% isocyanate index.

2.1 Preparation of polyols

First, 5 g of the substrate were pre-treated with 40 mL of an ethanolic solution containing KOH and LiOH separately in a 50/50 (v/v) ratio for 1 hour. After the ethanol was removed, the

oxypropylation reaction was carried out in an autoclave reactor equipped with a manometer and a heating system. The temperature was monitored until it reached the desired values of 130 °C and 165 °C, with a molar ratio of [OP/OHcellulose] = 5, using 32.5 mL of OP, 5.19 g of KOH, and 2.21 g of LiOH. Once the temperature was established, the reaction was maintained for 1 hour. The reactor was then cooled, and the samples were removed. Figure 2 shows the modified samples after extraction from the reactor.

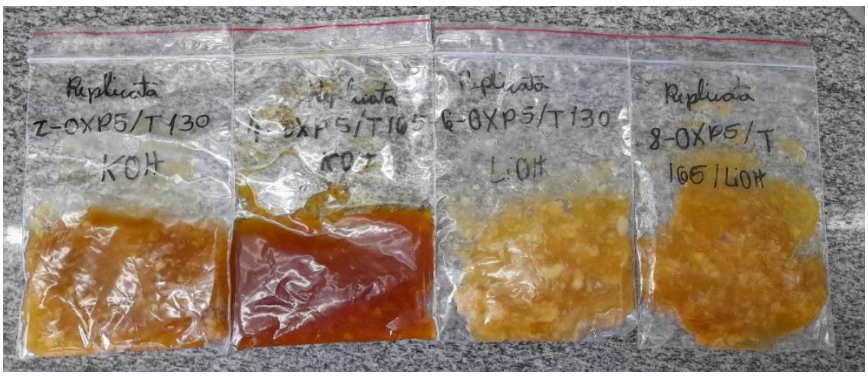


Figure 2. Polyols obtained from the chemical modification of cellulose.

The hydroxyl index (IOH) of the polyols was determined following the BS ISO 14900:2017 standard (adapted) to calculate the required MDI for stoichiometric reactions. For this, 0.30 g of polyol was acetylated in 25 mL of an acetylating reagent (100 mL pyridine + 14 mL acetic anhydride). The mixture was heated at 100 °C for 1 hour under reflux, then cooled to room temperature. Unreacted acetic anhydride was hydrolyzed to acetic acid, and 5 mL of phenolphthalein solution (10 g/L in pyridine) was added as an indicator.

The unreacted acetic acid was titrated with 2 mol/L NaOH, and the difference between the blank and sample determined the hydroxyl group content, calculated using Equation 1. The method was performed in triplicate for each polyol, following the same procedure for the blank.

$$\frac{IOH = (V2 - V1) \times C \times 56{,}1}{m} \quad (1)$$

Where IOH is the hydroxyl index (mg KOH/g), V_1 and V_2 are the volumes of NaOH solution used in the titration of the sample and the blank, respectively (mL), C is the concentration of NaOH (mol/L), and m is the mass of the polyol (g).

2.2 Preparation of the foams

For foam preparation, 1 g of polyol was mixed with 2% water, 3% H_3PO_4, and 2% silicone oil, homogenized for 1 minute, then combined with isocyanate to achieve an NCO/OH ratio of 1.05. After an additional 1-minute mixing, the mixture expanded into foam. The control sample followed the same procedure using 1 g of commercial polyol and 1 g of isocyanate. Samples were stored at room temperature for 24 hours before characterization.

2.3 Characterizations and tests

2.4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

For the sample analysis, the Perkin Elmer Frontier equipment was used, equipped with attenuated total reflectance (ATR). The wavelength range used was from 4000 to 500 cm^{-1}, with a resolution of 4 cm^{-1}.

2.5 Thermogravimetry (TG)

The samples were analyzed using the TA Instruments equipment, with a scan from 25 to 800 °C, a heating rate of 10 °C/min, and a nitrogen flow of 20 mL/min.

2.6 Shore A Hardness

For the hardness analysis of the foams, the samples were unmolded from the plastic cup and then the surface hardness was measured by indentor penetration at three different points for each sample. The final result was considered as the average value plus the standard deviation.

3. Results and discussion

3.1 Hydroxyl index

The average values and standard deviations obtained for the IOH of the polyols are presented in Table 1.

Table 1. Hydroxyl index of the synthesized polyols

Sample	IOH (mg KOH/g)
R5 T130 KOH	605,9 ± 48,83
R5 T165 KOH	682,72 ± 28,35
R5 T130 LiOH	574,87 ± 104,44
R5 T165 LiOH	709,58 ± 26,03

When analyzing the polyol preparation conditions, such as temperature and the type of catalyst used, it is observed that the values ranged from 574.87 to 709.58 mg KOH/g. A higher temperature, such as 165 °C, favored an increase in the amount of -OH groups in the polyols, with this effect being more pronounced for the polyol containing LiOH. At lower temperatures, such as 130 °C, KOH demonstrated greater efficiency in incorporating -OH groups compared to LiOH under the same condition. Despite the variations in the values determined for the polyols, all fall within the established range for the production of rigid PU foams, which varies between 300 and 800 mg KOH/g (12).

3.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Figure 3 presents the FTIR spectra of the conventional PU control sample and the samples prepared with polyols obtained through oxypropylation under different temperature conditions and catalysts.

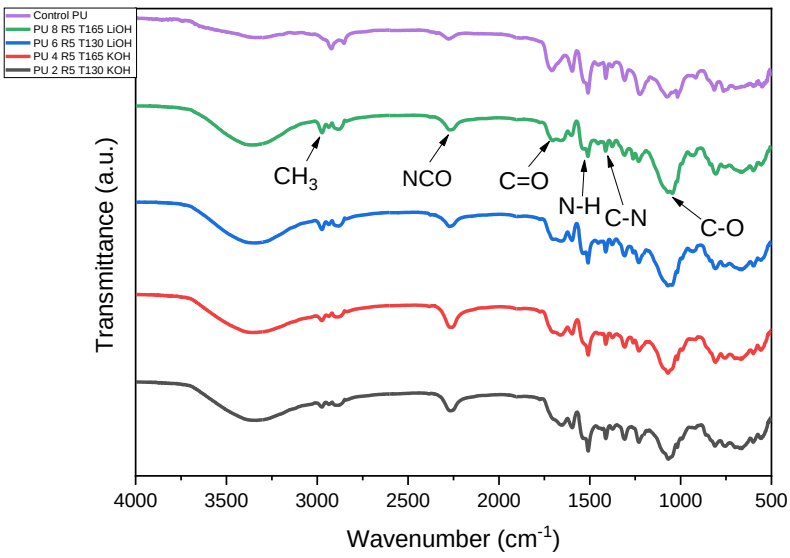


Figure 3. FTIR spectrum of the synthesized foams

Firstly, at 3350 cm^{-1}, the stretching of the -OH group is observed, originating from the unreacted polyol during the foam synthesis. Then, at 2975 cm^{-1}, the stretching of the CH_3 group resulting from the chemical oxypropylation of cellulose is observed, as well as the presence of asymmetric and symmetric methyl groups at 2928 and 2860 cm^{-1}, respectively. Around 2271 cm^{-1}, the presence of unreacted NCO groups is noted, which can be explained by the reaction stoichiometry, where an NCO/OH molar ratio of 1.05 was used. At 1714 cm^{-1}, the stretching of the C=O group is observed, being more pronounced for the control sample (13, 14).

The PU foams prepared with the oxypropylated polyol exhibited shoulders at 1705 and 1663 cm^{-1}, associated with hydrogen bonding of the carbonyl group with urethane groups and also with hydrogen bonding of the carbonyl group with urea groups (15). The band at 1509 cm^{-1} corresponds to the hydrogen bond stretching of the N-H group (16) and at 1410 cm^{-1}, the presence of the coupled C-N bond is visible, also indicating the formation of isocyanurates (15, 17). Compared to the control foam, at 1056 cm^{-1}, an enlargement of the absorption band associated with the stretching region of the ether C-O group is observed due to the chemical modification. Finally, it can be stated that the PU foams were successfully synthesized, as evidenced by the appearance of the main absorption bands of the polymer.

3.3 Shore A hardness

Hardness is commonly defined as a material's resistance to local deformation (18). Upon analyzing Table 2, it is observed that all the PU foams prepared with the KOH catalyst exhibited significantly higher hardness than the control sample, suggesting that KOH induced greater crosslinking in the PU polymer chains, resulting in a denser and more rigid network. On the other hand, the PU foams synthesized with LiOH showed a reduction in hardness compared to the samples with KOH, with this effect being more pronounced for the polyol synthesized at a temperature of 165 °C. This combination of high temperature with LiOH appears to have resulted in a less rigid PU polymer structure. This can be explained by the lower reactivity of Li+ compared to K+, which affects the formation of the polymer network, resulting in a less crosslinked structure and consequently more flexible. The low reactivity of Li^+ may reduce the formation of crosslinks between the polyurethane chains, generating a structure with lower rigidity and hardness (19).

Table 2. Shore A hardness values for the synthesized foams

Sample	Shore A hardness
Control PU	19.83 ±1.25
PU 2 R5 T130 KOH	65.67 ± 10.27
PU 4 R5 T165 KOH	68.00 ± 3.5
PU 6 R5 T130 LiOH	58.67 ± 1.60
PU 8 R5 T165 LiOH	26.50 ± 4

3.4 Thermogravimetry and its derivative (TG/DTG)

In order to evaluate the thermal stability of the synthesized PU foams, TG measure was performed on the samples. In Figure 4 (A), the mass loss curves can be observed, while in Figure 5 (B) their derivatives are shown, highlighting the main stages of thermal degradation.

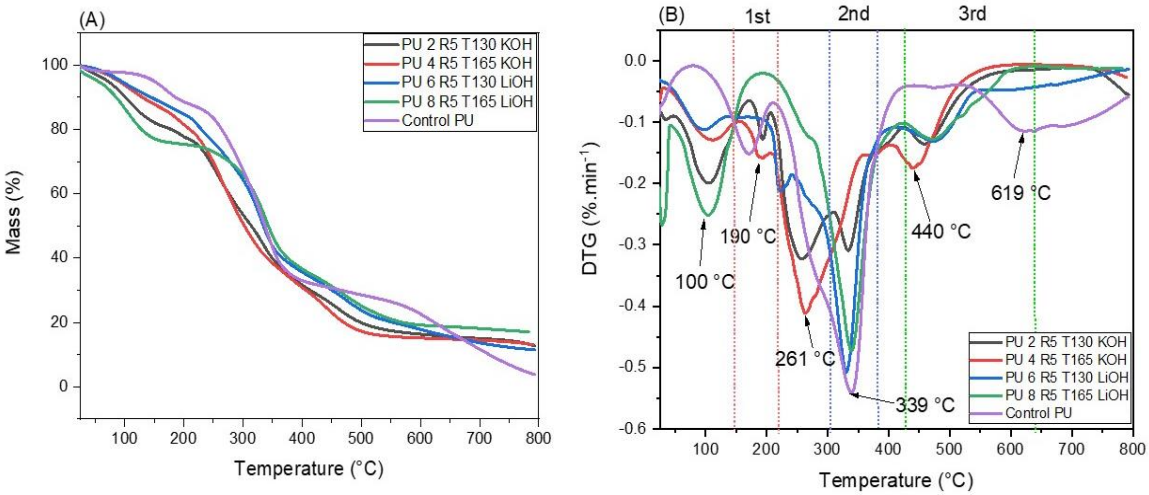


Figure 4. TGA and DTG curves for the obtained foams

Initially, around 100 °C, a 14% mass loss is observed, attributed to the thermal degradation of polyether polyol units (9, 20). The first main degradation stage occurs at 190 °C with a 25% mass loss, related to the breakdown of flexible urethane segments (16, 18). The second stage varies between 261 °C (PU 4 R5 T165 KOH and PU 2 R5 T165 KOH) and 339 °C (control sample, PU 8 R5 T165 LiOH, and PU 6 R5 T130 LiOH), with mass losses of 35% and 52%, respectively, associated with flexible segment decomposition. The final stage occurs at 440 °C for PUs from oxypropylated polyol and 619 °C for the control PU, with mass losses of 76% and 80%, corresponding to PU chain degradation and isocyanate aromatic rings (15).

PU foams exhibited distinct degradation stages, with lower thermal stability than the control. Foams synthesized with LiOH demonstrated higher thermal resistance in the first stage, with an initial Tonset of 195.68 °C for PU 6 R5 T130 LiOH. In the second stage, PU 2 R5 T130 KOH showed the highest mass loss (55.6%), indicating lower structural resistance. In the final stage, foams prepared with LiOH exhibited higher Tonset, suggesting a better distribution of rigid segments. This may be attributed to the ionic radius of Li^+ (0.59 Å), which facilitates more efficient crosslinking with cellulose hydroxyls than K^+ (1.38 Å), resulting in a polyol with a different functional group distribution (21, 22).

4. Conclusions

In this work, polyols were successfully synthesized from the oxypropylation of cellulose, varying the temperature conditions and the type of catalyst used. The values obtained for the OH index indicated that the polyols fall within the ranges described in the literature for the synthesis of rigid PU foams. FTIR confirmed the presence of the characteristic PU band, demonstrating that the synthesis of PU foams was successfully carried out. The data obtained from the Shore A hardness test showed a higher hardness compared to conventional foam, suggesting possible excessive crosslinking of the sample. Finally, TG/DTG tests revealed the thermal events characteristic of PUs, including the breakdown of urethane bonds and their flexible segments. However, all the foams obtained from the oxypropylated polyol showed lower thermal stability compared to conventional foam. Therefore, this work contributes to sustainability in the production of PUs by using cellulose, a renewable resource, as raw material for polyol synthesis.

