

POLIMORFISMUL RAPD-PCR LA PLANTELE GENULUI MENTHA

Maria DUCA*, **Angela PORT***, **Svetlana REZINCIUC**, **Steliana CLAPCO***,
Vasile CIOBANU, **Maria PISOV**

Catedra Biologie Vegetală

**Centrul universitar de Biologie Moleculară, UnAȘM*

In this study, the genetic diversity of one wild-growing form of *Mentha spicata* and four hybrids from the collection of mint of Moldova State University has been evaluated with random amplified polymorphic DNA (RAPD) markers. The highest level of molecular polymorphism was ascertained in wild-growing *Mentha spicata*. These results are important for the exploitation of new genetic materials of *Mentha* in plant amelioration and selection of genotypes with superior quality.

Valorificarea acelorasi linii parentale pentru obtinerea formelor hibride are ca efect epuizarea germoplasmei, corelată cu diverse efecte negative. În acest context, un obiectiv prioritar al amelioratorilor constă în diversificarea și conservarea germoplasmei prin utilizarea unui număr mai mare de genotipuri în calitate de linii parentale, fapt ce determină atât sporirea productivității, cât și o creștere a rezistenței formelor hibride la condiții nefavorabile, boli și dăunători [3-6].

Explorarea efectului de heterozis depinde în primul rând de cunoașterea fondului genetic disponibil și de selectarea formelor cu capacitate combinativă înaltă, care ar genera caractere noi valoroase. Surse de gene de interes cu un aport major în sporirea calității plantelor cultivate sunt formele spontane.

Speciile de *Mentha* prezintă interes economic ca materie primă pentru obținerea uleiurilor esențiale cu vaste aplicări practice (industria alimentară și cosmetică, farmaceutică, medicină) [10,13,14,18]. Ele sunt caracterizate printr-o variabilitate morfologică și biochimică impunătoare, producând o largă varietate de monoterpene specifice (carvonă, dihidrocarvonă, mentonă, mentol, linalol și linalilacetat), în diferite proporții și combinații [1,7,8,11,12]. Cunoașterea variabilității moleculare a plantelor de mentă este fundamentală pentru a obține resurse genetice noi, necesare selecției de genotipuri de calitate superioară.

O metodă rapidă și relativ simplă de identificare a variabilității genetice este tehnica RAPD (Random amplified polymorphic DNA) [3,4,6,16,17].

Scopul prezentei lucrări constă în relevarea unor particularități genetice specifice prin analiza polimorfismului RAPD-PCR la diverse genotipuri de mentă.

Material și metode

În calitate de material biologic au servit cinci genotipuri de mentă: *Mentha spicata* – întâlnită spontan în regiunea raionului Ialoveni (Mileștii Mici) și patru forme hibride, notate convențional – La-21 (selectată din descendența generativă F₁ a *M. longifolia*), MS41-M4 (*M. sachalinensis* x *M. incana*), 120-11 [(*M. piperita* F₃ x *M. incana*)F₂] și 11P-310 [(*M. sachalinensis* x *M. royleana*)F₂ x *M. piperita* F₃ x *M. spicata*].

ADN-ul a fost izolat din materialul vegetal în azot lichid, cu DNazol (Gibco BRL) conform protocolului propus de producător. Conținutul a fost cuantificat prin electroforeză și măsurare spectrofotometrică [9].

Mediul de reacție PCR (25μl) a inclus: 50 ng ADN, dNTP, 200μM de fiecare tip, 1 μM de primer (decameri, MWG-Biotech AG, Germania), 1,25 unități/pe reacție GoTaq Flexi ADN-polimeraza în soluția tampon corespunzătoare cu pH 8,5 și MgCl₂ 2,5 mM. Programul de amplificare: denaturarea la 95°C – 3 min. urmată de 45 cicluri: 95°C – 1 min., 36°C – 1 min., 72°C – 2 min. și elongarea finală 72°C – 5 min. Ampliconii au fost analizați prin electroforeză în gel de agaroză 1,6% în prezența bromurii de etidiu 0,5 μg/ml în soluție tampon de migrare 1x TAE la intensitatea de 93 V în camera de electroforeză Biocom (Rusia). Pentru determinarea maselor moleculare relative ale produselor de amplificare au fost utilizate probe cu martori – 100 bp DNA Ladder (Promega). Ampliconii obținuți au fost notați conform primerului asociat cu dimensiunea ampliconului, de ex.: P36₈₀₀ – amplicon de 800 pb obținut în rezultatul PCR-ului cu primerul P36. Au fost utilizați șapte primeri arbitrari cu un conținut înalt al bazelor G și C de 60–90%: P28 (GACCGCTTGT), P36 (CCGAATTCGC), P37 (CTGACCAGCC), P44 (GGACCCCGCC), P46 (GGTTGGGGAG), P48 (GCGGTGCTCG), P49 (GACAGCCTA).

Rezultate și discuții

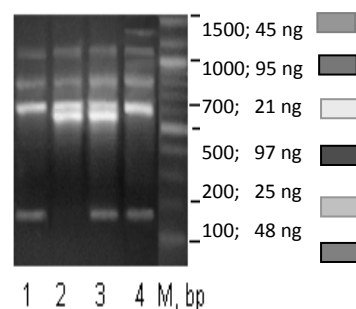
Analiza produselor RAPD cu primerii: P28, P36, P37, P44, P46, P48 și P49 a pus în evidență profile electroforetice heterogene atât după greutatea moleculară a ampliconilor, cât și după intensitatea fluorescenței, sugerând cantități diferite ale produsului de amplificare. Primerii testați au generat un număr variabil de ampliconi (Fig. 1,2).

Analiza spectrelor RAPD cu primerul P28: 5'-GACCGCTTGT-3' a pus în evidență atât benzi polimorfe, cât și benzi nespecifice, cu o fluorescență variată și cu o masă diferită a produselor de amplificare (Fig. 1A). Profilul genotipurilor studiate în urma reacției PCR a generat 17 ampliconi cu lungimi de 180-1300 pb și cu o masă de 95-21 ng. Astfel, la toate genotipurile analizate s-au obținut 3 benzi comune (P28₁₀₀₀, P28₉₀₀, P28₇₀₀), două dintre care de o fluorescență medie și, respectiv, o bandă cu fluorescență mare.

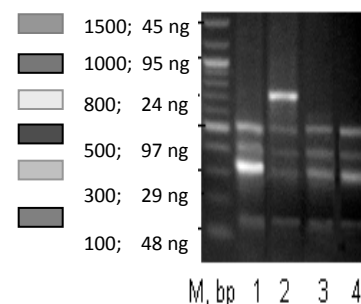
Genotipul La-21 se caracterizează printr-o bandă polimorfă cu o fluorescență medie (P28₁₃₀₀). Restul 16 produse de amplificare cu acest primer au prezentat un polimorfism estimat prin prezența/absența și cantitate.

A.

P28: 5'-GACCGCTTGT-3'				
<i>M. spicata</i>	MS41-M4	11P-310	La-21	Mr, bp
				1300
				1000
				900
				700
				600
				180

**B.**

P36: 5'-CCGAATTCGC-3'				
<i>M. spicata</i>	MS41-M4	11P-310	La-21	Mr, bp
				700
				500
				400
				300
				180

**C.**

P37: 5'-CTGACCAGCC-3'				
<i>M. spicata</i>	MS41-M4	11P-310	La-21	Mr, bp
				1000
				900
				800
				700
				600
				500
				400
				300
				200
				100

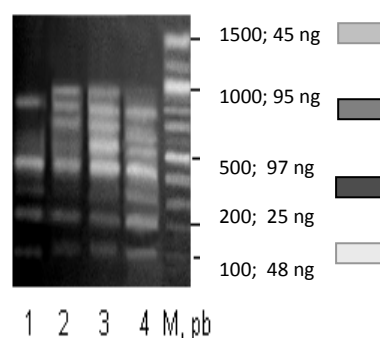


Fig.1. Profilul electroforetic generat de primerii P28 (A), P36 (B), P37 (C) și reprezentarea schematică RAPD.

Spectrele electroforetice obținute în rezultatul PCR cu primerul P36 5'-CCGAATTCGC-3' au prezentat un polimorfism mai pronunțat (Fig. 1B). Acest primer a generat 17 componente polinucleotidice cu dimensiuni de 180-700 pb, variabili după intensitate, cu o masă de 21-97 ng. Benzile P36₅₀₀, P36₄₀₀ și P36₃₀₀ la *M. spicata* au intensitatea maximă a fluorescenței, în cazul 11P-310 și La-21 intensitatea fluorescenței este medie, iar la MS41-M4 – minimă. Primerul P36 conține o bandă P36₁₈₀ cu o fluorescență medie comună pentru toate genotipurile și, în cazul genotipului MS4-MS4, o bandă polimorfă P36₇₀₀ cu o fluorescență mare.

La PCR cu primerul P37: 5'-CTGACCAGCC -3' s-a determinat un polimorfism mai pronunțat (Fig. 1C). Acest primer a generat 33 componente polinucleotidice cu dimensiuni de 100-1000 pb, variabili în conținut și cu o masă de 21-97 ng. Profiluri RAPD ale primerului P37 au demonstrat cinci produși de amplificare comuni cu o intensitate și masă diferită: P37₁₀₀, P37₂₀₀, P37₃₀₀, P37₄₀₀ și P37₈₀₀. Genotipurile MS41-M4 și 11P-310 au 4 benzi comune identice după intensitatea fluorescenței și a masei (P37₇₀₀, P37₈₀₀, P37₉₀₀ și P37₁₀₀₀). Un tablou analog se urmărește în cazul genotipurilor La-21 și 11P-310 care au o bandă comună (P37₆₀₀). Pentru genotipurile 11P-310 și La-21 este caracteristică banda P37₅₀₀ cu intensitate maximă, iar pentru genotipul MS41-M4 – aceeași bandă cu o intensitate medie.

Spectrele electroforetice obținute în rezultatul PCR cu primerul P44: 5'-GGACCCCGCC -3 au prezentat un polimorfism mai puțin pronunțat (Fig. 2A). Acest primer a generat 12 componente polinucleotidice cu dimensiuni de 150-400 pb variabili în conținut și cu o masă de 25-38 ng.

Analiza spectrelor RAPD a genotipurilor studiate cu primerul P44 a pus în evidență separarea a două benzi electroforetice polimorfe P44₄₀₀ și P44₃₀₀ la *M. spicata* și la MS41-M4, precum și două benzi nespecifice prezente la toate genotipurile studiate. Toate benzile obținute au aceeași intensitate a fluorescenței.

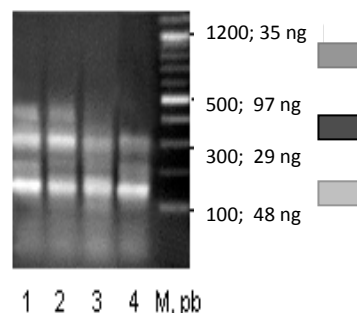
Primerul P46: 5'-GGTTGGGGAG -3' a generat trei benzi nespecifice cu o intensitate a fluorescenței variată (Fig. 2B). La genotipul *M. spicata* este prezentă o bandă polimorfă caracteristică doar acestui genotip.

În cazul analizei spectrelor electroforetice generate de primerul P48: 5'-GCGGTGCTCG -3' se observă benzi cu o fluorescență variată (Fig. 2C). Trei benzi dintre cele generate sunt caracteristice tuturor genotipurilor, doar că au o fluorescență diferită. Cel mai polimorf este genotipul *M. spicata*, având trei benzi polimorfe. Genotipurile La-21 și MS 41-M4 au generat câte o bandă polimorfă.

La analiza spectrelor electroforetice generate de primerul P49: 5'-GACAGCCTA -3' s-au relevat patru benzi nespecifice cu o fluorescență variată: mare, medie și mică, în total 19 (Fig. 2D). Banda P49₆₀₀ prezentă la toate genotipurile are intensitatea fluorescenței mare, benzile P49₂₀₀ și P49₁₀₀ au intensitatea benzilor medie și mică. Banda P49₅₀₀ a fost înregistrată la trei genotipuri, cu excepția MS41-M4.

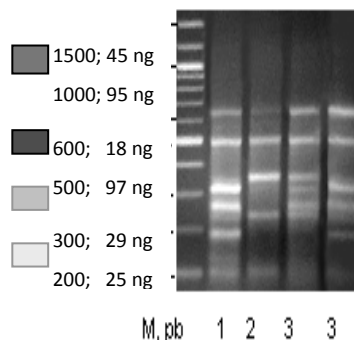
A.

P44: 5'-GGACCCCGCC -3'				
<i>M. spicata</i>	MS41-M4	11P-310	La-21	Mr, bp/m
				400
				300
				200
				150



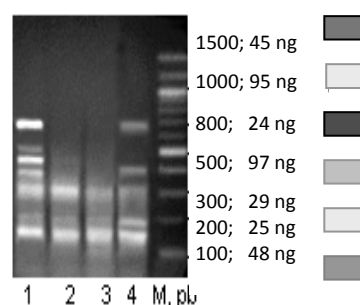
B.

P46: 5'-GGTTGGGGAG -3'				
<i>M. spicata</i>	MS41-M4	11P-310	La-21	Mr, bp/m
				600
				5007
				420
				300
				280
				260
				200
				150
				100



C.

P48: 5'- GCGGTGCTCG -3'				
<i>M. spicata</i>	MS41-M4	11P-310	La-21	Mr, bp/m
				700
				500
				450
				400
				300
				200
				150
				100



D.

P49: 5'- GACAGCCTA -3'				
<i>M. spicata</i>	MS41-M4	11P-310	La-21	Mr, bp/m
				600
				500
				450
				200
				100

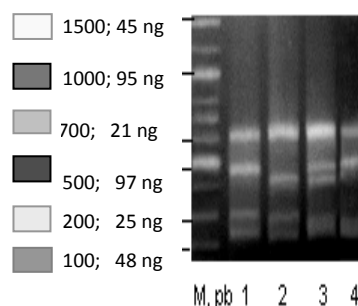


Fig.2. Profilul electroforetic generat de primerii P44 (A), P46 (B) P48 (C), P49 (D) și reprezentarea schematică RAPD: M – martor; 1 – *M. spicata*; 2 – MS41-M4; 3 – 11P-310; 4 – La-21.

Generalizând rezultatele obținute, putem constata că nivelul polimorfismului diferă de la un genotip la altul, cel mai înalt grad al diversității genetice înregistrându-se la forma spontană *Mentha spicata*. Conform numărului total de ampliconi nespecifici, cei mai informativi sunt primerii P36, P37 și P48.

Referințe:

- Al-Rawashdeh I. Molecular Taxonomy Among *Mentha spicata*, *Mentha longifolia* and *Ziziphora tenuior* Populations using the RAPD Technique // *Jordan Journal of Biological Sciences*, 2011, vol.4, no 2, p.63-70.
- Duca M., Savca E., Port A. Fiziologia vegetală. Tehnici speciale de laborator. -Chișinău, 2001.
- Fenwick A.L., Ward S.M. Use of Random Amplified Polymorphic DNA Markers for Cultivar Identification in Mint // *Hortscience*, 2001, vol. 36, p.761-764.
- Jeya Prakash S.P., Biji K.R., Michael Gomez S., Ganesa Murthy K. Genetic diversity analysis of sorghum (*Sorghum bicolor* L Moench) accessions using RAPD markers // *Indian J. Crop Science*, 2006, vol.1, no 1-2, p.109-112.
- Kumar P., Gupta V., Misra A. et al. Potential of Molecular Markers in Plant Biotechnology // *Plant Omics Journal*, 2009, vol.2, no 4, p.141-162.
- Leal A.A., Mangolin C.A. et al. Efficiency of RAPD versus SSR markers for determining genetic diversity among popcorn lines // *Genet. Mol. Res.*, 2010, vol. 9, no 1, p.9-18.
- Massimo M. Plasticity and genotypic variation in some *Mentha × verticillata* hybrids // *Biochemical Systematics and Ecology*, 1990, vol.8, no 7-8, p.493-502.
- Mosnyanski S., Ball T., Sink K. Somatic hybridization in mint: identification and characterization of *Mentha piperita x M. spicata* hybrid plants // *Theor. Appl. Genet.*, 1998, vol.96, p.683-687.
- Sambrook J., Russel D.W. Molecular cloning: a laboratory manual. Vol. II. 3th edition. - New-York, 2001.
- Sharafi S., Rasooli I., Owlia P. et al. Protective effects of bioactive phytochemicals from *Mentha piperita* with multiple health potentials // *Pharmacogn. Mag.*, 2010, vol.6, no 23, p.147-153.
- Shasany A.K., Darokar M.P., Dhawan S., Gupta A.K., Gupta S., Shukla A.K., Patra N.K., Khanuja S.P.S. Use of RAPD and AFLP Markers to Identify Inter- and Intraspecific Hybrids of *Mentha* // *Journal of Heredity*, 2005, vol.96, no 5, p.542-549.

12. Shinwari Zabta Khan, Sidra Sultan, Tariq Mahmood. Molecular and morphological characterization of selected mentha species // Pak. J. Bot, 2011, vol.43, no 3, p.1433-1436.
13. Soković M., Vukojević J., Marin P., Brkić D., Vajs V. Chemical Composition of Essential Oils of Thymus and Mentha Species and Their Antifungal Activities // Molecules, 2009, vol.14, p.238-249.
14. Sousa P., Linard C., Azevedo-Batista D., Oliveira A.C. et al. Antinociceptive effects of the essential oil of *Mentha x villosa* leaf and its major constituent piperitenone oxide in mice // Brazilian Journal of Medical and Biological Research, 2009, vol. 42, p.655-659.
15. Sutour S., Bradesi P., Casanova J., Tomi F. Composition and chemical variability of *Mentha suaveolens ssp. suaveolens* and *M. suaveolens ssp. insularis* from Corsica // Chem. Biodivers., 2010, vol.7, no 4, p.1002-1008.
16. Verma N., Koche V., Tiwari K.L., Mishra S.K. RAPD analysis reveals genetic variation in different populations of *Trichodesma indicum* – A perennial medicinal herb // African Journal of Biotechnology, 2009, vol.8, no 18, p.4333-4338.
17. Williams J., Kubelik A. DNA polymorphisms amplified by arbitrary primers are useful as genetic markers // Nucleic Acid, 1990, p.6220–6229.
18. Zineb E. et al. GC/MS Analysis and Antibacterial Activity of the Essential Oil of *Mentha Pulegium* // Research Journal of Agriculture and Biological Sciences, 2010, vol.6, no 3, p.191-198,

Prezentat la 07.07.2012

POLIMORFISMUL BIOCHIMIC LA PLANTELE GENULUI *MENTHA*

**Vasile CIOBANU, Maria PISOV, Svetlana REZINCIUC, Angela PORT*, Maria DUCA*,
Veaceslav REVA, Steliana CLAPCO***

Catedra Biologie Vegetală

**Centrul universitar de Biologie Moleculară, UnAȘM*

Electrophoretic protein profiles, oil composition and morphological traits were used to study the genetic diversity of wild-growing *Mentha spicata* and four hybrids from the collection of mint of the Moldova State University. It was found out that forms with different origin and morphological peculiarities are characterized by a similar essential oil composition, rich in the carvone 60-65% and menthol 58-70%. SDS-PAGE analysis revealed 30 polypeptide components with relative molecular weights in a range of 14,15-90,0 kDa, which showed molecular heterogeneity average of 43%. A negative correlation was found among morphological parameters (inflorescence, leaf and plant length) of *Mentha spicata* and quantity of the main terpenoid - carvone. Also, a more pronounced protein polymorphism was established in the wild-growing form.

Studiul polimorfismului la plante poate contribui la identificarea markerilor moleculari utilizați în analiza genetică și filogenetică, la conservarea biodiversității, la elaborarea unor programe rapide și eficiente de ameliorare a plantelor, asistate de markeri linkați cu caracterul dorit [10,17].

Particularitățile genetice specifice ale plantelor pot fi puse în evidență prin intermediul markerilor ADN și al markerilor biochimici ai metabolismului secundar, reprezentați prin terpene și fenoli, și ai metabolismului primar – proteinele, care în calitate de produși ai expresiei genelor reflectă variabilitatea biochimică și genetică a organismului [1,3-5,8].

Heterogenitatea proteică este determinată de variabilitatea alelică și poate fi evidențiată prin analiza electroforetică. Astfel, diferite genotipuri, soiuri, biotipuri și linii pot fi diferențiate în baza spectrului electroforetic [9].

Plantele genului *Mentha* sunt surse bogate în uleiuri eterice cu compoziție variată, folosite ca aromatizanti în industria alimentară și cosmetică sau ca remedii cu acțiune anestezică, antispasmodică, antioxidantă, antibacteriană și antiinflamatoare în farmaceutică. În acest context, capătă amploare studiul diversității genetice a plantelor de *Mentha* ce furnizează informații utile pentru elaborarea noilor strategii de ameliorare, direcționate spre creșterea cantitativă a masei verzi și, ca urmare, a productivității de ulei, sinteza preferențială a metaboliților secundari de valoare economică, reglarea adaptabilității plantelor față de condițiile mediului etc. [2,6,7,12-15]. Scopul lucrării a constat în evidențierea corelațiilor dintre aspectul morfologic a cinci forme de mentă de origine diferită și polimorfismul biochimic la nivel de terpenoizi și proteine.

Material și metode

Investigațiile morfofiziologice și biochimice au fost realizate pe cinci genotipuri de mentă: *Mentha spicata* – întâlnită spontan în regiunea raionului Ialoveni (Mileștii Mici) și patru forme hibride, notate convențional – La-21 (selectată din descendența generativă F₁ a *M. longifolia*), MS41-M4 (*M. sachalinensis* x *M. incana*), 120-11 [(*M. piperita* F₃ x *M. incana*)F₂] și 11P-310 [(*M. sachalinensis* x *M. royleana*)F₂ x *M. piperita* F₃ x *M. spicata*].

În calitate de material experimental pentru electroforeza denaturantă a proteinelor și cromatografia schimbătoare de ioni au fost utilizate frunze de mentă lipsite de pețiol. Studiul compoziției chimice a uleiurilor s-a efectuat prin metode de determinare a indicelui de refracție, a activității optice, densității, ponderii de alcooli primari și secundari. Componentii individuali au fost identificați prin metoda spectrală în regiunea UV în baza temperaturii de topire a derivaților, cromatografie gaz-lichid și pe plăci de silufol [16]. Extractul sumar de proteine ușor solubile a fost obținut prin metode standard, fiind utilizată următoarea soluție-tampon: Tris-HCl 0,628 mM, pH=8,0, acid ascorbic 0,03%, EDTA 1 mM [11].

Profilurile SDS-PAGE au fost obținute în plăci verticale de poliacrilamidă, 12,5%. Separarea electroforetică s-a realizat la 30 mA, 180 V, fiind utilizat aparatul de electroforeză model „Himifil AVGA-2” (Estonia). Operațiile postelectroforetice s-au realizat conform metodei standard [11]. Masele moleculare ale proteinelor sumare au fost determinate după curba de etalonare folosind proteinele standard: lizocimă – 14,3 kDa, β- lactoglobulină –

18,4 kDa, tripsinogen – 24,0 kDa, pepsină – 34,7 kDa, ovalbumină – 45,0, albumină serică bovină – 66,0 kDa (*SDS Molecular Weight Markers*, Sigma). Logaritmiile maselor moleculare relative ale fracțiilor polipeptidice separate au fost determinați în funcție de indicii mobilității electroforetice.

Cromatografia schimbătoare de ioni, bazată pe principiul separării moleculelor cu sarcină diferită, s-a realizat la cromatograful Pharmacia L.K.B. GP-10 (Germania) pe coloană PD10 ce conține extractul proteic și Q-Sepharose în calitate de matrice, în conformitate cu metoda specificată în [11].

Rezultate și discuții

Particularități morfologice ale speciilor de mentă. Plantele de mentă incluse în studiu diferă din punct de vedere morfologic – sistemul radicular, forma și nuanța frunzelor, florilor, forma tufei etc., majoritatea caracteristicilor morfologice ale hibridilor corelând cu cele ale formelor parentale.

Caracterele cantitative au o contribuție majoră la formarea productivității plantelor, care depinde de genotipul plantei, de interrelația creșterii diferitelor părți ale plantei și de condițiile mediului înconjurător. Din aceste considerente, au fost analizați diferiți parametri morfologici (înălțimea plantei, lungimea inflorescenței, suprafața frunzei) ce determină productivitatea plantelor de mentă. Măsurările au fost realizate la plantele mature, ceea ce a permis obținerea valorilor optime caracteristice pentru fiecare formă analizată.

Estimarea parametrilor morfologici a patru hibridi și a speciei spontane de mentă a relevat valori mai mari ale înălțimii plantei și ale lungimii inflorescenței la hibridul La-21, iar după suprafața foliară s-a remarcat hibridul MS41-M4. Specia spontană a prezentat cele mai mici valori la toți indicii analizați (Fig. 1A-C).

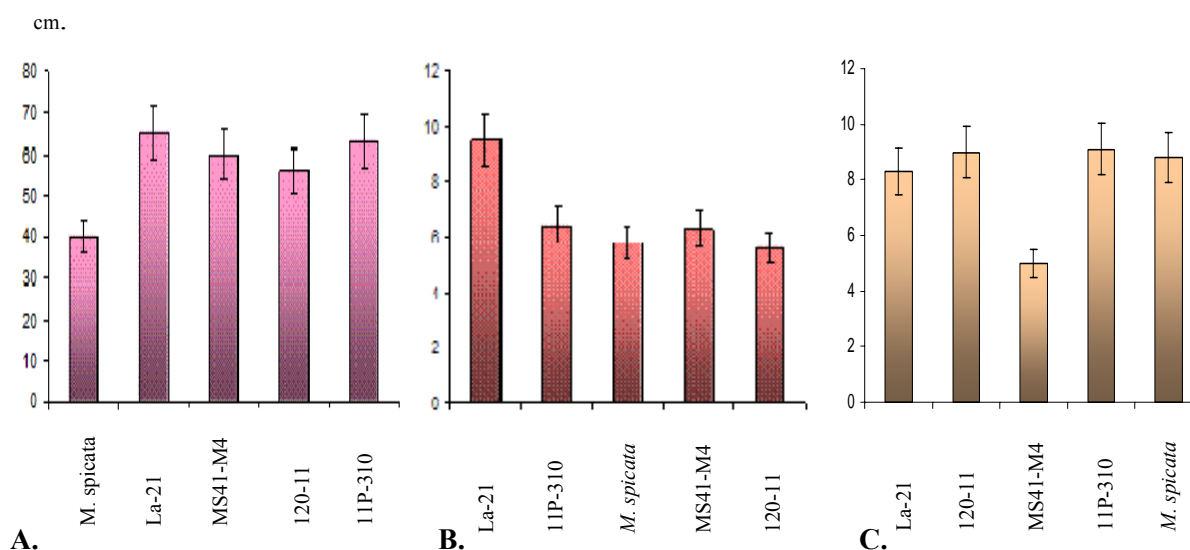
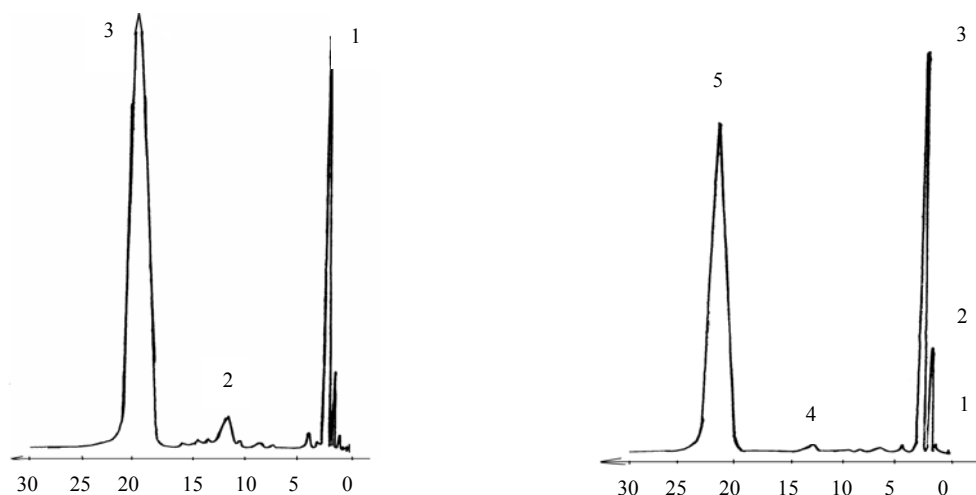


Fig.1. Parametrii morfologici ai mentei: înălțimea tulpinii (A); lungimea inflorescenței (B) și suprafața frunzei (C).

Particularități ale metabolismului secundar. Analiza probelor de ulei eteric a pus în evidență diversitatea metaboliților secundari cu un anumit grad de specificitate determinat atât de genotipul plantei, cât și de caracteristica diferită a productivității acestora.

Metodele cromatografice reflectă toată gama componentilor minori și majori care intră în componența uleiului (Fig. 2,3).

Studiul după indicii chimici ai uleiului hibridului 120-11 și ai speciei *M. spicata* a relevat o asemănare după compoziția uleiului, ambele forme având același set de terpenoizi, componentul principal fiind carvona și derivații ei (Fig. 2A,B). Pe de altă parte, studiul caracterelor morfologice a relevat o deosebire considerabilă între aceste două forme. *M. spicata* este de o nuanță verde-închis spre vârf și ușor antocianie spre bază. Frunzele sunt mari glabre, practic lipsite de pețiol, de o culoare verde-închis, ovale, cu marginea puternic dințată, suprafața limbului foliar slab încrețită. Florile de o culoare roză-violacee sunt grupate în inflorescențe de tip spic situate în vârful tulpinii. În ce privește hibridul 120-11, el este pubescent, frunzele ovat-lanceolate de o culoare verde-închis, pe partea inferioară în regiunile nervațiunilor având o nuanță antocianie.

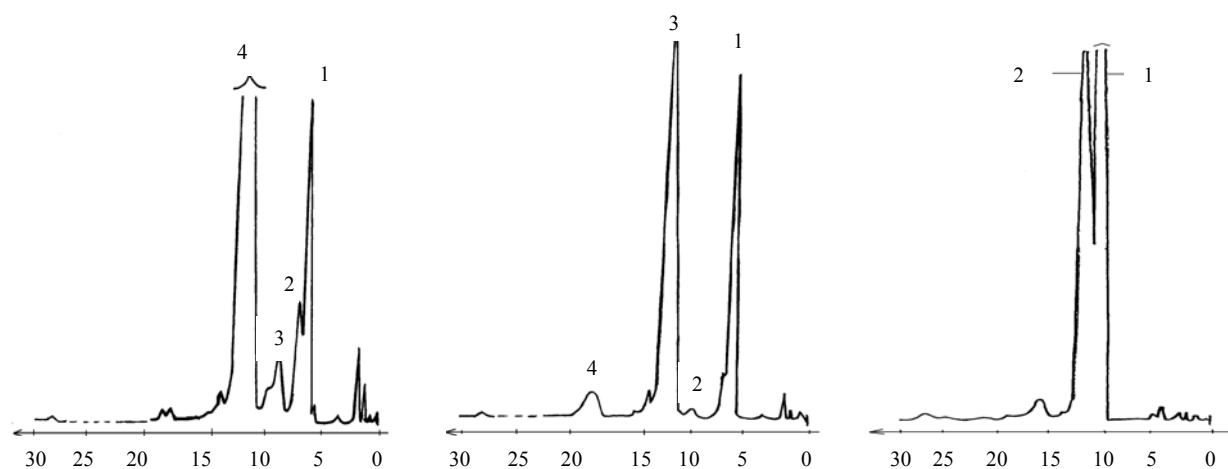


A. 1) limonenă; 2) dihidrocarvonă;
3) carvonă.

B. 1) α -pinenă; 2) β -pinenă; 3) limonenă;
4) dihidrocarvonă; 5) carvonă.

Fig.2. Cromatograma uleiului la *M. spicata* (A) și la hibridul 120-11 (B).