5. Bibliography

1. HOWARD, Gary T. Biodegradation of polyurethane: a review. International Biodeterioration & Biodegradation. 1 June 2002. Vol. 49, no. 4, p. 245–252. DOI 10.1016/S0964-8305(02)00051-3.
2. CHATTOPADHYAY, D. K. and RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. Progress in Polymer Science. 1 March 2007. Vol. 32, no. 3, p. 352–418. DOI 10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003.
3. AZARMGIN, Sepideh, TORABINEJAD, Bahman, KALANTARZADEH, Rooja, GARCIA, Heriberto, VELAZQUEZ, Carlo Alberto, LOPEZ, Gino, VAZQUEZ, Marisol, ROSALES, Gabriel, HEIDARI, Behzad Shiroud and DAVACHI, Seyed Mohammad. Polyurethanes and Their Biomedical Applications. ACS Biomaterials Science & Engineering. 11 November 2024. Vol. 10, no. 11, p. 6828–6859. DOI 10.1021/acsbiomaterials.4c01352.
4. WANG, Juan, ZHANG, Chenxiao, DENG, Yu and ZHANG, Peng. A Review of Research on the Effect of Temperature on the Properties of Polyurethane Foams. Polymers. January 2022. Vol. 14, no. 21, p. 4586. DOI 10.3390/polym14214586.
5. GAMA, Nuno V., FERREIRA, Artur and BARROS-TIMMONS, Ana. Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. Materials. October 2018. Vol. 11, no. 10, p. 1841. DOI 10.3390/ma11101841.
6. ALVES, Lucas Repecka, CARRIELLO, Giovanni Miraveti, PEGORARO, Guilherme Manassés and FILHO, Jorge Fernandes. A utilização de óleos vegetais como fonte de polióis para a síntese de poliuretano: uma revisão. Disciplinarum Scientia | Naturais e Tecnológicas. 1 July 2021. Vol. 22, no. 1, p. 99–118. DOI 10.37779/nt.v22i1.3711.
7. D'SOUZA, Jason, GEORGE, Ben, CAMARGO, Rafael and YAN, Ning. Synthesis and characterization of bio-polyols through the oxypropylation of bark and alkaline extracts of bark. Industrial Crops and Products. 15 December 2015. Vol. 76, p. 1–11. DOI 10.1016/j.indcrop.2015.06.037.
8. GURGEL, Danyelle, BRESOLIN, Daniela, SAYER, Claudia, CARDOZO FILHO, Lucio and HERMES DE ARAÚJO, Pedro Henrique. Flexible polyurethane foams produced from industrial residues and castor oil. Industrial Crops and Products. 1 June 2021. Vol. 164, p. 113377. DOI 10.1016/j.indcrop.2021.113377.
9. LIMA, Mário H. A., PEREIRA-DA-SILVA, Marcelo A., MARIANO, Marcos, DA SILVA, Mercês Coelho and DE MENEZES, Aparecido Junior. Functionalized Cellulose Nanofibrils Obtained from Cellulose Oxypropylated. Chemistry Africa. 1 October 2023. Vol. 6, no. 5, p. 2309–2319. DOI 10.1007/s42250-022-00574-3.
10. PAVIER, Claire and GANDINI, Alessandro. Oxypropylation of sugar beet pulp. 1. Optimisation of the reaction. Industrial Crops and Products. 1 June 2000. Vol. 12, no. 1, p. 1–8. DOI 10.1016/S0926-6690(99)00039-4.
11. ANICETO, José P. S., PORTUGAL, Inês and SILVA, Carlos M. Biomass-Based Polyols through Oxypropylation Reaction. ChemSusChem. 2012. Vol. 5, no. 8, p. 1358–1368. DOI 10.1002/cssc.201200032.
12. DUKARSKA, Dorota and MIRSKI, Radosław. Current Trends in the Use of Biomass in the Manufacture of Rigid Polyurethane Foams: A Review. Journal of Composites Science. August 2024. Vol. 8, no. 8, p. 286. DOI 10.3390/jcs8080286.
13. GOMES, David Rodrigues, ALVES, Lucas Repecka, CARRIELLO, Giovanni Miraveti, LOPES, Henrique Solowej Medeiros, PEGORARO, Guilherme Manassés, BARROS, Marcus Felippe de Jesus, CAMARGO, Fernanda Pereira, CORRÊA, Carlos Eduardo and KOMATSU, Daniel. Addition of calcium carbonate in the synthesis of flexible polyurethane foams. Scientia Plena. Online. 18 May 2024. Vol. 20, no. 4. [Accessed 20 May 2024]. DOI 10.14808/sci.plena.2024.043401.
14. REPECKA ALVES, Lucas, MIRAVETI CARRIELLO, Giovanni, MANASSÉS PEGORARO, Guilherme, MORAES, Carlos Eduardo, DE LOURDES REZENDE, Maira and DE MENEZES, Aparecido Junior. Green polyurethane foams: Replacing petrochemical polyol with castor oil through factorial design. Journal of Polymer Research. 16 July 2024. Vol. 31, no. 8, p. 227. DOI 10.1007/s10965-024-04077-2.

15. OLIVEIRA, Fernando de, RAMIRES, Elaine C., FROLLINI, Elisabete and BELGACEM, Mohamed N. Lignopolyurethanic materials based on oxypropylated sodium lignosulfonate and castor oil blends. Industrial Crops and Products. 15 October 2015. Vol. 72, p. 77–86. DOI 10.1016/j.indcrop.2015.01.023.
16. SAFFAR, Thana, BOUAFIF, Hassine, BRAGHIROLI, Flavia Lega, MAGDOULI, Sara, LANGLOIS, Armand and KOUBAA, Ahmed. Production of Bio-based Polyol from Oxypropylated Pyrolytic Lignin for Rigid Polyurethane Foam Application. Waste and Biomass Valorization. 1 November 2020. Vol. 11, no. 11, p. 6411–6427. DOI 10.1007/s12649-019-00876-7.
17. MAHMOOD, Nubla, YUAN, Zhongshun, SCHMIDT, John, TYMCHYSHYN, Matthew and XU, Chunbao (Charles). Hydrolytic liquefaction of hydrolysis lignin for the preparation of bio-based rigid polyurethane foam. Green Chemistry. 18 April 2016. Vol. 18, no. 8, p. 2385–2398. DOI 10.1039/C5GC02876K.
18. MARHOON, Ismail Ibrahim and RASHEED, Aseel Kais. Mechanical and Physical Properties of Glass Wool-Rigid Polyurethane Foam Composites. 2015.
19. IONESCU, Mihail. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. . iSmithers Rapra Publishing, 2005. ISBN 978-1-85957-501-7.
20. PINTO, João A., FERNANDES, Isabel P., PINTO, Virginia D., GOMES, Elson, OLIVEIRA, Cátia F., C. R. PINTO, Paula, MESQUITA, Luís M. R., PILOTO, Paulo A. G., RODRIGUES, Alírio E. and BARREIRO, Maria-Filomena. Valorization of Lignin Side-Streams into Polyols and Rigid Polyurethane Foams—A Contribution to the Pulp and Paper Industry Biorefinery. Energies. January 2021. Vol. 14, no. 13, p. 3825. DOI 10.3390/en14133825.
21. Synthesis and luminescent properties of CaMoO4:Tb3+, R+ (Li+, Na+, K+). Journal of Alloys and Compounds. 10 June 2009. Vol. 478, no. 1–2, p. 684–686. DOI 10.1016/j.jallcom.2008.11.109.
22. ARYA, Anil and SHARMA, A. L. Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study. Ionics. 1 March 2017. Vol. 23, no. 3, p. 497–540. DOI 10.1007/s11581-016-1908-6.

CZU: 633.822:631.41(478)
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p452-455

ANALIZA MORFOLOGICĂ ȘI CANTITATIVĂ A MENTEI, SOIUL VICTORIA, CULTIVATĂ ÎN CONDIȚIILE REPUBLICII MOLDOVA

MORPHOLOGICAL AND QUANTITATIVE ANALYSIS OF MINT, VICTORIA VARIETY, CULTIVATED IN THE CONDITIONS OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

***Melnic Victor**, dr., cercet. şt. coord., LCŞ "Biochimia plantelor",*
Universitatea de Stat din Moldova
***Dobrojan Sergiu**, dr., conf. univ. cercet. şt. coord.,*
LCŞ "Algologie V. Şalaru",
Universitatea de Stat din Moldova
***Dobrojan Galina**, cercet. şt. LCŞ "Algologie V. Şalaru",*
Universitatea de Stat din Moldova
***Melnic Angela**, cercet. şt. LCŞ "Biochimia plantelor",*
Universitatea de Stat din Moldova

***Melnic Victor**, PhD, researcher. st. coordinator,*
LCŞ "Biochemistry of plants",
State University of Moldova
ORCID: 0000-0001-6856-0467, melnicvictor088@gmail.com
***Dobrojan Sergiu,** Ph.D., Assoc. research university st. coordinator,*
LCŞ "Algologie V. Şalaru",
State University of Moldova
ORCID: 0000-0003-0040-5836, sergiudobrojan84@yahoo.com
***Dobrojan Galina**, research. st. LCŞ "Algologie V. Şalaru",*
State University of Moldova
ORCID: 0009-0003-1629-2220, galinadobrojan87@gmail.com
***Melnic Angela**, research. st. LCŞ "Biochemistry of plants",*
State University of Moldova

***Rezumat.** În articol sunt prezentate rezultatele analizei morfologice și cantitative a mentei soiul victoria cultivată în condițiile Republicii Moldova. În rezultatul cercetărilor sa constatat că înălțimea tulpinei plantulelor sa situat în intervalul 52–75 cm, cantitatea de ulei eteric atingea 2,51%, cantitatea de ulei obținută a fost de 50,9 kg/ha, conținutul de mentol – 75,20%, iar recolta de mentol raportată la un hectar a atins 38,20 kg. Astfel, constatăm că menta soiul Victoria este o cultură tolerantă la condițiile pedoclimatice ale Republicii Moldova, manifestă o creștere bună fapt argumentat și de valorile indicatorilor morfologici, iar în urma cultivării plantelor se obțin cantități semnificative de biomasă, cu un conținut ridicat de ulei.*
***Cuvinte-cheie:** menta, analiza morfologică, cultivare*

Abstract. *The article presents the results of the morphological and quantitative analysis of the Victoria variety mint cultivated under the conditions of the Republic of Moldova. As a result of the research, it was found that the height of the plant stem was in the range of 52-75 cm, the amount of essential oil reached 2.51%, the amount of oil obtained was 50.9 kg/ha, the menthol content - 75.20% , and the menthol yield reported per one hectare reached 38.20 kg. Thus, we find that the Victoria variety mint is a tolerant crop to the pedoclimatic conditions of the Republic of Moldova, it shows good growth, a fact also argued by the values of the morphological indicators, and as a result of the cultivation of the plants, significant amounts of biomass are obtained, with a high oil content.*
Keywords: *mint, morphological analysis, cultivation*

Introducere

Menta este una dintre plantele medicinale și eterooleaginoase care prezintă un interes sporit în cultivare datorită proprietăților sale medicinale pronunțate, gustului aromatic și plăcut, precum și conținutului ridicat de ulei esențial, în componența căruia mentolul și diverse terpene constituie baza. Datorită acestor proprietăți, interesul pentru cultivarea mentei datează încă din vremuri străvechi. În Evul Mediu, de exemplu, planta era cultivată la scară largă și considerată pentru o perioadă îndelungată o plantă meliferă foarte valoroasă. În multe țări din Europa și Asia, menta a fost introdusă în cultură de către romani. Inițial, planta era valorificată în principal ca sursă pentru ceaiuri și alte băuturi. Cultivarea mentei în special pentru obținerea mentolului a fost realizată abia în ultimele aproximativ trei secole. Prima specie de mentă utilizată de om pentru extragerea mentolului este *Mentha piperita* [2, p. 106-124; 4, p. 225-278; 5, p. 155-163; 3, p. 121-124]. Ulterior, menta a început să fie studiată, fiind identificate și alte proprietăți benefice, astfel că au fost elaborate tehnologii de cultivare intensivă și de obținere a substanțelor biologic active din biomasa acesteia.

Aspectele medicinale ale mentei se manifestă în special prin proprietăți coleretice, antispastice, antiseptice, antiinflamatorii, antivirale, antibacteriene, antivomitive și prin eficiența sa în tratarea litiazei biliare, afecțiunilor renale, asteniei, urticariei, diareei cronice. De asemenea, stimulează secreția gastrică și biliară, combate colica hepatică, curăță intestinele infectate și poate ameliora durerile de cap etc. [1, p. 334]. Menta conține o serie de flavonoide, care sunt antioxidanți extrem de eficienți, însă cei mai importanți compuși bioactivi din mentă sunt uleiurile esențiale. Totodată, biomasa plantelor de mentă este utilizată pe scară largă în medicina populară și științifică, parfumerie și cosmetică, industria alimentară, industria conservelor, producția de băuturi alcoolice și produse de cofetărie, precum și în alte sectoare ale economiei [8, p. 200]. Proprietățile aromatice, dar și parțial medicinale, ale mentei se datorează în mare măsură mentolului, care conferă uleiului esențial aroma sa caracteristică.

Uleiul esențial de mentă conține între 50% și 90% mentol și esterii săi, precum și alte substanțe, cum ar fi fellandren, pinen, yasmone, piperitonă, mentofuran, acizi tanici, taninuri și flavonoide. Inflorescențele de mentă conțin 4–6% ulei esențial, frunzele – 2,5–3,0%, iar tulpinile – 0,2–0,3% (raportat la substanța uscată). De asemenea, frunzele și inflorescențele mai conțin acid ascorbic (până la 25 mg%), caroten (până la 40 mg%), rutină (până la 14 mg%), acid ursolic, acizi oleici, hisperidină, betaină, precum și alfa-, beta- și gamma-tocoferol [6, p. 22; 7, p. 140].

M. piperita este considerată specia cu cea mai mare răspândire pe Terra, fiind întâlnită spontan în zona temperată a emisferei nordice, în special în câmpuri, pajiști, de-a lungul malurilor rezervoarelor, râurilor, lacurilor, în zonele mlăștinoase și în alte habitate.

În cultivarea mentei, cei mai importanți și operaționali indicatori sunt cei morfologici, ținând cont de faptul că unele modificări ale mediului sau ale stării culturii se manifestă direct asupra morfologiei speciei, motiv pentru care acest aspect necesită investigare.

Plantele de mentă, ale căror cercetări sunt prezentate în acest articol, au fost cultivate pe sol cernoziom tipic moderat humifer, cu administrare de fertilizanţi de alge verzi și fără irigare suplimentară. Mentenanța plantelor a inclus afânarea solului și îndepărtarea manuală a buruienilor. Culturile au fost înființate prin plantarea răsadului după schema 20x60 cm.

Pe parcursul cercetărilor, s-au determinat modificările morfologice, biomasa, cantitatea de ulei eteric, cantitatea totală de ulei și conținutul de mentol, aplicând metodele clasice de determinare.

Rezultate și discuții

Soiul de mentă *Victoria* a fost obținut în cultură de către dl dr. Victor Melnic, în urma cercetărilor de lungă durată realizate în cadrul LCȘ „Biochimia plantelor".

După obținerea acestui soi, ne-am propus să extindem cultivarea sa și să cercetăm modificările morfologice și biochimice cantitative pentru a identifica dacă condițiile de mediu din țara noastră sunt prielnice pentru cultivarea industrială a acestei plante, în scopul obținerii unei biomase valoroase.

Astfel, după plasarea loturilor experimentale pe o suprafață de 20 de ari, în trei repetări, au fost monitorizate inițial modificările morfologice. S-a constatat că rădăcina principală a plantelor de mentă are culoarea brună cu nuanțe de bej și ramificații numeroase. Stolonii plantei sunt atât subterani, cât și aerieni, având o grosime de 0,6–0,85 cm. Aceștia se ramifică în creșteri orizontale de 25–55 cm pe an. Înălțimea tulpinii culturilor s-a situat în limitele 52–75 cm.

Inflorescența este spiciformă, situată la vârf, și este constituită din 7–10 spirale axiale. Bracteele sunt îngust-lanceolate și ciliate. Caliciul este format din 5 frunze în formă de cupă, pubescente, cu peri glandulari și peri simpli proeminenți, iar dinții sepalelor, de-a lungul marginii, sunt ciliați. Corola este formată din cinci petale albe, cu pete violet în mijloc, acoperite la exterior cu peri simpli și glandulari. Interiorul tubului corolei este păros.

Androceul este reprezentat de patru stamine, care, de regulă, nu ies din tubul corolei. Totuși, existau inflorescențe în care, la majoritatea florilor, staminele ieșeau din tubul corolei. Pistilul este format din două carpele, iar ovarul are patru lobi. La unele plante, pe același lăstar, au fost observate inflorescențe cu predominanță de flori lungi sau scurte, iar în majoritatea cazurilor, numărul fiecărui tip de floare într-o inflorescență era aproximativ egal.

Plantele din soiul de mentă *Victoria* au o înălțime relativ mai mare decât specia *Mentha piperita* L., iar tufa și rizomii sunt mai ramificați, ceea ce explică randamentul mai ridicat al rădăcinii și al masei supraterane.

Este de menționat că soiul selectat a prezentat o creștere destul de bună, s-a acomodat și se cultivă relativ ușor pe solurile experimentate. Pe parcursul cultivării, s-a observat uneori apariția dăunătorului „rugina mentei". Ca metodă de profilaxie și, uneori, de combatere a acestuia, au fost experimentate soluții de biofertilizanți foliari obținute din biomasa algelor și a unor cianobacterii. Acestea au avut ca efect diminuarea dăunătorului, îmbunătățirea stării plantelor și sporirea imunității acestora. De menționat că, după administrarea fertilizanților algali, frunzele dobândeau o culoare verde închis și nervațiuni cafenii mai pronunțat față de loturile martor și o creștere mult mai rapidă a plantelor. Sa determinat că fertilizanții algali au sporit evident dezvoltarea rizomilor prin lungime și grosimea lor. Totodata fertilizanții algali au avut ca efect sporirea reținerii apei în sol cea ce este un parametru important pentru soiurile de mentă.

Tab. 1. Productivitatea și conținutul cantitativ a uleiului din biomasa plantulelor de menta soiul Victoria

Indicatorii analizați				
Productivitatea frunzelor uscate, q/ha	**Cantitatea de ulei eteric, %**	**Recolta de ulei, kg/ha**	**Conținutul de mentol, %**	**Recolta de mentol kg/ha**
20,34	2,51	50,90	75,20	38,20

Datele prezentate în tabelul 1 ne permit să constatăm că soiul experimentat are o productivitate a frunzelor uscate destul de ridicată, iar cantitatea de ulei eteric atingea 2,51%, ceea ce indică faptul

că planta prezintă interes atât pentru utilizarea în alimentație, cât și în farmacie. Totodată, cantitatea de ulei obținută a fost de 50,9 kg/ha, conținutul de mentol – 75,20%, iar recolta de mentol raportată la un hectar a atins 38,20 kg. Aceste rezultate indică faptul că cultivarea industrială a speciei este destul de profitabilă din punct de vedere economic, având în vedere că biomasa obținută este în cantități mari și cu un conținut total de ulei ridicat, ceea ce avantajează antreprenoriatul bazat pe plantele aromatice și medicinale.

Este de menționat că, pe parcursul întregii perioade de vegetație, cultura s-a manifestat ca fiind destul de tolerantă la condițiile de mediu specifice teritoriului cercetat, având o creștere viguroasă, iar cultura fiind puternică și cu un grad ridicat de prindere a răsadului.

Concluzii

În baza cercetărilor realizate, constatăm că menta soiul *Victoria* este o cultură tolerantă la condițiile pedoclimatice ale Republicii Moldova, manifestă o creștere bună fapt argumentat și de valorile indicatorilor morfologici, iar în urma cultivării plantelor se obțin cantități semnificative de biomasă, cu un conținut ridicat de ulei. Astfel, recomandăm utilizarea soiului de mentă *Victoria* pentru înființarea culturilor productive, cu o valoare adăugată considerabilă.

Bibliografie

1. TELEUȚĂ, A.; COȚUN, M.; MIHĂILESCU, C., CIOCÂRLAN, N. Plante medicinale. Chișinău: litera internațională, 2008. 334 p. 9789975740098.
2. БОЧКАРЁВ, Н. И.; ЗЕЛЕНЦОВ, С. В. Таксономия, морфология и селекция ментольных мят (обзор). Масличные культуры. Научно-технический бюллетень Всероссийского научно-исследовательского института масличных культур. 2015, 2 (162), 106-124. УДК 633.822:634.0.164:631.52.
3. ПЕЛЯХ, Е., МЕЛНИК, В., ЧОБАНУ, В., УНГУРЕАНУ, И. Сравнительный анализ компонентного состава эфирного масла Mentha piperita L.из дикорастущих популяций Молдовы. In*: Ştiinţele Reale şi ale Naturii* 2015, 1(81), 121-124. ISSN 1814-3237.
4. КРЕЙГЕР Г.К. Мята перечная – Mentha piperita L. Эфирномасличные растения, их культура и эфирные масла / Под ред. Е.В. Вульфа и В.И. Нилова. – М. 1937, Т. 3, 225–278.
5. НИКОЛАЕВ А.Г., НИКОЛАЕВА Д.А. Отечественные высокоментольные мяты. В сб.: Эфирномасличное сырьё и ехнология эфирных масел. – М.: Изд-во «Пищевая промышленность. 1968, Вып. 1, 155–163.
6. САЧИВКО, Т. В. [И ДР.]. Генетические ресурсы растений. Пряно-ароматические и эфирно-масличные культуры. Горки : БГСХА, 2021. 22 с.
7. ЦЫРКУНОВА, О. А.; ЦЫРКУНОВА, О. А; ГОРНОВСКИЙ, А. А. Лекарственные растения : курс лекций. Горки : БГСХА, 2019. 140 с.
8. ШКЛЯРОВ, П. А. Пряно-ароматические и лекарственные культуры в Беларуси (инновации, технологии, экономика и организация производства). Минск: Бгату, 2014. 200 с. ISBN 978-985-519-729-5.

CZU: 631.147
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p456-462

APRECIEREA GENOTIPURILOR IRADIATE (X-RAY) DE SUSAN PE BAZA UNOR CARACTERE CANTITATIVE ÎN GENERAȚIA M_1

ASSESSMENT OF IRRADIATED (X-RAY) SESAME GENOTYPES BASED ON QUANTITATIVE CHARACTERS IN THE M_1 GENERATION

***Mogîlda Anatolii**, cercetător științific,*
Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecția a Plantelor,
USM din Chișinău

***Mogilda Anatolii**, scientific researcher,*
Institute of Genetics, Physiology and Plant Protection,
MSU from Chisinau
ORCID: 0000-0001-9159-6038, anatolii.mogilda10@gmail.com

Rezumat. *În cadrul studiului, iradierea semințelor de susan cu raze X a generat variații semnificative în trăsăturile morfologice și de productivitate ale plantei. Doza de 100 Gy a stimulat creșterea înălțimii plantelor și lungimea internodului în majoritatea genotipurilor, în special pentru Kadet și Adaptovanîi 2, dar a avut efecte negative asupra genotipurilor Zaltsadovski. Iradierea cu această doză a condus, de asemenea, la o creștere a numărului de capsule per plantă la Zaltsadovski și Kadet. La doza de 300 Gy, au fost observate efecte variabile, cu o creștere semnificativă a numărului de capsule per plantă și o îmbunătățire a productivității în anumite genotipuri, dar cu o scădere a caracteristicilor la altele, cum ar fi lungimea capsulei și numărul de semințe per capsulă. Productivitatea per plantă a crescut semnificativ la doza de 100 Gy, cu un spor între 8,3% și 17,3%, dar a fost mai redusă la Adaptovanîi 2 la doza de 300 Gy. Aceste rezultate sugerează că mutațiile induse prin iradiere pot spori productivitatea și calitatea semințelor de susan, dar efectele variază în funcție de genotip și doza de iradiere utilizată.*
Cuvinte-cheie: *Susan, mutageneza indusă (raze X), doze, martor, generație, caractere cantitative.*

Abstract. *In the study, irradiation of sesame seeds with X-rays generated significant variations in plant morphological and productivity traits. The 100 Gy dose stimulated plant height growth and internode length in most genotypes, especially for Kadet and Adaptovanîi 2, but had negative effects on the Zaltsadovski genotypes. Irradiation at this dose also led to an increase in the number of capsules per plant in Zaltsadovski and Kadet. At the 300 Gy dose, variable effects were observed, with a significant increase in the number of capsules per plant and an improvement in productivity in some genotypes, but with a decrease in characteristics in others, such as capsule length and number of seeds per capsule. Productivity per plant increased significantly at the 100 Gy dose, with an increase between 8.3% and 17.3%, but was lower in Adaptovanîi 2 at the 300 Gy dose. These results suggest that irradiation-induced mutations can enhance sesame seed productivity and quality, but the effects vary depending on the genotype and the irradiation dose used.*
Keywords: *Sesame, induced mutagenesis (X-ray), doses, control, generation, quantitative characters.*

Introducere

Susanul (*Sesamum indicum* L.), o plantă din familia *Pedaliaceae*, reprezintă o cultură valoroasă de semințe oleaginoase, apreciată pentru conținutul său ridicat de ulei și proteine. Uleiul extras din semințele de susan este o sursă semnificativă de antioxidanți, inclusiv sesamol, sesamin, sesamolin

și sesaminol, și conține acizi grași esențiali, precum acidul palmitic, stearic, oleic și linoleic. În plus, acesta furnizează minerale esențiale organismului, cum ar fi vitamina E, calciu, magneziu și fosfor. [11, 12]. Uleiul de susan are multiple beneficii pentru sănătate, contribuind la reducerea colesterolului, scăderea tensiunii arteriale și prevenirea aterosclerozei, a bolilor de inimă și a cancerului [8].

Susanul este cultivat în regiunile tropicale, subtropicale și temperate ale lumii, cu producții importante în țări precum India, China, America de Sud și diverse zone din Africa [9, 15]. Deși are o valoare nutrițională ridicată și o istorie îndelungată, randamentul culturii de susan rămâne scăzut în comparație cu alte culturi oleaginoase, din cauza unor factori precum indicele scăzut de recoltare, vulnerabilitatea la boli și fragilitatea semințelor [19]. În plus, absența soiurilor rezistente la stresurile biotice și abiotice afectează semnificativ productivitatea, care se situează în jurul valorii de 0,33 t/ha. [13, 17].

În domeniul ameliorării genetice, transferul genelor din specii sălbatice de susan este complicat din cauza barierelor de încrucișare [4, 7]. Drept urmare, mutațiile induse reprezintă o soluție eficientă pentru crearea diversității genetice, având un rol esențial în îmbunătățirea caracteristicilor culturii. Expunerea materialului genetic al plantelor la mutageni poate spori șansele de a obține trăsături valoroase, atât din punct de vedere cantitativ, cât și calitativ [4, 14, 16]. Mutațiile induse permit crearea rapidă a unei variabilități genetice semnificative și pot scurta timpul necesar dezvoltării soiurilor noi, comparativ cu hibridizarea, care durează mai mult de 9 ani [18].

Pentru a crește randamentele și a obține plante cu o arhitectură îmbunătățită și rezistență la boli, cercetările în domeniul mutagenezei au fost realizate cu succes. Un exemplu semnificativ este iradierea cu doze de 300 și 400 Gy a trei genotipuri de susan, care a dus la obținerea de mutanți cu capsule închise. De asemenea, tratamentele cu raze X și gamma au permis identificarea unor mutante la soiul B-67, cu randamente de semințe și conținut de ulei mai mari comparativ cu soiul parental [6]. Alte cercetări au demonstrat obținerea de mutanți cu trăsături precum capsulă închisă, creștere determinată, toleranță la ofilire și adaptabilitate la condiții de stres [3].

Diversitatea genetică joacă un rol esențial în programele de ameliorare ale susanului, contribuind la creșterea rezistenței la stresurile biotice și abiotice și la îmbunătățirea caracteristicilor legate de productivitate și calitatea uleiului [5]. Astfel, resursele genetice de susan sunt conservate în bănci de gene pentru a sprijini dezvoltarea soiurilor noi [2]. Producția globală de susan variază între 300 și 600 kg/ha, iar în condiții optime poate ajunge la 4 t/ha, cu randamente semnificativ mai mari în țări precum Libanul, Iordania și Israel [10].

Mutageneza indusă prin radiații ionizante, cum sunt razele X și gama, a devenit o tehnică cheie pentru generarea rapidă a mutațiilor și obținerea de soiuri cu trăsături îmbunătățite. Cercetările au arătat că dozele de iradiere eficiente pentru semințele de susan variază între 100 și 750 Gy, iar expunerea la aceste doze poate produce mutante cu trăsături economice valoroase, cum ar fi creșterea randamentului și a conținutului de ulei [1]. De asemenea, mutațiile induse pot contribui la obținerea de soiuri cu rezistență sporită la boli și la îmbunătățirea calității uleiului.

În concluzie, mutageneza indusă prin raze X reprezintă o metodă eficientă pentru crearea diversității genetice în susan, contribuind la dezvoltarea de soiuri cu trăsături îmbunătățite. Aceasta poate fi combinată cu alte tehnici de ameliorare pentru a spori productivitatea și calitatea uleiului din semințele de susan, esențiale pentru industria alimentară și pentru sustenabilitatea agriculturii la nivel global.

Material și metode

Cercetările au fost realizate în Laboratorul de Resurse Genetice Vegetale din cadrul Institutului de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor al USM. Genotipurile *Zaltsadovski, Kadet* și *Adaptovanîi 2* (martor) au fost utilizate ca material experimental. Iradierea semințelor a avut loc la instalația de iradiere cu raze X – RS-2400 (Rad Source Technologies), utilizând dozele de 100 Gy și 300 Gy în generația M_0. Timpul de iradiere a fost de 8'56" pentru doza de 100 Gy și de 26'47" pentru doza de 300 Gy. Înainte de semănat, a fost realizată udarea stratului de sol (patul germinativ) pentru a asigura o germinație uniformă a semințelor. Semințele au fost plasate în sol umed, la o adâncime de 5-7 cm, în ultima decadă a lunii mai 2024. Fiecare genotip a fost distribuit pe o suprafață de 4,5 m², având un spațiu de 60 cm între rânduri și de 10 cm între plante pe rând.

Caracterizarea formelor mutante obținute prin iradierea cu raze X a fost realizată în conformitate cu descriptorul internațional al IPGRI (2004) [20]. După atingerea maturității fiziologice, fiecare probă, precum și soiurile de control (*Zaltsadovski, Kadet* și *Adaptovanîi 2*), au fost descrise pe baza a șase trăsături cantitative: *înălțimea plantei, lungimea internodului, lungimea capsulei, numărul de capsule pe plantă, numărul de semințe pe capsulă și randamentul per plantă.* Datele obținute au fost supuse procesării statistice cu ajutorul Statistics 8.0.

Rezultate și discuții

Înălțimea plantei: În cadrul cercetării efectuate, expunerea genotipurilor de susan *Zaltsadovski, Kadet* și *Adaptovanîi 2* la raze X, cu o doză de 100 Gy, a generat o creștere semnificativă a *înălțimii plantelor*, înregistrându-se valori de 9,1%, 0,9% și respectiv 5%. Pe de altă parte, tratamentele cu doza de 300 Gy au avut un impact negativ asupra *înălțimii plantelor*, conducând la scăderea acestui parametru în toate genotipurile analizate.

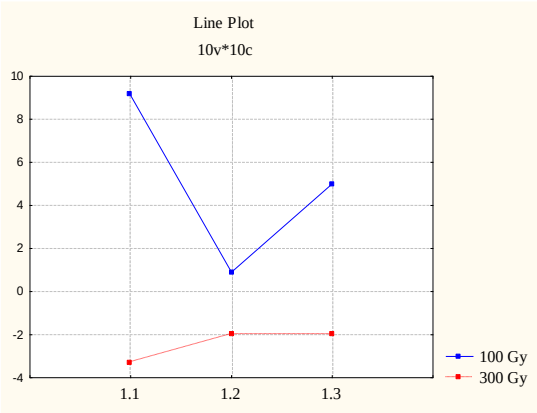


Fig. 1. Efectul radiației asupra înălțimii plantei la genotipurile de susan, % din genotipul recurent

Pe orizontală: 1.1 - *Zaltsadovski*; 1.2 – *Kadet*; 1.3 – *Adaptovanîi 2*;
Pe verticală stânga: devierea ÎP/martor, %;

Lungimea internodului: La genotipurile *Kadet* și *Adaptovanîi 2*, iradierea cu doza de 100 Gy a determinat o stimulare a lungimii internodului cu 11,1% și, respectiv, 3,7%, comparativ cu martorul neiradiat. Această creștere a *lungimii internodului* a fost corelată cu creșterea *înălțimii plantei*, ceea ce sugerează o influență pozitivă a dozei de 100 Gy asupra dezvoltării vegetative. În schimb, la genotipul *Zaltsadovski*, doza de 100 Gy a avut un efect negativ asupra lungimii internodului,

determinând o scădere de 7%. În cazul dozei de 300 Gy, cele trei genotipuri analizate (*Zaltsadovski, Kadet* și *Adaptovanîi 2*) au prezentat o reducere semnificativă a *lungimii internodului*, cu scăderi cuprinse între 17,4% și 31,5%.