Hibrizii 11P-310 și MS41-M4 (Fig.3, A,B) de asemenea au un set comun de terpenoizi, componentul major fiind mentolul, și un aspect morfologic diferit. Hibridul 11P-310 are tulpina pigmentată roșietic, glabră, iar hibridul MS41-M4 este pubescent și lipsit de pigmenți antociani.



A. 1) mentonă; 2) izomentonă;
3) mentilacetat; 4) mentol.

B. 1) mentonă; 2) mentilacetat;
3) mentol; 4) piperitonă.

C.1) linalool; 2) linalilacetat.

Fig.3. Cromatograma uleiului la hibridul 11P-310 (A), MS41-M4 (B) și La-21 (C)

Forma La-21 sintetizează în special terpenoizi aciclici – linalool și derivații lui. Plantele sunt slab pubescente, de o culoare verde-deschis, frunzele scurt pețiolate, lanceolate, ascuțite la vârf, rar zimțate pe margini. Se deosebește de forma maternă prin culoarea violetă a florilor (la forma inițială culoarea este albă), acestea fiind grupate în inflorescențe spiciforme, precum și prin dimensiunile mai mici ale plantelor.

După setul de terpenoizi sintetizați formele de mentă studiate pot fi divizate în trei grupe (*a se vedea* Tabelul).

Tabel

Indicii fizico-chimici ai uleiului

Forma de mentă		Ulei, %	n_D^{20}	α_D^{20} , grad	d_{20}^{20}	λ_{max} , nm	Componenți de bază, %
I	120-11	2,64	1,4905	-50,0	0,9375	235	Carvonă – 62,0 Limonenă – 23,4
	<i>M. spicata</i>	1,43	1,4855	-57,5	0,9390	235	Carvonă – 65,6 Limonenă – 15,1
II	11P-310	2,65	1,4615	-27,5	0,9042	231	Mentol – 69,5 Mentonă – 21,1
	MS41-M4	3,53	1,4600	-33,5	0,9030	233	Mentol – 57,7 Mentonă – 27,7
III	La-21	2,57	1,4630	+20,0	0,8970	-	Linalool – 37,0 Linalilacetat – 39,0

Prima grupă include hibridul 120-11 și *M. spicata* ce acumulează ulei bogat în terpenoizi cu funcția oxigenată la carbonul din poziția doi al inelului p-mentanic, componentul principal fiind carvona – 62,0% și 65,6%, respectiv. La grupa a doua se atribuie hibridii 11P-310 și MS41-M4, în uleiul cărora predomină mentolul (69,5% și 57,7%), însoțit de alți compuși cu funcția oxigenată la C₃. Grupei a treia îi aparține forma La-21, care sintetizează, în special, linalool și derivații lui. Acest studiu demonstrează că formele studiate reprezintă chemorase care au același set de terpenoizi, iar aspectul morfologic este diferit.

Particularități ale metabolismului primar. Analiza complexului proteinelor sumare a demonstrat specificitatea spectrului polipeptidic pentru fiecare genotip de mentă, fiind atestate deosebiri esențiale după numărul de componenți și intensitatea zonelor identificate (Fig.4).

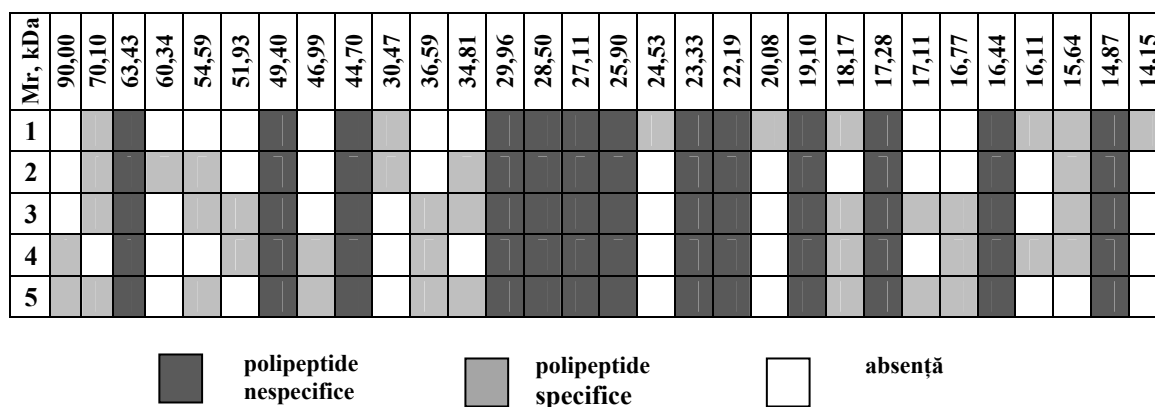


Fig.4. Reprezentarea schematică a spectrului electroforetic:

1 – *M. spicata*; 2 – 120-11; 3 – 11P-310; 4 – MS41-M4; 5 – La-21;

Profilul SDS-PAGE din frunzele de mentă a relevat prezența a 30 componenți, repartizați într-un diapazon cu masa moleculară de 14,15-90,0 kDa, numărul de benzi proteice variind în funcție de genotip. Astfel, la hibridul La-21 au fost evidențiate 23 benzi polipeptidice cu masa moleculară cuprinsă între 14,87-90 kDa, la formele MS41-M4, 11P-310 și *M. spicata* au fost detectate 21 benzi polipeptidice, iar la hibridul 120-11 – 19 benzi. 13 fracții proteice cu masele moleculare cuprinse între 14,87-63,43 kDa au fost comune pentru toți hibridii, iar 17 fracții polimorfe. Polipeptidul cu masa moleculară de 70 kDa se identifică la toate formele, cu excepția hibridului MS41-M4, pe când polipeptidul de 90 kDa este prezent doar la hibridul La-21 și la MS41-M4. Cele mai elocvente diferențe dintre spectrele polipeptidice au fost stabilite la nivelul polipeptidelor cu un conținut redus în paternul electroforetic. Formele La-21 și 11P-310 s-au evidențiat printr-un spectru polipeptidic mai variat, prezentând 9 fracții, comparativ cu genotipurile MS41-M4, 120-11, *M. Spicata*, la care au fost detec-

tate 8, 6 și 7 fracții, respectiv. Complexul fracțiilor proteice ale formelor analizate a prezentat o similaritate în 43% cazuri doar la nivelul polipeptidelor comune pentru toate genotipurile studiate. La *M. spicata* s-au evidențiat trei componente, cu masă moleculară joasă – 14,15; 16,11 și 20,08 kDa, specifice acestei forme, ceea ce demonstrează o variabilitate caracteristică formei spontane.

Fracționarea extractului proteic sumar prin cromatografie schimbătoare de ioni, cu anionit puternic Q-Sepharose în calitate de matrice, a pus în evidență trei fracții, care se deosebesc prin sarcină electrică: bazice (pozitivă), acide (negativă) și neutre (Fig.5).

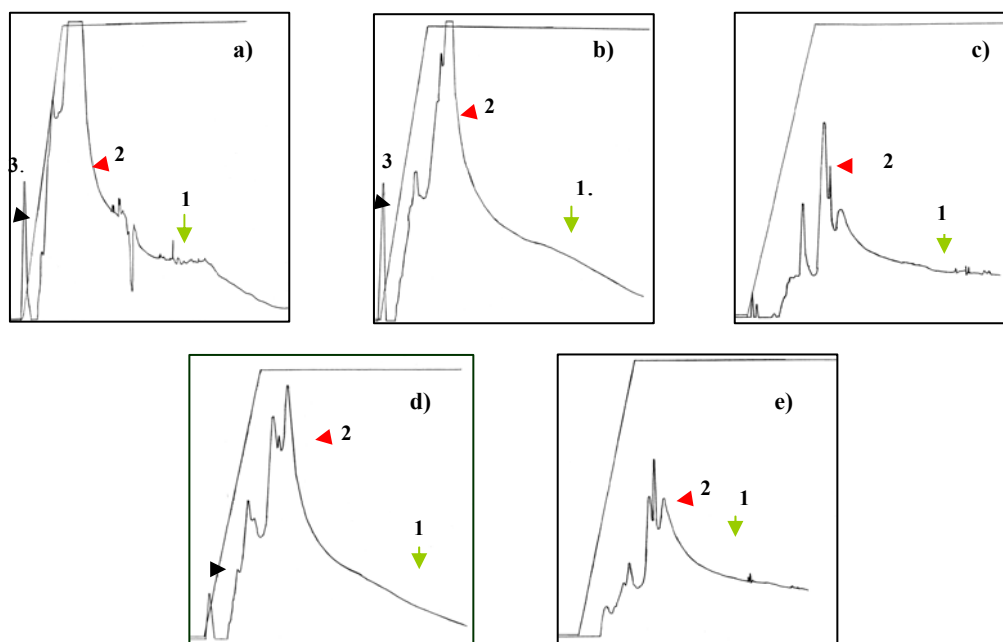


Fig.5. Cromatogramele proteinelor sumare la genotipurile de mentă La-21 (a), MS41-M4 (b), *M. spicata* (c), 120-11 (d) și 11P-310 (e):

1 – proteine cu sarcină negativă; 2 – proteine neutre; 3 – proteine cu sarcină pozitivă.

Proteinele cu sarcină pozitivă, fiind respinse de substrat, sunt spălate din coloană primele și se prezintă în fața liniei ce indică gradientul. Cele cu sarcină negativă cu o afinitate puternică de substrat, reprezentate printr-o linie ascendentă, prezintă majoritatea din totalitatea proteinelor, iar cele neutre (linia în descreștere) sunt reprezentate de fracții minore.

După gradul de similaritate a cromatogramelor, genotipurile studiate au fost divizate în 3 grupuri. În grupul I au fost incluși hibridii La-21 și MS41-M4, care s-au evidențiat prin 4 populații de proteine, dintre care una cu sarcină pozitivă. Grupul II a inclus *M. spicata* cu 6 picuri principale, iar hibridii 120-11 și 11P-310, cu câte 7 picuri de proteine cu sarcină neutră și numeroase picuri cu sarcină negativă, au fost atribuiți grupului III.

Concluzii

- ✓ Formele ce se deosebesc prin origine și aspectul morfologic (120-11 și *M. spicata*; MS41-M4 și 11P-310) acumulează ulei cu o compoziție similară (predomină carvona 60-65% și, respectiv, mentolul 58-70%).
- ✓ Analiza SDS-PAGE a relevat 30 de componenți polipeptidici cu mase moleculare relative incluse în intervalul 14,15–90,0 kDa, care au demonstrat heterogenitate moleculară în medie de 43%.
- ✓ Profilul proteic SDS-PAGE și cel obținut prin cromatografie schimbătoare de ioni au relevat același nivel de polimorfism, care a pus în evidență similaritatea genotipurilor La-21 și MS41-M4 și a formei spontane *M. spicata* cu hibridii 120-11 și 11P-310.
- ✓ Specia spontană, spre deosebire de celelalte genotipuri investigate, s-a evidențiat prin corelație negativă dintre parametrii morfologici și ponderea terpenoidului principal – carvona. De remarcat că același genotip se distinge și printr-un polimorfism proteic mai pronunțat.

Referințe:

1. Al-Rawashdeh I. Molecular taxonomy among *Mentha spicata*, *Mentha longifolia* and *Ziziphora tenuior* populations using the rapid technique // Jordan Journal of Biological Sciences, 2011, vol.4, no 2, p.63-70.
2. Arhip L., Pisov M., Ciobanu V., Peleah E. Caracteristica hibridilor perspectivi de mentă // Analele Științifice ale USM. Seria „Științe chimico-biologice”, 1998, p.154-161.
3. Badr A. et al. Genetic diversity among mentha populations in Egypt as reflected by morphological and protein electrophoretic variations // Proceedings of Egypt. & Syr. Congress For Agric.& Food, El Minia, 2003, vol. J, no J, p.269-286.
4. Baes P., Custsem V. Electrophoretic analysis of eleven isozyme system and their possible use as biochemical markers in breeding chicory (*Chichorium intybus* L.) // Plant Breed V, 1993, vol.110, p.16-23.
5. Bohlmann J., Martin N., Oldham J., Gershenzon J. Terpenoid secondary metabolism in *Arabidopsis thaliana*: cDNA cloning, characterization, and functional expression of a myrcene/E-β-ocimene synthase // Arch. Biochem. Biophys., 2000, vol.375, p.261-269.
6. Fenwick A.L., Ward S.M. Use of random amplified polymorphic DNA markers for cultivar identification in mint // Hortscience, 2001, vol.36, p.761-764.
7. Gobert V., Moja S., Colson M., Taberlet P. Hybridization in the section *Mentha* (*Lamiaceae*) inferred from AFLP markers // American Journal of Botany, 2002, vol.89, no.12, p.2017-2023.
8. Kumar P., Gupta V., Misra A. et al. Potential of molecular markers in plant biotechnology // Plant Omics Journal, 2009, vol.2. no 4, p.141-162.
9. Lodish H., Scott M.P., Matsudaira P., Darnell J., Zipursky L., Kaiser C.A., Berk A., Krieger M. Molecular Cell Biology. 5th Edition, W.H. Freeman Publisher, 2003.
10. Mohan M., Nair S. Genome mapping, molecular markers and marker-assisted selection in crop plants // Molecular Breeding, 1997, vol.3, p.87-103.
11. Reva V., Ciobanu V., Mueller-uri F. Strategia și tactica izolării și purificării proteinelor. - Chișinău, 2001, p.93-134.
12. Sharafi S., Rasooli I., Owlia P. et al. Protective effects of bioactive phytochemicals from *Mentha piperita* with multiple health potentials // Pharmacogn Mag., 2010, vol.6, no 23, p.147-153.
13. Soković M., Vukojević J., Marin P., Brkić D., Vajs V. Chemical composition of essential oils of *Thymus* and *Mentha* species and their antifungal activities // Molecules, 2009, vol.14, p.238-249.
14. Sousa P., Linard C., Azevedo-Batista D., Oliveira A.C. et al. Antinociceptive effects of the essential oil of *Mentha x villosa* leaf and its major constituent piperitenone oxide in mice // Brazilian Journal of Medical and Biological Research, 2009, vol.42, p.655-659.
15. Zineb E. et al. GC/MS analysis and antibacterial activity of the essential oil of *Mentha pulegium* // Research Journal of Agriculture and Biological Sciences, 2010, vol.6, no 3, p.191-198.
16. Горяев М.И., Плива И. Методы исследования эфирных масел. - Алма-Ата, 1962.
17. Конарев В.Г., Гаврилук И.П., Губарева Н.К. и др. Молекулярно-биологические аспекты прикладной ботаники, генетики и селекции. Том 1. - Москва: Колос, 1993.

Prezentat la 06.07.2012

INFLUENȚA PREPARATULUI *MELONGOZIDA O* ÎN AMESTEC CU MICROELEMENTE ASUPRA ACTIVITĂȚII ENZIMATICE ÎN FRUNZE, ALTOR PROCESE FIZIOLOGICE LA POMII DE MĂR

Anatol CECAN, Gheorghe ȘIȘCANU

Institutul de Genetică și Fiziologie a Plantelor al AȘM

It was found that foliar treatments on Florina sort with the preparation Melongozid of vegetal origin, mixed with microelements Zn and B, contributed to the increase of the Peroxidase and Poliphenoxidase activity in leaves of fruit formations, both with fruit and without fruit in the phenophase of the intensive growth and slowdown of the shoots.

It was also highlighted a greater increase of the stem, thickness, in the central axis, the length and diameter of annual shoots and bud formation.

Relațiile dintre organe sau sisteme producătoare, consumatoare și depozitare a substanțelor metabolice de rezervă se realizează mai eficient în situația unui echilibru fiziologic reciproc și sunt în dependență de fenofaze și factori exogeni și endogeni [1].

În ultimii ani se practică pomicultura ecologică, menită să asigure obținerea unor recolte de fructe optime și stabile, de calitate satisfăcătoare. Importanța substanțelor biologice active (SBA) în reglarea proceselor fiziologice și a productivității plantelor este deja cunoscută. Unele grupe de regulatori, cum ar fi glucidele steroidale de proveniență vegetală, în cercetările actuale la plantele pomice sunt elucidate insuficient [2]. Influențe mai adecvate ale acestor substanțe se confirmă și în cazul administrării acestora în amestec cu microelemente, a căror utilizare se manifestă prin intensificarea activității aparatului fotosintetic, translocarea substanțelor metabolice în sistemul donor-acceptor și prin formarea organelor reproductive [3].

Prezenta lucrare include date experimentale privind influența SBA de proveniență vegetală în amestec cu microelemente asupra activității enzimelor Peroxidaza (PO) și Polifenoxidaza (PFO) în frunze și altor procese fiziologice la pomii de măr.

Material și metode

Realizarea sarcinii menționate a fost efectuată în condițiile casei de vegetație (lizimetre) cu plantele de măr, soiul *Florina* altoit pe portaltoi pitic M26 și semipitic MM106. Schema experienței: 1 – martor (stropire cu apă); 2 – Zn (0,1% sulfat de zinc) + B (0,05% (acid boric); 3 – Melongozida O (0,001%) + Zn+B. Tratamentele foliare cu preparatele menționate au fost efectuate în 2 etape: prima – la 8-10 zile după înflorire, a doua – la 10-12 zile.

Au fost determinați următorii indici: evidența înfloririi pomilor, măsurări biometrice: diametrul tulpinii și al axului central, al ramurii de schelet a primului etaj, lungimea și diametrul lăstarilor anuali, dinamica creșterii în diametru a fructelor, activitatea enzimelor PO și PFO în frunze, conform metodei descrise în literatura de specialitate [4].

Probele de frunze de pe pintenii cu fructe și fără fructe au fost colectate conform fenofazelor pe parcursul perioadei de vegetație. Rezultatele obținute au fost prelucrate statistic [5].

Rezultate și discuții

Cercetările efectuate au constatat că, în comparație cu martorul, la soiul *Florina* altoit pe portaltoi pitic M26 tratamentele foliare cu preparatul Melongozida O în amestec cu microelementele Zn și B nu au evidențiat deosebiri între variante în ceea ce privește activitatea enzimatică în frunze în fenofaza începutul creșterii lăstarilor (23.05.2011). S-au depistat diferențe între frunzele pintenilor fără fructe și cu fructe. La cele din urmă activitatea enzimelor PO și PFO este mai intensă. Această situație se explică prin faptul că forța de atracție a organelor consumatoare (fructelor) este mai mare, iar activitatea proceselor metabolice sunt mai evidente în frunzele pintenilor cu fructe, fiind determinată de prezența acestora.

Ulterior, în fenofaza creșterii intensive a lăstarilor (14.06.2011) s-a constatat că, în comparație cu plantele netratate, activitatea PO este mai intensă în frunzele pintenilor cu fructe (Fig.1). De menționat că activitatea enzimatică s-a manifestat mai evident și în cazul tratării pomilor cu preparatul Melongozida O în amestec cu microelementele utilizate.

În fenofaza încetirii creșterii lăstarilor (04.07.2011), perioadă ce corespunde cu declanșarea proceselor de formare a mugurilor florali, activitatea PO de asemenea este mai intensă în frunzele cercetate la varianta Melongozida O+Zn+B. Mai accentuat se manifestă în frunzele pintenilor cu fructe, ceea ce se explică prin faptul că centrul de atracție a asimilatelor sunt fructele – ca organe consumatoare, cu atât mai mult că în această perioadă fructele sunt în creștere intensivă.

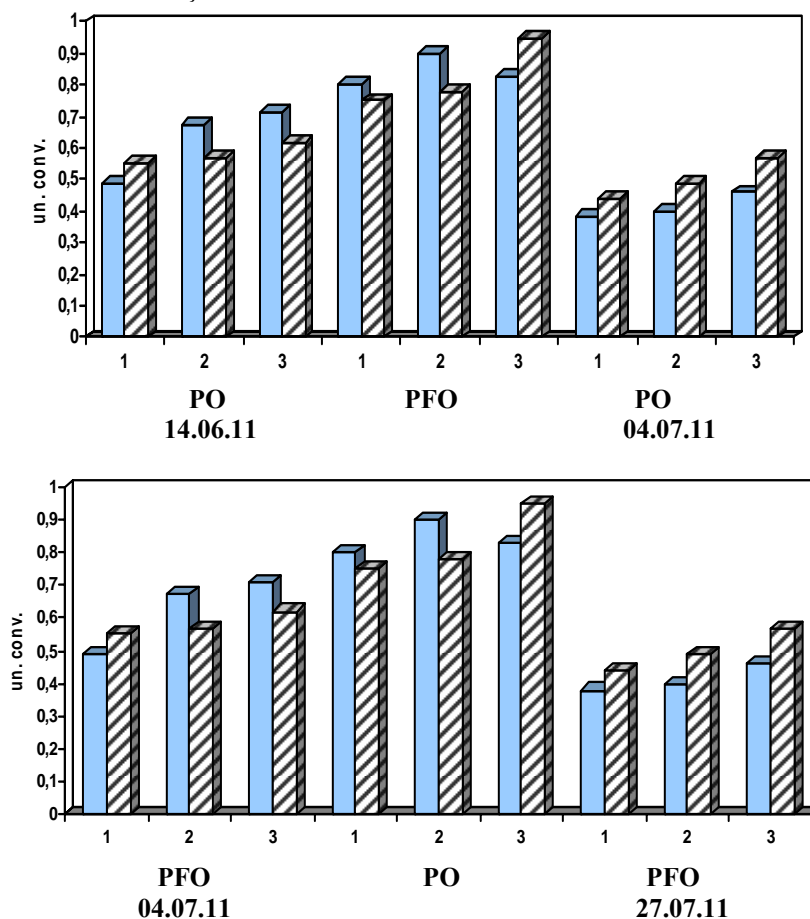


Fig.1. Influența preparatului Melongozida O și a microelementelor Zn și B asupra activității PO și a PFO în frunze la pomii de măr, un.conv. Soiul *Florina*, M26, 2011.

Legendă: 1 – martor; 2 – Zn+B; 3 – Melongozida O+Zn+B. ■ – frunzele pintenilor cu fructe; /// – frunzele pintenilor fără fructe.

La soiul *Florina* altoit pe portaltoi semipitic MM106 tratamentele aplicate au contribuit la sporirea activității enzimelor PO și PFO în frunze la varianta tratării foliare cu preparatul Melongozida O în amestec cu microelementele menționate în fenofaza creșterii intensive a lăstarilor.

S-a constatat formarea unui număr mai mare de flori la pomii altoiți pe portaltoi semipitic MM106 – 350 buc., și, respectiv, 310 buc. la soiul *Florina* altoit pe portaltoi pitic M26. Aceasta denotă că fluxul de substanțe metabolice la pomii altoiți pe portaltoi semipitic sunt distribuite mai intens spre formațiunile fructifere – organe unde se formează mugurii de rod. Din cauza condițiilor meteorologice nefavorabile în timpul înfloririi (precipitații și temperaturii sub 10°C), legarea fructelor a fost nesatisfăcătoare.

Datele prezentate în Figura 2 denotă că în fenofaza creșterii intensive a lăstarilor (02.06 - 22.06.2011), indiferent de variante, diametrul fructului a crescut la pomii altoiți pe portaltoi pitic și semipitic de 2,7 și, respectiv, de 3,1 ori. Ulterior, în următoarele perioade ale vegetației (23.06 - 11.07.2011) creșterea în diametru a fructelor a fost mai lentă și a oscilat între valori de 1,2-1,5 ori, asigurând și valori mai mici ale vitezei de creștere zilnică a fructelor – 0,02-0,03 cm. De menționat că în fenofaza creșterii intensive a lăstarilor creșterea zilnică în diametru a fructelor a cuprins valori mai mari – 0,14-0,16 cm, ceea ce demonstrează că în această perioadă fluxul de substanțe metabolice este orientat mai intens la asigurarea unor creșteri mai sporite a fructelor.

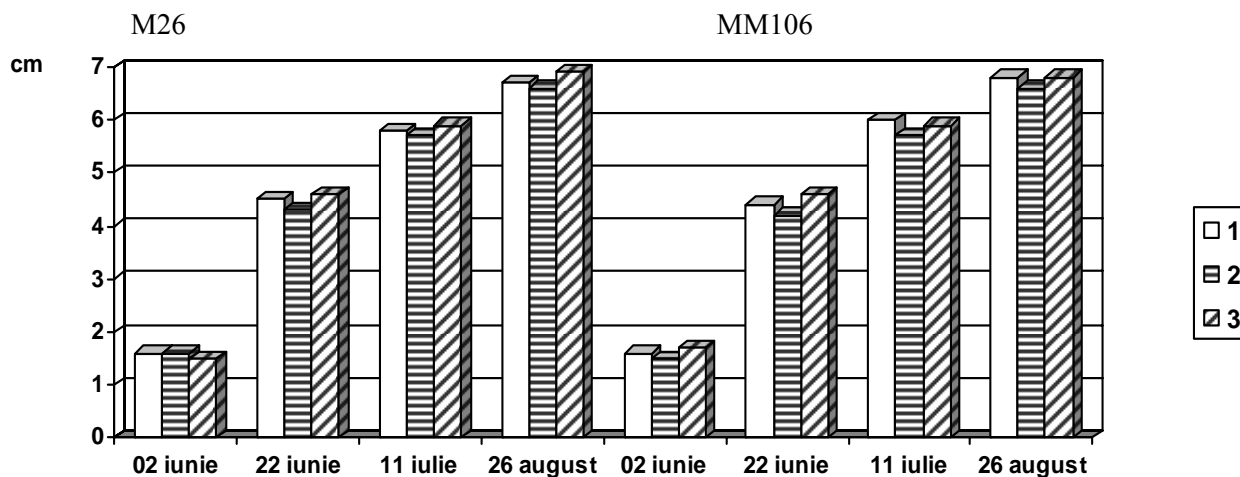


Fig.2. Influența preparatului Melongozida O și a microelementelor asupra creșterii în diametru a fructelor, soiul *Florina* M26, MM106, 2011.

Legendă: 1 – Martor; 2 – Zn+B; 3 – Melongozida O+Zn+B; □ – Martor; ≡ – Zn+B; /// – Melongozida O+Zn+B.

Creșterea vegetativă prezintă starea fiziologică a plantelor, reacția la factorii mediului ambiant și la măsurile agrotehnice aplicate. Tratarea pomilor cu preparatele menționate în perioada cuprinsă între 27.04 - 21.09.2011 a sporit creșterea în grosime a tulpinii și a axului central la pomii soiului *Florina* altoit pe portaltoi pitic M26 la varianta Melongozida O+Zn+B cu 29,2% și cu 7,9%, respectiv. Influența preparatelor menționate la soiul *Florina* altoit pe portaltoi pitic asupra creșterii vegetative se manifestă în fenofaza creșterii intensive a lăstarilor, iar la pomii altoiți pe portaltoi semipitic – și în fenofaza încetinirii creșterii lăstarilor (cu 8,8 -9,1% și cu 5,2% la martor). Diametrul ramurii de schelet a primului etaj a cuprins valori mai mari la varianta Zn+B. În cazul tratării foliare a pomilor cu soluții ale preparatului Melongozida O în amestec cu microelemente influența a fost nesemnificativă. Spre sfârșitul perioadei de vegetație, când creșterea pomilor a fost minimă (26.09.2011), lungimea medie și diametrul lăstarilor anuali la soiul *Florina* altoit pe portaltoi M26 a cuprins valori între 47,6 cm și, respectiv, 0,63 cm la varianta Melongozida O+Zn+B și 46,9 cm și, respectiv, 0,62 cm la plantele martor.

Din cele relatate mai sus reiese că tratarea foliară a pomilor cu preparatele menționate a influențat asupra activității enzimice în frunze și asupra creșterii vegetative la pomii de măr. Mai accentuat s-a manifestat la varianta Melongozida O+Zn+B la pomii altoiți pe portaltoi pitic M26 în primele faze fenologice ale perioadei de vegetație. Diferențele dintre creșterea lemnoasă a pomilor este rezultatul distribuirii neuniforme a substanțelor energogene. Nu este exclusă și influența forței de atracție a organelor consumatoare.

Concluzii

Cercetările efectuate în condițiile casei de vegetație, cu regim hidric controlat, ne-au permis să constatăm că tratamentele foliare cu preparatul Melongozida O de proveniență vegetală în amestec cu microelementele Zn și B au contribuit la intensificarea activității enzimelor Peroxidaza și Polifenoloxidaza în fenofaza creșterii intensive a lăstarilor în frunzele pintenilor cu fructe. Ulterior, aceeași legitate s-a depistat și în frunzele pintenilor fără fructe. Aceasta demonstrează că centrele de atracție a substanțelor metabolice sunt fructele și organele reproductive – ultimele fiind și centre de formare a mugurilor de rod.

Tratamentele foliare aplicate cu preparatele menționate au influențat asupra intensității formării mugurilor floralii, creșterii în grosime a tulpinii și a ramurii de schelet a primului etaj, asupra lungimii și diametrului lăstarilor anuali, asupra creșterii în diametru a fructelor. De menționat că în majoritatea cazurilor indicii studiați s-au manifestat mai accentuat la varianta tratării foliare cu preparatul Melongozida O în amestec cu microelementele Zn și B. Diferențele dintre variante și indicii atestați este rezultatul distribuirii neuniforme a substanțelor energogene spre organele consumatoare.

Referințe:

1. Șișcanu Gh. și colab. Relațiile donator–acceptor și productivitatea plantelor de soia. - Chișinău: Chivitas, 2001.
2. Iurea D. și colab. Studii asupra conținutului de pigmenți la diferite soiuri de măr tratate cu Ecostim // Agrobiodiversitatea vegetală în Republica Moldova. - Chișinău, 2008, p.355-359.
3. Cegan A. și colab. Preparatul Melongozida în amestec cu microelemente și impactul asupra conținutului glucidelor și a substanței uscate în frunze la pomii de măr // Studia Universitatis. Seria „Științe ale naturii” (Chișinău), 2010, nr.6 (36), p.34-37.
4. Ермаков А. и др. Методы биохимического исследования растений. - Ленинград: Колос, 1982, с.47-49.
5. Юдин Ф. Методика агрохимических исследований. - Москва: Колос, 1975, с.154-173.

Prezentat la 20.03.2012

CAPACITĂȚILE ADAPTATIVE ALE GAMETOFITULUI MASCULIN LA SPECIA *CUPHEA LANCEOLATA* AIT.

Victoria MIHĂILĂ, Elena BĂLICI

Institutul de Genetică și Fiziologie a Plantelor al AȘM

Various *Cuphea* species are adapted to temperate climates and characterized by caprylic, capric, and lauric acid-rich seed oils. These fatty acids are solely commercially available from palm kernel and coconut oils; thus is considerable interest in *Cuphea* as an alternative source of these fatty acids. The main objective of present study is the evaluation of the *Cuphea lanceolata* Ait. species by their resistance to high temperatures and drought, using the method of male gametophyte selection. The pollen viability was determined by the method of in vitro cultivation on a nutrient medium. The significant difference of this character among genotypes under study was revealed. The variability of pollen viability was also observed. The effect of high temperature on male gametophyte viability was investigated. Evaluation of genetic forms by the length of pollen tube demonstrated a significant variability depending on the genotype. There is no correlation between the length of pollen tube and resistance of investigated genotypes (it requires an extensive study in the following experiments). The selection method at the gametophyte level revealed the samples resistant to high temperatures and drought that, later, can be included in the breeding programs to obtain hybrids with valuable agro-biological characters.

Actualmente a sporit necesitatea industriei în trigliceride de catenă medie, care sunt furnizate de speciile tropicale cocosul și palmierul uleios african [1]. Prin investigații s-a demonstrat că există surse mult mai accesibile, la care pot fi atribuiți și reprezentanții genului *Cuphea* P. Browne (fam. *Lythraceae* Jaume St.-Hill.) ce include circa 260 specii originare din America Centrală și din America de Sud.

Reprezentanții acestui gen se deosebesc de ceilalți membri ai familiei prin flori tubulare, zigomorfe, androceul alcătuit din 11 stamine și printr-un mecanism unic de dispersare a semințelor. Interesul față de aceste specii a avansat începând cu anii '60 ai sec. XX, grație numeroaselor investigații efectuate de botanistul Shirlei A. Graham [2]. Un număr semnificativ de specii *Cuphea* se caracterizează prin semințele bogate în uleiuri, a căror cantitate variază în limitele 16-42% [3]. Componenta uleiului este determinată de acizi grași cu catenă medie – capric (C-8:0), caprilic (C-10:0), lauric (C-12:0), miristic (C-14:0), care sunt pe larg utilizați în industria de producere a detergenților, plastifcatorilor, lubrifianților în cosmetologie, alimentație ș.a. [2-4].

Studiile ulterioare au demonstrat că unele specii *Cuphea* posedă caracteristici de plante sălbatice, ceea ce ar putea limita capacitatea lor de a fi cultivate ca plante agricole [5]. De aceea, sunt necesare eforturi pentru obținerea unor populații, apoi soiuri și linii cu caractere cantitative și calitative dezirabile, rezistente la condițiile ambientale.

Un obiectiv al cercetării și implementării surselor genofondului îl constituie caracterizarea complexă a mostrelor din colecții conform normei lor de reacție, stabilității și plasticității acestora față de condițiile mediului. Aceasta impune un studiu minuțios al biologiei speciei, utilizarea celor mai adecvate metode de ameliorare cu scopul de a scoate în evidență relația genotip-mediu. Datele obținute permit o implementare mai eficientă a speciilor vegetale în procesele de analiză, ameliorare sau producție și oferă posibilitatea obținerii unor cultivari – donatori de însușiri prețioase.

Scopul cercetărilor noastre rezidă în evaluarea speciei *Cuphea lanceolata* după rezistența ei la temperaturi înalte și la secetă prin utilizarea metodei de selectare la nivelul gametofitului masculin.

Material și metode

Materialul biologic de cercetare a inclus 14 mostre ale speciei *Cuphea lanceolata* Ait., ale căror semințe au fost achiziționate din diferite bănci de gene. Experiențele de câmp au fost efectuate pe 14 parcele experimentale izolate spațial. Sunt prezentate rezultatele comparative ale experiențelor pe parcursul a 3 ani.

Condițiile climaterice pentru creșterea speciei nominalizate în zona de Centru a Republicii Moldova au fost favorabile în anii 2006 și 2011, dar neprielnice în 2007. Caracteristicile principale sezonale sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1

**Datele meteorologice în zona de vegetație și de cercetare
(conform datelor Serviciului Hidrometeorologic de Stat)**

Indicii	Anii observărilor		
	2006	2007	2011
Temperatura medie a aerului, sezonul de vară	19,5-22°C	21,0-24,7°C	19,8-22,5°C
Cantitatea precipitațiilor, sezonul de vară	180-340 mm	35-170 mm	170-320 mm

Descrierile morfologice și fenologice au fost efectuate conform cerințelor internaționale [6]. Viabilitatea polenului s-a determinat prin metoda cultivării pe mediu nutritiv *in vitro* [7]. Polenul a fost colectat din mugurii floralii ai fiecărui genotip în faza corespunzătoare de dezvoltare (mugurele nedesfăcut). Florile au fost selectate în orele matinale, fiind lăsate ulterior să se usuce 24 ore la temperatura de 24°C. Polenul a fost incubat în termostat la temperatura de 25°C, iar în variantele experimentale a fost expus la temperaturi de stres (+46°C) cu o durată de la o oră până la 2,5 ore. Pentru fiecare mostră au fost estimate 500-1000 grăuncioare de polen în 8-10 sectoare vizuale ale microscopului. Polenul era calificat ca germinat în cazul când tubul polinic prezenta dimensiuni egale sau mai mari decât jumătatea diametrului grăunciorului de polen.

Prelucrarea statistică a datelor s-a efectuat conform metodelor uzuale [8]. Rezultatele au fost procesate și analizate pe calculator în mediu Windows și la programul *Statistica*.

Rezultate și discuții

În urma studiilor morfologice și observărilor fenologice, la specia *Cuphea lanceolata* Ait. a fost determinată perioada de înflorire, care începe în a doua decadă a lunii iunie și continuă până la primul îngheț. Variațiile temperaturilor diurne și ale celor nocturne limitează durata fazei de înflorire a speciei *Cuphea*. Fructificarea intensă a fost înregistrată începând cu a doua decadă a lunii iulie și până la finele lui septembrie, pe o durată de circa două luni. Semințele se maturizează succesiv în capsule de la bază spre vârf. Pe aceeași plantă pot fi observate fructe, flori și muguri floralii, ceea ce extinde esențial perioada de colectare a semințelor.

Parametrii morfologici ai organelor generative corespund descrierii prezentate în [4]. Reprezentanții speciei *Cuphea lanceolata* Ait. sunt plante anuale cu flori mici, solitare, bisexuate, cu periantul dublu. Corola înglobează șase petale, neegale ca dimensiune și formă, a căror culoare este de un violet pal până la vișiniu. Androceul este compus din 11 stamine, gineceul – sincarpelar.

În rezultatul studiului biomorfologiei gametofitului masculin am constatat că grăunciorul de polen al speciei *C. lanceolata* Ait. este aplatist ca formă, sincolpat (3-colporat), cu o suprafață striată, diametrul variind de la 20,65 la 23,04 μm.

Testarea comportamentului polenului sub aspectul viabilității lui relevă o dependență a acesteia de condițiile mediului ambiant (Tab.2). În anul 2006 capacitatea de germinare a polenului a variat în limite foarte largi, fiind cuprinsă între 30,8 și 94,2%. Deoarece vara anului 2007 s-a caracterizat printr-o secetă sporită și temperaturi supraoptimale ale aerului (35°C și mai mari), viabilitatea polenului a diminuat la 10 mostre din 14. Cele mai afectate s-au dovedit a fi formele MDI02145 – 19%; MDI02167 – 15%; MDI02159 – 12,5%. Au fost elucidate și forme pentru care capacitatea germinativă a polenului nu a diminuat esențial în anii de cercetare (MDI02160, MDI04085, MDI02162), valoarea coeficienților de variație fiind foarte mare – 66,5 și 51,9%, ceea ce denotă o diversitate genetică a mostrelor incluse în studiu. Pentru anul 2011 valorile parametrului studiat s-au încadrat în limitele 60-98%, iar valoarea coeficientului de variație s-a dovedit a fi mică – 10,7%. Din varietatea mostrelor incluse în studiu s-au remarcat prin valori ridicate ale capacității germinative genotipurile: MDI02159, MDI02160, MDI02161, MDI02162, MDI02166, care pot fi folosite ulterior în lucrările de ameliorare.

Tabelul 2

**Viabilitatea polenului speciilor *Cuphea lanceolata* Ait.
(ani favorabili 2006, 2011; an nefavorabil 2007)**

Genotip	Viabilitatea polenului, %		
	Anul 2006	Anul 2007	Anul 2011
MDI02159	72,1	12,5	95,4
MDI02167	72,6	15,0	90,6
MDI02145	31,6	19,0	87,1
MDI02147	30,8	32,8	98,0
MDI02165	43,0	33,0	81,5
MDI04084	83,5	45,8	98,0
MDI02158	36,0	47,4	60,0
MDI02163	91,5	58,1	96,0
MDI02164	70,5	59,0	89,7
MDI04085	71,2	58,2	87,3
MDI02160	77,8	80,8	87,3
MDI02166	83,5	82,5	97,8
MDI02161	72,15	90,0	95,8
MDI02162	94,2	93,0	91,2
Media	66,5	51,9	89,7
Abaterea standard	21,06	26,50	9,60
Coeficientul de variație, %	31,70	51,0	10,7

În baza datelor obținute în anul 2007 au fost depistate trei grupuri de genotipuri. Primul grup include patru mostre care se caracterizează printr-o viabilitate înaltă și stabilă a polenului. În al doilea grup sunt plasate șapte forme cu valori medii ale nivelului de diminuare a parametrului (10-30%). Genotipul MDI02158, însă, prezintă valori mici ale viabilității polenului, indiferent de condițiile de mediu. Trei mostre cu valori minime constituie grupul genotipurilor ce nu prezintă rezistență la condițiile climaterice nefavorabile (stres termic).

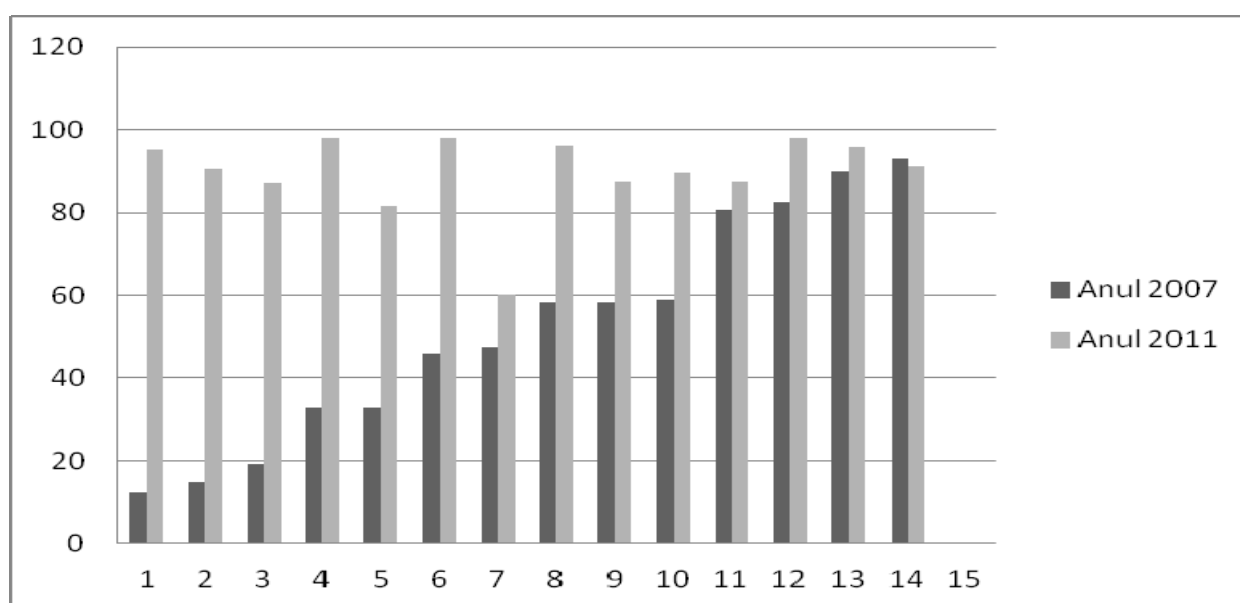


Fig.1. Viabilitatea polenului (anii 2007, 2011).

Deoarece factorii limitativi ai sezonului 2007 au fost seceta și arșița, mostrele s-au divizat în funcție de rezistența lor la acțiunea stresurilor. În condiții de câmp e dificil a controla caracterul și durata impactului factorilor climaterici asupra genotipurilor implicate în cercetare, din care motiv investigațiile au fost efectuate în condiții controlate de laborator.

În urma analizei comportamentului polenului în condiții de stres constatăm o neuniformitate a viabilității lui, care este influențată și de durata acțiunii temperaturii supraoptimale (Tab.3). Astfel, la acțiunea temperaturii de 46°C timp de 1,5 ore s-a înregistrat o reducere a viabilității polenului, care constituia în medie 64,6%. În varianta cu durata de 2 și 2,5 ore valoarea parametrului estimat s-a micșorat până la 40,0% și 23,12%, respectiv; valoarea coeficienților de variație a sporit până la 57,6 și 74,7%, corespunzător. E de menționat că prelungirea termenului de acțiune a factorului stres pe parcursul a 2,5 ore pentru unele genotipuri (MDI04084, MDI02159, MDI02160) a declanșat o diminuare a viabilității lui până la nivelul minim (mai puțin de 5%), deși în condiții de control valoarea acestui parametru se încadra în limitele 87,3-98,0%.

Tabelul 3

Influența stresului termic asupra viabilității polenului la genotipurile *Cuphea*

Forma	Viabilitatea polenului, %				
	Martorul	Expoziția la temperatura 46°C			
		1 oră	1,5 ore	2 ore	2,5 ore
MDI02145	87,1	36,0	55,3	16,0	10,1
MDI02147	98,0	93,7	51,4	35,0	30,4
MDI02158	60,0	19,0	28,2	24,7	21,8
MDI02159	95,4	97,0	49,3	19,5	6,2
MDI02160	87,3	72,7	35,6	39,3	3,7
MDI02161	95,8	91,6	73,4	37,4	30,0
MDI02162	91,2	86,7	83,3	67,0	17,3
MDI02163	96,0	96,3	95,0	61,8	33,4
MDI02164	89,7	89,9	66,0	26,3	18,9
MDI02165	81,5	79,8	66,1	41,4	22,7
MDI02166	97,8	71,7	90,0	63,0	66,0
MDI02167	90,6	88,4	51,5	82,1	37,8
MDI04084	98,0	89,2	94,3	3,4	2,3
Media	90,0	78,0	64,60	40,0	23,12
Abaterea standard	10,30	24,0	21,80	23,0	17,30
Coeficientul de variație,%	11,50	30,80	33,80	57,60	74,70

În dependență de gradul diminuării viabilității polenului și termotoleranței lui, genotipurile studiate au fost divizate în trei grupe (Fig.1). Prima grupă include mostre, germinația polenului cărora s-a micșorat esențial; durata acțiunii temperaturii de 46°C timp de 2,5 ore a condiționat o viabilitate nu mai mare de 10,1% (MDI02145, MDI02159, MDI02160, MDI04084, MDI04085). În grupa a doua au fost plasate formele cu o valoare a parametrului estimat încadrat în limitele 17,3-22,7% (MDI02158, MDI02162, MDI02164, MDI02165). În a treia grupă au fost incluse mostrele ce au manifestat cea mai sporită capacitate de germinare a polenului, la fel și un înalt nivel de rezistență la acțiunea temperaturii supraoptimale (MDI02147, MDI02161, MDI02163, MDI02166); viabilitatea polenului depășea 30% chiar și după 2,5 ore de stres.

Studiul parametrului „lungimea tubului polinic” a relevat o înaltă variabilitate genotipică atât în condiții optime, cât și în experiență (Tab.4). Pentru mostrele studiate în condiții optime valoarea acestui indice a variat în limitele 5,1-10,1 un.c., iar la acțiunea temperaturii supraoptimale valorile parametrului se încadrează în limitele 5,3-10,5 un.c.

Tabelul 4

Lungimea tubului polinic la specia *Cuphea lanceolata* Ait. în condiții optime și în experiență (46°C – 2 ore)

Mostra	lungimea tubului polinic, un.c.*		
	Condiții optime (25°C)	Experiență (46°C, 2 ore)	Decalajul martor/experiență
MDI02145	7,9	10,5	-2,7
MDI02147	7,2	9,8	-2,6
MDI02158	7,3	5,5	1,8
MDI02159	8,1	6,0	2,0
MDI02160	5,1	5,3	-0,2
MDI02161	6,8	6,6	0,2
MDI02162	8,0	8,2	-0,2
MDI02163	7,4	8,1	-0,7
MDI02164	7,6	7,0	0,6
MDI02165	6,8	7,9	-1,1
MDI02166	8,3	10,0	-1,7
MDI02167	10,1	9,7	0,4
MDI04084	7,7	7,4	0,4
MDI04085	7,5	6,6	0,9

*un.c. – diviziuni ale micrometrului ocular

Analiză datelor obținute în urma studiului stresului termic a scos în evidență o sporire a creșterii lungimii tubului polinic pentru unele forme și o inhibare a acesteia – pentru altele. În urma cercetărilor nu s-a observat o corelare între lungimea tubului polinic și rezistența genotipurilor investigate. Acest parametru necesită o studiere amplă în experiențele următoare.

Concluzii

1. A fost testată viabilitatea gametofitului masculin și rezistența acestuia la temperaturi ridicate pentru 14 forme ale speciei *Cuphea lanceolata* Ait.
2. Studiul comparativ a permis evidențierea genotipurilor cu rezistență înaltă la temperaturi supraoptimale.
3. La diferite genotipuri ale speciei cercetate, viabilitatea polenului manifestă sensibilitate față de factorii abiotici nefavorabili.
4. În urma evaluării formelor genetice după lungimea tubului polinic, s-a reliefat o variabilitate semnificativă în dependență de genotip.
5. Utilizarea metodei de selecție la nivel gametofitic a permis evidențierea mostrelor rezistente la temperaturi înalte și la secetă, care ulterior pot fi incluse în lucrările de ameliorare, pentru obținerea hibridilor ce întrunesc caractere agrobiologice valoroase.

Referințe:

1. Hirsinger F. Knowles P.F. Morphological and agronomic description of selected *Cuphea* germplasm // Economic Botany, 1984, vol.38, no.4, p.439-451.
2. Floh E.I.S., Handro W. Rita I. *Cuphea* species: In vitro culture studies, and the production of medium-chain fatty acids // Medicinal and Aromatic Plants, 1999, vol.XI, p.78-83.
3. Bassam N. El. Handbook of bioenergy Crops: a complete reference to species, development and applications. - Earthscan, 2010.
4. Graham S. A. Revision of *Cuphea* section *Heterodon* (Lythraceae) // Syst. Bot. Monog., 1988, vol.20, p.1-168.
5. Hirsinger F. Knowles P.F. Morphological and agronomic description of selected *Cuphea* germplasm // Economic Botany, 1984, vol.38, no.4, p.439-451.
6. Descriptors for *Cuphea*, Nord Central Regional Plant Introduction Station in Ames.
7. Голубинский Н.Н. Биология прорастания пыльцы. - Киев, 1974.
8. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. - Москва, 1973.

Prezentat la 23.08.2012

**ВОДОРАСТВОРИМЫЙ ТОКСИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС
ВОЗБУДИТЕЛЯ АЛЬТЕРНАРИОЗА ТОМАТОВ, ЕГО ПОЛУЧЕНИЕ И
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СРАВНИТЕЛЬНОЙ ОЦЕНКИ ТОКСИГЕННОСТИ
ИЗОЛЯТОВ И УСТОЙЧИВОСТИ СОРТОВ К ПАТОГЕНУ**

Аркадий НИКОЛАЕВ, Светлана НИКОЛАЕВА, Виктория ШУБИНА, Леонид ВОЛОЩУК

Институт защиты растений и экологического земледелия АН Молдовы

Sunt descrise beneficiile procesului de obținerea complexului toxic de *Alternaria* solubil în apă cu ajutorul mediului lichid în comparație cu cele ale mediului agarizat.

The benefits of process for obtaining of toxic *Alternaria* water-soluble complex in liquid media in comparison with using of agar medium are described.

Грибы рода *Alternaria*, сапрофиты и факультативные паразиты, широко распространены в природе и поражают широкий круг растений разных семейств. На злаковых культурах (пшеница, ячмень, рожь, овес, злаковые травы) они вызывают черный зародыш злаков (возбудитель *A. Tenuis Fr.*); на крестоцветных (капуста, рапс) поражают молодые и взрослые растения, семенники (возбудитель *A. brassicae Sacc.*); на зонтичных (морковь, сельдерей, петрушка) – стебли, корнеплоды (возбудитель *A. radicina M. D. et E.*). Грибы рода *Alternaria* поражают и многолетние культуры [1, 2].

Отмечая высокую частоту встречаемости гриба *Alternaria* (*A. alternata*, *namomun A. mali*) на листьях яблони, Гагкаева Т. и Левитин М. [1] первоначально полагали, что это сапрофит, поселяющийся на мертвой ткани и не причиняющий вреда растению. Однако более глубокие исследования показали, что альтернариоз яблони – новое опасное заболевание. В годы эпифитотии альтернариоз может вызывать опадение 50-60% листьев яблони. Заболеванию часто сопутствует высокая численность клещей в саду и поражение листьев паршой. Распространение альтернариоза в южной зоне садоводства России и в других регионах может привести не только к снижению продуктивности плодоносящих насаждений, но и к общей потере устойчивости яблони ко многим болезням в результате действия токсинов гриба. Известно, что токсины *A. alternata* (в частности АМ-токсины) приводят к разрушению клеточных стенок, утечке электролитов из цитоплазмы, уменьшению содержания хлорофилла и ослаблению фиксации CO₂. Токсин образуется при прорастании спор на поверхности чувствительных клеток листьев яблони и при проникновении гиф в клетки эпидермиса [1].

Особый вред альтернария причиняет пасленовым культурам, поражая томаты, картофель, перец, баклажаны, табак.

На томатах альтернария вызывает раннюю листовую пятнистость, потери урожая от которой в годы эпифитотий могут достигать 50-80% [3,4,5].

Как и во всех предыдущих случаях, существенную роль в патогенезе заболевания играют токсины гриба, с помощью которых патоген убивает клетки растения, а затем заселяет их, вызывая отмирание тканей.

Токсины запускают патологический процесс, при этом токсины одного гриба могут способствовать заражению растений слабым или непатогенным штаммом другого гриба. Заражению способствуют и механические повреждения, вызывающие омертвление тканей [6,7]. Подтверждением сказанному является и массовое развитие альтернариоза в яблоневых садах с высокой численностью клещей и поражением листьев паршой [1].

Для разработки защитных мероприятий в борьбе с альтернариозом, корректной оценки их эффективности, немаловажным условием является возможность выделять токсины, добавлять их в конидиальную (конидиально-мицелиальную) суспензию, чем обеспечивать гарантированное заражение растений.

Погодные условия 2009-2011 годов в Молдове благоприятствовали заражению томатов ранней сухой пятнистостью. Именно в эти годы нами было выделено подавляющее большинство изолятов альтернэрии, использованных в работе.

Выделению водорастворимого токсического комплекса (ВТК) этих изолятов предшествовало изучение влияния состава питательных сред на линейный рост гриба, накопление биомассы, сравнение изолятов по их токсигенности, сравнительная оценка сортов с разной степенью устойчивости к альтернэриозу по их реакции на токсин. Были испытаны 7 питательных сред, включая картофельно-глюкозную, картофельно-морковную, морковную, перечную, капустную, томатную (то есть отвары культур, поражаемых альтернэрией), а также среда Чапека как универсальная синтетическая среда для грибов [8,9]. Самой благоприятной средой для роста гриба *Alternaria* и продуцирования токсических веществ была картофельно-глюкозная среда, что согласуется с данными литературы. По этим показателям среда Чапека уступала картофельно-глюкозной среде.

В полном соответствии с методикой Анненкова Б.Г. [10] нам удалось получить водорастворимый токсический комплекс (ВТК) нескольких изолятов *Alternaria*, выделенных из разных источников, проверить его действие на прорастание семян томатов разных по устойчивости к альтернэриозу сортов, действие на листовые пластинки, побеги и молодые растения томата и перца. Однако в процессе исследований мы пришли к выводу, что можно, без ущерба для конечного результата, сократить некоторые операции по выделению токсических веществ, увеличить выход ВТК, уменьшить время его получения, удешевить весь процесс и минимизировать возможность загрязнения посторонней микрофлорой.

Цель исследований – усовершенствование методики получения водорастворимого токсического комплекса изолятов гриба *Alternaria*.

Материалы и методы исследований

В работе использованы изоляты гриба *Alternaria*, выделенные из альтернэриозных пятен свежих листьев и гербарного материала томатов разных сортов, листьев картофеля, плодов томата, перцев и баклажанов. Образцы отбирали на опытных участках ИЗР и ЭЗ, сортоучастке Института генетики и физиологии растений АН Молдовы, в частных хозяйствах г. Кишинэва и пригородов.

За основу методики выделения ВТК взят патент Анненкова Б.Г. [10], но культуру патогена выращивали не на агаризованной картофельно-глюкозной среде в чашках Петри, а на жидкой среде того же состава в колбочках Эрленмейера со 100 мл среды. Засев питательной среды проводился блоком патогена, выращенного на агаризованной картофельно-глюкозной среде. И чашки Петри, и колбочки были помещены в равные условия (термостат без подсветки, температура 28°C).

В течение 20 суток и в чашках Петри на агаризованной среде, и в колбочках на жидкой среде шло нарастание биомассы гриба, продукты метаболизма выделялись в питательную среду (в одном случае в агаризованную, в другом – в жидкую). Спустя 20 суток содержимое чашек Петри заливали 25 мл дистиллированной воды и оставляли еще на 10 суток для экстракции водорастворимых продуктов метаболизма гриба, а содержимое колбочек сразу фильтровали через бязь. Эту же операцию с жидкой фракцией в чашках Петри проводили после 10-суточного настаивания.

В дальнейшем и в одном, и в другом случаях 50 мл фильтрата заливали в выпарительную чашку, упаривали на водяной бане до получения сухого технического продукта. Затем сухой остаток тщательно смывали 5 мл воды, то есть в работе использовали десятикратно сконцентрированный токсический комплекс гриба.

Повторность опыта 3-5-кратная.

Результаты исследований и их обсуждение

Согласно методике Анненкова Б.Г., 20-дневную культуру альтернэрии, выращенной на агаризованной среде, заливали 25 мл дистиллированной (дождевой, снеговой) воды и выдерживали в термостате еще в течение 10 суток. За это время в жидкую фракцию переходили метаболиты гриба, включая токсические вещества, ранее диффундировавшие в агар. Соблюдение температурного параметра и обязательная заливка водой соответствуют биологическим параметрам патогена. В природе заражение томатов альтернэриозом приурочено ко времени появления утренней росы на растениях (конидии

патогена прорастают в капельной влаге). С моментом прорастания конидий связывают образование токсинов, с действием которых на растение начинается патологический процесс.

Более логичным, на наш взгляд, является культивирование патогена на жидкой среде, при этом продукты жизнедеятельности гриба переходят непосредственно в жидкую фракцию. Выигрывается время пребывания в термостате (10 суток) и сокращается количество операций.

Выход жидкой фракции с 1 единицы емкости увеличивается с 13,5 мл (на 1 чашку Петри) до 78,0 мл (на 1 колбочку Эрленмейера), то есть в 5,8 раза (средние величины по четырем изолятам и 5 повторностям). Соответственно увеличивается и выход сухой фракции. На этом этапе мы опять выигрываем на операции. При использовании агаризованной среды отдельно стерилизуются чашки Петри и отдельно (при другом режиме) агаризованная среда, после чего среда стерильно разливается в чашки Петри. В случае использования жидкой среды последняя непосредственно стерилизуется в колбочках.

Наблюдения за ростом разных изолятов альтернрии параллельно на 2-х средах показало, что характерные особенности роста изолятов как на агаризованных, так и на жидких средах сохраняются: например, наличие «звездочек» на подложках на картофельно-глюкозной среде, их размер, количество и характер расположения (рис.1,2,3).



Рис.1. «Звездочки» на подложке изолята G 348-28 (вид под микроскопом).

«Звездочки» в зависимости от изолята могли быть крупными или мелкими, их могло быть много или мало, они могли располагаться равномерно по всей поверхности подложки или островками, они могли совсем отсутствовать (рис.2).

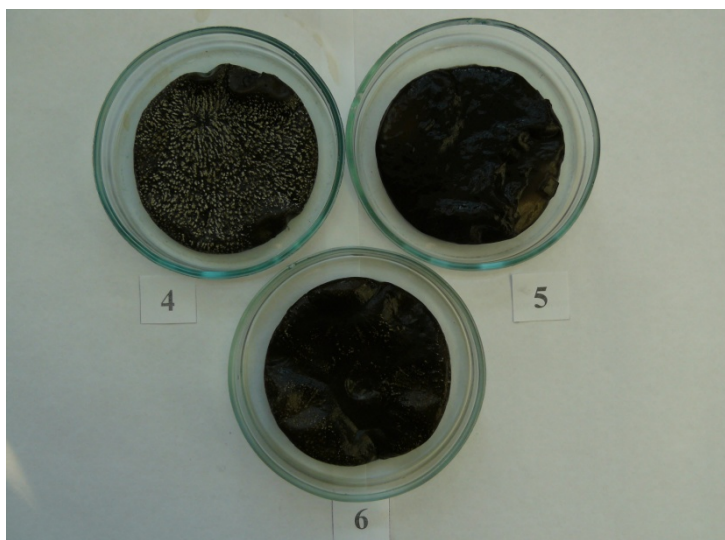


Рис.2. Вид подложки трех изолятов альтернрии, выращенных на жидкой среде.

«Звездочки» на подложке изолята G 348-28 (чашка 4) – крупные, их много, они расположены равномерно по всей поверхности, изолята ГЛТ-7 (чашка 6) – мелкие, расположены островками, на подложке изолята ГЛТ-3 (чашка 5) «звездочки» практически отсутствуют.

Наличие «звездочек» на подложке, их характерные особенности являются отличительным признаком изолятов альтернории. Он сохраняется и на агаризованной, и на жидкой картофельно-глюкозной среде. Связано ли это как-то с агрессивностью изолята, пока сказать не можем.



Рис.3. Внешний вид изолятов альтернории на жидкой картофельно-глюкозной среде. Слева – изолят G-348-28 (колба №4), справа – изолят ГЛТ-7 (колба №6).

В качестве продуцентов токсина в прототипе взяты 3 агрессивных музейных культуры альтернории из 3-х регионов: Беларуси, Приморья и Приамурья [10]. Нами взяты изоляты местной популяции, дающие зоны некроза на листовых пластинках томата.

Агрессивные изоляты (агрессивность объясняется токсигенностью), использованные Анненковым Б.Г., при выращивании на картофельно-глюкозной среде продуцировали с диффузией в поверхностный слой агаризованной среды фитотоксический продукт красно-бурого цвета (альтернариевую кислоту). В связи с этим процесс наработки токсина можно было контролировать. Эту же способность окрашивать среду в темно-красный цвет отмечали молдавские исследователи для самой агрессивной группы изолятов [5].

Использованные нами изоляты не окрашивали среду в темно-красный цвет. Тем не менее, на основе наших изолятов в полном соответствии с методикой Анненкова Б.Г. был получен ВТК нескольких изолятов и показано его высокое токсическое действие на проростки томатов. ВТК, полученный на жидкой среде, по своему токсическому действию не уступал препарату, полученному на агаризованной среде (таблица).

Действие токсинов проверено на проростках томата, листовых пластинках, молодых растениях томата и перца, побегах томата. Мы наблюдали разную реакцию на токсин сортов томата с разной степенью устойчивости к альтернариозу по развитию проростков из семян, замоченных в токсине, по скорости потери тургора побегами, помещенными в растворы токсина [8,9].

Таблица

Действие токсина альтернории, выращенной на агаризованной и жидкой средах, на проростки томатов

Вариант	% проросших семян	Длина стебелька		Длина корешка	
		(мм)	% к контролю	(мм)	% к контролю
Агаризованная среда	100	12,0±0,6	67,8	39,8±1,9	81,9
Жидкая среда	70,9	3,3±0,3	18,6	5,7±0,3	11,7
Контроль (вода)	100	17,7±0,9	—	48,6±2,1	—

Для получения одного литра жидкой фракции водорастворимого токсического комплекса с использованием агаризованной среды понадобилось бы 74 чашки Петри, 74 посевных блока, 74 операции посева. Предлагаемый нами способ получения ВТК каждую из этих цифр сокращает до 13.

Выводы

Предлагаемая нами модификация способа получения ВТК альтернарии не уступает прототипу по эффективности и обладает рядом преимуществ:

- с 30 до 20 суток сокращается время пребывания культур в термостате;
- увеличивается выход жидкой (и соответственно сухой) фракции ВТК с единицы посевной емкости;
- удешевляется процесс наработки ВТК за счет экономии агара;
- сокращается количество операций при стерилизации среды, при посеве, при культивировании (сокращается операция заливки чашек Петри водой);
- экономится посевной материал;
- уменьшается вероятность загрязнения культуры альтернарии посторонней микрофлорой при культивировании (узкие горла колбочек, закрытые ватно-марлевыми пробками, – и широкий периметр чашек Петри, уменьшение числа операций).