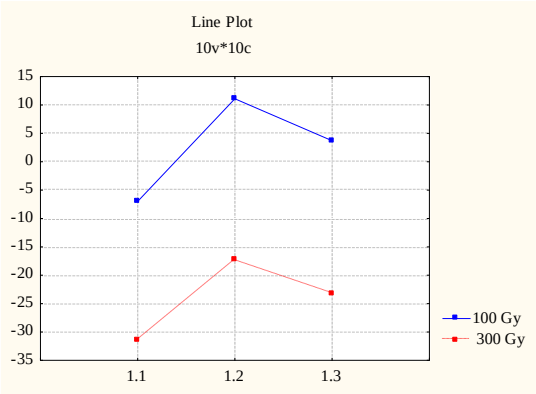


Fig. 2. Efectul radiației asupra lungimii internodului la genotipurile de susan, % din genotipul recurent

Pe orizontală: 1.1 - *Zaltsadovski*; 1.2 – *Kadet*; 1.3 – *Adaptovanîi 2*;
Pe verticală stânga: devierea LI/martor, %;

Lungimea capsulei: În generația studiată, la genotipurile *Zaltsadovski* și *Adaptovanîi 2*, iradierea cu doza de 100 Gy a condus la o diminuare a *lungimii capsulei* de 6,1% și, respectiv, 10%. În contrast, la genotipul *Kadet*, iradierea cu aceeași doză a determinat o creștere de 4,2%, aspect ce se aliniază cu tendințele observate în *productivitatea per plantă*. Totuși, iradierea cu doza de 300 Gy a avut un efect negativ asupra lungimii capsulei la toate genotipurile studiate, determinând o scădere semnificativă în intervalul 20,5% … 26,3%, comparativ cu martorul.

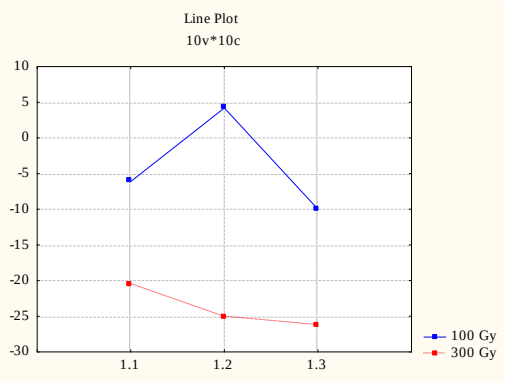


Fig. 3. Efectul radiației asupra lungimii capsulei la genotipurile de susan, % din genotipul recurent

Pe orizontală: 1.1 - *Zaltsadovski*; 1.2 – *Kadet*; 1.3 – *Adaptovanîi 2*;
Pe verticală stânga: devierea LC/martor, %;

Numărul de capsule per plantă: Pentru caracterul *numărul de capsule pe plantă*, genotipurile *Zaltsadovski* și *Kadet*, iradiate cu doza de 100 Gy, au arătat o creștere de 18,8% și, respectiv, 4,05%, urmată de o tendință similară cu cea observată pentru *înălțimea plantei.*

Pe de altă parte, pentru toate genotipurile investigate, iradierea cu doza de 300 Gy a determinat o creștere semnificativă a numărului de capsule pe plantă, cu variații între 15,1% și 52,8% față de

martor. Aceste observații sugerează că dozele mari de iradiere au un efect pozitiv asupra acestui caracter, posibil stimulând capacitatea plantei de a produce mai multe capsule.

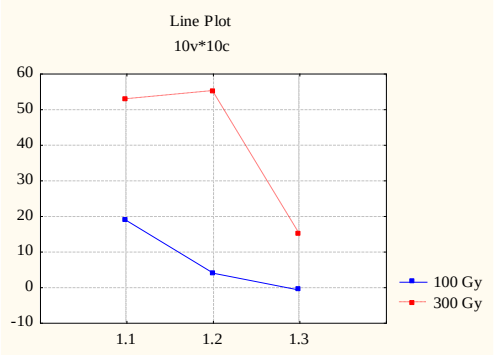


Fig. 4. Efectul radiației asupra numărul de capsule per plantă la genotipurile de susan, % din genotipul recurent

Pe orizontală: 1.1 - *Zaltsadovski*; 1.2 – *Kadet*; 1.3 – *Adaptovanîi 2*;
Pe verticală stânga: devierea NCP/martor, %.

Numărul de semințe per capsulă: În cazul genotipurilor *Zaltsadovski, Kadet* și *Adaptovanîi 2,* formele mutante obținute prin iradierea cu dozele de 100 Gy și 300 Gy a condus la o scădere a numărului de semințe per capsulă. Totuși, în cazul genotipului *Kadet,* mostra cu doza de 100 Gy a avut un impact pozitiv, crescând numărul de semințe per capsulă cu 2,3%. Această creștere a fost similară cu cea observată la lungimea capsulei, sugerând o posibilă corelație între acești parametri. Astfel, efectul favorabil al iradierii cu doza de 100 Gy poate fi asociat cu stimularea proceselor de formare a semințelor.

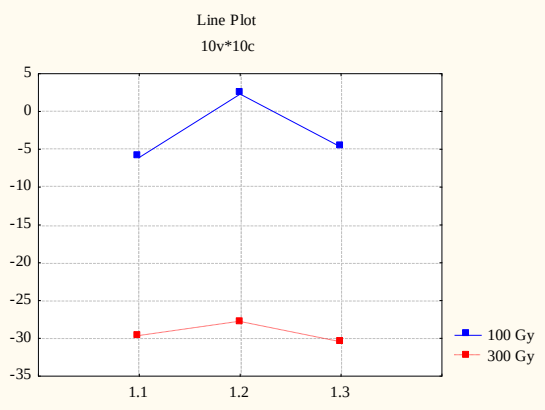


Fig. 5. Efectul radiației asupra numărul de semințe per capsulă la genotipurile de susan, % din genotipul recurent

Pe orizontală: 1.1 - *Zaltsadovski*; 1.2 – *Kadet*; 1.3 – *Adaptovanîi 2*;
Pe verticală stânga: devierea NSC/martor, %.

Productivitatea per plantă: Iradierea cu doza de 100 Gy a determinat o creștere a productivității per plantă la genotipurile *Zaltsadovski, Kadet* și *Adaptovanîi 2*, cu o variație între 8,3% și 17,3%. În plus, la genotipurile *Zaltsadovski* (7,8%) și *Kadet* (4,5%) cu doza de 300 Gy, productivitatea per plantă a fost superioară față de martor, sugerând că iradierea cu doze moderate de 300 Gy poate favoriza creșterea productivității în anumite condiții. Totuși, la genotipul *Adaptovanîi*

2, iradierea cu doza de 300 Gy a avut un efect negativ, reducând productivitatea per plantă cu 14,1%, indicând o variabilitate a răspunsurilor la iradiere între diferite genotipuri.

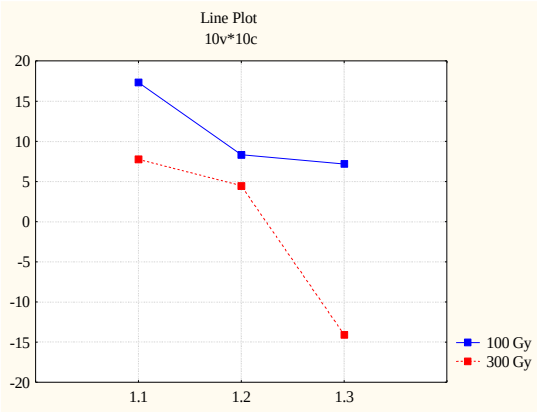


Fig. 6. Efectul radiației asupra productivitate per plantă la genotipurile de susan, % din genotipul recurent

Pe orizontală: 1.1 - *Zaltsadovski*; 1.2 – *Kadet*; 1.3 – *Adaptovanîi 2*;
Pe verticală stânga: devierea PP/martor, %.

Această variabilitate în răspunsuri sugerează că efectele iradierii pot depinde nu doar de doza de radiație, ci și de caracteristicile genetice ale fiecărui genotip în parte.

Concluzii

Iradierea cu raze X a avut efecte diferite asupra genotipurilor de susan, în funcție de doza aplicată și de caracteristicile genetice ale acestora. Doza de 100 Gy a stimulat în general creșterea înălțimii plantei și a lungimii internodului, iar la genotipul *Kadet* a avut și un efect pozitiv asupra numărului de capsule per plantă. În schimb, doza de 300 Gy a avut efecte negative asupra trăsăturilor precum înălțimea plantei, lungimea internodului și lungimea capsulei, însă a crescut numărul de capsule per plantă datorită aranjamentului multicapsular al acestora pe axul frunzei (*Zaltsadovski* și *Kadet*), indicând o stimulare a producției. Productivitatea per plantă a crescut semnificativ la doza de 100 Gy, iar la genotipurile *Zaltsadovski* și *Kadet*, doza de 300 Gy a avut și ea un efect pozitiv. Aceste rezultate sugerează că efectele iradierii sunt influențate atât de doza aplicată, cât și de trăsăturile genetice ale fiecărui genotip în parte.

Cercetările au fost efectuate în cadrul Subprogramului 011102 – "Extinderea și conservarea diversității genetice, ameliorarea genofondurilor de culturi agricole în contextul schimbărilor climatice", finanțat de Ministerul Educației și Cercetării a Republicii Moldova (2024-2027).

Bibliografie

1. ARISTYA, V. E., TARYONO & WULANDARI, R. A. Yield Components of Some Sesame Mutant Populations Induced by Gamma Irradiation. *Buletin Tanaman Tembakau, Serat & Minyak Industri*. 2018, vol. 10, nr. 2, pp. 55−62. ISSN: 2085-6717.
2. BARAKI, F., GEBREGERGIS, Z., BELAY, Y., BERHE, M., FISSEHA, D., TEAME G. In-situ characterization of wild sesame species for agro-morphological traits in northern Ethiopia. Discov. Sustain., 2024, vol. 5, nr. 369, pp 1-15. DOI:10.1007/s43621-024-00611-w

3. ÇAĞIRGAN, M. Ġ. Selection and modification of closed capsule mutants in sesame. In: Proceedings of Türkiye. 2007, pp. 408- 411.
4. CHAUDHARY, J., ALISHA, A., BHATT, V. et al. Mutation breeding in tomato: advances, applicability and challenges. Plants. May 2019, vol. 8, nr. 5, p. 128. DOI:10.3390/plants8050128
5. DANUSEVIČIUS, D., RAJORA O. P, KAVALIAUSKAS D, BALIUCKAS V, AUGUSTAITIS A. Stronger genetic differentiation among within-population genetic groups than among populations in Scots pine provides new insights into within-population genetic structuring. Sci. Rep. 2024, vol. 14, nr 1, pp. 1-13. DOI:10.1038/s41598-024-52769-y.
6. DIOUF, M., BOUREIMA, S., DIOP T., ÇAĞIRGAN, M. Ġ. Gamma Rays-Induced Mutant Spectrum and frequency in Sesame. Turkish Journal of Field Crops. 2010, vol. 15, nr.1, pp. 99-105.
7. KAPOOR, S., PARMAR, S. S., YADAV, M., CHAUDHARY, D., SAINGER, M., JAIWAL, R. & JAIWAL, P. K. Sesame (*Sesamum indicum L.*). Methods Mol. Biol. 2015, vol. 12, nr. 24, pp. 37-45. ISBN 978-1-4939-1657-3
8. KUMAR, C. M., SINGH, S. A. Bioactive lignans from sesame (*Sesamum indicum* L.): evaluation of their antioxidant and antibacterial effects for food applications. Journal of Food Science and Technology, 2015, vol. 52, nr. 5, pp. 2934-2941. DOI: 10.1007/s13197-014-1334-6
9. MORRIS, J. Characterization of sesame (*Sesamum indicum* L.) germplasm regenerated in Georgia, USA. Genet. Resour. Crop Evol., 2009, vol. 56. pp. 925–936. DOI:10.1007/s10722-009-9411-9
10. MORAH, E. J., OMOKPARIOLA, D. O., OZUKWE, A. E., MMADUAKOR, E. C., NWANKWO, N. V., UMEH, C. T., KAMA, O. M. A Comparative Study of the Proximate Compositions and Oil Characterization of Sesame (*Sesamum indicum L.*), Groundnut (*Arachis hypogaea*) and Bambara (*Vigna subterranean*) Seeds Harvested in Nigeria. World Scientific News. 2024, vol. 188, pp. 160-185. ISSN 2392-2192.
11. MYINT, D., GILANI, S.A., KAWASE, M., WATANABE, K. N. Sustainable Sesame (*Sesamum indicum L.*) Production through Improved Technology: An Overview of Production, Challenges, and Opportunities in Myanmar. *Sustainability.* 2020, vol. *12, nr. 9*, pp. 1-21. DOI: 10.3390/su12093515.
12. PUSADKAR, P., KOKILADEVI, E., BONDE, S., MOHITE, N. Sesame (*Sesamum indicum* L.) importance and its high quality seed oil: a review. Trends in Biosciences. 2015, vol. 8, nr. 15, pp. 3900-3906. ISSN: 0974-8431
13. RAO, G. P., KUMAR, M. World status of phytoplasma diseases associated with eggplant. *Crop Protection.* 2017, vol. 96, pp. 22–29. DOI: 10.1016/j.cropro.2017.01.005.
14. TOMLEKOVA, N. B. Induced mutagenesis for crop improvement. Plant Mutation Reports. 2010, vol. 2, nr. 2, pp. 4-27. ISSN:1011-260X
15. TUFAIL, T., RIAZ, M. ARSHAD, M. U. GILANI, S. A. BADER UL AIN, H., KHURSHEED, T.et. al. Functional and nutraceutical scenario of flaxseed and sesame: A review. International Journal of Biosciences, September 2020, vol. 17, nr.3, pp. 173-190. ISSN:2220-6655
16. VERMA, R. K., YADAV, S. S., PUNIYA, M. M., YADAV, L. R., YADAV, B. L. and SHIVRAN, A. C. Effect of phosphorus and sulphur fertilization on growth and yield of sesame (*Sesamum indicum* L.) under loamy sand soils of Rajasthan. Ann. Agric. Res. New Series, 2014, vol. 35, nr. 1, pp. 65-70.
17. YADAV, R., KALIA, S, RANGAN, P., PRADHEEP, K., RAO, G. P., KAUR, V. et. al. Current Research Trends and Prospects for Yield and Quality Improvement in Sesame, an Important Oilseed Crop. *Front. Plant Sci*., 2022, vol. 13, pp. 1-22. DOI: 10.3389/fpls.2022.863521.
18. YADAV, R., GORATHOKI, S., DHAKAL, S., BC, P., SHAH, A., POUDEL, S. A Review on overview role of mutation in plant breeding. *Reviews in Food and Agriculture (RFNA)*. 2021, vol. 2, nr.1, pp. 39-42 ISSN: 2735-0312.
19. YOL, E., UZUN, B. Geographical patterns of sesame accessions grown under Mediterranean environmental conditions and establishment of a core collection. Crop Sci., 2012, vol. 52, nr. 6, pp. 2206-2214.
20. Descriptors for Sesame (*Sesamum spp*.). IPGRI and NBPGR. 2004. 63 p. ISBN 92-9043-632-8.