Литература:

1. Гагкаева Т.Ю., Левитин М.М. Альтернариоз - новое опасное заболевание яблони на юге России / *Агро XXI*, 1999, №10, с.12-13.
2. Ганнибал Ф.Б., Бильдер И.В., Ули-Маттила Т. Виды рода *Alternaria* на яблоне // *Микология и фитопатология*, 2008, 42 (1), с.18-25.
3. Săvulescu A., Hulea A., Bucur E. Protecția plantelor în sprijinul zonării producției agricole în R.P.R. - București: Editura Academiei Republicii Populare Române, 1960. - 416 p.
4. Кулешов А.В. Макроспориоз томата и разработка мер борьбы с ним в условиях левобережной лесостепи УССР: Автореф. дисс... канд. с.-х. наук. - Киев, 1989. - 20 с.
5. Демидов Е.С., Садькина Е.И., Сайчук А.И. Методы селекции томата на устойчивость к альтернариозу. - Тирасполь, 2006. - 99 с.
6. Rotem J. Sand and dust storms as factors leading to *Alternaria* epidemics on potatoes and tomatoes // *Agric. Meteorol.*, 1965, 2, p.281-288.
7. Rotem Joseph. Fungal Diseases of Potato and Tomato in the Negev Desert // *Plant Diseases/April*, 1981, vol.65, N4, p.315-318.
8. Николаева С., Николаев А., Шубина В., Волощук Л. Влияние состава питательной среды на рост грибов рода *Alternaria* // *Studia Universitatis. Серия: Științe ale Naturii*, 2011, №1 (41), с.117-123.
9. Николаева С., Николаев А., Шубина В., Волощук Л. Некоторые методические подходы к выделению и изучению действия токсических веществ гриба *Alternaria* на проростки томатов // *Studia Universitatis. Серия: Științe ale Naturii*, 2012, №1 (51), с.72-79.
10. Анненков Б.Г. Способ получения токсина микромицета *Alternaria solani* / Патент Российской Федерации Номер 2066347, Классы патента C12N1/14, A01N63/04, C12N1/14, C12R1:645, Номер заявки: 5062634/13, Дата публикации 10.09.1996.

Prezentat la 01.10.2012

СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРОФИЛЛА У КУКУРУЗЫ ПРИ ГЕТЕРОЗИСЕ**Андрей БАБИЦКИЙ***Славянский университет Республики Молдова*

A fost studiat conținutul clorofilei în prima frunză a plantulelor liniilor inbrede și ale hibridului de porumb. S-a constatat că hibridul întrucâtva depășește liniile inbrede și statistic se caracterizează printr-o variantă mai mică a conținutului de clorofilă.

Statistical distribution of the chlorophyll content in the first leaves of inbred lines and their heterotic hybrids in maize seedlings has been studied. Hybrid slightly over inbred lines for chlorophyll content and is characterized by a smaller variance for this parameter.

Особенности функциональной активности хлоропластов являются центральной проблемой выяснения повышенной продуктивности растений при гетерозисе. При этом всесторонне изучаются энергетическая функция хлоропластов как генераторов макроэргических связей АТФ, так и генераторов электронов по электронтранспортной цепи к различным окислительно-восстановительным системам. В это связи определенное значение имеет вопрос о повышении точности определения содержания хлорофилла, поскольку на основе хлорофилла идет расчет эффективности фотосинтеза как универсальной фотосинтетической единицы. Нами ранее определены интенсивности фотофосфорилирования на инбредных линиях ВИР 26, ВИР 27 и гетерозисном гибриде Искра [1-5, 7]. Но для более репрезентативного суждения об интенсивности этого процесса необходимо уменьшить погрешности определения хлорофилла. Это было целью данного исследования, в котором точность определения хлорофилла достигалась использованием статистического подхода и выращивания проростков в контролируемых условиях климатической камеры, что ранее было использовано для изучения статистического распределения содержания железа в первом листе проростков инбредных линий и гибрида кукурузы [6]. Этот же подход, чтобы исключить влияние внешней среды, был применен в данном исследовании, для чего также использовались первые листья проростков кукурузы. В зародыше кукурузы имеется от 3 до 5 уже сформированных листьев, и при развитии проростка они только увеличиваются в размере и вполне могут характеризовать особенности функционирования фотосинтетического аппарата листьев при гетерозисе.

Метод и результаты исследования

Опыт проведен на проростках кукурузы, выращенных в вегетационных опытах на песчаной культуре в полиэтиленовых сосудах в условиях фитотрона. Минеральное питание составляло 1/4 часть раствора Кноппа на 1 кг песка. Дальнейший полив осуществлялся дистиллированной водой. Использовался простой гибрид Искра (ВИР26МВ x ВИР27МВ) и его исходные инбредные линии ВИР 26МВ и ВИР 27МВ селекции академика Г.С. Галева. Семена получены от Кубанской опытной станции ВИР. На стадии полного разворачивания первого листа и начала разворачивания второго листа от проростков на уровне лигулы бритвой отсекался первый лист и сразу взвешивался, а затем помещался в пробирку, содержащую 10 мл диметилформамида. Всего с каждой формы было взято по 20 листьев. На следующий день на спектрофотометре проводилось определение количества хлорофилла. Полученные данные обрабатывались статистически, и эти результаты приведены в таблице.

В таблице показано, что у гибрида как масса листа, так и хлорофилла в нем не превышает таковые показатели инбредных линий. Однако при статистическом подходе видно, что коэффициент изменчивости этих масс у гибрида значительно меньше, чем у инбредных линий. Отсюда явствует, что эффект гетерозиса проявляется по большей выравненности гибрида. Используя эти статистические параметры, по программе Эксел были реконструированы кривые нормального распределения как по массе листа, так и по хлорофиллу в нем у инбредных линий и их гибрида.

Таблица

Статистические параметры массы первого листа и хлорофилла в нем у проростков кукурузы

Форма	Среднее значение	Среднеквадратическое отклонение	Коэффициент изменчивости, %
ВИР 26	124	18,2	14,7
ВИР 27	80	12,9	16,1
Искра	112	12	10,7
Форма	Масса хлорофилла в листе, мкг		
ВИР 26	267	45,6	17,1
ВИР 27	180	32,7	18,2
Искра	268	32,6	12,2
Форма	Содержание хлорофилла в листе, мкг/мг		
ВИР 26	2,17	0,324	14,9
ВИР 27	2,25	0,238	10,6
Искра	2,39	0,219	9,2

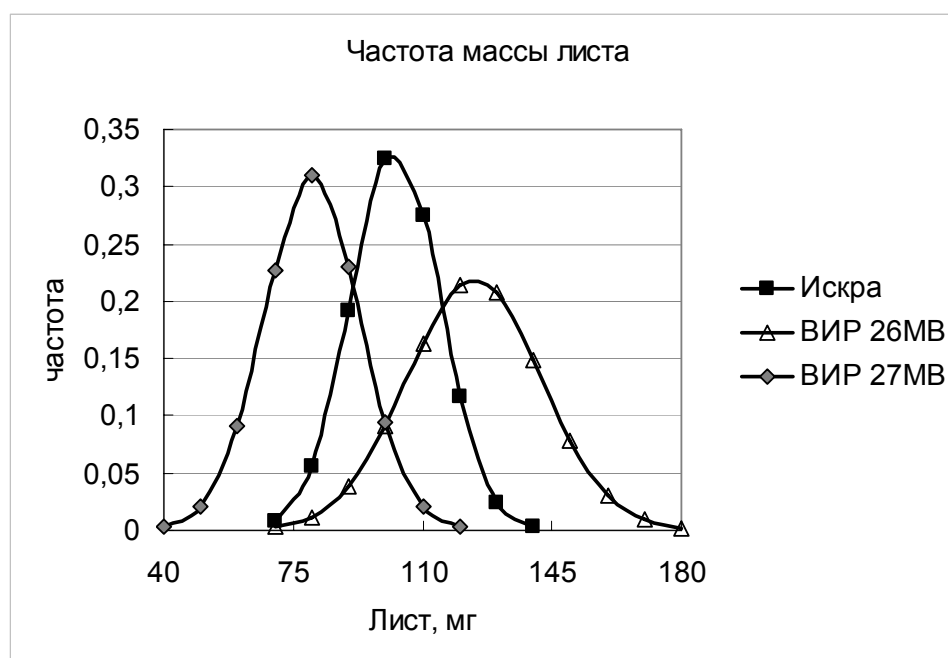


Рис.1. Реконструированные кривые распределения массы первого листа инбредных линий и их простого гибрида.

Из рис.1 видно, что масса первого листа у гибрида занимает промежуточное положение, однако рассеивание дает меньшее и пик кривой расположен выше, что свидетельствует о меньшей изменчивости гибрида. Из рис.2 явствует, что у гибрида количество хлорофилла совпадает с таковым высокохлорофилльной линии ВИР26, однако при этом рассеивание меньше. Из рисунков 1 и 2 следует, что единичные анализы при исследовании количественных признаков при изучении эффекта гетерозиса не репрезентативны, поскольку кривые распределения перекрываются и единичные анализы, которые в основном и приводятся в литературе по гетерозису, могут дать ложный результат.

Что касается взаимосвязи массы листа с массой хлорофилла листа кукурузы, представленной на двумерном графике рис.3, то из него видно, что регрессия линейна и данные статистически рассеяны вокруг нее и что, на первый взгляд, среднестатистическая единица массы листа содержит примерно одно и то же количество хлорофилла.

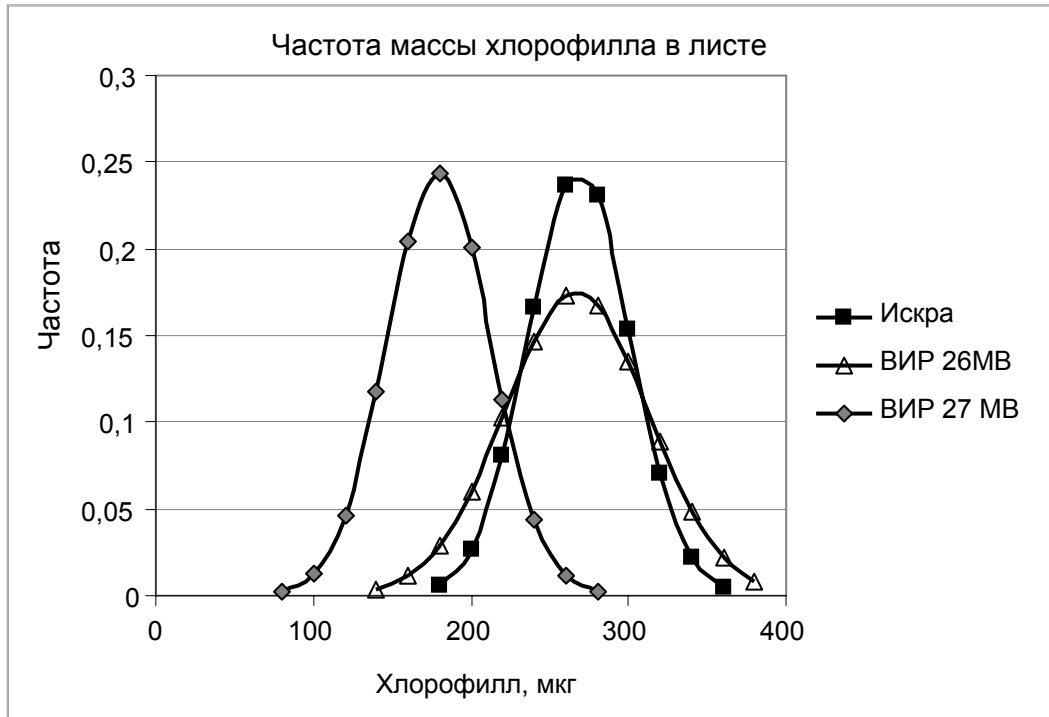


Рис.2. Реконструированные кривые распределения массы хлорофилла в первом листе инбредных линий и их простого гибрида.

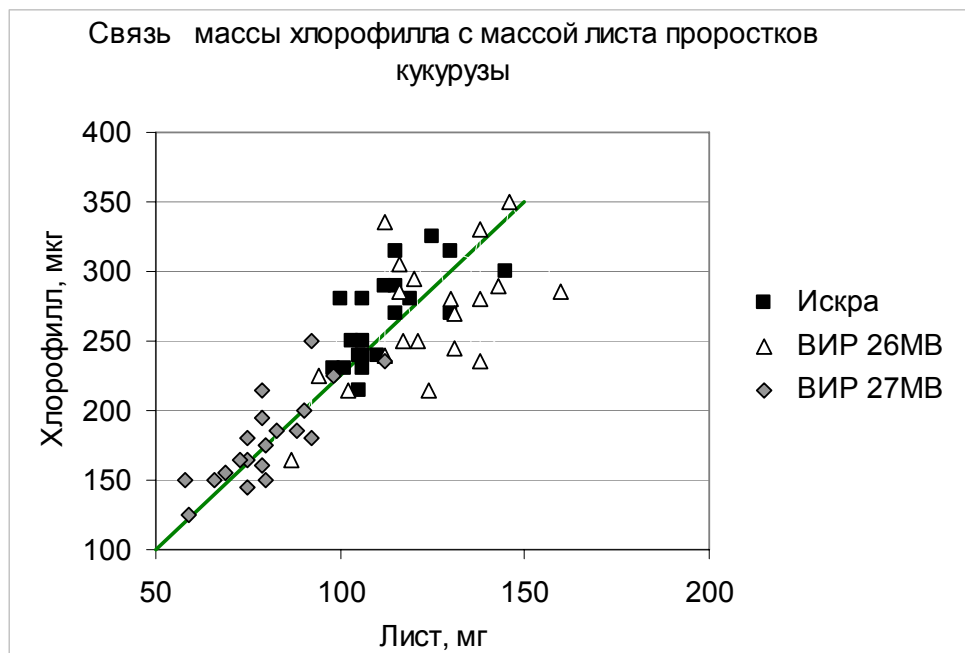


Рис.3. Взаимосвязь между массами листа и хлорофилла в нем у проростков инбредных линий и гибрида кукурузы.

На основании этих данных были реконструированы кривые нормального распределения, как описано выше (рис.4), из чего можно видеть, что эффект гетерозиса реализуется как повышенным содержанием хлорофилла в листе, так и уменьшением его изменчивости у гибрида. И здесь различия не могут быть найдены по единичным анализам, а видны при статистической обработке величин содержания хлорофилла, представляющего отношение массы хлорофилла в листе в мкг к массе листа в мг (см. таблицу).



Рис.4. Распределения частот содержания хлорофилла в листьях инбредных линий и гибрида кукурузы.

Количественные признаки массы листа и содержания в нем хлорофилла значительно варьируют, и эта изменчивость является не только экзогенной ввиду влияния внешней среды, но и эндогенной. Отсюда все количественные признаки растений должны изучаться не на одной пробе по данным единичного анализа, а с взятием достаточного количества проб, чтобы получить статистически достоверные результаты, либо необходимо делать смешанную пробу из большого количества образцов. Хаотично или единично взятая проба листа обесценивает полученные результаты при анализе активности процесса фотосинтеза.

Выводы

Изучено статистическое распределение содержания хлорофилла в первом листе проростков кукурузы в связи с эффектом гетерозиса. Гибрид незначительно превышает инбредные линии как по содержанию хлорофилла, так и по меньшей величине его вариации.

Литература:

1. Бабицкий А.Ф. Фотофосфорилирование на хлоропластах кукурузы // Методы комплексного изучения фотосинтеза. Приложение к 40 тому трудов ВИР. - Л., 1969, с.142-154.
2. Бабицкий А.Ф. К вопросу о фотофосфорилирующей активности хлоропластов кукурузы // Сборник аспирантских работ. Естество. науки. Биология. - Казань, Казанский госуниверситет, 1972, с.15-18.
3. Бабицкий А.Ф. Фотофосфорилирование на изолированных хлоропластах инбредных линий и гибридов кукурузы // Научно-технический бюлль. Всес. селекц. генет. института. Вып. 25. - Одесса, 1975, с.33-38.
4. Бабицкий А.Ф. Фотофосфорилирующая активность хлоропластов, изолированных из третьего листа проростков инбредных линий и гибридов кукурузы // Физиолого-биохимические особенности кукурузы при селекции на качество. - Кишинев, 1978, с.97-102.
5. Бабицкий А.Ф. Электрон-транспортная цепь кислородвыделяющего участка хлоропласта // Первая Республиканская конференция по биофизике. - Кишинев, 1984, с.38-40.
6. Бабицкий А.Ф., Бадичко И.М. Сравнительная изменчивость содержания железа в первом листе проростков инбредных линий и гибрида // Физиолого-биохимическая роль микроэлементов в управлении адаптивными реакциями и продуктивностью растений. - Кишинев, 1990, с.89-94.
7. Babitsky A. Modifikation of the Hill reaction activity by thiamine and ADP in maize hybrid and its parental inbred lines // Congresul al IX-lea Național cu participare internațională al Geneticilor și Amelioratorilor: Teze. 21-22 octombrie, 2010. - Chișinău, 2010, p.14.

Prezentat la 03.09.2012

STRESUL PROFESIONAL – O PROBLEMĂ A SOCIETĂȚII MODERNE

Lidia COJOCARI*, Aurelia CRIVOI

LCȘ „Ecofiziologie Umană și Animală”

*Universitatea de Stat din Tiraspol

Pharmacists stress is caused the specifics of their work. With increasing professional competence, length of service and continuous action adaptation stressor factors at work is increasing stress-stability and psycho-emotional resistance.

Stresul reprezintă un aspect normal și necesar al vieții, aspect de care omul nu poate scăpa. Stresul poate genera un disconfort temporar și, de asemenea, poate induce consecințe pe termen lung. Deși prea mult stres poate altera starea de sănătate a unui individ, precum și bunăstarea acestuia, totuși un anumit volum de stres este necesar pentru supraviețuire. Stresul se poate concretiza în diminuarea normalității funcțiilor sau chiar în apariția bolilor, dar poate ajuta persoana aflată într-o stare de pericol. Adaptarea constituie condiția fundamentală a supraviețuirii ființelor vii în natură și în societate. Atât în cazul omului, cât și al animalului reacțiile adaptative sunt în majoritate învățate, dobândite [1-2].

În cazul în care accentul este pus pe starea organismului, pe reacțiile acestuia la agenții stresori, se au în vedere răspunsurile emoționale în exces. Aceste răspunsuri emoționale sunt exprimate vizibil în comportamentul individului, în limbaj, în activitatea motorie, precum și în devierea diferitelor constante psihologice și fiziologice. Dacă accentul este pus pe situație, pe factorii generatori ai stresului, atunci stresul poate fi identificat cu agresiunea, cu acțiunea violentă a agenților stresori exercitată asupra organismului, iar particularitățile generale ale condiției stresante sunt considerate a fi: bruschețea, intensitatea mare și caracterul amenințător al situației [3].

Prin urmare, stresul reprezintă starea de conjuncție rezultată din acțiunea agentului stresor și capacitatea de adaptare a organismului. Cu cât mai frecvent o persoană se află în stare de alarmă sau de rezistență, cu atât mai mare este riscul instalării epuizării cu toate consecințele sale negative.

Pentru unii cercetători [1,4] stresul reprezintă un eveniment ce produce tensiune sau îngrijorare, alții [5] însă privesc stresul ca o percepție individuală a unui eveniment – modul în care un individ interpretează situația.

Oamenii percep situațiile în moduri foarte diferite. Percepția persoanei asupra stimulului sau evenimentului este însoțită adesea de gânduri și sentimente ce au fost deja învățate, adesea în copilărie.

Deci, stresul poate fi generat de către o diversitate de situații sau evenimente: de la modificarea comportamentului, a obiceiurilor de somn sau de alimentare până la decesul unei persoane apropiate. Volumul de stres indus de acești agenți stresori depinde nu doar de percepția individului, dar și de tipul factorilor stresogeni, de intensitatea și durata acestora.

În societatea contemporană viteza este o trăsătură care însoțește existența, iar stresul generat de această trăire intensă ocupă un rol important în dezvoltarea persoanei [6].

În ultimii ani au loc schimbări în ceea ce privește activitatea la locul de muncă. Importanța crescută a tehnologiei informaționale, restructurările organizaționale, globalizarea unor fenomene au transformat natura muncii în multiple profesii. Se estimează câteva aspecte importante ce stau la baza acestor schimbări: insecuritatea profesiei, orele de muncă, controlul asupra activității, stilul managerial etc. [7].

Omul trebuie să se adapteze mereu la mediul în care trăiește, la evenimentele de viață cu care se confruntă. La fiecare etapă a carierei sale, omul este supus unor tensiuni și încercări pe care le depășește cu mai multe sau mai puține dificultăți de ordin psihoemoțional. Frecvent el trebuie să înfrunte piedici, să rezolve conflicte, să învingă frustrări sau să depășească momente stresante.

În societatea contemporană industrializată, la începutul carierei, persoanele sunt obligate să intre într-o competiție intensă, cu scopul de a acumula rapid mai multe bunuri materiale și de a obține un statut social mai înalt; toți cei și toate cele care „eșuează”, ca și cei și cele care reușesc, plătesc un preț mare. Mijlocul carierei este însoțit de un cortegiu de decepții: încetinirea sau frânarea avansării, restrângerea oportunităților, constatarea atingerii „plafonului”, care pot induce la izolarea indivizilor.

Finalul vieții profesionale active și reconversia energiei psihice de la locul de muncă spre alte activități este încă o posibilă sursă de frustrare, mai mult sau mai puțin bine depășită de indivizi; după cum se știe, decesele sunt frecvente în cei doi-trei ani de după pensionare. În plus, se mai adaugă și stresul cauzat de concedieri și reconversiile de carieră, conjugate cu incertitudinea ulterioară privind obținerea unei sume devalorizate a pensiilor [8].

Creșterea ritmului schimbărilor tehnologice, adaptarea continuă a întreprinderilor, obligate să cucerească noi piețe de desfacere, modifică ritmul de desfășurare a carierei profesionale în cadrul unei organizații, precum și vârsta medie a salariaților și conducătorilor ei. Tendința de a avea mereu un personal „tânăr” împinge spre marginea societății industriale un număr enorm de cadre competente. Toate acestea duc la oboseală cronică, stres, boli psihice, somatice și, mai ales, la o stare de instabilitate psihoemoțională [9].

Prin urmare, statutul profesional depinde de procedeele de promovare din instituții și de schimbările sociale și culturale din societate. O organizație poate favoriza avansarea excepțională a anumitor cadre, fără să ia în seamă consecințele emoționale și somatice, pe care aceasta le atrage: supraîncărcarea și excesul de activitate, o stare crescută de insecuritate și izolare în mediul de activitate.

Stresul profesional este o problemă actuală a societății moderne. Numeroase cercetări [6,8] atestă că stresul profesional este pe locul doi în ierarhia problemelor de sănătate din țările UE, după afecțiunile musculo-scheletice.

În Republica Moldova procesul de tranziție implică schimbarea, adaptarea continuă la legile economiei de piață, la legile societății bazate pe proprietatea privată. Introducerea rapidă a unor noi tehnologii în mediul muncii, atacul informațional al reclamelor, trecerea la contabilitatea computerizată, amenințarea, intimidarea angajaților, toate acestea sunt câteva schimbări minore care caracterizează situațiile potențiale de stres la care omul trebuie să se adapteze.

Astfel, stresul profesional este una dintre multiplele probleme cu care se confruntă societatea modernă, fiind generat de viața profesională, de mediul muncii, cu consecințele nemijlocite asupra activității profesionale, dar și asupra sănătății celor care prestează munca respectivă.

Mediul în care activează omul se caracterizează prin mai multe elemente fizice, psihosociale, trăsături umane și mecanice [8,10]. Prezența uneia dintre aceste trăsături compromise sistemul de activitate, conducând la perturbarea rețelei de funcționare a acestuia cu efect negativ asupra omului.

În vederea elucidării unor aspecte ale stresului profesional, ne-am propus să evaluăm sresoreactivitatea și rezistența psihoemoțională la angajații din sfera farmaceutică.

Studiul a fost realizat pe un lot de 38 farmaciști, angajați ai companiilor farmaceutice. Vârsta persoanelor implicate în studiu a variat între 22 și 53 ani, stagiul de muncă – între 6 luni și 28 ani.

Pentru studierea statutului psihoemoțional și a stresoreactivității organismului am aplicat testul de personalitate al lui R.B. Cattell și testul după T.H. Holmes și R.H. Rahe, iar gradul depresiei după scala SCL-90-R [11]. Pentru evaluarea repercusiunilor stresului asupra organismului a fost determinată tensiunea arterială.

Din cei incluși în investigații 92,1% au fost femei și 7,89% bărbați. După stagiul de muncă farmaciștii implicați în studiu s-au distribuit astfel: stagiul de muncă mic până la 5 ani – 44,73%; stagiul de muncă mediu de la 6 până la 9 ani – 23,68% și stagiul mare peste 10 ani – 28,94%.

În urma observațiilor și discuțiilor informale s-a stabilit că 89,47% din respondenți au avut zilnic o stare emoțională încordată în activitatea profesională din cauza conflictelor farmacist-consumator, ceea ce este în concordanță cu datele din literatura de specialitate [12-13]. 84,42% din cei investigați au spus că sunt supuși stresului mai mult la serviciu decât acasă, iar 15,78% au menționat că trăiesc permanent în stare de stres.

În activitatea profesională a farmaciștilor numărul factorilor stresogeni este destul de variat: încărcătura informațională, lipsa timpului liber, conflictele interpersonale, conflicte frecvente cu clienții etc. Deci, sistemul factorilor stresogeni la locul de muncă este tot atât de variat ca și în mediul din afara serviciului.

Evaluând rezistența emoțională după scala lui Cattell în dependență de stagiul de muncă, am constatat următoarele: farmaciștii cu stagiul de muncă mic au un grad al rezistenței emoționale de $4,99 \pm 0,23$ unități, au deci un caracter emotiv, sunt nestatornici, agitați, iritabili, nesatisfăcuți, influențabili, impresionabili (Fig.1). Farmaciștii cu stagiul de muncă mediu au exteriorizat un grad al rezistenței emoționale de $6,68 \pm 0,67$ unități,

pentru ei fiind caracteristică o instabilitate emoțională, determinată, probabil, de cortegiul de decepții, printre care restrângerea oportunităților, obstacole în avansarea profesională etc. Farmaciștii cu stagiul mare de muncă au indicat un nivel al stării emoționale de $8,38 \pm 0,32$ unități, ceea ce atestă un caracter stabil psihoemoțional, maturitate, realism și capacitate de a susține moralul altora etc.

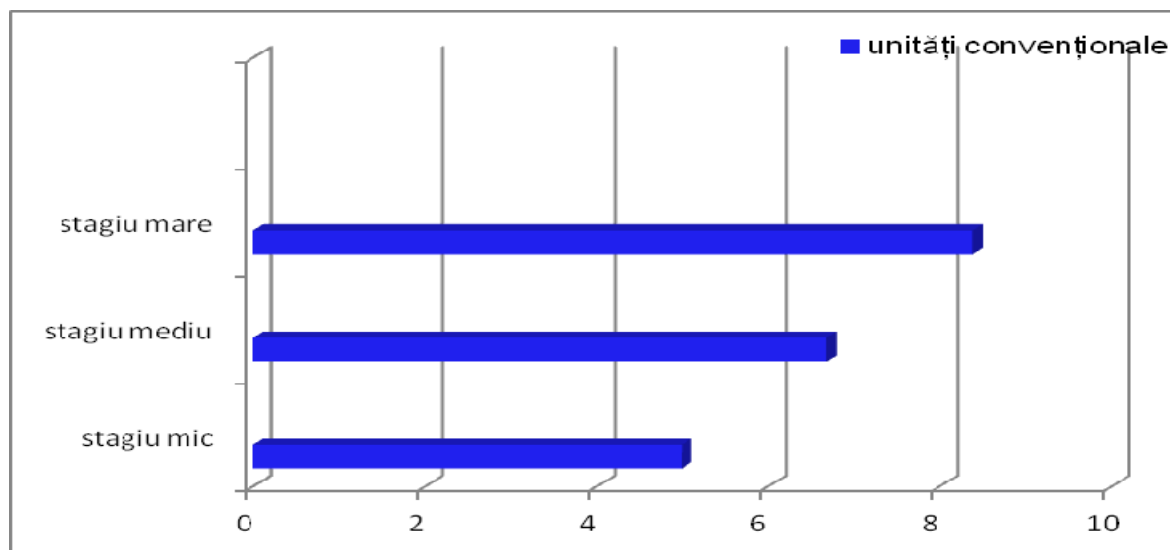


Fig.1. Rezistența psihoemoțională.

Un rol important în păstrarea și menținerea activității psihice și fizice la acțiunea factorilor stresogeni revine stresoreactivității, care atestă rezistența omului la acțiunea factorilor stresogeni. Una dintre laturile importante ale stresoreactivității este capacitatea organismului nu doar de a păstra, dar și de a spori indicii eficacității de muncă în condiții stresante, ceea ce ne-a determinat să evaluăm acest parametru.

Monitorizând stresoreactivitatea după Holmes și Rahe (Fig.2), am stabilit că persoanele cu stagiul de muncă până la 5 ani au exteriorizat cel mai mic grad de rezistență la stres, indicele fiind de $280,89 \pm 27,45$ unități, ceea ce atestă vulnerabilitatea lor psihică și somatică. Farmaciștii cu stagiul mediu de muncă au înregistrat un grad pragal al rezistenței la stres – de $236,77 \pm 28,09$ unități, care atestă o probabilitate de îmbolnăvire de 50%, dacă nu vor fi luate măsuri de schimbare a modului de viață, deoarece anumite evenimente din viață și atitudinea față de ele caracterizează o stare premorbidă, care poate fi depășită. Cel mai înalt grad al stresorezistenței a fost înregistrat la farmaciștii cu stagiul de muncă mare – $191,24 \pm 11,43$ unități.

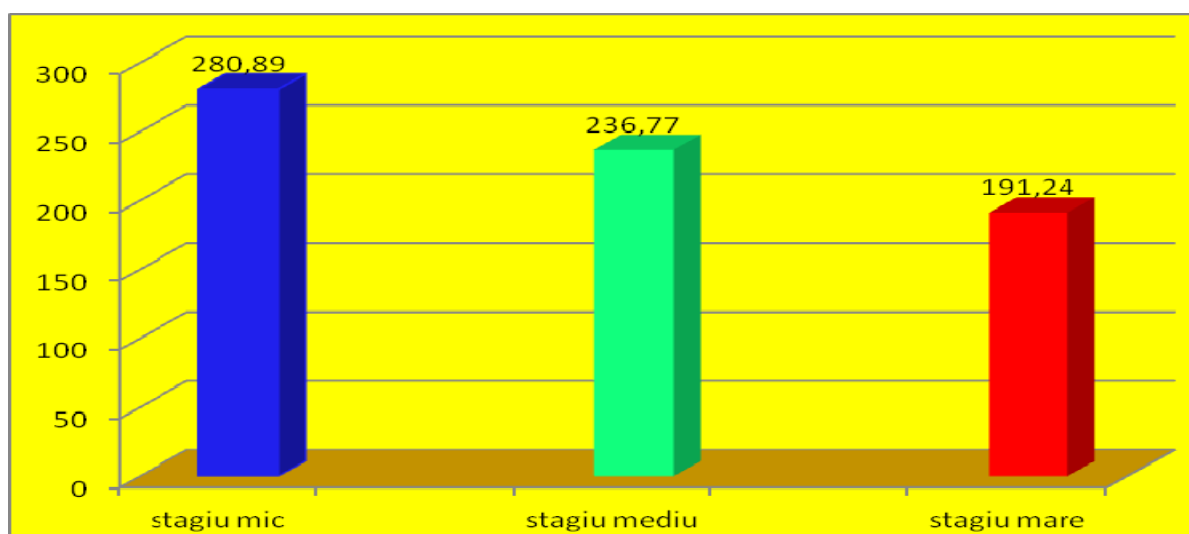


Fig.2. Stresoreactivitatea.

Astfel, evaluând stresoreactivitatea organismului și rezistența emoțională în dependență de stagiul de muncă, s-a constatat că farmaciștii cu un stagiul mic de muncă sunt cei mai vulnerabili la stresul profesional, iar cei mai rezistenți, stresostabili, s-au dovedit a fi persoanele cu un stagiul mare de muncă, peste 10 ani. S-a constatat o legătură inversă între stresostabilitate și rezistența psihoemoțională: cu cât stagiul de muncă este mai mare, cu atât este mai mic indicele stresostabilității după Holmes și Rahe ($191,24 \pm 11,43$ unități), dar rezistența emoțională este mai mare ($8,38 \pm 0,32$ unități), gradul de corelație fiind negativ ($-0,69$).

Rezistența psihoemoțională și stresostabilitatea cresc în dependență de experiența acumulată. Odată cu profesionalizarea are loc creșterea pragului sensibilității psihoemoționale, scade excitabilitatea față de factorii stresogeni. Cele depistate sunt determinate, considerăm, de creșterea competenței profesionale, stagiului de muncă și adaptării la acțiunea permanentă a factorilor stresogeni la locul de muncă.

Lucrul cu oamenii întotdeauna este destul de dificil. Emoțiile trăite de farmaciști sunt determinate de necesitatea de a comunica zilnic cu consumatorii. Unii consumatori sunt oboșiți de boli și de problemele vieții cotidiene, alții se enervează din cauza rândurilor mari, alții sunt nemulțumiți de calitatea unor sau altor medicamente, dar cel mai des sunt nemulțumiți de prețul la medicamente. Și în acest caz angajații farmaciilor cad vinovați. Factorii stresogeni în activitatea zilnică a farmaciștilor sunt imprevizibili, situațiile critice – toate împreună sunt o sursă puternică pentru dezvoltarea unor stări negative psihoemoționale, care în cele din urmă induc oboseala, aceasta ajungând chiar până la surmenaj.

Și emoțiile, și efortul volitiv, ce asigură reglarea activității profesionale a angajaților, se manifestă exterior prin comportament, vorbire, mimică etc., care, la rândul lor, pot fi controlate și servesc ca un remediu suplimentar în relațiile interpersonale binevoitoare.

În studiul nostru, conflicte dintre colegi și angajați-șefi specifice colectivelor de muncă [8,10,14] nu au fost constatate. Evident că ambianța stresogenă își lasă amprenta asupra stării generale a organismului.

Evaluând gradul de depresie, s-a stabilit: predispunere spre depresie ($23,22 \pm 3,17$ unități) la 39,47% din respondenți și depresie ușoară ($36,45 \pm 2,67$ unități) la 28,94% din cei investigați, însoțită de cefalee, insomnie etc., iar la 32,04% din cei investigați – lipsa depresiei.

Starea tensionată psihoemoțională a farmaciștilor la acțiunea factorilor stresogeni este atestată și de indicii tensiunii arteriale.

Înregistrând tensiunea arterială la efort (o zi de muncă), am constatat că la 18,42% din farmaciști tensiunea arterială sistolică a diminuat cu $12,28 \pm 6,44$ mmHg, iar cea diastolică cu $0,83 \pm 0,06$ mmHg (Fig.3). La 44,73% din respondenți tensiunea arterială a oscilat în aceleași limite, iar la 36,84% din farmaciști s-a estimat o sporire a tensiunii arteriale sistolice cu $9,31 \pm 6,44$ mmHg și a celei diastolice cu $5,34 \pm 1,25$ mmHg.

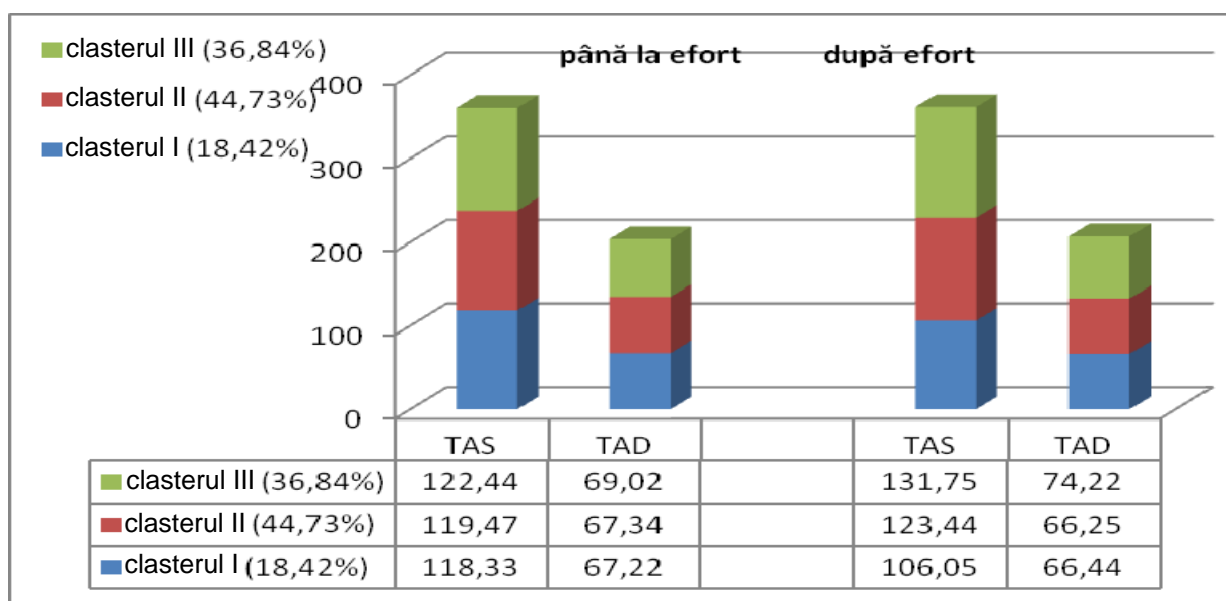


Fig.3. Parametrii tensiunii arteriale.

Prin urmare, desfășurarea unei activități caracterizate de un nivel moderat de stres nu influențează semnificativ asupra tensiunii arteriale. Însă, menționăm că, în cazul creșterii nivelului de stres, aceste modificări ale parametrilor funcționali ai sistemului cardiovascular se vor accentua. În cadrul unui colectiv, aceleași modificări din mediu determină reacții diferite la indivizi diferiți și determină stresoreactivitate variată.

Considerăm că factorii stresogeni, ca urmare a dezvoltărilor la nivel social și tehnologic, aflați într-un proces constant și rapid de schimbare, induc schimbări în statutul fiziologic și/sau psihoemoțional, ceea ce ne-a determinat să evaluăm măsurile antistres. Una dintre concepțiile greșite în lupta cu stresul este fumatul. În studiul nostru 36,84% din cei investigați fumează.

În lupta cu stresul specialiștii [14] recomandă mai multe remedii, ca: zilnic plimbări în aer liber, ajutorul psihologului sau al psihoterapeutului, vitamine din complexul B, vitamina E, acidul folic, psihostimulatori naturali, saună, călirea organismului, concediu, distracții, meditație etc.

Astfel, pentru sporirea tonusului 44,73% din respondenți au remarcat că consumă ca psihostimulant cafeaua – câte o cană /zi; 39,47% – câte două-trei cești de cafea în zi, iar 15,78% din cei intervievați nu utilizează băuturi care conțin cofeină.

Considerăm că pentru a evita stresul, este necesar ca în colective să fie creată o atmosferă psihoemoțională agreabilă, trebuie schimbat anturajul etc. În acest scop, în majoritatea farmaciilor se schimbă regimul de muncă: de la farmacist-distribuitor la provizor și altele. Ideal ar fi ca în farmacie să fie și un psiholog, dar, cu regret, aceasta este accesibil doar pentru companiile mari. De aceea, fiecare angajat din sfera farmaceutică trebuie să fie gata pentru a face față posibilelor conflicte. Bunăvoința în comunicarea cu clienții, chiar și când ei manifestă nemulțumire, este într-un fel profilaxia conflictelor și a stresului. Dar, una dintre metodele cele mai eficiente antistres este de avea o atitudine mai simplă față de situațiile de conflict și de a lua în considerare faptul că orice experiență trăită pozitiv sau negativ este doar o experiență, care mai degrabă sau mai târziu va aduce careva consecințe.

Prin urmare, stresul la farmaciști este determinat de specificul activității lor. Odată cu creșterea competenței profesionale, a stagiului și adaptării la acțiunea permanentă a factorilor stresogeni la locul de muncă crește stresostabilitatea și rezistența psihoemoțională.

Referințe:

1. Bustamante, J., Crabe F. Impact of stress of atopy in the family // Journal Pers. Soc. Psychol., 1984, vol. 64, no.6, p.131-140.
2. Фурдуй Ф.И. Физиологические механизмы стресса и адаптации при остром действии стресс-факторов. - Кишинев: Штиинца, 1986.
3. Косицкии Г.И., Смирнов В.М. Нервная система и стресс. - Москва: Наука, 1970.
4. Alansari K. Clinical and experimental effects of informational stress // Stress medicine, 1982, no.8, p.158-163.
5. Baban A. Stres și personalitate. - Cluj-Napoca: Presa Universitară Clujeană, 1998.
6. Andreescu A., Liță Șt. și al. Managementul stresului profesional. - București: MAI, 2006.
7. Cooper C.L. Well-being and occupational health in the 21 st century workplace // Journal of Occupational and Organizational Psychology, 2001, vol.34, p.67-77.
8. Carotescu R. Stresul ocupațional. Teorii, modele, aplicații. - Iași: Lumen, 2006.
9. Iamandescu I.B. Stresul psihic: din perspectiva psihologică și psihosomatică. - București: Infomedica, 2002.
10. Ларенцова Л.И. Профессиональный стресс стоматологов. - Москва: Медицинская книга, 2006.
11. Шувалова С. Тесты: проверка на психологическую устойчивость. - Санкт-Петербург: Северо-Запад, 2008.
12. Леонова А.Б. Основные подходы к изучению профессионального стресса // Вестник МГУ. Серия 14. Психология, 2000, №3, с.4-21.
13. Смит Т. Дж. Профессиональный стресс // Человеческий фактор. - Москва: Мир, 1991, с.356-392.
14. Семенов П. Как защититься от стресса? Практические методики и рекомендации. - Санкт-Петербург: Феникс, 2007.

Notă: Lucrarea a fost elaborată în cadrul Proiectului instituțional 11.817.04.18F cu suportul financiar al CSȘDT.

Prezentat la 14.09.2012

MONITORIZAREA UNOR INDICI PSIHOFIZIOLOGICI LA ELEVI ÎN DEPENDENȚĂ DE CRONOTIP

Lidia COJOCARI

Universitatea de Stat din Tiraspol

Il a été établi que la capacité d'emploi mémoire intellectuelle et le volume des heures matinales sont plus élevés à la classe chronotype "alouette" et "aritmik", Et les enfants chronotype "hiboux" ont caractère extraverti plus diminué leurs performances cognitives dans les heures avec une tendance matinale de les améliorer au cours de la seconde moitié de la journée.

Ritmicitatea proceselor biologice stă la baza activității vitale a organismului uman. Ritmurile biologice au fost evidențiate la nivel biochimic, celular, de organe și la nivelul organismului ca un tot unitar. Concordanța lor după parametrii provizorii determină funcționarea normală a tuturor sistemelor care asigură viața [1-4].

Ritmul biologic este unul dintre mecanismele care permit organismului să se adapteze la condițiile schimbătoare ale mediului. Această adaptare are loc pe tot parcursul vieții. Anotimpurile se înlocuiesc unele pe altele, ciclul înlocuiește anticiclul, crește și scade activitatea solară, se activează furtunile magnetice, oamenii migrează și toate acestea solicită capacitatea organismului de a se adapta în mod adecvat. Doar activitatea armonioasă a mecanismelor de adaptare pot asigura o viață plină [5,6].

În organismul uman coexistă un număr mare de bioritmuri, care se află într-o legătură interdependentă ierarhică complexă [4,7,8]. În procesul educațional, pentru distribuirea corectă a activității intelectuale și fizice, de organizare a unui regim alimentar și de odihnă, este important să se ia în considerație ritmurile biologice.

Ritmicitatea proceselor fiziologice reflectă unitatea organismului cu mediul înconjurător. Legătura lor reciprocă în organismul omului se manifestă și prin faptul că cotele maxime și minime coincid în anumite ore ale zilei. Aceasta se explică prin faptul că caracterul manifestărilor reacțiilor fiziologice ale organismului în diverse perioade ale zilei este diferit și depinde de factorii mediului extern.

Este cunoscut că în dependență de acrofaza bioritmului oamenii se împart în trei cronotipuri de bază: „ciocârliei”, activi în orele matinale și cu o sincronizare înaltă a stării sistemului nervos central și a segmentului periferic motor; „bufnițe”, la care mecanismele de reglare neuroumorale în orele matinale sunt tensionate și „porumbei” (aritmici), care îmbină caracteristici și matinale, și nocturne [9,10].

Astfel, reieșind din cele expuse, ne-am propus să evaluăm capacitatea memorativă și capacitatea de muncă intelectuală la elevi în dependență de cronotip.

Studiul a fost realizat pe un lot de 86 copii aflați în perioada dezvoltării sexuale și instabilității psihoemoționale (de la 10-11 ani până la 13-14 ani fete și de la 10-11 ani până la 15-16 ani băieți).

Pentru determinarea cronotipului am aplicat testul propus de Horn-Ostberg și metoda G.Holdebrant, bazată pe parametrii fiziologici: frecvența contracțiilor cardiace (FCC) și frecvența mișcărilor respiratorii (FR). Capacitatea de muncă intelectuală a fost evaluată după tabelele lui V.Anfimov [11], iar capacitatea memorativă – după versiunea O.N. Istratova (2005), [12].

Astfel, aplicând testul Horn-Ostberg și metoda G.Holdebrant, am determinat că: 32,56% din elevi după cronotip sunt „bufnițe”, la care indicele Holdebrant a variat între 2,42-3,91 unități, FCC – între 68-73 băt./min și FR – 18-30 respirații/min; 56,98% – „porumbei” (aritmici), la care indicele Holdebrant a oscilat între 4,0-4,94 unități, FCC – între 67-75 băt./min și FR – 14-18 respirații/min și 10,46% sunt „ciocârliei”, la care indicele Holdebrant a fost cuprins între 5,06-5,43 unități, FCC – între 66-79 băt./min și FR – 12-14 respirații/min.

Astfel, determinând profilul cronotipului, am constatat că cei mai reprezentativi sunt „aritmicii” (59,98%), care nu iubesc să se trezească dimineața, dar nici să se culce târziu. Acești copii preferă un somn normal (7-8 ore), și se străduie să respecte un regim corect al zilei. Cronotipul „bufnițe” a înrunit copii (32,56%), pentru care este caracteristic ergotipul de seară. Ei se trezesc mai greu, starea funcțională a organismului în decursul zilei crește treptat și atinge cote maxime în a doua jumătate a zilei. Cei mai puțin reprezentativi s-au dovedit a fi copiii cu cronotipul „ciocârlie” (10,46%). Aceștia repede se trezesc, ating performanțe fizice și

psihice în prima jumătate a zilei, posedă un tonus vital înalt, despre care atestă frecvența contracțiilor cardiace și frecvența respiratorie.

La următoarea etapă a cercetării s-a determinat capacitatea de muncă intelectuală după tabelele lui V.Anfimov, care permite o evaluare obiectivă a rezultatelor în studiile dinamice. În scopul evaluării dinamicii capacității de muncă proba de corectură s-a efectuat în orele matinale – la începutul lecțiilor și după masă – la orele 16⁰⁰.

Evaluând rezultatele testării din orele matinale, am constatat că cele mai multe greșeli (42,6±3,2) au fost comise de elevii cu cronotipul „bufniță”; elevii cu cronotipul „aritmici” au comis 29,3±2,5 greșeli și elevii cu cronotipul „ciocârlie” – 10,2±2,1 greșeli (Fig.2). La orele 16⁰⁰ rezultatele probei de corectură au demonstrat că elevii cu cronotipul „bufniță” și-au îmbunătățit rezultatele, au comis 24,6±3,5 greșeli; elevii cu cronotipul „aritmici” – 15,1±4,2 greșeli și elevii cu cronotipul „ciocârlie” – 12,4±1,6 greșeli (Fig.2).

Astfel, analizând procentual numărul de greșeli (Fig.1), am stabilit că elevii cu cronotipul „bufniță” la sfârșitul lecțiilor își îmbunătățesc capacitatea de muncă, la elevii cu cronotipul „ciocârlie” performanțele cognitive diminuează, iar elevii cu cronotipul „aritmici” au exteriorizat o stabilitate a capacităților cognitive atât în orele matinale (4,92%), cât și în a doua jumătate a zilei (5,99%).

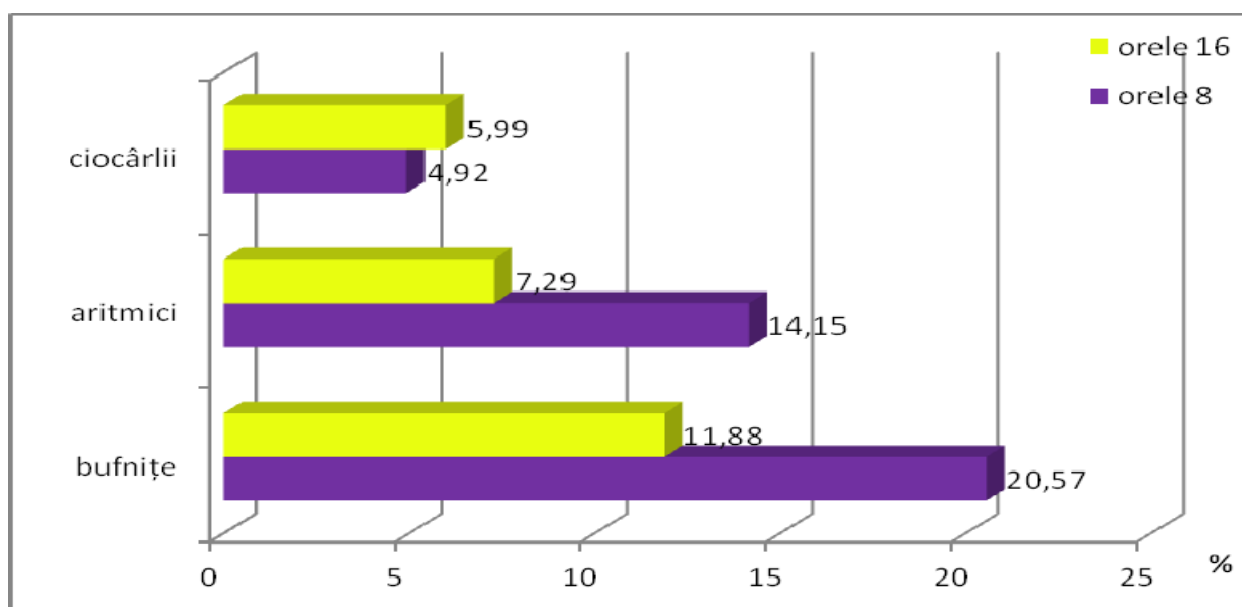


Fig.1. Rezultatele capacității de muncă în dinamică (numărul de greșeli, în %).

Un alt obiectiv al studiului nostru a fost evaluarea memoriei de scurtă durată.

Memoria de scurtă durată denotă parametrul extern, temporar al fenomenului, indiferent de activitatea individului, de scopurile și motivele lui. Cu toate acestea, e necesar să se țină cont de legătura dintre parametrul temporar al evenimentelor și importanța lor pentru organism [13]. Memoria de scurtă durată se caracterizează printr-o păstrare într-o secvență de timp redusă a informației, înregistrată momentan după o singură percepere și reprodusă imediat [14].

Evaluând rezultatele obținute la prezentarea informației vizuale, elevii cu cronotipul „ciocârlie” în orele matinale au exteriorizat o capacitate medie de memorare bună, ce le permite să reproducă informația propusă pentru memorare cu o eficacitate de 71,66±1,91%, iar în a doua jumătate a zilei (orele 16⁰⁰) au arătat performanțe memorative bune – 60,00±0,36% (Fig.2), ceea ce denotă o diminuare a capacității memorative și o scădere a capacității de muncă.

Astfel, rezultatele obținute atestă că acești elevi au capacitate medie de memorare mai bună în orele matinale, deci lor le este mai ușor să lucreze dimineața, iar spre sfârșitul zilei devin mai puțin energici, ceea ce este specific pentru oamenii cu cronotipul „ciocârlie”.

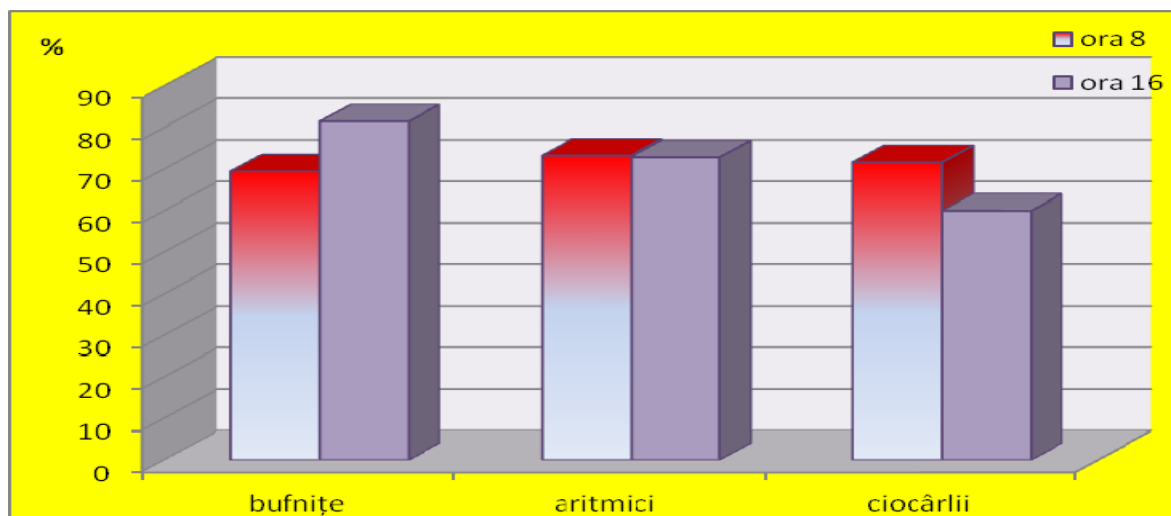


Fig.2. Capacitatea medie memorativă la elevi după cronotip.

Analizând rezultatele obținute de elevii cu cronotipul „aritmici” (Fig.2), am constatat că ei au exteriorizat performanță memorativă bună atât în orele matinale, cât și la orele 16⁰⁰ (la orele 9⁰⁰ – 73,26±0,86% și la orele 16⁰⁰ – 72,85±3,4%). Aceste date denotă că persoanele „aritmice” foarte ușor se adaptează oricărui regim de muncă și că sunt energice pe tot parcursul zilei.

Rezultatele exteriorizate de elevii cu cronotipul „bufnițe” (Fig.2) în orele matinale au demonstrat că ei posedă o memorie bună de 69,43±5,29%, ceea ce relevă o posibilitate de reactualizare stabilă a informației în memoria lor, însă după amiază s-au mobilizat (probabil, sub influența ceasornicului biologic interior) și au exteriorizat o capacitate memorativă foarte bună (de 81,43±0,24%), ceea ce atestă la ei o memorare trainică și reactualizare exactă a informației prezentate. Acești elevi în orele de dimineață au funcțiile psihice puțin mai lente, apoi activitatea lor treptat crește spre seară.

Astfel, rezultatele studiului au arătat că capacitatea de muncă intelectuală și volumul maxim al memoriei în primele ore ale dimineții sunt cele mai mari la elevii cu cronotipurile „ciocârlie” și „aritmici”, iar copiii cu cronotipul „bufnițe” au exteriorizat performanțe cognitive mai diminuate în orele matinale cu o tentință de îmbunătățire a lor în a doua jumătate a zilei.

Prin urmare, pentru ca procesul de învățare să fie creativ și productiv, trebuie să găsim modalități și mijloace pentru o astfel de organizare a activității intelectuale, care să ia în considerație ritmurile biologice ale organismului uman, astfel evitându-se oboseala, suprasolicitarea sistemului nervos, comportamentul inadecvat și, respectiv, asigurându-se o supraveghere mai bună a proceselor de creștere și dezvoltare a copiilor.

Referințe:

1. Бюннинг Э. Биологические часы / В кн.: Биологические часы. - Москва: Мир, 1964.
2. Доскин В.А., Куинджи Н.Н. Биологические ритмы растущего организма. - Москва: Медицина, 1989.
3. Шапошникова В.И. Биоритмы – часы здоровья. - Москва: Советский спорт, 1991.
4. Melnic B., Crivoi A. Bioritmologia contemporană. Aspecte fundamentale. - Chișinău: CEP USM, 2004.
5. Neacșu C. Ritmurile biologice. Actualități – perspective. - București. Editura Medicală, 1990.
6. Доскин В.А. Ритмы жизни. - Москва: Медицина, 1991.
7. Алякринский Б.С., Степанова С.И. По закону ритма. - Москва: Наука, 1985.
8. Кузнецов Ю.Ф. Биоритмы человека. - Москва: Амрита-Русь, 2006.
9. Путилов А.А. «Совы», «жаворонки» и другие люди. О влиянии наших внутренних часов на здоровье и характер. - Сиб. универс. изд., 2003.
10. Тананакина Т.П. Хронотипические особенности человека // Семейная медицина, 2009, №1, с.66-69.
11. Фалова О.Е. Сборник практических работ по курсу «Физиология человека». - Ульяновск: УЛГТУ, 2007.
12. Истратова О.Н., Эксакусто Т.В. Психодиагностика: коллекция лучших тестов. - Ростов-на-Дону: Феникс, 2009.
13. Crețu T. Psihologia vârștelor. - Iași: Polirom, 2009.
14. Melnic B., Crivoi A. Lucrări practice la fiziologia omului și a animalelor. - Chișinău: Lumina, 1991.

Prezentat la 14.09.2012

ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СООТНОШЕНИЯ УРОВНЕЙ ДВИГАТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ОРГАНИЗМА, ВИДОВ ДВИЖЕНИЙ И ТИПА ВЫСШЕЙ НЕРВНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Петру ПАВАЛЮК

Институт физиологии и санокреатологии АН Молдовы

În articol sunt analizate proprietățile caracteristice interrelațiilor dintre nivelurile activității motorii, variațiile de locomoții, tipurile de activitate nervoasă și temperamentul organismului. Rezultatele obținute se bazează pe indicii psihologici ai nivelului de activitate (temperament) a subiectului, care corespunde nivelului de locomoție. Fiecare tip de corelație depinde de factorii situaționali, starea funcțională, vârstă, sex și motivație.

In the article the characteristic properties of the relationship between the level of the engine activity of organism, forms of motions and the type of its higher nervous activity (temperament) are described. The obtained results are based on the physiological indices of the level of engine activity (temperament) of the subject, to whom the concrete level of locomotion briefly corresponds. However, depending on situational factors, functional state, age, sex, motivation, one type of correlation can pass in another.

Введение

Потребность организма в реализации в конкретных внешних условиях двигательной активности во многом зависит от функционального состояния нервной и эндокринной систем, соотношения и равновесия нервных процессов (типа высшей нервной деятельности), а также темперамента, основу которого составляют активность и эмоции. Решение этой проблемы важно для санокреатологии [1], так как двигательная активность, наряду с питанием, является одним из основных факторов, использование которого может способствовать целенаправленному формированию, поддержанию и укреплению здоровья человека. При установлении функциональных взаимоотношений между различными физиологическими системами в условиях реализации двигательной активности организма важное значение во всех случаях имеет двустороннее взаимодействие подкорковых и корковых мозговых структур, высшая нервная деятельность которых непосредственно опирается на проявление того или иного двигательного процесса (включая двигательную активность) [2-5].

Высшая нервная деятельность (ВНД), детерминированная взаимосогласованными нервными процессами (возбуждения и торможения) в корковых и подкорковых структурах больших полушарий, определяет различные формы поведения организма (инстинктивную, пищедобывательную, агрессивную, произвольную, социальную и др.). Естественно, все виды поведения связаны с функциями всех физиологических систем, составляющими интегральную функцию организма с соматическим и психическим компонентами, и постоянно испытывают воздействие внутренних и внешних факторов среды [7-9].

Учение И.П. Павлова о типах высшей нервной деятельности [6] играет большую роль в понимании и объяснении самых общих особенностей поведения и психической активности. В научной литературе широко отражаются данные о типах высшей нервной деятельности, о нервных процессах, лежащих в её основе, влиянии на морфофункциональное состояние соматики и психики при воздействии различных факторов среды [7, 9 - 11].

Изучая интенсивность, подвижность и уравновешенность нервных процессов, И.П. Павлов установил четыре типа высшей нервной деятельности. В настоящее время выдвигаются типологические значения особенностей корково-подкорковых корреляций, а также корреляций между деятельностью центральной нервной системы, проявлением внутренней и внешней деятельности организма в целом и влиянием различных факторов внешней среды [1, 10, 12 - 14].

Исходя из вышесказанного, в представленном научном сообщении в сравнительном аспекте на основе данных литературы и собственных наблюдений, рассматривается вопрос о соотношении между уровнем двигательной активности организма, видами движений и типами высшей нервной деятельности (темпераментами).

Результаты и их обсуждение

При исследовании вопроса о соотношении уровней двигательной активности и типов высшей нервной деятельности (темпераментов) важным представляется, какова физиологическая потребность в ней у индивидуумов разного возраста, различной интенсивности, подвижности и уравновешенности нервных процессов, ответственных за двигательный компонент общего поведения организма [15, 16]. В связи с этим для установления закономерностей формирования естественной потребности организма в движении важным является определение функциональных типов и уровня активности, совместимых с оптимальным состоянием здоровья – факт, который выдвигается для его решения новым направлением в биомедицине – санокреатологией [1]. Критерием этого выступает санокреатологическая потребность организма в двигательной активности в конкретных условиях.

Понятно, что посредством изменения потенциала функций высших отделов центральной нервной системы путём повышения или понижения их интенсивности можно влиять на регуляцию и координацию двигательных актов в соответствии с возрастом, полом и состоянием здоровья организма [6].

В связи с этим для выявления закономерностей формирования естественной потребности в движении к важным относится установление соотношения динамики нервных процессов у лиц с различными типами высшей нервной деятельности (темпераментами) и функциональных типов и уровня физической активности, совместимых с оптимальным здоровьем организма, чему и посвящена настоящая статья.

С позиции ожидаемых последствий данные о различных уровнях двигательной активности с указанием конкретных видов движений, их параметров и соотношении с различными типами высшей нервной деятельности организма (с темпераментами) представлены в таблице.