CZU: 581.19:635.26
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p463-464

CARACTERIZAREA FITOCHIMICĂ ȘI EVALUAREA ACTIVITĂȚILOR BIOLOGICE ALE EXTRACTELOR DE *ALLIUM URSINUM* (LEURDĂ)

PHYTOCHEMICAL CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF THE BIOLOGICAL ACTIVITIES OF *ALLIUM URSINUM* (WILD GARLIC) EXTRACTS

***Moldovan (Oravetz) Kinga**, Facultatea de Biologie și Geologie,*
Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România
***Cruceriu Daniel**, Facultatea de Biologie și Geologie,*
Universitatea Babeș-Bolyai,
Institutul Oncologic „Prof. Dr. Ion Chiricuță",
Cluj-Napoca, România
***Rakosy-Tican Elena**, Facultatea de Biologie și Geologie,*
Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

***Moldovan (Oravetz) Kinga**, Faculty of Biology and Geology,*
Babeș-Bolyai University, Cluj-Napoca, România,
ORCID: 0009-0001-7981-3500, kinga.oravetz@ubbcluj.ro
***Cruceriu Daniel**, Faculty of Biology and Geology,*
Babeș-Bolyai University,
The Oncology Institute "Prof. Dr. Ion Chiricuta",
Cluj-Napoca, România,
ORCID: 0000-0001-6564-2133, daniel.cruceriu@ubbcluj.ro
***Rakosy-Tican Elena**, Faculty of Biology and Geology,*
Babeș-Bolyai University, Cluj-Napoca, România,
ORCID: 0000-0002-0982-8547, elena.rakosy@ubbcluj.ro

Rezumat. *Plantele din genul Allium se numără printre cele mai vechi specii utilizate încă din antichitate, atât pentru beneficiile lor terapeutice, cât și pentru valoarea gastronomică și estetică. Un reprezentant al acestui gen, larg răspândit în România și intens consumat în timpul primăverii datorită beneficiilor sale pentru sănătate, este leurda, o plantă bogată în polifenoli. Cu toate acestea, în ciuda consumului frecvent, Allium ursinum rămâne insuficient studiată, astfel că literatura de specialitate conține date limitate în ceea ce privește compoziția sa chimică și activitățile sale biologice. În acest context, materialul vegetal constând din frunze de A. ursinum a fost supus extracției prin macerare convențională și asistată de ultrasunete. Extractele astfel obținute au fost ulterior caracterizate din perspectiva activității antioxidante, antibacteriene și antitumorale in vitro, în raport cu compoziția fitochimică. În plus, studiu s-a concentrat pe determinarea măsurii în care metodele moderne de extracție cresc capacitatea de recuperare a compușilor bioactivi în comparația cu metodele tradiționale. Pentru caracterizarea profilului fitochimic, s-au utilizat metode avansate precum HPLC și spectrofotometria, care au permis identificarea și cuantificarea polifenolilor și a sulfoxizilor. Pentru o imagine mai completă a activității antioxidante, s-au aplicat două metode complementare și anume metoda CUPRAC care măsoară capacitatea de donare de electroni și metoda de captare a peroxidului de hidrogen care măsoară capacitatea de neutralizare a radicalilor liberi. Metoda difuziei pe discuri a fost aplicată pentru*

a evalua activitatea antibacteriană, testele fiind realizate împotriva a cinci tulpini bacteriene patogene și semnificative din punct de vedere medical. În ceea ce privește activitatea antitumorală a celor două extracte, aceasta a fost testată prin metoda MTT, de viabilitate celulară, folosind nouă concentrații succesive de extract pe patru linii celulare, două de cancer colorectal (HT29 și DLD-1) și două de cancer mamar (T47D și MDA-MB-231). Rezultatele au arătat că ambele extracte metanolice au fost bogate în compuși precum derivați ai kaempferolului, aliina și rutina, un derivat al quercetinei și că UAE a determinat o creștere cu 20% a extracției compușilor bioactivi comparativ cu CM, ceea ce a condus la o creștere a activităților antioxidante și antimicrobiene. Totuși, activitatea antitumorală a fost slabă spre moderată, fapt ce se datorează probabil absenței unor compuși puternic citotoxici. Toate aceste rezultate îmbogățesc informațiile existente despre profilul biochimic și activitatea biologică a speciei Allium ursinum, confirmând efectele sale antibacteriene, antitumorale și antioxidante a speciei Allium ursinum.
Cuvinte-cheie: *leurdă, polifenoli, aliină, activitate antioxidantă, activitate antibacteriană, citotoxicitate*

Abstract. *Plants from the Allium genus are among the oldest species used since antiquity, both for their therapeutic benefits as well as for their culinary and aesthetic value. A representative of this genus, widely distributed in Romania and intensively consumed during the spring due to its health benefits, is wild garlic (Allium ursinum), a plant rich in polyphenols. However, despite its frequent consumption, Allium ursinum remains insufficiently studied, and the scientific literature contains limited data regarding its chemical composition and biological activities. In this context, the plant material consisting of A. ursinum leaves was subjected to both conventional maceration and ultrasound-assisted extraction. The resulting extracts were subsequently characterized in terms of antioxidant, antibacterial, and antitumoral activities in vitro, in relation to their phytochemical composition. In addition, the study focused on determining the extent to which modern extraction methods enhance the capacity to recover bioactive compounds compared to traditional methods. Advanced methods such as HPLC and spectrophotometry were employed for phytochemical profiling, allowing for the identification and quantification of polyphenols and sulfoxides. For a more comprehensive assessment of antioxidant activity, two distinct methods were applied: the CUPRAC method, which measures electron-donating capacity, and the hydrogen peroxide scavenging method, which measures the ability to neutralize free radicals. The disc diffusion method was used to evaluate antibacterial activity, with tests conducted against five pathogenic and medically significant bacterial strains. Regarding the antitumoral activity of the two extracts, this was tested using the MTT cell viability assay, employing nine successive concentrations of the extract on four cell lines, two colorectal cancer (HT29 and DLD-1) and two breast cancer (T47D and MDA-MB-231) lines. The results showed that both methanolic extracts were rich in compounds such as kaempferol derivatives, alliin, and rutin, a quercetin derivative and that UAE led to a 20% increase in the extraction of bioactive compounds compared to CM, resulting in enhanced antioxidant and antimicrobial activities. However, the antitumoral activity was weak to moderate, likely due to the absence of strongly cytotoxic compounds. All these results enrich the existing knowledge about the biochemical profile and biological activity of Allium ursinum, confirming its antibacterial, antitumoral, and antioxidant effects.*
Keywords: *wild garlic, polyphenols, alliin, antioxidant activity, antibacterial activity, cytotoxicity*

CZU: 635.64
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p465-472

ВЛИЯНИЕ МУТАНТНЫХ ГЕНОВ НА ПРИЗНАКИ МУЖСКОГО ГАМЕТОФИТА И УСТОЙЧИВОСТЬ К ТЕМПЕРАТУРНЫМ СТРЕССАМ ГИБРИДОВ ТОМАТА F_1

THE EFFECT OF MUTANT GENES ON MALE GAMETOPHYTE TRAITS AND RESISTANCE TO TEMPERATURE STRESS OF F_1 TOMATO HYBRIDS

Маковей Миланья, *доктор хабилитат,*
*конференциар исследователь***,**
Государственный Университет Молдовы,
Институт Генетики, Физиологии и Защиты Растений

Makovei Milania, *Doctor of Habilitate,*
Associate Professor, Moldova State University,
Institute of Genetics, Physiology and Plant Protection,
ORCID: 0009-0009-5039-6270, m_milania@mail.ru

Резюме. *В статье представлены результаты изучения гибридов томата F_1, полученных от прямых и реципрокных скрещиваний полумутантных и культурных линий, по признакам мужского гаметофита, влияющих на репродуктивные функции растений, включая устойчивость к высокой и низкой температурам. Установлено, что мутантные гены ls и br, наследуются от материнских форм по доминантному типу, оказывая отрицательное влияние на морфологические признаки пыльцевых зерен, жизнеспособность и стрессоустойчивость пыльцы. Особенно выражена вариабельность признаков мужского гаметофита в популяциях прямых и реципрокных гибридов F_1 (Л11069 × Л111 и Л111 × Л11069), где обе родительские формы со сложным сочетанием мутантных генов, объединение которых в геноме гибридов F_1, вероятно, и, привело к плейотропному действию тесно сцепленных генных комплексов, усиливших отрицательное действие мутантных генов. Напротив, использование в качестве материнских форм генотипов культурного типа (Л28 и Stefani) приводит к получению гибридов F_1, с высокими показателями и стабильным проявлением признаков мужского гаметофита, с меньшей ответной реакцией пыльцы на действие высоко- и низкотемпературных стресс-факторов. Выявленные особенности могут служить критерием раннего прогнозирования и удачного комбинирования исходных форм для создания гибридов томата F_1, с высоким репродуктивным потенциалом и устойчивых к стрессовым температурам.*
Ключевые слова: *гибриды томата F_1, мутантные гены, признаки, мужской гаметофит, устойчивость, высокая и низкая температуры*

Abstract. *The article presents the results of studying tomato F_1 hybrids obtained from direct and reciprocal crosses of semi-mutant and cultivated lines on the traits of male gametophyte, affecting plant reproductive functions, including resistance to high and low temperatures. It was found that mutant genes ls and br are inherited from maternal forms by dominant type, having a negative effect on morphological traits of pollen grains, pollen viability and stress resistance. The variability of male gametophyte traits is especially pronounced in populations of direct and reciprocal F_1 hybrids (L11069 × L111 and L111 × L11069), where both parental forms have a complex combination of mutant genes, the unification of which in the genome of F_1 hybrids probably led to the pleiotropic effect of closely linked gene complexes that enhanced the negative effect of mutant genes. On the contrary, the use of cultural type genotypes (L28 and Stefani) as maternal forms leads to F_1 hybrids with high indices and stable manifestation of male gametophyte traits, with lower pollen response to the action of high and low temperature stress factors. The established features can serve as a*

criterion for early prediction and successful combination of initial original forms to create F_1 tomato hybrids with high reproductive potential and resistant to temperature stress factors.
Keywords: *F1 tomato hybrids, mutant genes, traits, male gametophyte, resistance, high and low temperatures*

Введение

Экологическая устойчивость относится к числу наиболее дефицитных хозяйственно-ценных признаков в растительном мире [8, 9]. Недостаток генетического разнообразия источников устойчивой зародышевой плазмы, например, к температурным стрессам, стал первопричиной того, что за последние 50 лет не достигнуто значимого повышения уровня толерантности к ним у основных сельскохозяйственных культур [2]. Поэтому, повышение устойчивости сортов и гибридов томата к абиотическим стрессовым факторам за счет селекции, является главным условием реализации их генетического потенциала продуктивности. Приоритетом в этом плане может быть гетерозисная селекция. В гибридах F_1, возможно объединение генов, определяющих устойчивость к основным стрессогеннам для томата, к холоду, жаре, засухе, наиболее распространенным болезням и даже к нарушению режимов питания, а также отвечающих за скороспелость, высокое содержание сухих веществ, массу плода и др. [3]. Согласно существующим теориям [6, 9], гетерозисные гибриды являются и, самым ценным исходным материалом, гарантирующим в будущем отбор генотипов, родоначальников новых линий и сортов. Однако для этого необходимо подбирать формы с высокой рекомбинационной способностью и имеющих набор ряда желательных рецессивных генов [3]. Особый интерес в этом плане представляют мутантные формы томата с генетически выраженным разным набором рецессивных генов, что повышает вероятность выявления и отбора ценных генотипов с необходимым сочетанием признаков [6]. Генетическая разнокачественность родительских форм томата по некоторым мутантным генам при их комплементарном действии в F_1 способствуют появлению эффекта гетерозиса [4]. Важно здесь, и понимание роли мутантных форм в процессе создании гетерозисных гибридов F_1 с высоким адаптивным потенциалом к стрессовым абиотическим факторам. В отличие от обычных селекционных схем, отборы в этом плане должны проводиться на селективных фонах в стрессовых условиях. Необходимо, чтобы действие стресс-фактора (высокие, низкие температуры, засуха, засоленность почвы, поражение растений болезнями и др.) проявилось достаточно жестко именно в тот период развития растений, когда они к нему наиболее чувствительны. Одним из таких этапов онтогенеза является мужской гаметофит растений [11]. Негативное влияние разных стресс-факторов на качество пыльцы, как на этапе формирования, так и её функционирования показано многими авторами [2, 5, 7, 10, 12]. Метод пыльцевого анализа позволяет получить первичную информацию о реакции генотипов на действие тех или иных стресс-факторов. Быстро и эффективно идентифицировать генотипы по типу и степени их устойчивости, выделить самые ценные для последующего использования в качестве доноров для создания новых устойчивых форм томата [5]. Подтверждением являются положительные результаты, полученные при оценке на искусственно созданных стрессовых фонах – жара, холод, засуха, большого числа одно- и многомаркерных мутантных форм томата (125 генотипов) [5].

Исходя из этого, целью данной работы было разработать подходы для создания высоко адаптивных к температурным стресс-факторам гибридов томата F_1 по признакам мужского гаметофита с использованием в качестве исходного материала генотипов, носителей разного набора мутантных маркерных генов.

Материал и методы

Объектом исследований служили гибриды томата F_1 от прямых (Л11069 × Л111, Л11069 × Л28, Л11069 × Stefani) и реципрокных (Л111 × Л11069, Л28 × Л11069, Stefani × Л11069) скрещиваний полумутантных линий Л11069 (*sp*$^+$, *nor, Tm-2*^{a}, *ls, br, j-2*) и Л111 (*sp*$^\pm$, *nor, u, ls, hp-1*) с разным набором мутантных маркерных генов с генотипами культурного типа (Л28 и сорт Stefani). Растения гибридов F_1 выращивали в грунтовой теплице экспериментальной базы Института генетики, физиологии и защиты растений в три разных года (2020-2022 гг.) по общепринятым для томата методикам [13]. Изучали проявление признаков репродуктивной системы (параметры морфологических признаков соцветий, цветков и пыльцы) [14]. В условиях лаборатории, на искусственно созданных стрессовых фонах (высокая, низкая температуры), оценивали устойчивость гибридов F_1 по комплексу признаков мужского гаметофита (пыльцы) [5]. От каждого гибрида использовали по 15 учетных растений из цветков, которых выделяли пыльцу. Свежесобранную пыльцу делили на три части: Одну высевали на искусственную питательную среду, состоящую из 15% сахарозы и 0,006% борной кислоты и проращивали в условиях *in vitro* при температуре 25°С в течение 3-х часов, определяли жизнеспособность и длину пыльцевых трубок (это служило контролем); Вторую часть использовали для оценки жаростойкости, путем обработки её температурой 45°С в течение 8 часов с последующей оценкой способности термообработанной пыльцы прорастать и формировать длинные пыльцевые трубки (опыт 1); Третью высевали на питательную среду и проращивали в условиях *in vitro* при температуре 6°С в течение 24 часов (опыт 2). По каждому генотипу в каждом варианте исследований оценивали не менее 500 пыльцевых зерен. По разнице между показателями свежесобранной пыльцы (контроль) и термобработанной (опыты) судили об устойчивости гибридов F_1 высокой и низкой температурам. Размеры пыльцевых зерен (µm) и длину трубок (д.о.м.), вычисляли путем измерения их с помощью шкалы окуляр-микрометра. Все препараты с пыльцой просматривали под световым микроскопом типа Zeiss. Статистическую обработку проводили по общепринятым методикам [1] и программе Excel.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные гибриды F_1, характеризуются оптимальным соотношением хозяйственно-ценных признаков, влияющих на габитус и архитектонику их растений. Использованные в скрещиваниях линии 11069 и 111, являются носителями генов *ls* и *br,* которые одновременно оказывают как полезное, так и вредное влияние на ряд селекционно-ценных признаков. Положительно они влияют на получение гибридов с короткими междоузлиями, слабой пасынкообразующей способностью и более частым расположением соцветий на главном стебле растения, но при этом отрицательно на некоторые признаки репродуктивной системы (морфологические нарушения в строении цветков или отдельных их элементов, частичная стерильность, мелкие плоды). Это требует более глубокого изучения гибридов F_1 с их участием для поиска возможности раннего прогнозирования и правильного подбора пар с целью ослабления или полного устранения их отрицательного влияния на проявление селекционно-ценных признаков. Изучение и анализ прямых и реципрокных гибридов F_1, показало выраженные различия по характеру проявления признаков репродуктивной системы (размер, форма и степень нарушений в строении цветков,

морфологические отклонения в строении пыльцевых зерен и качество пыльцы), как в зависимости от генотипа их родительских форм, так и направления скрещиваний (табл. 1). Выявлено, что в популяциях гибридов F_1, где линия 11069 используется в качестве материнской формы, на соцветиях растений встречается больше цветков с морфологическими нарушениями строения цветков или отдельных их элементов (44,7%; 26,3% и 33,3% соответственно). Выше в популяциях этих гибридов F_1, и доля пыльцевых зерен (28,2%; 11,7% и 26,4%) с аномалиями разной степени выраженности (мелкие, разной формы и с нарушенной целостностью), тогда как в популяциях от реципрокных скрещиваний, где материнская форма представлена генотипом культурного типа, показатели в разы ниже (табл. 1).