Таблица

Соотношение между уровнем двигательной активности, видов его движений и типом высшей нервной деятельности (темпераментом) организма

Уровень	Виды движения	Количество шагов в сутки, скорость	Характерные черты	Тип высшей нервной деятельности, темперамент
1	2	3	4	5
Максимальный	Сверхбыстрый, длительный шаг, бег, резкие повороты головы, туловища, резкие, быстрые, длительные движения рук и др., требующие максимальных усилий, и сверхинтенсивная работа опорно-двигательного аппарата при сверхповышенных параметрах движений в условиях чрезвычайных ситуаций	Свыше 10000 шагов в сутки, 7,0-8,0 км/час, иногда и более	Возбуждение существенно > торможения (энергетический потенциал максимальный). Сверхподвижный, сильный, неуравновешенный.	I тип высшей нервной деятельности – у холериков в условиях чрезвычайных ситуаций; характерен и для других уровней двигательной активности

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5
Высокий	Те же виды движений, но параметры локомоции повышенные, высокий, ускоренный темп, длительное движение и др.	У лиц, хорошо тренированных, темп локомоции 110-140 шагов/мин = 7000-10000 шагов/сутки, 5,5-6,5 км/час	Возбуждение > торможения, реже возбуждение = торможению (энергетический потенциал высокий, реже физиологически оптимальный). Подвижный, сильный, уравновешенный.	I тип высшей нервной деятельности – у холериков, II и III – у сангвиников и флегматиков, а в стрессовых ситуациях – и для других типов локомоций.
Щадящий (саногенически оптимальный)	Оптимальный в саногенных пределах шаг и бег, нерезкие повороты туловища, движения рук в саногенных пределах и др.	Для нормально тренированных лиц – 90-110 шагов/мин, для слабо-тренированных – 70-90 шагов/мин = 4000-7000 шагов в сутки, соответственно 4-5 км/час и 2,5-4 км/час	Возбуждение = торможению (энергетический потенциал физиологически оптимальный). Подвижный, сильный, уравновешенный.	II тип высшей нервной деятельности, у сангвиников, очень редко у III типа, флегматиков
Низкий	Ползание по поверхности плаценты и матки, поворот туловища, ограниченные движения конечностей, шагание, бег медленного темпа и др.	Менее 4000 шагов в сутки, преимущественно и меньше, менее 2 км/час	Торможение > возбуждения (сильный, инертный) или торможение существенно > возбуждения (слабый, малоподвижный). Энергетический потенциал низкий, реже минимальный.	III тип высшей нервной деятельности, у флегматиков, реже IV у меланхоликов, при неблагоприятных условиях – у сангвиников
Минимальный	Движения местного характера: поворот головы, туловища, ограниченные движения рук, переход от лежачего к сидячему положению и обратно	Максимально ограничено или отсутствуют	Торможение существенно > возбуждения (слабый) или реже торможение > возбуждения (сильный, инертный). Энергетический потенциал минимальный, реже низкий.	IV тип высшей нервной деятельности, у меланхоликов, реже у флегматиков

В исследованиях академика Ф.И. Фурдую и др. [18] показано, что двигательная активность весьма многообразна и её уровни являются детерминирующим фактором здоровья, обеспечивающим мобилизацию и синхронизацию функций сердечно-сосудистой, респираторной и других функциональных систем. В таблице приводится классификация уровней двигательной активности и их саногенных параметров.

На разных этапах онтогенеза, по данным Фурдую Ф.И. и др., [18], Павалюка П. П. [17], шадящий уровень двигательной активности применяется для решения различных саногенных задач по целесообразному поддержанию и укреплению здоровья. На конкретных этапах онтогенеза он может быть использован как ведущий фактор ускорения и стабилизации морфофункционального созревания жизненно важных органов и систем организма, включая и моторику. А в период установления стабильной структурно-функциональной активности он выступает как детерминирующий фактор устойчивого, уравновешенного поддержания структуры и функций в саногенных пределах. Наконец, в период наступления диминуации и деградации, он является фактором предупреждения или продления сроков наступления таковых процессов. Высокий уровень физической динамической активности при его саногенически регламентированном периодическом использовании применяется для достижения высоких результатов в спортивной практике, при вынужденных спасательных работах в условиях чрезвычайных ситуаций, требующих высоких профессиональных скоростных двигательных реакций, появления быстрых защитных и нападающих реакций, связанных с угрозами для жизни со стороны действия деструктивных факторов. Низкий уровень локомоции при его градуированном применении во времени и объёме может быть привлечён в терапевтических целях при развитии отдельных функциональных нарушений.

Рассматривая вопрос о соотношении уровня двигательной активности, типа высшей нервной деятельности и темперамента организма с учётом критериев силы, подвижности и равновесия между нервными процессами, можно полагать, что степень интенсивности раздражителей, вызывающих силу и подвижность нервных процессов (возбуждения и торможения), может быть определена количественно. Так, у представителей сильного типа было отмечено явное соотношение между интенсивностью стимулов и таковой двигательной деятельностью, в то время как у лиц слабого типа не регистрируется такое ясное соотношение.

Для лиц с первым основным типом высшей нервной деятельности (или холериков) свойственен преимущественно высокий уровень двигательной активности, а в чрезвычайных ситуациях – максимальный. Именно первый тип высшей нервной деятельности характеризуется большим энергетическим потенциалом, импульсивностью в поведении, когда процесс возбуждения существенно превалирует над торможением, что несомненно отражается на уровне двигательной активности организма. Такая личность неуравновешенна, весьма подвижна. Лица-сангвиники со вторым основным типом высшей нервной деятельности в большинстве случаев обладают шадящим (средним) уровнем двигательной активности и относятся к сильному типу. У них нервные процессы, возбуждение и торможение подвижны и уравновешены. В некоторых ситуациях у них может проявляться высокий и реже низкий уровень локомоции. Индивидуумам-флегматикам с третьим основным типом высшей нервной деятельности свойственен низкий уровень двигательной активности, реже шадящий (средний). У этих лиц энергетический потенциал несколько меньше, чем у сангвиников, процесс торможения несколько превалирует над возбуждением, и они занимают по критериям подвижности и уравновешенности среднее положение между сангвиниками и флегматиками. И, наконец, у лиц-меланхоликов с четвёртым основным типом высшей нервной деятельности были отмечены минимальный и низкий уровни двигательной активности. У них энергетический потенциал низкий, процесс торможения преимущественно превалирует над возбуждением, они малоподвижны. Поэтому этот тип ВНД считается слабым.

Итак, вышеизложенное не означает, что описанные уровни двигательной активности, как правило, жёстко привязаны к типу высшей нервной деятельности и темпераменту субъекта. В конкретных условиях, тем более в стрессовых и экстремальных, функционального состояния физиологических систем, возраста, пола, один тип уровня локомоции может соответственно заменяться другим, вероятно в зависимости от потребности (мотивации) организма в том или ином уровне взаимодействия нервных процессов. Поэтому для поддержания здоровья организма в саногенных пределах в обычных условиях среды санокреатология предлагает шадящий (средний) уровень физической динамической активности.

Выводы

1. При физиологической оценке соотношения уровня двигательной активности, видов движений и типов высшей нервной деятельности учитывается динамика характеристик подвижности, силы и уравновешенности нервных процессов.

2. Установлено, что конкретный уровень двигательной активности организма, проявляющийся в детерминированных движениях, соответствует определённому типу высшей нервной деятельности (темпераменту).

3. В условиях стрессогенных и чрезвычайных ситуаций у лиц с конкретным типом высшей нервной деятельности один тип уровня двигательной активности может сменяться другим, способным компенсировать энергетические затраты.

Литература:

1. Фурдуй Ф.И. Санокреатология – новая отрасль биомедицины, призванная приостановить биологическую деградацию человека // Стресс, адаптация, функциональные нарушения и санокреатология. - Кишинёв: Cartea Moldovei, 1999, с.36-43.
2. Соколов О.В. Характеристика двигательной активности детей дошкольного возраста в соответствии с типом нервной системы // Естествознание и гуманизм, 2007, т.4, вып. 4, с.153-161.
3. Floru R., Dumitrescu-Papahagi E. Studiul tipurilor de sistem nervos în condițiile activității motorii libere // Studii de cercetări fiziologice și neurologice, 1954, vol.5, nr. 1-2, p.79-97.
4. Grosu E. Tainele creierului uman. - București: Edit. Albatros, 1981. - 237 p.
5. Popescu-Neveanu P. Tipurile de activitate nervoasă superioară la om. - București: Edit. R.P.R. 1961. - 445 p.
6. Павлов И.П. Полное собрание сочинений. М.-Л., 1951, т. 3, кн. 2.
7. Никовски П. Типы нервной системы (темперамент человека) в свете учения И.П. Павлова. - София: НС ОФ, 1956. - 40 с.
8. Matei E. Câteva concluzii preliminare în problema temperamentelor // Rev. ped., 1957, vol.6, nr.1, p.75-80.
9. Павалюк П.П., Вармарь Г.И., Сеника Е.И. Факторы среды и психическое здоровье // Materialele Congresului VII al fiziologilor din Republica Moldova. Fiziologia și sănătatea. – Chișinău, 2012, p.317-324.
10. Данилова Н.Н., Крылова А.Л. Физиология высшей нервной деятельности. - Ростов Н/Д: Феникс, 2005. - 478 с.
11. Лурия А.Р. Основы нейропсихологии. - Москва, 1974. - 374 с.
12. Теплов Б.М. Современное состояние вопроса о типах высшей нервной деятельности и методика их определения. Психология индивидуальных различий. Хрестоматия. - Москва: Че Ро, 2000, - 776 с.
13. Милнер П. Физиологическая психология. - Москва: Мир, 1973. - 633 с.
14. Feuber H.L. Theriddle of frontal lobe function in man, hiperchinetica // The frontal granular cortex and behavior. - New York, 1964, p.410-444.
15. Mirza I. Temperamente sau tipuri de sistem nervos. - București-Cluj, 1957. - 64 p.
16. Mogenson G.J., Jones D.H., Jim C.J. From motivation to action functional interface between the limbic system and the motor system // Progress in Neurobiology, 1980, v.14, p.191-198.
17. Павалюк П.П. Физиологические основы саногенной двигательной активности организма. - Кишинёв: Ed. Elena. V.I. 2012. - 366 с.
18. Фурдуй Ф.И., Чокинэ В.К., Павалюк П.П., Штирбу Е.И., Вуду С.Г., Фурдуй В.Ф., Фрунзе Р.И., Молдован А.М., Бешета Т.С., Георгиу З.Б. Двигательная активность, вызывающая саногенную мобилизацию, синхронизацию и стабилизацию функций организма – основной физиологический способ целенаправленного формирования и поддержания здоровья // Научные труды Съезда физиологов СНГ. Физиология и здоровье человека. - Москва-Кишинёв, 2008, с.43-44.

Prezentat la 05.10.2012

ОСНОВНЫЕ СОСУЩИЕ ВРЕДИТЕЛИ (*НОМОПТЕРА, АРХИДИДАЕ, АЛЕЙРОДИДАЕ, СОССОИДАЕ*) ДЕКОРАТИВНЫХ РАСТЕНИЙ НА АПШЕРОНСКОМ ПОЛУОСТРОВЕ АЗЕРБАЙДЖАНА

З.М. МАМЕДОВ, Э.Ф. САФАРОВА

*Институт зоологии НАН Азербайджана,
Азербайджанский педагогический госуниверситет, Баку*

Plante ornamentale din livezi, parcuri, gradini, sere ale Absheronului sunt dăunate de aproximativ 36 specii de insecte (afide, păduchi țestoși), dintre care 17 specii (6 specii de afide, 2 specii de aleurodidae, 9 specii de insecte țistoase) sunt specii dominante. Ele dăunează în principal: palmieri, ficusuri, oleandri, lauri, sparangheli, orhidee, cactuși, agave, trandafiri și alte plante ornamentale.

About 36 species of sugescent pests (aphids, Chinese scales) do harm to the flowers and decorative plants in the gardens, parks, public garden, greenhouses and hothouses of Absheron, 17 types out them (6 types of aphids, 2 types of aleurodidae, 9 types of pests scales) are dominating types. They mostly harm palms, fichus, oleander, laurel, asparagus, orchid, cactus, agave, different types of roses and other decorative plants.

Ввиду большого значения декоративных растений в природе, разработка биологических основ защиты их от вредителей имеет важное значение в сохранении и повышении их биологической продуктивности.

Одним из важнейших факторов, отрицательно влияющих на состояние декоративных растений на Апшероне и в г.Баку, являются вредные насекомые. Повреждения декоративных насаждений вредителями нарушают физиологические процессы растений, задерживают развитие, ослабляют рост, приводят к снижению их декоративной ценности, к отмиранию отдельных частей и даже к полной гибели растений.

В результате проведенных исследований (2008-2010 гг.) был выявлен видовой состав насекомых, вредящие интродуцированным и местным декоративным насаждениям. Была изучена также степень заселенности отдельных растений зарегистрированными видами, распространение, особенности экологии важнейших видов и организация биологических методов борьбы с основными вредителями.

Проведенные работы по изучению вредителей декоративных насаждений на Апшеронском полуострове показали, что фауна их складывается в основном из видов, повреждающих, в основном, декоративные растения, лесные и плодовые деревья, а также кустарники.

Итоги собранных материалов свидетельствуют, что в зависимости от фенологии декоративных насаждений, а также от биологических и экологических особенностей отдельных видов, встречаемость сосущих и их вредная деятельность неодинакова не только в разные вегетационные периоды развития, но и на различных участках. Проведенные исследования показали, что весной и осенью на декоративных растениях Апшерона сосущие вредители (тли, щитовки и др.) преобладают не только по численности, но и по частоте встречаемости.

Существует множество видов сосущих вредителей-тлей, и лишь отдельные декоративные растения не подвергаются их нашествиям. Цвет тлей может быть различным – от зеленого до желтого, розового, черно-белого и коричневого. Обычно они достигают 2-4 мм в длину.

Рост пораженных тлями декоративных растений замедляется и на них появляются деформированные или недоразвитые листья или побеги, особенно повреждаются молодые листья. Верхняя сторона листьев может стать клейкой от медвяной росы, выделяемой тлями, которые размножаются с феноменальной быстротой, особенно при достаточном количестве пищи.

Щитовки – сосущие вредители, поражающие нижнюю сторону молодых листьев и стебли многих декоративных растений. Взрослые насекомые, которые остаются неподвижными, защищены белым, желтым или коричневым чешуйчатым панцирем, скрывающим тело. Цвет, размер и форма панцерей

зависят от видовой принадлежности. Как правило, они достигают 5 мм в поперечнике, могут быть плоскими и выпуклыми. В отличие от тлей, большинство из них имеет в году 1-2 поколения.

Цветочно-декоративным растениям в садах, парках, скверах, оранжереях и теплицах Апшерона вредят около 36 видов сосущих (тли, щитовки) вредителей, из них 17 видов (6 видов тлей, 2 вида алеуродиды, 9 видов щитовок) являются доминирующими. Они, в основном, вредят пальме, фикусу, олеандру, лавру, аспарагусу, орхидее, кактусу, агаве, разным розам и другим декоративным растениям.

Ниже приводятся основные сосущие вредители декоративных растений Апшерона с указанием степени встречаемости, кормового растения и места нахождения.

1. Сосновая тля – *Cinara pini* L. Распространение: в Баку – Ботанический сад, сад Г.Джавида, Национальный парк, Джейранбатанское водохранилище, сад Института генетики НАН; Апшерон – Мардакяны, Бузовны, Бильгя, СНГ – лесная и лесостепная зоны, Зап. Европа [3].

Обнаружена только на эльдарской и обыкновенной сосне. Тли поражают молодые сосны, располагаясь на главном побеге, зимуют в фазе яйца, на хвое. Личинки отрождаются в середине апреля и сосут у основания почек сосны, на молодых побегах. Взрослые особи появляются во второй половине мая, а крылатые и бескрылые – в середине июня.

Для Апшерона указана впервые. По литературным данным, в 1981 г. вид встречался крайне редко. Однако в последние годы (2008-2010 гг.) его численность на эльдарской и обыкновенной соснах, являющихся наиболее распространенными декоративными породами деревьев в г.Баку и его окрестностях, резко повысилась, и этот вид является ведущим вредителем. Колонии тлей на молодых побегах и старых ветвях сосны достигали таких размеров и плотности, что в ряде случаев в скверах города и Ботаническом саду деревья оказывались темно-бурыми и липкими от обильно выделяемой тлями пади, что резко снижало не только нормальную жизнедеятельность насаждений, но и ухудшало их декоративный вид. Колонии всегда располагаются с нижней стороны горизонтально простирающихся ветвей. В начале декабря численность тлей в колониях резко снижается за счет гибели бескрылых девственниц последнего поколения.

2. Коричневая тля – *Chaitophorus capreae* Mosl. Распространение в Баку: Приморский бульвар, Джейранбатанский питомник, Ботанический сад; Апшерон – Сумгаит, Алтыгагач, Мардакяны, Новханы, Кара-Даг; СНГ – Средняя Азия, Кавказ, Закавказье, Украина; общее – Западная Европа [3].

Широко распространена в г.Баку. Тли сосут нижнюю сторону листьев и соцветия различных видов акаций, ив и комнатных декоративных растений (роза китайская), образуя плотные колонии. Первые личинки появляются в конце апреля-начале мая. Обитают в укрытиях, образованных другими насекомыми. С весны до осени развитие тлей сопровождается появлением большого количества пораженных деревьев. Во второй половине октября живут открыто плотными колониями на верхней стороне полусложенных вдоль главной жилки листьев ив и акации.

3. Люцерновая тля – *Aphis craccivora* Koch. Распространение в Баку: парк Детской жел. дороги, Ботанический сад, Приморский бульвар, Аллея «Шехидлер»; Приморский: Шихово; Апшерон – Шувеляны, Бузовны, Бильгя; СНГ – степные и лесостепные зоны, Закавказье, Сибирь, Казахстан, Средняя Азия, Приморье [3].

Вредит белой акации, гледичии, аморфе, люцерне, хлопчатнику. Поселяется всегда на самых молодых верхушечных листьях, нередко вызывая их свертывание. Личинки появляются в марте, бескрылые личинки в мае, зимуют яйца. В году 9-10 поколений.

4. Олеандровая тля – *Aphis nerii* B.D. F. Распространение в Баку: Ботанический сад, Приморский бульвар, Парк им. Г. Джавида, площ. Украины; СНГ – всюду, где имеются олеандры [3].

Обитает на олеандрах. В конце мая значительное количество колоний тлей размещаются на черешках листьев и на коре молодых побегов. Особенно сильное заражение тлями наблюдается в июне, когда огромные колонии бескрылых живородящих тлей приклеивают концы молодых побегов черешков листьев и цветов; с середины сентября появляются крылатые живородящие самки. В году 6-7 поколений.

5. Зеленая розанная тля – *Macrosiphum rosae* L. Распространение: в Баку – Ботанический сад, Приморский бульвар, Аллея «Шехидлер»; Апшерон – Шувеляны, Новханы, Мардакяны, Нардаран, Бильгя; СНГ – повсеместно, общее повсесветно [3].

Встречается на розах и шиповнике, на верхушках молодых побегов и частично на цветоножках, черешках и на нижней стороне листьев. Скручивая и сильно высасывая листья, истощает их своими плотными колониями. Личинки сосут набухшие почки. Переносчик 10-ти вирусных заболеваний.

6. Хризантемная тля – *Macrosiphum fenestum* Macch. Распространение: в Баку – Ботанический сад; Апшерон – Мардакяны, Маштаги, Бузовны, Нардараны, Новханы; СНГ – повсеместно [3].

Однодомный вид, обитающий большими колониями на стеблях и листьях хризантем, задерживает развитие бутонов. Является переносчиком вирусных заболеваний.

7. Белокрылка розанная – *Bulgarialeurodes cotesi*. Распространение: Баку – Ботанический сад, площадь Гянджлик; Национальный парк; Мардакяны; СНГ – Молдова, Закавказье, Средняя Азия, Юго-Вост. Европа; общее – Афганистан, Иран [3].

Серьезный вредитель лигуструма, сирени, розы и шиповника. Основной ущерб наносит сажистый грибок, который подавляет процессы дыхания и фотосинтеза растений.

8. Тепличная белокрылка – *Trialeurodes vaporariorum*. Распространение: Баку – Ботанический сад, площадь Гянджлик; Апшерон – Маштаги, Бузовны, Нардараны, где имеются теплицы; Зых, Шувеляны, Новханы; Общее – Сев. Америка, Европа [3].

Вредит оранжерейным и комнатным растениям. Вред, наносимый этой белокрылкой, не очень велик. Основной вред заключается в том, что плоды покрыты черным налетом, не созревают, при сортировке бракуются. Объект внутреннего карантина.

9. Червец Комстока – *Pseudococcidae comstoki* Kum. Распространение: в Баку – Ботанический сад, пр. Строителей, Приморский бульвар; Апшерон – Сумгаит, Мардакяны, Алтыгагач, Кара-Даг; СНГ – Грузия, Южн. Казахстан, Узбекистан, Таджикистан; общее – Канарские о-ва, Вост. Азия, Новая Зеландия, Сев. Америка [4].

В массе – на декоративных и плодовых растениях, на ветвях, побегах, листьях, плодах, стеблях, реже стволах, корнях и корнеплодах. Прекращается прирост, недоразвиваются листья, образуются опухоли, растрескивается кора.

Листья шелковицы, загрязненные сладкими выделениями червца и сажистыми грибами, становятся непригодными для кормления тутового шелкопряда.

10. Фиолетовая щитовка – *Parlatoria oleae* Coryel. Распространение: в Баку – пр. Строителей, стадион, метро, Гянджлик, Приморский бульвар; СНГ – южн. берег Крыма, Дагестан, Закавказье, Средняя Азия; общее – Средиземноморье, Ближний и Средний Восток, Пакистан, Индия, Китай, США, Бразилия, Аргентина, Австралия [4].

Сильно повреждает бирюгину, вяз, гладичию, конский каштан, китайскую розу, магнолию, олеандр, сирень, ясень и др. На всех надземных органах у зараженных растений прекращается прирост, отмирают ветки, обесцвечиваются листья, на местах сосания образуются фиолетовые пятна, снижается товарная ценность плодов.

11. Розанная щитовка – *Aulocaspis rosae* Bouche. Распространение: в Баку – Бот. сад, Приморский бульвар; СНГ – до Санкт-Петербургск. область; общее – Зап. Европа, Иран, Сев. Африка, Китай, Япония, Сев. Америка [4].

Вредит веткам и побегам различных видов роз и ежевики.

12. Акациевая ложнощитовка – *Parthenolecanium corni* Bouche. Распространение: в Баку – Бот. сад, Приморский бульвар; СНГ – повсеместно на север до Санкт-Петербургской области, Средняя Азия, Украина, Крым, Кавказ [1]. Повреждает сливу, малину, виноград, абрикос, персик, черешню, грушу, айву, миндаль. Из декоративных растений – аморфу, белую акацию, бересклет, бузину, вяз, гладичею, жасмин, магнолию, розу.

На Апшероне дает два поколения в год, в середине мая откладывает яйца в количестве 2000-2500 штук. С конца мая – начала июня начинается выход личинок первого возраста. Вызывает засыхание и преждевременное опадение листьев, уменьшение урожая, усыхание веток и даже целых растений.

13. Аспидистровая щитовка – *Hemichionaspis aspidistrae* Sing. Распространение: Апшерон – Новханы, Нардаран, Бузовны, Мардакяны (Дендрари). В массе зарегистрирована в июне-июле в сквере, в садах филармонии г.Баку. Распространена на Украине, в Беларуси, Молдове. Оранжерейный вредитель. Вредит хризантеме и различным пальмам. Личинки и взрослые самки сосут верхнюю пластинку листьев.

14. Виноградный мучнистый червец – *Pulvinaria vitis* Linn. Распространен в районах Апшеронского полуострова, в Средней Азии, Грузии, России, Украине, в Прибалтике. Зарегистрирован на винограде, айве, иве, бересклете, тополе, мушмуле. Из декоративных растений – на китайской розе, на лавре и др. Личинки и взрослые самки сосут ветки, побеги и стволы растений. Кроме Апшерона широко распространен в Азербайджане. Многочисленные колонии вредителя найдены на тополе, аспарагусе, бегонии, алое, акации.

15. Калифорнийская щитовка – *Quadraspidotus perniciosus* Comst. Распространение: Хырдалан, Маштага, Бузовны, Новханы, Нардаран, Джорат, Мардакяны и др. селения Апшерона; СНГ – во всех республиках; Западная Европа, Иран, Турция [2].

Серьезный вредитель плодовых и декоративных растений. По литературным данным впервые зарегистрирован в 1935 году в 3-х селениях Апшерона [1].

Вредитель является карантинным объектом. На Апшероне даёт три полных поколения в год. По литературным данным [5] в Ленкоранской зоне развивается в двух полных и частично третьем поколении в год. Зимуют личинки первой стадии. Отрождение личинок первого поколения в конце мая, второго – в первой половине июля, третьего – в начале сентября. В массе обнаружена на декоративных растениях, на сирени – 50-55%, на розе – 45%, на белой акации – 35%.

16. Олеандровая щитовка – *Aspidiotus hederæ* Vall. Зарегистрирована в парках и скверах Апшерона, в селениях Мардаканы, Зых, Шувеляны, Бузовны, Новханы и Хурдалане; Европейская часть СНГ: во всех странах света [2]. Вредит олеандре, плющу, магнолии, лавру, аспарагусу. Полифаг. Seriously вредит и угнетает олеандр в оранжерее и под открытым небом. Личинки и взрослые самки сосут листья, плоды и ветви растений. Встречается с середины мая до середины сентября.

17. Полушаровидный червец – *Saissetia hemisphaerica* Targ. Полифаг. Оранжерейный вредитель. Зарегистрирован в массе в Мардакянах, Маштаге, Бузовне, Новхане, в парках и скверах г.Баку; Распространен: Европейская часть СНГ; Ю.Европа, Алжир, Египет, Африка, Индия, Япония, Америка, Бразилия и др. Всюду обитает на комнатных и оранжерейных декоративных растениях [4].

Встречается на агаве, фикусе, аспарагусе, бегонии, лигиструме и на других декоративных растениях. Личинки и взрослые самки сосут листья, побеги и тонкие ветви растений. Встречается с июня до августа. На Апшероне дает 2 поколения в год.

Литература:

1. Арутюнова Е.С. Обзор фауны кокцид Азербайджана. - Баку, 1938.
2. Архангельская А.Д. Кокциды Средней Азии. - Ташкент, 1947.
3. Горностаев Г.Н. Насекомые СССР. - Москва: Мысль, 1970.
4. Борхсениус Н.С. Червцы и щитовки СССР (Coccidae) Определители фауны СССР. - Москва: Зоологич. институт АН СССР, 1950, №32.
5. Иманкулиев А.Г. Кокциды (Homoptera, Coccidea), вредящие плодовым и субтропическим культурам в Ленкоранской зоне Азербайджана. - Баку: Изв. АН Азерб., 1966, №4.
6. Насекомые и клещи – вредители сельскохозяйственных культур. - Л.: Наука, 1972. Т.1.

Prezentat la 02.10.2012

ПАРАЗИТЫ И ХИЩНИКИ ОСНОВНЫХ ВРЕДИТЕЛЕЙ КОСТОЧКОВЫХ ПЛОДОВЫХ КУЛЬТУР В ШЕКИ-ЗАКАТАЛЬСКОЙ ЗОНЕ АЗЕРБАЙДЖАНА

З.В. МАМЕДОВ, Э.М. МУРАДОВА

Институт зоологии НАН Азербайджана

Studiile efectuate au arătat că 31 specii de paraziți și 13 specii prădătoare joacă un rol important în reglementarea a 11 specii de insecte dintre cele mai dăunătoare găsite în plantații forestiere, pe pomi fructiferi, în regiunea Sheki-Zagatala din Azerbaidjan. În general, au fost identificate 44 specii de insecte entomofage, ce fac parte din ordinele Hymenopterae, Neuropterae, Coleopterae și Dipterae și care au importanță în reglementarea numărului de insecte gazde dăunătoare pomilor fructiferi.

Researches made by us have shown that 31 species of vermin and 13 species of predators play significant role in regulation of the quantity of 11 most harmful insects which inhabit in fruit tree gardens of Sheki-Zakatala region of Azerbaijan. In general 44 species of entomophages which are related to the order of hymenopterans, neuropteras, coleopteras and dipteras. Their host significance in regulation of the quantity of hosts was identified.

Введение

В последнее время применение биологических методов борьбы с вредителями лесных и плодовых культур приобретает особую актуальность. С этой точки зрения огромный теоретический и практический интерес представляет изучение видового состава и биоэкологических особенностей вредителей косточковых плодовых культур и их энтомофагов в условиях Шеки-Закатальской зоны и пути возможного использования биорегуляторов в биологической борьбе.

Материал и методика

Материалом исследований послужили, главным образом, собственные сборы и данные, охватившие большую часть садов региона, включая его низменные, предгорные и горные зоны. Исследование велось в течение 2002-2010 гг. маршрутным и стационарным методами. Всего собрано и обработано около 3500 проб.

Сбор материалов и определение видового состава энтомофагов и их хозяев проводилось общепринятыми энтомологическими методами. Применялись специальные определители по энтомофауне (1,2,3,4,5).

Стационарно на живом материале наблюдались стадии развития вредителей и энтомофагов. В лабораторных условиях устанавливалась степень поражаемости хозяина, выведены и выявлены паразиты и хищники из яиц гусениц и куколок вредителей. При сборе и анализе материалов учтены микроклиматические условия, рельеф, растительный покров каждого биотопа по высотным зонам региона. Использовались цифровой фотоаппарат «Canon», полевой термометр, гидрограф, люксометр, микроскоп МВС-10, термостат «ISO-9001», химические стаканы, колбы и цилиндры.

Экспериментальная часть

В результате исследований (2002-2010 гг) в условиях Шеки-Закатальской зоны Азербайджана в полном объеме рассмотрены взаимоотношения хозяина и паразита-хищника насекомых на примере вредителей косточковых плодовых культур садов и их энтомофагов. Выявлен видовой состав вредителей (59 видов), повреждающих косточковые плодовые культуры, из которых 5 видов указываются впервые для Шеки-Закатальской зоны. Изучены биоэкологические особенности, хозяйственное значение и энтомофаги доминантных видов вредителей. На плодовых участках Шеки-Закатальской зоны обнаружен 31 вид паразитов и 13 видов хищных насекомых, играющих существенную роль в регуляции численности вредителей. Выявленные энтомофаги (44 вида) принадлежат к отрядам перепончатокрылых (Hymenoptera), сетчатокрылых (Neuroptera), жесткокрылых (Coleoptera) и двукрылых (Diptera). Из энтомофагов 8 видов составляет семейство *Braconidae*, 10 видов – *Ichneumonidae*, 9 видов – *Chalcididae*, 1 вид – *Bethylidae*, 3 вида – *Tachinidae*, 8 видов – *Coccinellidae*, 2 вида – *Carabidae*, 1 вид – *Dermestidae*, 1 вид – *Chrysopidae* и 1 вид *Syntomidae*.

По результатам исследований составлена таблица видового состава паразитов и хищников, наиболее опасных вредителей (11 видов), обитающих на плодовых участках Шеки-Закатальской зоны Азербайджана (таблица). Установлено, что комплекс паразитических и хищных насекомых, участвующих в регуляции численности разных видов вредителей, неодинаков: 12 видов фруктовой полосатой моли, 16 видов плодовой моли, 14 видов сливовой плодоярки, 11 видов восточной плодоярки, 9 видов вертушки почковой, 8 видов розанной листовёртки, 16 видов непарного шелкопряда, 7 видов на златогузке, 9 видов на боярышнике, 10 видов на щитовке и 14 видов на тле. Из выявленных энтомофагов 5 видов впервые указываются для фауны Азербайджана, а 9 видов – для энтомофауны территории исследования.

По хозяйственному значению первостепенными энтомофагами-биорегуляторами численности вредителей являются 15 видов: *Bracon hebetor* Say, *Macrocentrus ancylivornis* Roh., *Nythobia armillata* Grav., *Ageniaspis fuscicollis* Dalm., *Paralitomastix varicornis* Nees., *Perisierola gallicola* Kieff., *Trichogramma cacoecia* March., *Aphytis proclia* Walk., *Colosoma sycophanta* L., *Dermestes lardarius* L., *Chilocorus bipustulatus* L., *Adalia bipunctata* L., *Coccinella septempunctata* L., *Crysopa carnea* Steph., *Syntomis phegea* L.