Вариабельность морфологических признаков цветка выше и в комбинациях скрещивания (прямые, реципрокные), где обе родительские формы (Л11069, Л111 и Stefani) имеют промежуточный тип соцветия (с одним или двумя ветвлениями). Средний коэффициент вариации, как в пределах их популяций, так и по годам исследований в обоих вариантах достаточно высокий (от прямого скрещивания C_V= 21-24,3% и 22,3-21,7% и от реципрокного C_V= 20,6-21,3% и 15,2-11,1% соответственно) (табл. 1). Высокая морфологическая гетерогенность по строению цветков и пыльцевых зерен в их популяциях указывает на то, что мутантные гены наследуются по доминантному типу от материнских форм (Л11069 и Л111).

Более однородной по характеру проявления признаков была популяция от комбинации Л11069 × Л28 (C_V= 16,1-9,4%). У гибрида F_1 от реципрокного скрещивания, где Л28 используется в качестве материнского компонента установлен самый низкий коэффициент вариации по обоим признакам как в пределах популяции (C_V=7,2% и 6,3%0), так и по годам исследований (C_V=9,1% и 8,6) (табл. 1). Это подтверждает предположение, что гетерогенность популяций по изученным признакам сопряжена с доминантной передачей мутантных генов *ls* и *br* от материнских форм.

Таблица 1. Вариабельность показателей признаков репродуктивной системы у гибридов томата F_1 от прямых и реципрокных скрещиваний, 2020-2022 гг.

Комбинации гибридов F_1	Доля цветков с наруше-ниями в строении, %	Коэффициент вариации (C_V, %)		Доля пыльцевых зерен с анома-лиями, %	Коэффициент вариации (C_V, %)	
		в пределах популяции	по годам		в пределах популяции	по годам
Л11069×Л111	44,7 ± 1,6	21,0	24,3	28,2 ± 0,7	20,4	24,3
Л111×Л11069	28,7 ± 1,4	20,6	21,3	20,3 ± 0,4	11,6	15,2
Л11069 × Л28	26,3 ± 1,2	16,1	9,4	11,7 ± 0,4	10,5	11,8
Л28 × Л11069	11,4 ± 0,8	7,2	9,1	6,8 ±0,6	6,3	8,6
Л11069×Stefani	33,2 ±1,7	22,3	21,7	26,4 ± 1,1	31,2	28,4
Stefani×Л11069	21,3 ± 1,1	15,2	11,1	8,1 ± 0,4	12,8	16,1

Наличие такой информации на начальных этапах селекционного процесса и, особенно при создании гибридов F_1, может служить критерием для раннего прогнозирования и удачного комбинирования родительских форм.

Следующий этап исследований, это оценка признаков пыльцы, характеризующих её оплодотворяющую способность: фертильность, прорастание-жизнеспособность пыльцы,

длина пыльцевых трубок и число семян в плодах (рис. 1). Анализ полученных результатов, также показал выраженные различия как между гибридами F_1, так и в зависимости от направления скрещиваний. Средние значения признаков за три года исследований, были выше у всех гибридов томата F_1 в вариантах от реципрокного скрещивания (рис. 1). Наиболее длинные пыльцевые трубки формировали проросшие на искусственной питательной среде в условиях *in vitro* пыльцевые зерна гибридов в вариантах от реципрокных скрещиваний в комбинациях Л28 × Л11069 и с. Stefani × Л11069. В плодах этих гибридов формировалось и больше семян. Это указывает на то, что в данном случае процессы прорастания пыльцы и роста пыльцевых трубок у свежесобранной пыльцы, и как следствие образование большего числа семян в плодах, контролируются (детерминируются) материнскими формами.
Одновременно следует отметить, что самые низкие значения изученных признаков наблюдаются у гибридов F_1 от прямых и реципрокных скрещиваний с полумутантными линиями 11069 и 111 (рис. 1). Однако, при сравнительном анализе видим, что показатели признаков у гибрида F_1 в варианте от реципрокного скрещивания выше, чем от прямого (рис. 1). Можно предположить, что мутантные гены Л111 оказывает менее выраженное отрицательное влияние на характер проявления изученных признаков, чем Л11069, которая является носителем большего числа мутантных генов.

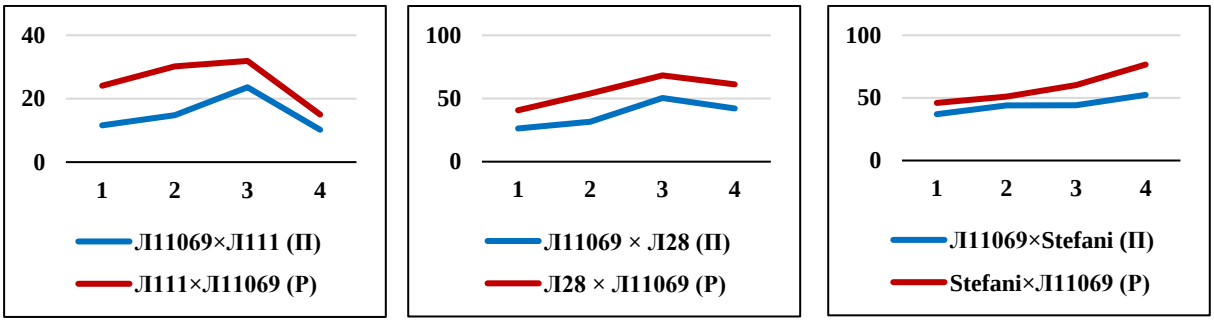


Рисунок 1. Средние значения показателей признаков: фертильность, жизнеспособность, длина пыльцевых трубок и число семян в плодах у гибридов томата F_1 от прямых и реципрокных скрещиваний

Тестирование гибридов томата F_1 (прямые, реципрокные) на устойчивость к температурным стресс-факторам, показал сложный характер проявления признаков. Установлена генотипоспецифическая реакция пыльцы гибридов F_1 на действие высокой и низкой температур, в том числе, и в зависимости от направления скрещивания, как по прорастанию, так и способности проросших под воздействием стрессовых факторов пыльцевых зерен, формировать достаточной для оплодотворения длины пыльцевые трубки (рис. 2).

Обработка пыльцы гибридов F_1 температурой 45°С в течение 8 часов и последующее её проращивание в условиях *in vitro* на искусственной питательной среде, состоящей из 15% сахарозы и 0,006% борной кислоты, выявила индивидуальную реакцию пыльцы каждого гибрида F_1 на высокотемпературное воздействие. Меньше реагировала на высокую температуру пыльца гибридов F_1 от реципрокного скрещивания Л28 х Л11069 и Stefani х Л11069 (рис. 2). Пыльцевые зерна в популяциях этих гибридов были более однородными, быстро и активно прорастали в условиях *in vitro*, одновременно формируя и длинные

пыльцевые трубки в отличие от гибридов F_1 от прямых скрещиваний. Аналогичная закономерность по реакции пыльцы этих гибридов F_1, сохраняется и при проращивании её на фоне низкой положительной температуры 6°С в течение 24 часов (рис. 2). Можно предположить, что за счет высокой комбинационной способности Л28 и сорта Stefani удалось ослабить негативное влияние мутантных генов и получить гибриды F_1 с более высокими показателями и оригинальным сочетанием морфо-биологических признаков с устойчивостью к температурным стресс-факторам.

Сравнительный анализ информации представленной на рисунке 2, показывает, что пыльца гибридов F_1 как от прямого (Л11069 × Л111), так и обратного (Л111 × Л11069) скрещиваний, отличается высокой ответной реакцией на действие высокой и низкой температур, как по прорастанию, так длине пыльцевых трубок. Это информация корелирует с данными представленными в таблице 1 и на рисунке 1, и указывает на то, что в геномах этих гибридов присутствует большее число мутантных генов, которые усиливают отрицательное влияние на качество и стрессоустойчивость пыльцы.

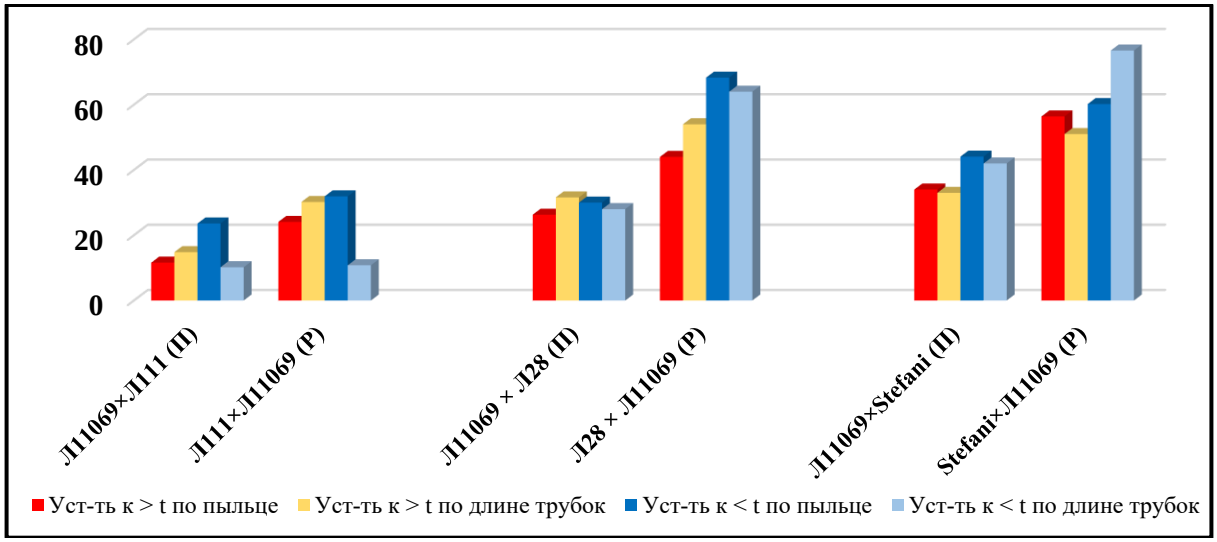


Рисунок 2. Характер проявления устойчивости к высокой и низкой температурам у прямых и реципрокных гибридов томата F_1 по прорастанию пыльцы и способности проросших пыльцевых зерен, формировать длинные пыльцевые трубки

Высокую степень изменчивости признаков мужского гаметофита в том числе под влиянием высоко- и низкотемпературного стрессовых факторов у всех гибридов F_1 от прямых скрещиваний с линией 11069 подтверждает средний коэффициент вариации признаков, вычисленный по результатам трех разных лет исследований (2020-2022 гг.) (табл. 2). Объяснением этому может быть высокая степень вариабельности признаков у самой Л11069. Коэффициент вариации по размеру, форме и разного типа нарушениям целостности пыльцевых зерен составил Cv=51,1%, по фертильности пыльцы 40,6% и аналогично высокие по жизнеспособности пыльцы (Cv=44,5%) и длине пыльцевых трубок (Cv=43,8%). Можно предположить, что низкие показатели изученных признаков и высокий коэффициент их вариации в популяциях как от прямого, так и реципрокного скрещиваний в том числе, и с Л111 являются следствием отрицательного действия содержащихся в геномах обоих линий мутантных генов, которые даже в присутствии достаточного набора положительно

действующих на эти признаки полигенов приводят к слабой реализации изученных признаков. Другой причиной может быть их слабая окультуренность, что требует более активного вовлечения их в селекционный процесс.

В комбинациях гибридов F_1, где Л11069 используется в качестве отцовской формы, степень вариабельности признаков, как в пределах их популяций, так и по годам исследований значительно ниже (табл. 2).

Стабильный характер проявления признаков мужского гаметофита наблюдается в вариантах от реципрокного скрещивания у гибридов F_1 Л28 × Л11069 (Cv=7,4-11,4%) и Stefani × Л11069 (Cv=10,4-15,1%) (табл. 2). Это характеризует их как устойчивые к обоим стрессовым температурным факторам. Тогда как размах изменчивости по всем признакам в вариантах от прямых скрещиваний значительно выше и соответственно составляет Cv=22,1-29,7% и Cv=24,3-30,4% (табл. 2).

Таблица 2. Средние коэффициенты вариации признаков пыльцы у гибридов томата F_1 от прямых и реципрокных скрещиваний под влиянием высокой и низкой температур, 2020- 2022 гг.

Комбинации гибридов F_1	**Контроль (свежесобранная пыльца)**		**Устойчивость к высокой температуре (45°C/8 часов)**		**Устойчивость к низкой температуре (6°C/24 часа)**	
	Коэффициенты вариабельности признаков (Cv,%)					
	жизнеспо-собность	**длина трубок**	**по пыльце**	**по длине трубок**	**по пыльце**	**по длине трубок**
Л11069 × Л111	29,4	28,7	32,7	30,4	36,3	43,8
Л 111 × Л 11069	**17,8**	**25,2**	**34,2**	**25,7**	**19,4**	**29,1**
Л 11069 × Л 28	29,7	28,3	27,6	22,4	23,2	22,1
Л28 × Л 11069	**10,6**	**11,4**	**10,1**	**8,4**	**7,4**	**9,3**
Л 11069 × Stefani	30,4	24,7	26,3	24,3	29,7	25,9
Stefani×Л11069	**15,1**	**11,2**	**14,3**	**13,6**	**12,2**	**10,4**
Примечание:	**Значение коэффициента вариации** признаков – слабо варьирующие (V<10%), средне (V=10-20%) и сильно варьирующие (V>20%) [1]					

Для эффективного использования показателей признаков мужского гаметофита в качестве критерия для получения гетерозисных гибридов томата F_1 с высоким репродуктивным потенциалом необходима индивидуальная оценка каждой гибридной комбинации в паре с потенциальными родительскими компонентами.

Выводы

Дана характеристика гибридам томата F_1, полученных от прямых и реципрокных скрещиваний линий полумутантного и культурного типа по характеру проявления признаков мужского гаметофита, влияющих на репродуктивные, воспроизводительные и другие функции растений в том числе под действием высоко- и низкотемпературных стресс-факторов, что может служить предпосылкой для быстрой оценки и правильного подбора родительских пар с высоким генетическим потенциалом по качеству пыльцы и её функциональности в процессе создания гетерозисных гибридов.