Таблица

ПАРАЗИТЫ И ХИЩНИКИ ОСНОВНЫХ ВРЕДИТЕЛЕЙ КОСТОЧКОВЫХ ПЛОДОВЫХ КУЛЬТУР ШЕКИ-ЗАКАТАЛЬСКОЙ ЗОНЫ АЗЕРБАЙДЖАНА

№ п.п.	ПАРАЗИТЫ И ХИЩНИКИ	ХОЗЯЕВА										
		Anarsia lineatella Zll.	Yponomeuta padellus L.	Laspeyresia funebrana Tr.	Grapholitha molesta Busck	Spilonota ocellana F.	Archips rosana L.	Lynmantria dispar L.	Euproctis chrysoorrhoea L.	Aporia crataegi L.	Coccidae	Aphididae
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	Паразиты:											
	Сем. Braconidae											
1	<i>Bracon hebetor</i> Say.	+	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-
2	<i>Microdus dimidiatus</i> Nees.	+			+	+	+					
3	<i>Ascogaster quadridentata</i> Wesm.	+	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-
4	<i>Macrocentrus linearis</i> Nees*				+							
5	<i>M. ancylivorus</i> Roh.*			+	+							
6	<i>Apanteles solitarius</i> Nees.	-	-	-		-	-	+	-	-	-	-
7	<i>Orgilus laevigator</i> Nees.	-	-	+	+	-	+	+	-	+	-	-
8	<i>M. versicolor</i> Wesm.	+	-	-		-	-	+	-	-	-	-
	Сем. Ichneumonidae											
9	<i>Theronia atalantae</i> Poda.	-	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-
10	<i>Nythobia armillata</i> Grav.	-	+	-		+	-	-	-	-	-	-
11	<i>Pimpla turionella</i> L.	-	+			+	-	+	+	+	-	-
12	<i>Itopectis europeator</i> F.**	-	+	-		-	-	-	-	-	-	-
13	<i>I. alternans</i> Grav.	-	-	-		-	+	+	+	+	-	-
14	<i>Agrupon stenostigma</i> Thoms.**	-	-	-		+	-	-	-	-	-	-
15	<i>Herpectomis brunneicornis</i> Grav.**	-	+	-		-	-	-	-	-	-	-
16	<i>Chorinacis tricarinatus</i> Holm*	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
17	<i>Pristomerus vulnerator</i> Grav.	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
18	<i>Scambus calobata</i> Grav.	+	+	+	+	-	-	-	-	+	-	-
	Сем. Chalcidoidea											
19	<i>Brachymeria intermedia</i> Nees.	-	-	-		-	+	+	-	+	-	-

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
20	<i>Tetrastichus evonymellae</i> Bche.	+	-	-		-	-	+	-	-	-	-
21	<i>Ageniaspis fuscicollis</i> Dalm.	-	+	-		-	-	-	-	-	-	-
22	<i>Paralitomastix variegicornis</i> Nees.**	+	-	-		-	-	-	-	-	-	-
23	<i>Elasmus albipennis</i> Thoms.*	-	+	-		+	-	-	-	-	-	-
24	<i>Trichogramma cacoeciae</i> March.	-	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-
25	<i>Aphytis proclia</i> Walk.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
26	<i>Archenomus longicornis</i> Nik.**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
27	<i>Cocophagus lycimnia</i> Walk.*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
	Сем. Bethyridae											
28	<i>Perisierola gallicola</i> Kieff.	+	-	+		+	-	-	-	+	-	-
	Сем. Tachinidae											
29	<i>Tachina praeceps</i> Mg.**	-	-	+		-	-	+	+	-	-	-
30	<i>Nemorilla floralis</i> Fall.	+	+	+		-	-	+	+	+	-	-
31	<i>Pseudosarcophaga mamillata</i> Pand.	-	+	-		-	-	-	-	-	-	-
	Хищники:											
	Сем. Coccinellidae											
32	<i>Chilocorus bipustulatus</i> L.	-	-	-		-	-	-	-	-	+	+
33	<i>Adalia bipunctata</i> L.	-	-	-		-	+	-	-	-	+	+
34	<i>A. decimpunctata</i> L.	-	-	-		-	-	-	-	-	-	+
35	<i>Coccinella septempunctata</i> L.	+	+	-		+	-	-	-	-	+	+
36	<i>C. 14-punctata</i> L.	-	+	-		-	-	-	-	-	-	+
37	<i>Adonia variegata</i> Goeze.	-	-	-		-	-	-	-	-	+	+
38	<i>Scymnus frontalis</i> F.**	-	-	-		-	-	-	-	-	-	+
39	<i>Stethorus punctillum</i> Ws.**	-	-	-		-	-	-	-	-	-	+
	Сем. Carabidae											
40	<i>Colosoma sycophanta</i> L.	+	+	+		-	-	+	-	+	-	+
41	<i>C. inguisitor</i> Dej.**	-	-	-		+	+	+	+	-	+	+
	Сем. Dermestidae											
42	<i>Dermestes lardarius</i> L.**	-	+	-		-	-	+	+	-	+	+
	Сем. Chrysopidae											
43	<i>Chrysopa carnea</i> Steph.	+	+	+		+	-	+	+	+	+	+
	Сем. Syntomidae											
44	<i>Syntomis phegea</i> L.	-	-	-		-	-	+	-	-	-	+

Условные обозначения: * Виды, указанные впервые для фауны Азербайджана

** Виды, указанные впервые для фауны Шеки-Закатальской зоны.

По эффективности и встречаемости второстепенное место занимают следующие виды: *Ascogaster quadridentata* Wesm., *Itopectis europeator* Fub., *Herpestomus brunneicornis* Grav., *Apotelia innoxia* Meig., *Nemorilla floralis* Fall., *Colosoma inguisitor* Dej., *Adalia decimpunctata* L., *Scymnus frontalis* F., *Stethorus punctillum* Ws. Остальные паразиты и хищники оказались малочисленными. Установлено, что в регуляции численности непарного шелкопряда основная роль принадлежит паразитическим насекомым, из которых зараженность ими вредителя составляет 40-45%, а на долю хищника сунтомиса (ложной пестрянки) приходится 50-60%. Паразиты из сем. *Chalcidoidea* *Ageniaspis fuscicollis* заражают плодовую моль на 70-75%, а *Nythobia armillata* – на 40-42%. Выявленные виды хищников, живущих за счет тлей, щитовок и в некоторых случаях яиц листогрызущих вредителей, распространены почти на всех плодовых массивах региона. Следует отметить, что некоторые жуки отличаются по своей прожорливости от других видов. Так, например, установлено, что *Chilocorus bipustulatus* в течение суток поедает 40 особей тлей, *Adalia bipunctata* – 47, *A. decimpunctata* – 57, *Coccinella* 7, *Punctata* – 86 особей, *Colosoma sycophanta* уничтожает тлей на 35-40%, а щитовок – на 42-48%.

Таким образом, выявление энтомофагов и изучение биоэкологических особенностей дает нам возможность выделить перспективные виды и пути применения их в биологической борьбе с вредителями косточковых плодовых культур в Шеки-Закатальской зоне Азербайджана.

Литература:

1. Абдинбекова А.А. Бракониды (Hymenoptera, Braconidae) Азербайджана. - Баку: «Элм», 1975. - 324 с.
2. Мамедов З.М. Паразиты вредных чешуекрылых плодовых культур Азербайджана и пути их использования в биологической защите. - Баку: «Элм», 2004. - 209 с.
3. Рубцов А.И. Биологический метод борьбы с вредными насекомыми. - М-Л: ОГИЗ сельхозгиз, 1948. - 411 с.
4. Теленга Н.А. Сем. Braconidae. Фауна СССР. Насекомые перепончатокрылые. - М-Л; 1936, т.5, вып.2. - 402 с.
5. Тобиас В.И. Бракониды Кавказа (Hymenoptera, Braconidae)- Л; Наука, 1976. - 286 с.

Prezentat la 10.09.2012

КОМБИНИРОВАННАЯ ОЧИСТКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТОЧНЫХ ВОД: ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ГИДРОТЕРМИЧЕСКАЯ ФЕРРИТИЗАЦИЯ ОСАДКОВ

Ольга КОВАЛЕВА

Научно-исследовательский центр прикладной и экологической химии

Este prezentată clasificarea metodelor de feritizare pentru tratarea apelor uzate multicomponente, fiind specificați și factorii tehnologici ce determină condițiile optime ale proceselor de tratare și formare a sedimentelor de tip spinel. A fost studiată distribuția particulelor disperse de sedimente în suspenzia formată, efectul pH-ului, al compoziției ionice și influența altor factori asupra magnetizării sedimentelor și gradului de purificare a apelor uzate. Pe baza cercetărilor roentgen au fost determinate structura și compoziția fazică a sedimentelor feritizate.

The classification of ferritization treatment methods of multi-component waste waters is presented, along with the technological factors determining the optimal treatment regimes and the conditions of ferromagnetic spinel structures formation. The distribution of disperse sediments' particles in forming suspension, the effect of temperature, pH, ionic composition and other factors on the sediments magnetibility and waste waters treatment degree is studied. Based on the Roentgen studies, the structure and phase composition of ferritized sediments have been identified.

Введение

Ферритизационная обработка сточных вод от ионов тяжелых металлов в последние годы получает распространение благодаря ряду преимуществ по отношению к другим методам водоочистки, что связано с улучшенными характеристиками очистки и повышенной химической стойкостью образующихся осадков, обладающих ферромагнитными свойствами, которые легко обезвоживаются и находят пути утилизации. Ферритизационные методы обработки сточных вод обеспечивают более высокую степень их очистки, обусловленной формированием осадков более химически стойкой шпинельной структуры, которые легко отделяемы в гравитационном и магнитном полях и являются неопасными в окружающей среде. Благодаря ряду других положительных свойств, ферритизированные осадки находят ряд путей утилизации с получением продуктов коммерческого применения.

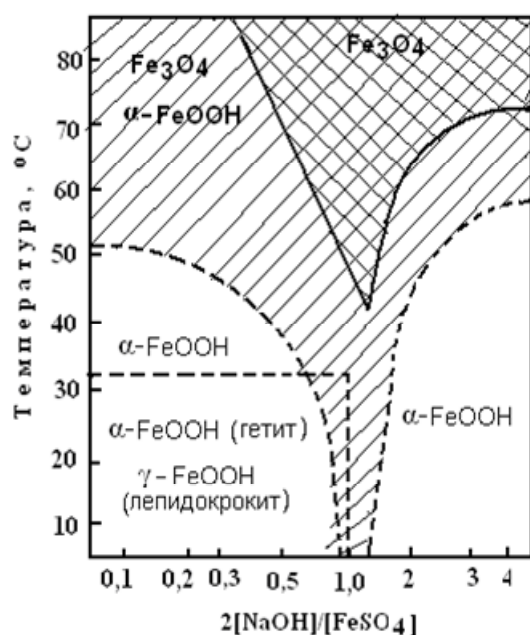


Рис.1. Диаграмма состояния и распределения фаз взаимодействия между окисленным состоянием и образованием Fe_3O_4 [2,4].

Хотя процессы ферритизации были известны давно, однако интерес к развитию ферритной технологии водоочистки обусловлен исследованиями по получению так наз. «магнитных жидкостей», которые оказались среди технических новинок американской лунной программы 1969 года «Аполлон», использованных для вакуумной герметизации движущихся частей скафандров астронавтов [1]. В основе этой технологии лежат процессы, аналогичные методам ферритной технологии очистки сточных вод, а именно: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. В присутствии смеси ионов тяжелых металлов протекает ряд электрохимических, окислительно-восстановительных и каталитических процессов и структурно-фазовых преобразований, результатом которых является образование ферритов общей формулы: $(\text{Me}_2^{k+}\text{O}_k^{2-})_{m/2} (\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-})_n$, где Me характеризует металл, k – его валентность, m и n – целые числа. Очистка водной среды обеспечивается за счет повышенной сорбционно-активной поверхности ферритных структур в момент их образования. Основными факторами для ферритной трансформации $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в Fe_3O_4 являются температура, pH, концентрация и соотношение двух- и трехвалентных форм железосодержащих компонентов.

Ферритизационные процессы имеют несколько технологических направлений и могут осуществляться как реагентно-химическими методами, так и на основе электро- и гальванокоагуляционной и ряда других технологий. Реагентно-химическая технология основана на введении водорастворимых солей железа (II), а методы электро- и гальванокоагуляции включают первичное анодное растворение железа $Fe^0 + 2e \rightarrow Fe^{2+}$ при наложении внешнего электрического тока или при протекании процессов внутреннего электролиза при контактировании гальванопар и их последующем частичном окислении до балансового соотношения в водной среде $Fe^{3+} : Fe^{2+} = 2 : 1$. Однако дозировка ионов Fe^{2+} составляет в 5-10 раз больше, чем содержание остальных ионов тяжелых металлов в обрабатываемой воде.

Необходимо отметить, что в Молдове впервые в бывшем СССР в 70-х годах прошлого века на Кишиневском тракторном заводе была освоена одна из разновидностей гидротермического метода ферритизации концентрированных осадков, полученных после электрокоагуляционной обработки многокомпонентных сточных вод [33]. Образующиеся осадки после отстаивания и слива осветленной воды подвергались нагреву до 65-70°C и ферритизации, после чего легко обезвоживались и утилизировались. В последние годы эти процессы непрерывно развиваются (рис.2). В реагентно-щелочном ферритизационном процессе водоочистки ионы тяжелых металлов (ИТМ) в водной среде соосаждаются с ионами железа, которые добавляются в реакционную среду, образуя труднорастворимые осадки.

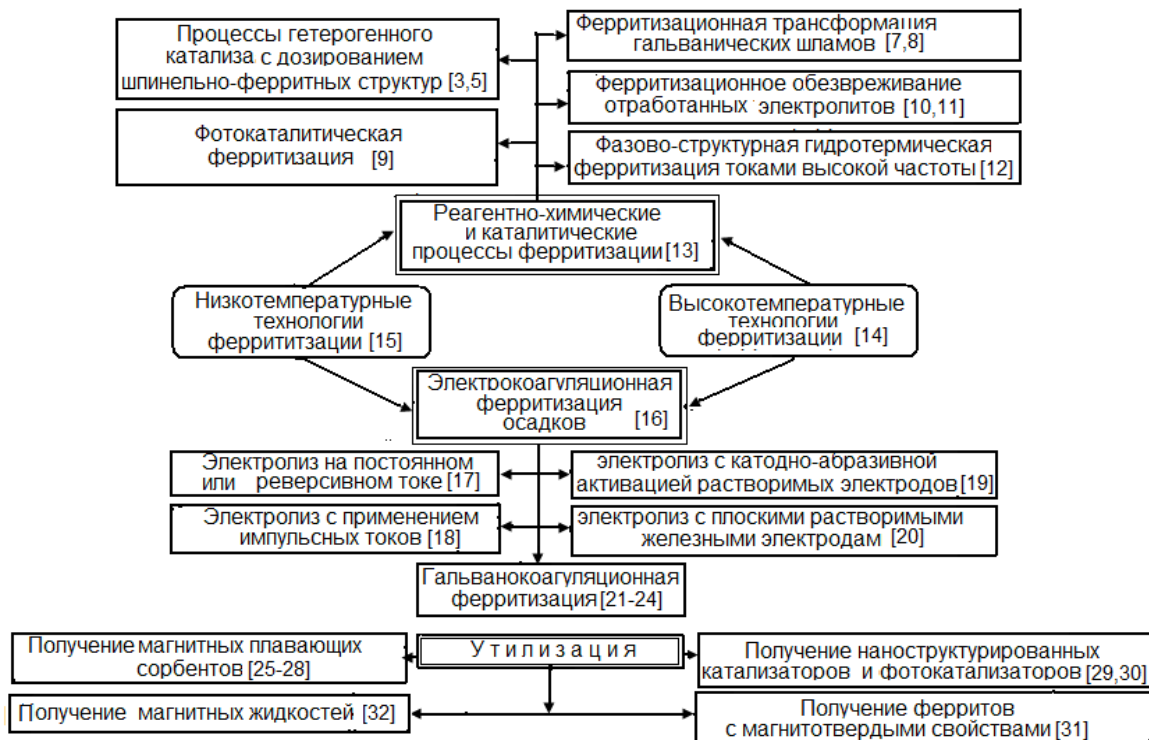
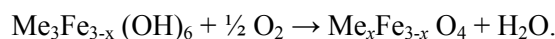


Рис.2. Классификация методов и источники информации по ферритной технологии очистки сточных вод.

Общими для всех указанных методов ферритизации, которые обычно протекают в щелочной среде при повышенной температуре в присутствии двух- и трехвалентных ионов тяжелых металлов (ИТМ) в обрабатываемой воде, являются следующие реакции общего вида:



Затем гидроксидная форма осадков окисляется кислородом воздуха, образуя шпинельную оксидную кристаллическую структуру черного цвета с магнитными свойствами:



В последнее время появился ряд других публикаций по применению этих технологий. Так, E. Borrado и др. [34] предложили механизм реакций ферритизации ИТМ, имеющих двух- и поливалентную форму, по реакции общего вида:



однако эта схема недостаточно раскрывает механизм протекающих при этом реакций. Вместе с тем, реализация этой технологии требует повышенных тепловых затрат на нагрев обрабатываемой воды, а также повышенного расхода солей железа на процесс ферритизации осадка.

Задачей настоящих исследований являлось изучение механизма и кинетики процессов высокотемпературной (при $T = 65\text{-}70^\circ\text{C}$ и выше) очистки металлсодержащих сточных вод, состава и фазово-дисперсных превращений ферритизируемых осадков, чтобы найти пути низкотемпературной ферритизации осадков, протекающей при нормальных температурах, с целью снижения энергетических затрат. Кроме того, необходимым явилось повышение эффективности процессов очистки и кондиционирования воды, упрощение проблемы отделения и обезвоживания ферромагнитных осадков с использованием магнитных полей, обеспечение их утилизации, а также решение других смежных технологических проблем.

Методика исследований

Дисперсный анализ проводили путем подсчета частиц данного размера с помощью микроскопа МБИ-1. Достаточно точная характеристика распределения частиц по размерам гарантирована большим числом измерений. Химический состав определяли по общепринятым методикам. Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3.

Результаты исследований и их обсуждение

1. Влияние температуры и состава сточных вод на процесс ферритизации. Процессы реагентно-ферритной обработки сточных вод, основанные на введении сульфата железа (II) и щелочного компонента, могут проводиться либо путем нагрева обрабатываемой воды до температуры $65\text{-}70^\circ\text{C}$, либо в холодном состоянии с последующим отделением осадка и его тепловой (гидротермической) ферритизацией. В обоих случаях образуются ферромагнитные осадки, однако первый путь обеспечивает не только улучшенные характеристики осадков, отличающихся повышенной химической стойкостью от вымывания при хранении, но и улучшенную почти на порядок степень очистки сточных вод. Второй путь менее энергоемок и связан с гидротермическим нагревом только сгущенных после отстаивания осадков. Для более глубокого обоснования этих процессов представляло интерес изучение характеристик и свойств образующихся осадков.

Как следует из рис.3, по мере повышения температуры реагентно-химического процесса ферритизации размер частиц осадков возрастает. Нагрев суспензии до 65°C и выше при $\text{pH} \geq 6,5$ обеспечивает образование структур осадка черного цвета, основу которого составил магнетит.

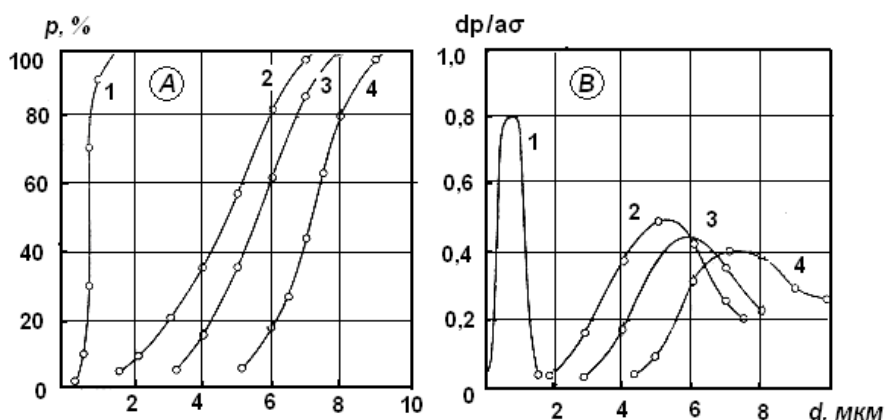


Рис.3. Интегральные (А) и дифференциальные (Б) функции распределения частиц осадка, полученных реагентным методом, по размерам в зависимости от температуры процесса, в $^\circ\text{C}$: 1 – 20; 2 – 70; 3 – 85; 4 – 95.

Для оценки влияния условий ферритизации, изучение магнитных характеристик проводили путем измерения намагничиваемости суспензий по методике [35], основанной на интегрировании изменения магнитного потока в измеряемой среде при изменении магнитного поля. С повышением pH с 4,5 до 7,5-8,0 эффективность ферритизации осадка возрастала, затем снижалась, что, по-видимому, связано с амфотерностью железа. При $\text{pH} \leq 4-5$ магнетит не образуется. Таким образом, в гидротермических условиях процесса основным фактором, который приводит к увеличению размеров частиц осадков, по-видимому, является температурный фактор и pH обрабатываемой воды. Это коррелирует с данными магнитных характеристик обработанных осадков при протекании процессов их ферритизации (рис.4). При введении в состав железосодержащего модельного раствора солей других тяжелых металлов (сульфатов никеля, цинка, меди) отмеченные закономерности не изменились.

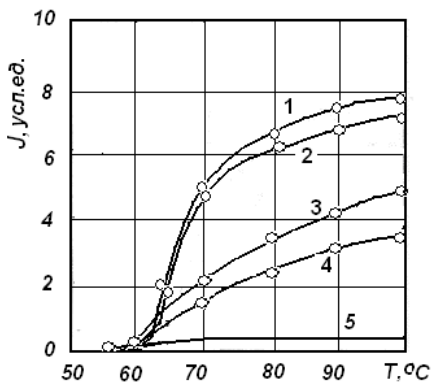
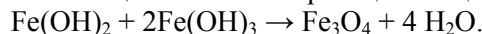


Рис.4. Влияние температуры процесса на степень намагничиваемости образующегося осадка в зависимости от pH обрабатываемой воды: 1 – 7,5; 2 – 7,0; 3 – 6,5; 4 – 6,3; 5 – 4,5.

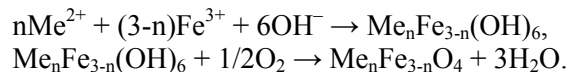
Это может быть объяснено особенностями строения и свойствами коллоидной структуры частиц гидроксидных соединений железа, которые всегда несут электрический заряд [36], обусловленный адсорбированными на их поверхности ионами водорода и молекулами воды, которые образуют устойчивую гидратную оболочку, центральным ядром которой является молекула гидроксида железа. При этом гидроокиси металлов, находящиеся в коллоидном состоянии, обычно адсорбируют на своей поверхности ионы H^+ и заряжены положительно. Наличие электрического заряда коллоидных частиц связано с природой явлений, в связи с чем частицы, сталкиваясь в результате броуновского движения, не слипаются и вновь расходятся.

При смещении pH коллоидного раствора в щелочную сторону, заряды коллоидных частиц нейтрализуются группами OH^- , меняя свой заряд на отрицательный. В случае, если заряд частиц исчезает, то частицы под влиянием сил поверхностного притяжения стремятся уменьшить свою поверхность. В результате они слипаются, могут взаимодействовать между собой и претерпевать структурно-фазовые превращения.

Другим фактором, приводящим к разрушению гидратных оболочек гидроксидов железа (II) и (III), является температура, повышение которой, в частности, до $65-70^\circ\text{C}$ создает условия для взаимодействия между ними с образованием частиц магнетита по реакции общего вида:



В присутствии других ионов тяжелых металлов образуются сложные шпинельные структуры по реакциям:



2. Особенности электрохимической ферритизации техногенных вод. Для кондиционирования электрокоагуляционных железосодержащих осадков, содержащих ионы тяжелых металлов, и возможности их ферритизации, был испытан процесс их обработки токами высокой частоты, который проводился в проточном режиме на установке, схема которой представлена на рис.5.

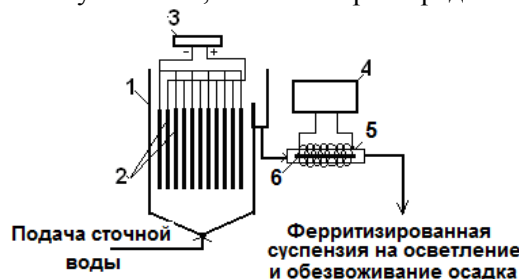


Рис.5. Схема установки для кондиционирования электрокоагуляционных сточных вод, содержащих гидроксиды тяжелых металлов, в поле токов высокой частоты (т.в.ч.) [12]:

- 1 – электрокоагулятор; 2 – электродный блок; 3 – выпрямитель; 4 – генератор ТВЧ; 5 – проточная труба из диэлектрического материала; 6 – металлический стержень.

В качестве источника токов высокой частоты использовали стандартный генератор ВЧК-2-100/0,066. В процессе электрокоагуляционной обработки многокомпонентных сточных вод, вследствие электрохимического растворения железных электродов и протекающих редокс-процессов, образуется суспензия гидроксидов металлов, которая отводится в проточную трубу с обеспечением скорости потока 0,2-0,5 м/мин. При наложении токов высокой частоты в 60-74 кГц происходит их воздействие на суспензию, которое усиливается за счет внутреннего разогрева металлического стержня в ней.

В результате такой обработки происходит быстрая ферритизация осадка с образованием суспензии черного цвета с ферромагнитными свойствами, при этом величина магнитной восприимчивости составила 2000-2200 Эрстед, а показатель гидравлической крупности частиц осадка возрос с 0,3 до 0,86 мм/с. Однако, несмотря на хорошие результаты, этот способ не нашел дальнейшего развития ввиду его повышенной энергоемкости.

В связи с тем, что в условиях производства часты процессы со сбросами горячих сточных вод, были испытаны условия их электрокоагуляционной обработки. Представляло интерес исследовать влияние ионного состава сточных вод на характеристики образующихся осадков в условиях такой обработки (рис.6). Очевидно, что это влияние должно сказываться прежде всего на магнитных характеристиках суспензий.

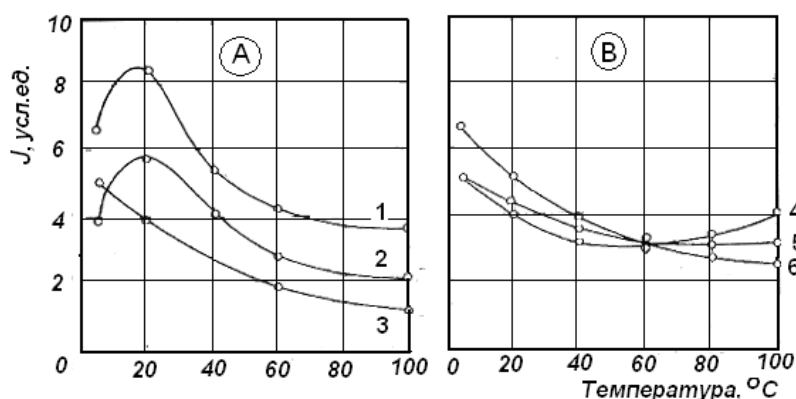
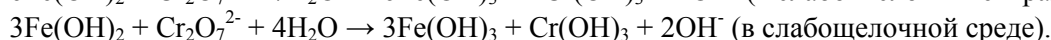
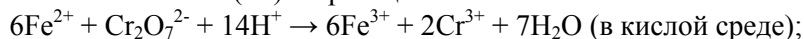


Рис.6. Зависимость магнитных свойств в процессе ЭМО от концентрации примесей катионов (А) и анионов (Б) в растворах сточных вод, мг/л: 1 – Ni²⁺; 2 – Zn²⁺; 3 – Cu²⁺; 4 – PO₄³⁻; 5 – CO₃²⁻; 6 – NO₃⁻.
Напряженность магнитного поля – 2200 Эрстед.

В связи с этим, изучалось влияние добавок ряда анионов: PO₄³⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, а также катионов Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, вводимых в модельный раствор, содержащий, в мг/л: Cl⁻ – 100, SO₄²⁻ – 100, Cr(VI) – 50. При этом выбор анионного и катионного состава основан на характерном их содержании в составе сточных вод гальванического производства.

Как следует из приведенных данных, с ростом температуры и величины плотности тока магнитные свойства образцов суспензий, получаемых электрохимической обработкой модельного раствора указанного состава, возрастают. Исходя из этого следует, что для получения суспензий магнетита с достаточно высокими магнитными свойствами необходимо проводить процесс ЭМО сточных вод при повышенных значениях плотности тока и температуры для обеспечения балансового количества ионов железа в растворе с целью обеспечения процесса ферритизации осадка. Важным в этом процессе является также соотношение ионов железа (II) и (III), которое достигается вследствие окисления ионов Fe²⁺ ионами Cr(VI) по реакциям:



Оптимальными условиями для протекания процесса ферритизации осадка следует считать pH ≥ 6,5÷7,0; D_a – до 2,5-3 А/дм²; температура – 65-70°C.

Влияние ионов никеля и цинка на магнитные свойства суспензий, образующихся в процессе ЭМО, имеет экстремальный характер (см. рис.6А). При увеличении концентрации этих ионов в обрабатываемой воде до 20-40 мг/л намагничиваемость осадков возрастает, достигая максимума, а затем снижается.

Такой характер изменения намагничиваемости может быть связан с образованием частиц шпинелей или твердых растворов. Известно, например, что введение небольших количеств включений инородных металлов в кристаллическую решетку магнетита используют в технологии изготовления ферритов для повышения их магнитных свойств.

Магнитные свойства осадков, в зависимости от концентрации ионов меди в обрабатываемой воде, проявляют тенденцию к снижению. По-видимому, в условиях процесса ЭМО не происходит включения этих ионов в кристаллическую решетку магнетита вследствие большого радиуса ионов меди (0,96 Å) по сравнению с ионами никеля и цинка (0,69 и 0,74 Å соответственно), а эффект очистки меди можно связать лишь с сорбцией или окклюзией частиц гидроксида меди, образующегося при защелачивании прикатодного пространства. Можно также предположить, что влияние катионов Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} на процесс образования магнетита проявляется и по механизму каталитического действия. При этом ионы никеля и цинка при определенной концентрации в воде промотируют реакцию благодаря наличию d-конфигурации электронов в их атомах, а при дальнейшем ее увеличении – ингибируют некоторые стадии процесса образования магнетита. Ионы меди в этих условиях оказывают лишь ингибирующее действие. Следует также отметить, что в литературе описывается возможность воздействия на образование магнетита катионов путем регулирования скорости окисления посредством изменения степени упорядочения структуры воды.

Влияние ионов PO_4^{3-} и CO_3^{2-} на формирование ферромагнитных свойств суспензий может быть объяснено затратой в процессе ЭМО части ионов Fe^{3+} на первоочередное образование нерастворимых фосфатов и карбонатов, которые блокируют активную поверхность частиц гидроксидов железа, участвующих в образовании магнетита. Благодаря этому уменьшается степень превращения гидроксидов в магнетит и, соответственно, уменьшается доля ферромагнитной твердой фазы. Следует отметить некоторое возрастание намагничиваемости суспензий с увеличением в обрабатываемой воде концентрации ионов NO_3^- , что, вероятно, связано с их окислительным действием на ионы Fe^{2+} , благоприятствующим акциям превращения гидроксидов в магнетит.

Анализируя влияние примесных ионов на формирование ферромагнитных свойств суспензии, следует подчеркнуть, что, несмотря на снижение их намагничиваемости, магнитные свойства могут регулироваться увеличением общего количества железа в растворе и подбором соответствующих значений параметров процесса ЭМО.

Для проведения электролиза при преобразовании гидроксида железа (III) в магнетит необходим оптимальный расход электроэнергии в 3-5 кулон на 1 мг железа (III), содержащегося в осадке.

Исследования магнитных характеристик данных суспензий показали, что их намагничиваемость, так же как и суспензий, образующихся при электрохимической обработке горячих сточных вод, возрастает при увеличении напряженности магнитного поля, достигая насыщения при 1300-1500 Эрстед. Величина удельной восприимчивости осадка в сухом состоянии составляет 2,0 - 3 см³/г.

Как показали наши дальнейшие исследования процесса, магнитные свойства образующейся при этом суспензии магнетита некоторое время после электролиза продолжают усиливаться и стабилизируются через 0,3-0,5 часа.