Показано, что мутантные гены *ls* и *br,* наследуются от материнских форм по доминантному типу, оказывая отрицательное влияние на морфологические признаки пыльцевых зерен, жизнеспособность и стрессоустойчивость пыльцы.

Наиболее высокая вариабельность признаков мужского гаметофита, установлена в популяциях прямых и реципрокных гибридов F_1 (Л11069 × Л111 и Л111 × Л11069), где обе родительские формы со сложным сочетанием мутантных генов, объединение которых в геномах гибридов F_1, вероятно, и, привело к плейотропному действию тесно сцепленных генных комплексов, усиливших отрицательное действие мутантных генов.

Выявлен положительный эффект от использования в качестве материнских форм, генотипов культурного типа (Л28 и Stefani) с высокой комбинационной способностью по основным хозяйственно-ценным признакам, что привело к получению гибридов томата F_1 с высокими и стабильными показателями признаков репродуктивной системы и толерантных к температурным стресс-факторам по признакам мужского гаметофита.

Исследования проводились в рамках Субпрограммы ***011102 «Повышение и сохранение генетического разнообразия, селекция сельскохозяйственных культур в условиях изменения климата»,*** *финансируемой Министерством Образования и Науки.*

Библиография

1. ДОСПЕХОВ Б.А. *Методика опытного дела*. М.: Агромпромиздат, 1985. 416 с. ISBN 978-5-458-23540-2
2. ЖУЧЕНКО А. А. *Мобилизация генетических ресурсов цветковых растений на основе их идентификации и систематизации.* Москва. 2012. 581 с. ISBN 978-5-85941-452-9
3. КРАВЧЕНКО В.А. Использование рецессивных генов при селекции томата на гетерозис. *Научные труды по селекции и семеноводству*. Москва. 1995. Т.II, с. 142-143
4. КУЗЕМИНСКИЙ, А.В. *Селекционно-генетические исследования мутантных форм томата.* Харьков. 2004. 391 с. ISBN 966-8431-00-6.
5. МАКОВЕЙ, М.Д. *Селекция томата на устойчивость к стрессовым абиотическим факторам с использованием гаметных технологий.* Кишинев."Print-Caro". 2018. 473 с. ISBN 978-9975-56-565-3
6. МАКОВЕЙ, М.Д. *Потенциал мутантных форм томата для селекционно-генетических исследований.* Кишинев. "Print-Caro". 2022. 208 с. ISBN 978-9975-165-22-8
7. ALONI B., PEET M., PHARR M., KARNI L. The effect of high temperature and high atmospheric CO_2 on carbohydrate changes in bell pepper (*Capsicum annuum*) pollen in relation to its germination. J. *Physiologia Plantarum.* 2001. No. 112, pp. 505-512. ISSN 0031-9317
8. KANG, M.S. Breeding: Genotype-by-environment interaction. *Encyclopedia of Plant and Crop Science.* New York: Marcel-Dekker; 2004. pp. 218-221. ISBN 0491334386
9. KHOTYLEVA L.V., KILCHEVSKY A.V., SHAPTURENKO M.N. Theoretical aspects of heterosis. *Vavilov Journal of Genetics and Breeding*. 2018. №. 20 (4), pp. 482-492. ISSN 2500-0462
10. MAKOVEI M. Pollen reaction of mutant tomato forms to abiotic stress factors. *Journal Plant Breeding and Seed Production*. 2023, 124, p. 6-20. ISSN 1026-9959
11. PFAHLER P.L. Comparative effectiveness of pollen genotype selection in Higher plants. In: *Polen: Biology and Implications for Plant Breeding*. N.Y. 1982. pp. 361-366. ISBN 978-0444007384
12. SINGH SK., KAKANI VG., BRAND D., BALDWIN B., REDDY KR. Assessment of cold and heat tolerance of winter-grown canola (*Brassica napus* L.) cultivars by pollen-based parameters. In: *Journal of Agronomy and Crop Science*. 2018, No 194, pp. 225-236. ISSN 0931-2250
13. ORZAN V., IONESCU C. *Metodica și Tehnica Experimentala pentru incercarea soiurilor de legume de câmp.* București, 1989. 268 p.
14. TOMATO - UPOV (*Solanum lycopersicum* L.) V 2017 0007 TG/44/11 Rev. Geneva.

CZU: 633.11
DOI: 10.46727/c.v1.01-02-03-2025.p473-480

ВЛИЯНИЕ ИНДУЦИРОВАННОЙ ЗАСУХИ НА ДИНАМИКУ ИЗМЕНЕНИЯ ИНДЕКСА ХЛОРОФИЛЛА ФЛАГОВОГО ЛИСТА РАСТЕНИЙ ПШЕНИЦЫ (*TRITICUM AESTIVUM* L.) И ПОКАЗАТЕЛИ ЕЕ ПРОДУКТИВНОСТИ

THE INFLUENCE OF INDUCED DROUGHT ON THE DYNAMICS OF CHANGE IN THE CHLOROPHYLL INDEX OF FLAG LEAF IN WHEAT PLANTS (*TRITICUM AESTIVUM* L.) AND ITS PRODUCTIVITY INDICATORS

Платовский Николай, *к.б.н.,*
Институт генетики, физиологии и защиты растений, ГУМ

Platovschii Nicolai, *PhD, IGFPP,*
State University of Moldova
ORCID: 0000-0001-6747-8226, nicolai.platovschii@sti.usm.md

Rezumatul. *În contextul schimbărilor climatice globale, o atenție deosebită este acordată dezvoltării soiurilor de grâu cu rezistență ridicată la secetă. Acest studiu evaluează rezistența la secetă a soiurilor de grâu Moldova 614 (selecție Moldova) și Pisanka (selecție Ucraineană), cultivate în zona centrală a Republicii Moldova. Rezultatele arată că soiul Pisanka are o rezistență mai mare l a secetă și produce cu 12% mai mult decât Moldova 614 la 30% din volumul de irigare. Studiul a mai constatat că atunci când udarea a fost restricționată, indicele de clorofilă al soiului Moldova 614 a scăzut mai rapid decât al soiului Pisanka, indicând un stres fiziologic mai mare. De asemenea, se remarcă faptul că efectul secetei duce la o scădere a acumulării și a masei semințelor într-o ureche mare în comparație cu o ureche mică. Rezultatele obținute evidențiază necesitatea de a selecta soiuri rezistente și de a optimiza practicile agronomice pentru a asigura recolte stabile într-un climat în schimbare.*
Cuvinte cheie*:* *Triticum aestivum L., secetă artificiale, rezistenta la seceta, productivitatea*

Abstracts. *In the context of global climate change, special attention is paid to the development of wheat varieties with high drought tolerance. This study evaluates the drought tolerance of the Moldova 614 (Moldovan selection) and Pysanka (Ukrainian selection) wheat varieties cultivated in the central zone of the Republic of Moldova. The results show that the Pysanka variety has higher drought tolerance and exceeds the Moldova 614 yield by 12% under 30% irrigation from the PV. The study also revealed that under irrigation restriction, the chlorophyll index of the Moldova 614 variety decreases faster than that of the Pysanka variety, indicating a more pronounced physiological stress. It is also noted that the effect of drought leads to a decrease in the accumulation and weight of seeds in a large ear compared to a small ear. The results emphasize the need to select resistant varieties and optimize agronomic practices to ensure stable yields in a changing climate.*
Keywords*:* *Triticum aestivum L., artificial drought, drought resistance, productivity*

Введение

Глобальное изменение климата, сопровождающееся увеличением среднегодовой температуры и изменением режима осадков, ставит перед сельским хозяйством задачу противостояния неблагоприятным природным явлениям, влияющим на урожайность

сельскохозяйственных культур [2, с. 38]. В настоящее время особый интерес вызывает выведение генотипов с высокой засухоустойчивостью. Сорта с усредненной и стабильной продуктивностью предпочтительнее для производства, чем сорта с высокой, но изменчивой урожайностью в различных условиях возделывания [5, с. 32-33].

Создание и реализация селекционной работы по выведению засухоустойчивых генотипов пшеницы, адаптированных к конкретным агроклиматическим условиям, позволяет внедрять сорта в регионы с учетом изменчивости факторов среды и воздействия ограничивающих факторов [6, с. 48]. Засуха рассматривается, как абиотический стрессовый фактор, вызывающий водный дефицит в растениях и почве [16, с. 511]. Она тесно связана с повышенными температурами, что ежегодно приводит к значительному ущербу на посевах пшеницы, занимающих общую площадь около 200 млн га [9, с. 1987; 11, с. 196-197].

Засуха нарушает физиологические и биохимические процессы, ослабляя растения и снижая их устойчивость к другим стрессам. Морфологически это проявляется в уменьшении площади листьев, высоты растений и количества продуктивных стеблей [1, с. 144]. Засухоустойчивые растения зачастую также демонстрируют устойчивость к засолению и низким температурам, поскольку все эти стрессы связаны с обезвоживанием [10, с. 6266].

Оптимальная температура для фотосинтеза составляет около 25 °C, и повышение температуры на 1 °C в период налива зерна может снизить урожайность пшеницы на 3–4 % [13, с. 744; 17, с. 2-3]. Оценка засухоустойчивости образцов проводится в полевых условиях в засушливые годы по уровню продуктивности и влиянию засухи на рост и развитие растений. Определяют также степень влияния засухи на морфологические и физиологические показатели, такие как крупность зерна и уровень отмирания листьев [14, с. 32; 12, с. 16].

Засуху классифицируют по мощности: очень сильная (уменьшение урожая на 50 % и более), сильная (уменьшение на 20–50 %) и средняя (уменьшение менее чем на 20 %) [5, с.33]. По срокам начала выделяют весеннюю, летнюю и осеннюю засухи, а по продолжительности — краткосрочные и долгосрочные периоды [8, с. 19–23; 4, с. 25–34]. В полевых условиях для оценки засухоустойчивости применяются различные методы, включая использование засушников, которые создают контролируемые условия засухи.

Лабораторные методы имеют свои преимущества, так как максимальная реакция растений проявляется на стадии прорастания [15, с. 175-176]. Однако исследования, охватывающие весь период онтогенеза, более информативны, так как позволяют изучать отдельные и совместные процессы, протекающие в растительном организме на протяжении всего развития [7, с. 292; 3, с. 50].

Цель данного исследования заключалась в оценке засухоустойчивости генотипов пшеницы местной и зарубежной селекции, культивируемых в центральной зоне Республики Молдова, а также влиянии продолжительной засухи на показатели роста, развития и урожайности.

Материалы и методы

Объектом исследования являлись растения пшеницы (*Triticum aestivum* L.) сортов Молдова 614 (молдавская селекция) и Писанка (украинская селекция), культивируемые на опытном поле Института Генетики, Физиологии и Защиты растений. Осенью были проведены посевы в открытый грунт для прохождения яровизации. С наступлением весеннего периода, в

фазе выхода в трубку, растения переносились в лабораторные условия в вегетационные сосуды объемом 0,012 м³.

Освещение поддерживалось в режиме 16 часов день и 8 часов ночь, с интенсивностью света от 400 до 800 мкмоль·м$^{-2}$·с$^{-1}$, меняющейся по мере роста растений. После месячной акклиматизации температура соответствовала средней уличной, а полив варьировал: контрольные растения получали 70% от полной влагоемкости (ПВ), опытные — 50% и 30% от ПВ. Уровень полива тщательно контролировался весовым методом и с помощью сенсоров влажности и температуры почвы, что обеспечивало точность измерения.

В ходе эксперимента измерялись ростовые показатели: филокрон, площадь листовой поверхности, индекс хлорофилла (с помощью хлорофиллометра CCM200plus) и активность ФС-2 флагового листа (флуориметром PAM-2100). При созревании растения срезались у основания стебля для измерения надземной биомассы, а после высушивания почвы — подземной биомассы. Это дало возможность оценить распределение биомассы между надземной и подземной частями растений. Результаты анализировались в трехкратной повторности с использованием программы Statistica 10 и Microsoft Excel.

Результаты и обсуждения

С практической точки зрения наибольший интерес представляют сорта, способные давать максимальные урожаи в условиях жесткой засухи. Засухоустойчивые растения способны удерживать и более экономно расходовать воду в условиях ее дефицита. Растения пшеницы сорта Писанка характеризуется более высокой засухоустойчивостью (8,5 балов) [18] по сравнению с сортом Молдова 614. Стоит отметить, что сорт Писанка имеет более высокую степень повреждения фузариозом колоса, по сравнению с сортом Молдова 614. Для оценки влияния индуцированной засухи проводились исследования динамики изменения индекса хлорофилла флагового листа, который способствует образованию 50% наполненности семени сухим веществом. Хлорофилл — это пигмент, который определяет работу фотосинтетического аппарата, в связи с чем его содержание может служить как показателем оценки работы фотосинтеза, так и показателем состояния растения, в частности, фотосинтетического аппарата при действии неблагоприятных факторов среды.

Замеры индекса хлорофилла демонстрируют, что сорт Писанка характеризуется более высоким накоплением хлорофилла на начальном уровне развития флагового листа, по сравнению с сортом Молдова 614 (рис.1). Следует отметить, что перед началом замеров (перед выходом флагового листа) растения опытных вариантов доводились до нормы полива 70% от ПВ, в связи с чем на начальном этапе развития показания индекса хлорофилла как в опытном, так и в контрольном варианте сохранялись на одинаковом уровне, в дальнейшем, по мере старения листа, показания индекса хлорофилла линейно снижаются. У вариантов, которые имели 30% полива от ПВ снижение уровня хлорофилла идет быстрее и достигает нулевых значений на 27 день раньше, чем у контрольных вариантов у двух исследуемых сортов.

Установлено, что различия между сортами по показанию индекса хлорофилла составляют, в среднем, на протяжении всего периода вегетации 12 – 15 ед. (рисунок 1). Сорт Молдова 614 отличается от сорта Писанка по скорости снижения индекса хлорофилла на 2 дня раньше, что отчетливо видно на опытном варианте с 50%-ным поливом от ПВ. Стоит отметить, что динамика снижения индекса хлорофилла сорта Писанка имеет тенденцию к более сильному наклону кривой, по сравнению с сортом Молдова 614, однако нулевые значения

раньше достигаются сортом Молдова 614. На рисунке 2 продемонстрированы различия по скорости старения между вариантами, подвергнутыми разному уровню полива от ПВ.

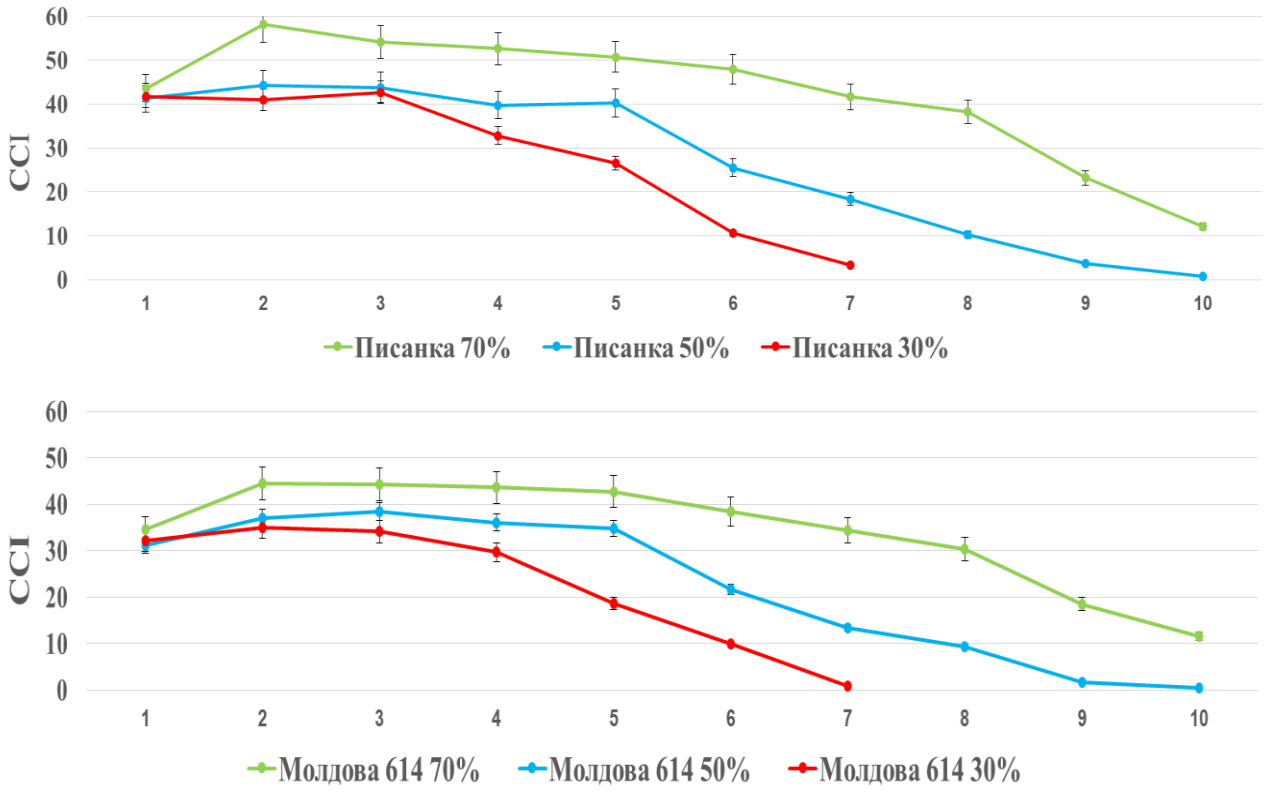


Рис. 1. Динамика изменения индекса хлорофилла флагового листа сортов Молдова 614 и Писанка при действии индуцированной засухи. А сорт Писанка, В сорт Молдова 614, на оси х указаны квартальные замеры (один квартал соответствует 3 дням)

Установлено, что листовой аппарат растений пшеницы у вариантов с поливом 30% от ПВ высыхает на 3 дня раньше, по сравнению с колосом.

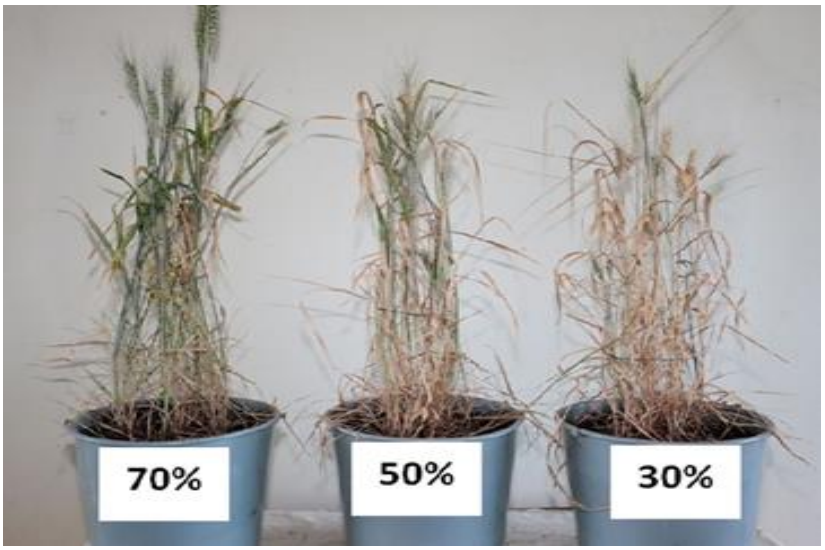


Рис. 2. Внешний вид растений пшеницы сорта Молдова 614, выращенных при разном уровне полива при воздействии индуцированной засухи

Это свидетельствует о том, что растительный организм, по-видимому, направляет запасы воды и питательных веществ на получение урожайности за счет снижения поддержания биомассы растений, что отражается на средней высоте растений, площади флагового листа и снижении активности ФС-2.

Данные таблицы 1 демонстрируют, что варианты, подвергнутые действию индуцированной засухи, имеют тенденцию к снижению накопления семян в маленьком колосе, что связано с размером колосьев. Необходимо отметить, что снижение суммы семян происходит линейно с уровнем полива, и соответственно, сильно зависит от степени засухи. Так степень засухи 50% от ПВ снижает среднее количество семян на 5%, а действие засухи 30% от ПВ снижает на 30%. Естественно, низкое количество семян в колосе может привести к снижению урожайности, однако, не менее важным является и наполненность семян сухим веществом, крахмалом. Как отмечалось ранее, с уровнем полива отмечается и быстрое старение листового аппарата, что отражается на динамике изменения индекса хлорофилла и площади флагового листа, что может сказываться и на наполненности семян сухим веществом.

Таблица 1. Количество и вес семян в колосе в зависимости от уровня воздействия индуцированной засухи

Критерии	**Писанка**			**Молдова 614**		
Количество семян в колосе, шт						
	70% от ПВ	**50% от ПВ**	**30% от ПВ**	**70% от ПВ**	**50% от ПВ**	**30% от ПВ**
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Большой колос	26,5	30,8	20,4	26,8	31	23
Маленький колос	13,6	7,8	8,06	10,9	10,06	9,2
Сумма семян	40,16 (±1,26)	38,75 (±1,34)	28,50 (±1,01)	37,80 (±1,24)	41,06 (±1,26)	32,2 (±1,12)
t-критерий для независимой выборки				*8,15	*7,76	*24,4
t-критерий для парной выборки		**8,79	**56,55		**7,6	**21,21
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Вес семян из колоса, гр.						
Большой колос	0,267	0,108	0,100	0,336	0,117	0,043
Маленький колос	0,231	0,227	0,145	0,181	0,228	0,152
Общий вес семян	0,498 ±0,023	0,336 ±0,026	0,245 ±0,011	0,517 ±0,034	0,346 ±0,024	0,195 ±0,016
t- критерий для независимой выборки				*7,41	*7,41	*55,14
t-критерий для парной выборки		**147,52	**150,6		**71,56	**110,32

**для уровня значимости 0,05 - 2,101*
***для уровня значимости 0,05 - 2,262*

Данные по средней массе семян в колосе, представленные в таблице 1, демонстрируют, что действие индуцированной засухи приводит не только к снижению количества семян в колосе, но и к снижению наполненности семени сухим веществом. Установлено, что влияние

засухи, в основном, приводит к снижению наполненности семян в крупном колосе, таким образом наблюдается прямая корреляция между количеством семян в большом колосе и их наполненностью при действии засухи. Действие засухи 30% от ПВ приводит к снижению средней наполненности семени в колосьях на 37 – 50%. В основном, снижение наполненности семян происходит в большом колосе, который приводит к общей потере урожайности от засухи (30% от ПВ) на 70- 90%, по сравнению контролем, в то время, когда в малом колосе при действии засухи урожайность снижается на 30 – 48%. Сорт пшеницы Писанка по индексу хлорофилла и по массе семян превосходит сорт Молдова 614. Так, установлено, что урожайность сорта Писанка выше сорта Молдова 614 на 12% только при действии засухи 30% от ПВ, в то время, когда действие засухи 50% от ПВ не приводит к значимым отличиям, а в контрольном варианте наполненность семян выше у сорта Молдова 614, по сравнению с сортом Писанка. Необходимо отметить, что снижение урожайности сорта Молдова 614 у варианта 30% от ПВ происходит за счет снижения наполненности семян в большом колосе. Также отмечается, что снижение наполненности семян полностью коррелирует с динамикой изменения индекса хлорофилла флагового листа сорта Молдова 614 (рисунок 1).

Выводы

Сорт Писанка обладает более высокой засухоустойчивостью, по сравнению с сортом Молдова 614, что делает его более предпочтительным для условий жесткой засухи. Однако, сорт Писанка сильнее подвержен снижению количества семян в колосе, а также зараженности фузариозом, что может ограничивать его использование в определенных агроклиматических условиях.

Писанка демонстрирует более высокие значения индекса хлорофилла на начальном этапе, что указывает на лучшую фотосинтетическую активность. Однако, отмечается и интенсивное снижение индекса хлорофилла, по сравнению с сортом Молдова 614 и различия по достижению нулевых значений индекса хлорофилла составляют в среднем 2 -3 дня, что свидетельствует о выраженном физиологическом стрессе.

Растения с 30% полива от ПВ стареют быстрее, что приводит к снижению биомассы. Листья сортов с низким уровнем полива высыхают на 3 дня раньше, по сравнению с колосьями, указывая на перераспределение ресурсов в условиях водного дефицита.

Индуцированная засуха приводит к значительному снижению количества семян в колосе: при 30% полива от ПВ наблюдается снижение на 30%, а при 50% — на 5%. Наполненность семян также снижается, при этом 30% полива от ПВ приводит к уменьшению наполненности на 50–37%, что критически сказывается на урожайности.

Сорт Писанка имеет урожайность на 12% выше, по сравнению с Молдова 614 при 30% полива, что подтверждает его преимущества в условиях ограниченного водоснабжения. Однако при 50% полива различия в урожайности незначительны, а в контрольных вариантах сорт Молдова 614 имеет более высокие показатели урожайности, по сравнению с сортом Писанка. Это может быть связано как с физиологическим состоянием, так и с работой фотосинтетического аппарата на начальных этапах.

Снижение наполненности семян коррелирует с динамикой изменения индекса хлорофилла, что подчеркивает важность фотосинтетической активности для формирования урожая. Это указывает на необходимость поддержания оптимальных условий для фотосинтеза, особенно в условиях засухи.

Благодарность. *Исследование проводилось в рамках подпрограммы 011101, финансируемой Министерством образования и научных исследований РМ.*

Список литературы

1. ГОНЧАРОВА, Ю. К.; БРАГИНА, О. А.; ЯКУБА, Ю. Ф. Механизмы засухоустойчивости и методы анализа устойчивости по признаку. В: *II Международная научно-практическая конференция «Современные подходы и методы в защите растений».* 2020, с. 144-145.
2. ЕГОРОВ, Ю В.; КИРИЧЕНКО, А. В.; ЗАЙЦЕВА, Р. И.; КОМАРОВ, Н. М. Метод определения засухоустойчивости зерновых культур. В: *Евразийский Союз Ученых* (ЕСУ), 2019. # 3 (60), с. 37-41. DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2019.5.60.37-41
3. ЛЮБИМОВА, А. В.; МАМАЕВА, В. С.; МЕНЩИКОВА, А. А. Генетическая засухоустойчивость современных сортов овса посевного как ответ глобальному изменению климата. В: *Аграрный вестник Урала.* 2022. № 06 (221), с. 49-59. DOI: 10.32417/1997-4868-2022-221-06-49-59.
4. МАЛЬЦЕВА, Л. Т.; ФИЛИППОВА, Е. А.; БАННИКОВА, Н. Ю.; КАТАЕВА, Н. В. Влияние засух на хозяйственно ценные признаки яровой мягкой пшеницы в условиях лесостепной зоны Курганской области В: *Вестник Омского ГАУ.* 2021. № 3 (43), с. 25-34.
5. САФОНОВА, И. В.; АНИСЬКОВ, Н. И. Индексная оценка засухоустойчивости и адаптивности перспективных сортов диплоидной озимой ржи в контрастных условиях выращивания В: *Аграрный вестник Урала.* 2023. № 07 (236), с. 32-45. DOI: 10.32417/1997-4868-2023-236-07-32-45.
6. ТИМИНА, М. А.; КОБЫЛЯНСКИЙ, В. Д.; БУТКОВСКАЯ, Л. К. Использование первичного семеноводства озимой ржи. В: *Вестник КрасГАУ*. 2020. № 5, с. 48-53.
7. УДОВЕНКО, Г. В. *Методы оценки устойчивости растений к неблагоприятным условиям среды*. Сборник статей под ред. д-ра биол. наук. Удовенко Г. В. Ленинград. Колос. 1976, с. 318.
8. ЧЕКАНИН, С. Г.; ОСЬКИН, А. А.; СЕЙФУЛИНА, Ш. и др. Оценка влияния различных типов засух на продуктивность возделывания культур. В: *Известия Оренбургского Государственного аграрного университета*. 2020. № 1 (81), с. 19-23.
9. JAGADISH, S.; WAY, D.; SHARKEY, T. Scaling plant responses to high temperature from cell to ecosystem. In: *Plant, Cell and Environment*. 2021. Vol. 44. No. 7, pp. 1987-1991. DOI: 10.1111/pce.14082.
10. KUMAR, A.; DIXIT, S.; RAM, T. S. et al. Breeding high-yielding drought-tolerant rice: Genetic variations and conventional and molecular approaches. In: *Journal of Experimental Botany*. 2014. Vol. 65 (21), pp. 6265-6278. DOI: 10.1093/jxb/eru363
11. LEPEKHOV, S.B. Canopy temperature depression for drought and heat stress tolerance in wheat breeding. In: *Vavilov Journal of Genetics and Breeding.* 2022. 26(2), pp. 196-201. DOI: 10.18699/VJGB-22-24 (in Russian)
12. MANUKYAN, I. R.; BASIYEVA, M. A.; MIROSHNIKOVA, E. S.; ABIYEV, V. B. Assessment of the adaptability of winter wheat genotypes to the arid conditions of the foothill zone of the Central Caucasus. In: *Agrarian Buletin of the Urals*. 2019. No. 5 (184), pp. 16-22. DOI: 10.32417/article_5d5151b14b9cf7.14014444. (In Russian)
13. NAGAI, T.; MAKINO, A. Differences between rice and wheat in temperature response of photosynthesis and pant growth. In: *Plant Cell Physiol*. 2009. 50(4), pp.744-755. DOI: 10.1093/pcp/pcp029
14. PAKUL, V. N.; MARTYNOVA, S. V.; ANDROSOV, D. E. Assessment of the adaptive capacity and stability of spring barley in the conditions of the northern forest-steppe of the Kuznetsk basin. In: *Achievements of science and technology of AIC*. 2018. Vol. 32. No.1, pp. 32-34. DOI: 10.24411/0235-2451-2018-10106. (in Russian)
15. PLATOVSCHII, N.; ZDIORUK, N.; CĂLUGĂRU-SPĂTARU, T. Primary diagnostics of drought resistance of wheat genotypes under osmotic stress. In: *Genetica, fiziologia şi ameliorarea plantelor*, Ed.

8, 7-8 octombrie 2024, Chişinău. Chişinău: Centrul Editorial-Poligrafic al Universităţii de Stat din Moldova, 2024, Ediția 8, pp. 174-179. ISBN 978-9975-62-766-5. DOI: 10.53040/gppb8.2024.29

16. SATTAR, S.; AFZAL, R.; BASHIR, I.; NAWAZ B.; SHAHID, A. Biochemical, molecular and morpho-physiological attributes of wheat to upgrade grain production and compete with water stress. In: *International Journal of Innovative Approaches in Agricultural Research*. 2019. Vol. 3. No. 3, pp. 510-528. DOI: 10.29329/ijiaar.2019.206.16.
17. WARDLAW, I.F.; DAWSON, I.A.; MUNIBI, P.; FEWSTER, R. *The tolerance of wheat to high temperatures during reproductive growth. I. Survey procedures and general response patterns*. Aust. J. Agric. Res. 1989. 40(1), pp. 1-13. DOI: 10.1071/AR9890001.
18. https://rushoz.ru/articles/ozimaya-pshenitsa/sort-ozimoy-pshenitsy-pisanka.html?ysclid=m6z0emb0tw212424300 (просмотрен 02.2025)