3. Изучение фазового состава ферритизированных осадков. Исходя из имеющихся данных о механизме процесса ферритизации, следует ожидать довольно сложный фазовый состав осадков, поскольку могут присутствовать различные модификации окислов и оксигидратов железа, а также так называемые суперпарамагнитные частицы, являющиеся по своей природе ферромагнитными, но благодаря малым размерам проявляющиеся как парамагнетики. В связи с этим, был проведен комплексный анализ фазово-дисперсного состояния осадков сточных вод с содержанием магнетита Fe_3O_4 , полученных как в условиях электрохимической ферритизации, так и при отдельной ферритизации осадков.

На дифрактограммах образцов осадков (табл.), полученных при проведении электрохимической обработки при температуре $\leq 65^\circ C$ и плотности тока до 1,5 А/дм², т. е. в режиме электрокоагуляционной очистки, обнаруживается только «галло», характерное для высокодисперсных или аморфных частиц. С возрастанием температуры и плотности анодного тока на рентгенограммах однозначно обнаруживаются пики, соответствующие межплоскостным расстояниям кристаллических частиц кислородных соединений железа.

На рентгенограммах образцов осадков наиболее четко идентифицируются фазы магнетита Fe_3O_4 кубической структуры с параметром решетки $a = 8,396 \text{ \AA}$ и ферромагнитного окисла $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ также кубической структуры ($a = 8,339 \text{ \AA}$). Кроме того, имеются отдельные пики, которые можно отнести к фазам оксигидрата железа $\gamma\text{-FeOOH}$ и $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При этом можно предположить, что в условиях ЭМО возможно образование шпинели типа ферритов, например FeCr_2O_4 , однако пики этого соединения, получаемого в присутствии только ионов Cr(VI) , на рентгенограммах образца I не обнаруживаются.

Интересным оказалось рентгенографическое изучение фазового состава осадков, получаемых при одновременном присутствии в исходном растворе ионов хрома и никеля (образец II). Расшифровка межплоскостных расстояний линий отражения и их интенсивностей позволила предположить возможность образования в условиях эксперимента, наряду с другими отмеченными фазами, также соединения NiFe_2O_4 со структурой обращенной шпинели, имеющей кубическую решетку с $a = 8,339 \text{ \AA}$ [37].

Таблица

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий на рентгенограммах осадков

Интенсивность линий		Межплоскостные расстояния, \AA		hkl	Идентификация	
образец I	образец II	экспериментальное значение				литературное значение
		образец I	образец II			
13		7,91			Не идентифицировано	
9		7,14			То же	
	17		6,81		То же	
8		4,82		4,85	111 Fe_3O_4	
9	12	3,37	3,77	3,33	220 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
8	6	3,015	3,008		Не идентифицировано	
34		2,95		2,95	220 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
				2,967	220 Fe_3O_4	
8		2,770		2,78	221 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
5		2,68		2,64	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
5		2,568		2,55	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
100	100	2,514	2,501	2,513	331 NiFe_2O_4	
				2,51	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
				2,532	331 Fe_3O_4	
6	24	2,36	2,404	2,361	0,31 $\gamma\text{-FeOOH}$	
				2,408	221 NiFe_2O_4	

Примечание.
Условия проведения электрохимического процесса ферритизации: образец I – $D_a = 2 \text{ A/дм}^2$; $T = 80^\circ\text{C}$; $\text{pH} \div 6,0$; $C_{\text{Cr(VI)}} = 50 \text{ мг/л}$; образец II – то же + $C_{\text{Ni}^{2+}} = 25 \text{ мг/л}$.

При рентгенографическом исследовании осадков, полученных при режимах ЭМО в присутствии других ионов тяжелых металлов в модельных растворах сточных вод, таких как Zn^{2+} , Cu^{2+} и Sn^{2+} , не обнаружено присутствие других шпинелей типа MeFe_2O_4 . В то же время наблюдается искажение параметров решетки фазы магнетита, что может быть следствием образования твердых растворов внедрения или замещения.

За характером изменения относительной величины кристаллитов соединений, входящих в состав осадков, и количественного содержания фаз можно проследить по степени уширения и интенсивности наиболее характерных линий в пределах углов отражений $15\text{-}22^\circ$ (рис.7).

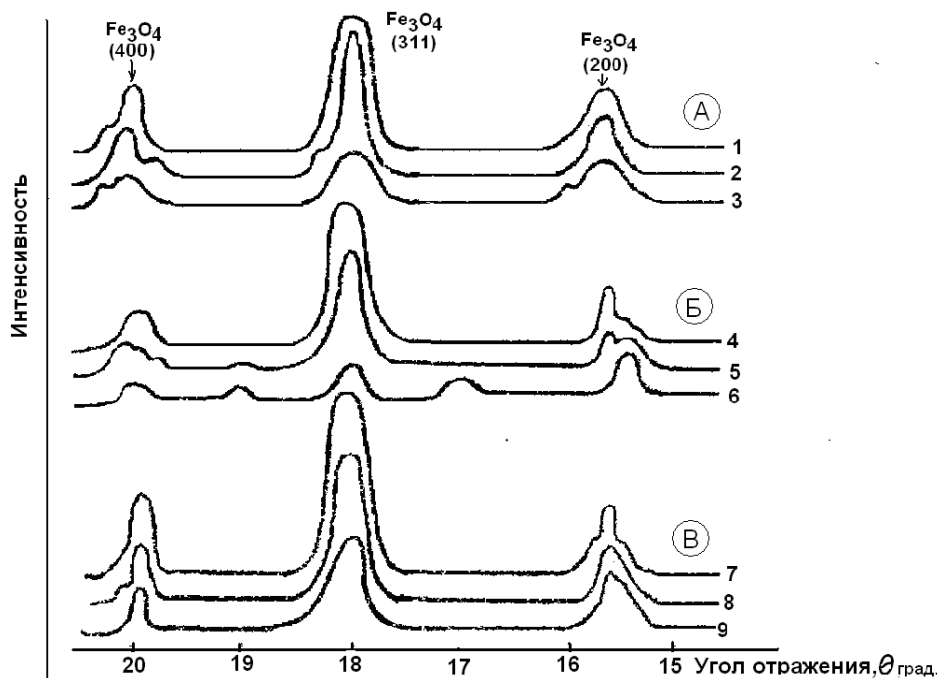


Рис.7. Изменение интенсивности линий отражения (400), (311) и (200) Fe_3O_4 в осадках сточных вод в зависимости от условий их образования:
 А – влияние рН: 1 – 8,65; 2 – 4,45; 3 – 3,2 (при $T = 75^\circ\text{C}$, $D_a = 2 \text{ A/дм}^2$);
 Б – влияние анодной плотности тока, A/дм^2 : 4 – 4,2; 5 – 2,4; 6 – 0,96 (при $T = 75^\circ\text{C}$, рН = 6,0);
 В – влияние температуры, $^\circ\text{C}$: 1 – 90; 2 – 80; 3 – 70 (при рН 6,0, $D_a = 2 \text{ A/дм}^2$).

Как видно из приведенных данных, рентгенограммы осадков, полученных при температуре процесса 70°C , характеризуются уширением линий, обусловленным дисперсностью кристаллитов Fe_3O_4 . С ростом температуры до 80 и 90°C степень уширения линий снижается и существенно увеличивается их высота, что характеризует возрастание размеров кристаллитов этой фазы. Одновременно наблюдается резкое снижение высоты пиков, относящихся к неидентифицированной фазе, которая, по-видимому, является парамагнитной. Полученные результаты коррелируют с ранее описанными измерениями влияния температуры на магнитные характеристики осадков.

Увеличение плотности тока приводит к возрастанию количества ионов Fe^{2+} , поступающих в раствор при анодном растворении электродов. При $D_a = 1 \text{ A/дм}^2$ пики на рентгенограммах выражены слабо, что является следствием незначительного содержания кристаллических фаз в составе осадков. Это может быть связано с недостаточным содержанием ионов железа для протекания реакции образования магнетита (Fe_3O_4).

В этих условиях проявляются слабые линии высокодисперсных частиц с межплоскостными расстояниями, близкими к фазе лепидокроцита $\gamma\text{-FeOOH}$ [38] или $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [39], являющихся парамагнетиками. Однако наблюдаются некоторые отклонения величин межплоскостных расстояний от литературных значений для указанных соединений, а также от значений этих величин специально синтезированных нами образцов. Можно предположить, что это является следствием образования сложных кристаллических фаз внедрения с участием гидроокиси хрома (III), искажающих кристаллическую решетку. С возрастанием анодной плотности тока наблюдается уменьшение (кривая 5) и затем исчезновение (кривая 6) линий отражения указанных выше парамагнитных фаз с одновременным ростом высоты пиков, относящихся к ферромагнитным окислам ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4).

Таким образом, данные рентгенофазового анализа дают общее представление о составе осадков, образующихся в процессе ЭМО, которые коррелируют с результатами измерений магнитных характеристик осадков. Благодаря их оксидно-ферритной структуре, такие осадки обладают более высокой химической стойкостью от вымывания [40] и имеют реальные пути утилизации.

Выводы

1. Приведены основы ферритизационной технологии очистки многокомпонентных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов. Классификация методов ее применения свидетельствует о преимуществах и перспективах ее более широкого использования в промышленных условиях.

2. Рассмотрено влияние коллоидной структуры гидроксидов и факторы, обуславливающие их взаимодействие при формировании кристаллических структур осадков в процессах их ферритизации.

3. На основе рентгенографических исследований изучены условия образования кристаллических шпинельных структур ферритизированных осадков и их фазово-дисперсный состав, влияющий на технологические характеристики их обработки и утилизации.

Литература:

1. Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости / Пер. с японск. - Москва: Мир, 1993. - 272 с.
2. Kim S.J., Arai M., Tamura M., Suzuki Y. A study on antimony-bearing ferrite // J. Hazard. Mater., 57 (1998).
3. Способ электрохимической очистки сточных вод и устройство для его осуществления // В.В.Ковалев, А.И.Дикусар, В.И.Петренко, О.В.Ковалева. Пат. № 1583362 РФ, А1 С02F 1/46. Оpubл. Б.И. 1990, № 29.
4. Vidales J.L.M., Delgado A.L., Vila E., Lopez F.A., The effect of the starting solution on the physico-chemical properties of zinc ferrite synthesized at low temperature // J. Alloys Compd., 287 (1999) 276.
5. Аппарат для глубокой очистки сточных вод «Элемаг» // В.В. Ковалев, М.Г. Журба. О.В. Ковалева. Пат. № 1554928 РФ, А1 В01D 21/00 35/06. Оpubл. 07.04.1990, Б.И. 1990, № 13.
6. Instalația pentru purificarea electrochimică a apelor reziduale / Olga Covaliova, Victor Covaliov // Brevet de invenție № 2144 MD, B2, C02F 1/46. Cerere depusa 2001.03.30. Publ. BOPI, 2003, nr.4.
7. Семенов В.В. Обезвреживание шламов гальванических производств методом ферритизации / В.В. Семенов, С.И. Варламова, Е.С. Климов // ЭКиП: Экология и промышленность России, 2005, № 1, с.34-36.
8. Семенов В.В. Утилизация шламов гальванического производства методом ферритизации / В.В. Семенов, С.И. Варламова, Е.С. Климов // Известия вузов. Химия и химическая технология, 2005, т.48, №2, с.111-112.
9. Procedeu de epurare electrochimică a apelor reziduale de ionii metalelor grele // Olga Covaliova. Brevet de invenție Nr.3912 MD, C2 C02F 1/461. Cerere depusă 2008.09.18. BOPI, 2009, nr.5.
10. Procedeu de regenerare a electroliților uzați de nichelarea galvanică // Olga Covaliova. Brevet de invenție Nr 3954 MD, C25D 21/18 C25F 7/02 C01G 23/047 Cerere depusă 2008.06.16, BOPI, 2009, nr.8.
11. Вайнштейн И.А., Конвисар В.И., Кленьшева Л.Д. и др. Влияние солевого состава на кинетику образования магнетита, его магнитную восприимчивость и механическое обезвоживание // Ж. прикл. химии, 1982, том IV, вып. I, с.133-138.
12. Способ кондиционирования осадков сточных вод // В.В. Ковалев, О.П. Лаврикова, И.Я. Габова, О.В. Ковалева. Пат.№ 1673528 РФ, А1 С02F 1/48 от 30.08.1991. Оpubл. БИ, 1991, №32.
13. Teizo Tsuchiya, Yoshikazu Miyake, Takanori Shigehisa / Kinetics of Magnetite Formation in Three-Phase System // Chem. Eng. of Japan, 2005, vol.38, no7, p.509-515.
14. Metoda de condiționare a precipitațiilor apelor reziduale // V.Covaliov, O.Covaliova. Brevet de invenție Nr.1024 MD, G2 B 01 J, 20/06, 20/12, 20/20. Cerere depusă 1997. 03.27. Publ. BOPI, 1998, no.9.
15. Covaliova O., Covaliov V. Bazele teoretice de intensificare a proceselor electrochimice de purificare a apelor uzate și feritizarea deșeurilor în galvanotehnică // Ecologie-Acoperiri Metalice, nr.36, București, ICTCM, 2006, p.329-333.
16. Covaliov V., Covaliova O. Autocatalizarea în procesele de epurare a apelor reziduale // Intelectus, 2000, no.4, p.55-60.
17. El-Gayar D.A., El-Shzly A/H/, Al-Tawell Y.A., Sedahmed G.H. Effect of electrode pulsat on the rate of simultaneous electrochemical recovery of copper and regeneration of ferric salts from dilute solutions // Chem. Eng. J. 162 (2010), p.877-882.
18. Ковалев В.В. Исследование условий стабилизации процессов электрохимической очистки нагретых сточных вод с использованием периодического тока // Ж. прикл. химии, 1984, №5, с.1038-1041.
19. Масса для изготовления абразивных катодов электрореакторов / В.В. Ковалев, А.П. Ткач, О.В. Ковалева, Судварг М.И., Габова И.Я. И.Дикусар. В.И.Петренко. Пат.№ 1673644 РФ, Оpubл. 30.08.1991 БИ, 1991, № 32.
20. Гироль Н.Н., Журба М.Г., Ковалев В.В. и др. Электрокоагулятор для очистки жидкости. Аппарат для очистки сточных вод «Элемаг» Заявитель – Кишиневское НПО «Технология». Пат.№ 1810305 РФ, БИ, 1993, № 25.
21. Способ гальванохимической очистки сточных вод и установка для его осуществления / К.Н. Трубецкой, К.Н. Чантурия, П.М. Соложенкин, В.В. Ковалев. Пат. № 2297391 РФ. Оpubл., 2007.04.20.

22. Procedeu de epurarea a apelor reziduale și instalație galvanocoagulară pentru realizarea acestuia // O.Covaliova, V.Covaliov, Gh.Duca, P.Solojenkin (RF). Brevet de invenție 2724 MD G2 C02F 1/463. Cerere depusă 29.12.2003. Publ. BOPI, 2005, nr.3.
23. Instalația pentru obținerea galvanochimică a sedimentelor dispersabile de ferite // V.Covaliov, V.Birsan, O.Covaliova. Brevet de invenție nr.2406 MD, G2 C02F 1/463. Cerere depusă 2003.01.10 Publ. BOPI, 2004, nr.3.
24. Instalație pentru epurarea complexă a apelor reziduale industriale // V. Covaliov, P.Solojenkin (RF), O.Covaliova. Brevet de invenție 3345 MD G2 C02F 1/461. Cerere depusă 2006.09.08. Publ. BOPI, 2007, nr.6.
25. Способ получения адсорбента // В.В. Ковалев, О.П. Лаврикова, О.В. Ковалева. Пат. № 1667921 РФ, А1 В 01 J 20/12, 20/20. Оpubл. БИ, 1991, № 29.
26. Procedeu de obținere a sorbentului magnetic plutitor // Covaliov V., Covaliova O., Duca Gh. și alții. Brevet de invenție Nr. 1021, MD, G2, B1 J 20/06, 20/12. Cerere depusă 1977.06.30. Publ. BOPI, 1998, nr.9.
27. Aparat pentru epurarea superficială a apelor reziduale contaminate cu produse petroliere magnetizate / V.Covaliov, A.Crăciun, Gh.Duca, O.Covaliova. Brevet de invenție Nr 1416 MD, G2, C02F 1/40, 1/48; E02B 15/04. Cerere depusă 1998.11.11. Publ. BOPI, 2000, nr.2.
28. Aparat pentru epurarea superficială a apelor reziduale contaminate cu produse petroliere magnetizate // V.Covaliov, Gh.Duca, O.Covaliova. Brevet de invenție Nr 1969 MD, G2, C02F 1/40, 1/48; E02B 15/04. Publ. BOPI, 2000, nr.2.
29. Procedeu de obținerea galvanochimică a pigmentului pentru fierberea sticlei // V.Covaliov, V.Birsan, O.Covaliova și alții. Brevet de invenție Nr.2586 MD, G2 C03C 1/04; C09C 1/24; C02F 1/62, 1/70. Cerere depusă 2004.08.03. Publ. BOPI, 2004, nr.10.
30. Procedeu de obținere a geotitului stabilizat // O.Covaliova, V.Covaliov, Besse Pascale (Fr.), Gilles Mailhot (Fr.), A.-M. Delort (Fr.). Brevet de invenție nr. 4148 MD. Cerere depusă 2010.09.27. Publ. BOPI, 2012, nr.12.
31. Procedeu de obținere a feriților // O.Covaliova. Brevet de invenție Nr 4140 MD, B22F 1/00; H01F 1/10, 1/ 34. Cerere depusă 2010.06.21. Publ. BOPI, 2011, nr.12.
32. Procedeu de obținere a lichidului magnetic // Victor Covaliov, Gheorghe Duca, Olga Covaliova. Brevet de invenție nr. 2560 MD, F1, G2, MD. C25B 3/12. Cerere depusă 2002.04.24. BOPI, 2004, nr.9.
33. Интенсификация процесса электрокоагуляционной очистки сточных вод (электромагнитный метод водоочистки) / В.В. Ковалев, В.Г. Карагяур // Информ. листок о научном достижении № 85-18. Кишинев: МолдНИИНТИ, 1985.
34. E.Barrado, F.Prieto, M.Vega, F.Fernandez-Polanco. Optimization of the operational variables of a medium-scale reactor for metal-containing wastewater purification by ferrite formation // *Water Res.*, 32 (1998), 3055.
35. Ковалев В.В., Ковалева О.В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды (монография). - Кишинэу: ИПЦ Молд. гос. ун-та, 2003. - 415 с.
36. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. - Москва: Высш. школа, 1964. - 247 с.
37. Tamura Yutaka, Chyo Gyong, Katsura Takashi. The Fe₃O₄ formation by the Ferrite Processes // *Water Research*, 1979, vol.13. p.21-31.
38. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. - М.; Л., 1952. - 270 с.
39. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. Т.2. - Москва: Госгеотехиздат, 1957.
40. Пинаев А.В. Исследование вымываемости ионов тяжелых металлов из ферритизированных гальваношламов в полевых условиях // *Известия вузов Северо-Кавказского региона. Технические науки. Приложение.* 2006, №4, с.46-48.

Notă: *Lucrarea a fost elaborată în cadrul Proiectului instituțional 11.817.08.46A cu suportul financiar al CSȘDT.*

Prezentat la 10.09.2012

КОМБИНИРОВАННАЯ ОЧИСТКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТОЧНЫХ ВОД: НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ФЕРРИТИЗАЦИЯ

Ольга КОВАЛЕВА

Научно-исследовательский центр прикладной и экологической химии

Sunt prezentate metode de tratare a apelor uzate cu conținut de metale grele prin metoda de feritizare, precum și avantajele acestei tehnologii față de alte metode fizico-chimice. Este arătat rolul potențialului ζ al microparticulelor Fe_3O_4 în formarea structurilor de tip spinel. Valorile lui se schimbă de la 6-8 mV până la valori electronegative cu indice izoelectric la pH=6,5, odată cu schimbarea pH-ului din zona acidă în cea alcalină. Această valoare a indicelui izoelectric este corelată cu începutul procesului de dezvoltare. Mecanismul reacțiilor de feritizare este legat cu natura catalitică a proceselor și cu probabilitatea formării radicalilor activi.

Methods related to the ferritization treatment of waste water containing the heavy metal ions are presented, and their advantages with regard to the other physical-chemical technologies. A role of ζ -potential of micro particles Fe_3O_4 in the formation of spinel structures is discussed. Its values are shifted from 6-8 mV to electronegative zone, along with the pH shift from the acid to alkaline zone. The isoelectric point is reached at pH=6,5, which corresponds to the beginning of ferritization process. The mechanism of ferritization reactions is connected with the catalytic nature of the processes and probability of the intermediate active radicals formation.

Введение

Применение ферритизационных методов очистки сточных вод является перспективным, поскольку они позволяют решать ряд важных технологических, экологических и социально-экономических проблем. Одной из главных из них является возможность удаления из техногенных сточных вод ионов тяжелых металлов (ИТМ), находящихся в виде водорастворимых во всех пределах pH комплексных соединений, например – аммиачных комплексов [1]. Другой проблемой, решаемой ферритизационной технологией, является возможность легкого удаления из обработанных сточных вод образующихся осадков как в гравитационном, так и в магнитном поле благодаря кристаллической структуре частиц осадков и их ферромагнитным свойствам. Известно [2], что в реальных системах очистных сооружений затраты на осветление отработанной воды, обработки ее коагулянтами для отстаивания осадков в отстойниках и их последующего обезвоживания составляют до 60% капитальных и эксплуатационных затрат. Третьей важной решаемой проблемой технологии водоочистки является возможность получения химически стойких против вымывания оксидных структур металлов по сравнению с их гидроксидами [3]. С одной стороны, благодаря этой характеристике свойств осадка обеспечивается на 1-1,5 порядка повышение степени очистки сточных вод от ИТМ, а с другой стороны – решается важная экологическая проблема предотвращения вымываемости осадков при их хранении. Кроме того, ферритизационная технология открывает новые пути утилизации осадков с оксидно-шпинельной структурой, поскольку, например, для гидроксидных соединений тяжелых металлов, выделяемых из сточных вод традиционными технологиями, несмотря на большие усилия исследователей, не существует реальных путей их утилизации.

Бибик Е.Е., Лавров И.С. и др. [4]., исследуя кинетику ферритизации коллоидных частиц гидроксидов железа (II) и (III) в процессах реагентно-химического получения магнитных жидкостей, отмечают наличие инкубационного периода кристаллизации ферритизированных частиц, обычно характерного для индукционного процесса автокаталитических реакций. Так, Семенов В.В. [5] в разработках технологии стабилизации долго хранящихся гидроксидных осадков тяжелых металлов, с целью снижения их «вымываемости» при хранении, предложил перевод их в более химически устойчивую оксидную (ферритную) форму. Для этого гидроксидные осадки подвергались предварительному растворению в серной кислоте с последующим вводом щелочных реагентов, сульфата железа (II) и ранее полученного магнетитсодержащего осадка с нагревом смеси до 70-90°C, что обеспечивало ферритизацию всей массы осадка. Положительное воздействие на процесс добавок ферритизированного осадка объяснялось только с позиций улучшения его технологических свойств, не затрагивая механизма ферритизации.

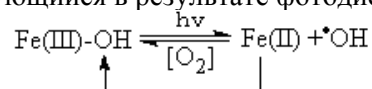
Анализируя состояние развития ферритизационной технологии, авторы [6] считают ее наиболее универсальной и прогрессивной. Она включает множество аспектов и группу одновременно протекающих электрохимических и редокс-процессов, а также фазово-дисперсные превращения и другие. Вместе с тем отмечается недостаток исследований и теоретических обоснований, что сдерживает ее развитие. В частности, большинство процессов ферритизации являются высокотемпературными и энергоемкими, протекающими при нагреве сточных вод или сгущенных осадков начиная с 65-70 °С и выше.

Авторы [7] выдвинули предположение о радикальном характере механизма химических взаимодействий продуктов реакции. Предполагалось, что гидроксиды железа (II) и (III) в первоначальный период своего образования образуют промежуточные радикал-ионы $\cdot\text{FeOH}^+$ и $\cdot\text{FeOH}^{2+}$, которые в результате своего взаимодействия при нагреве суспензии образуют магнетит: $\cdot\text{FeOH}^+ + 2\cdot\text{FeOH}^{2+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{H}^+$. Однако без учета значений электрокинетического потенциала частиц в этом процессе трудно объяснить механизм взаимодействия двух положительно заряженных радикал-ионов между собой.

Вероятность образования радикал-ионов достаточно обоснована на базе развития Фентоновского механизма редокс-процессов с участием соединений железа [8]. В последнее время поведение различных водных комплексов железа (III) стало объектом многочисленных исследований для фотокаталитической деградации стойких органических соединений. С другой стороны, показано также, что образование гидроксил-радикалов зависит не только от присутствия в водном растворе частиц железа (III) и железосодержащих комплексов, но и от длины волны УФ-облучения и от pH.

В присутствии кислорода двухвалентное железо окисляется до трёхвалентного состояния, и этот процесс сильно зависит от pH. Повышение скорости окисления Fe(II) с изменением pH приписывается более высокой реакционной способности кислорода по отношению к формам $\text{Fe}(\text{OH})^+$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$, чем по отношению к форме Fe^{2+} . Этот процесс приводит к образованию супероксид-радикала ($\text{O}_2^{\cdot-}$), который является более реакционноспособной восстановленной формой кислорода. Этот радикал, в свою очередь, может взаимодействовать с двухвалентным железом, приводя к образованию H_2O_2 , который вследствие фентоновской реакции позволяет получить радикалы $\cdot\text{OH}$, которые более активны в реакциях окисления.

В этих условиях начинает работать фотокаталитический механизм реакции, связанный с образованием гидроксил-радикала, формирующегося в результате фотодиссоциации $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ за счет гидроксильной группы OH в составе аквакомплексов железа. Агентом, ответственным за эту реакцию, как предполагалось, является гидроксил-радикал, образующийся в результате фотодиссоциации $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.



Радикал $\cdot\text{OH}$ обладает повышенным значением свободной отрицательной энергии (263 кДж/моль), вследствие этого термодинамически проявляет высокие реакционные окислительные свойства по отношению к органическим веществам, окисляя их молекулы по механизму отщепления атома водорода с образованием молекулы воды по реакции общего вида: $\text{RH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{R} + \text{H}_2\text{O}$ [9].

Радикал $\cdot\text{OH}$ может реагировать с Fe(II) с образованием Fe(III). Полученное трёхвалентное железо далее может участвовать в различных реакциях и в первую очередь подвергается гидролизу с осаждением в форме тригидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$. Процесс образования активных радикалов существенно ускоряется при введении в обрабатываемую водную среду пероксида водорода. При этом его расход в редокс-процессах может быть значительно ниже стехиометрического.

В [10] описаны возможности сочетания процессов ферритизации и фотокаталитических процессов, однако объяснение механизма протекания при этом процессов в условиях нормальных температур неоднозначно. Несмотря на имеющиеся экспериментальные данные и практическую важность проблемы, теоретические её аспекты не нашли достаточно обоснованного объяснения. В связи с этим, понимая сложность задач, нами предпринята попытка дать объяснение механизму каталитических процессов, протекающих в условиях ферритизационной обработки сточных вод, и на этой основе предложить технологические и аппаратные решения этих проблем для снижения энергоёмкости технологии низкотемпературных процессов ферритизации.

Методика исследований

Объектом исследований были взяты гидроксидные суспензии осадков, образующиеся при электрокоагуляционной обработке сточных вод гальванического производства, содержащие аморфные продукты гидроксидов металлов со следующими характеристиками:

Содержание твердой фазы, %	3,1-3,25
pH	7,1-7,5
Содержание ионов в исходных сточных водах, мг/л:	
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	45,3-51,5; Ni ²⁺
Zn ²⁺	6,2-6,7; Cr(VI)
	8,8-9,5.

Электрокинетические свойства частиц осадка измеряли методом электроосмоса по методике [11] с учетом скорости электроосмоса, вязкости жидкости, расстояния между электродами и приложенной разности потенциалов. ζ -потенциал вычисляли по формуле Гельмгольца-Смолуховского, в вольтах:

$$\zeta = 4\pi\eta v/H\varepsilon,$$

где η – коэффициент вязкости; v – градиент скорости электроосмоса; H – градиент потенциала внешнего поля, выражающий падение потенциала U на 1 см длины l трубки, т.е $H= U/l$; ε – диэлектрическая постоянная. При этом измеренная величина вязкости исследуемой дисперсионной среды составляла $(1,03-1,035)\cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

Магнитометрические исследования диспергированных ферритизированных осадков производили на лабораторной установке в Санкт-Петербургском технологическом университете на кафедре коллоидной химии [12] и на специально разработанной в Кишиневском НПО «Технология» установке для измерения магнитных параметров с использованием измерительной ячейки, описанной нами в [13].

Результаты исследований и их обсуждение

Образование гидроксидных соединений ИТМ в составе суспензий происходило согласно известным электрохимическим и редокс-процессам таким образом, чтобы обеспечить примерное молярное соотношение гидроксидов Fe(II) и Fe(III) в пределах 1 : 2. На аноде протекали процессы растворения железных электродов и образования ионов Fe²⁺, а на катоде происходил электролиз молекул воды с выделением H₂ и образованием свободных ионов OH⁻, которые, в свою очередь, способствовали защелачиванию и формированию гидроксидов металлов в обрабатываемой среде. Образование Fe(OH)₃ в этих условиях обеспечивается благодаря окислительно-восстановительными гидролизным процессам в присутствии ионов Cr(VI) и за счет кислорода воздуха.

В исходном состоянии электрокоагуляционные осадки не обладают намагничиваемостью, которая практически не увеличивается во времени (рис.1, крив.1). Образование высокодисперсных кристаллических шпинельных частиц магнетита обеспечивалось ферритизацией исходных аморфных продуктов по двум вариантам: термическим нагревом осадка до 70°C и дозированием предварительно полученной суспензии магнетита в электрокоагуляционный процесс, протекающий в нормальных температурных условиях при 20 °С. В обоих случаях формирование ферромагнитных шпинельных структур протекало по реакциям общего вида:

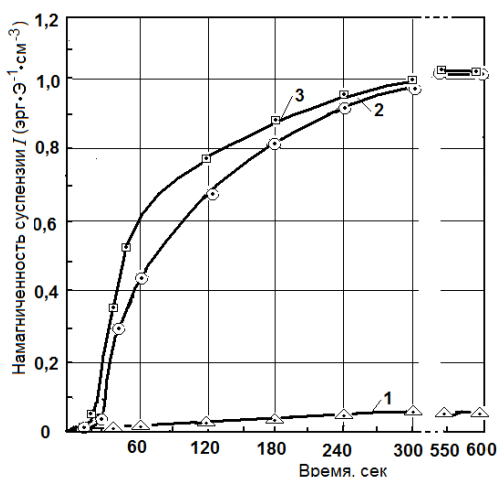
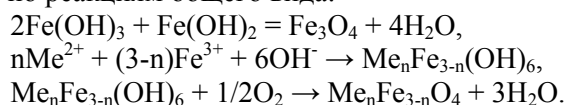


Рис.1. Изменение намагниченности суспензии в зависимости от времени ферритизации аморфных продуктов, полученных в условиях электрокоагуляционной очистки сточных вод:

- 1 – исходные осадки;
- 2 – при нагреве исходных осадков до 70°C;
- 3 – при дозировании магнетитсодержащего шлама в суспензию образующихся гидроксидов.

Как свидетельствуют полученные данные (рис. 1), образование частиц ферритов, регистрируемых путем магнитных измерений суспензии, происходит с некоторой задержкой во времени, определяемой индукционным периодом зарождения частиц в течение 20-40 секунд, после чего процесс ферритизации ускоряется и практически завершается в течение 5-10 минут. При этом индукционный период процесса с дозированием магнетитсодержащего шлама, как и характер ферритизации (крив.3), протекает заметно быстрее, чем в условиях нагрева гидроксидной суспензии (крив.2). Это дает основание предположить, что индукционный период связан с автокаталитической природой протекающих при этом процессов, поскольку после его завершения начинается интенсивный рост скорости ферритизации суспензии, которая практически завершается через 3-4 минуты.

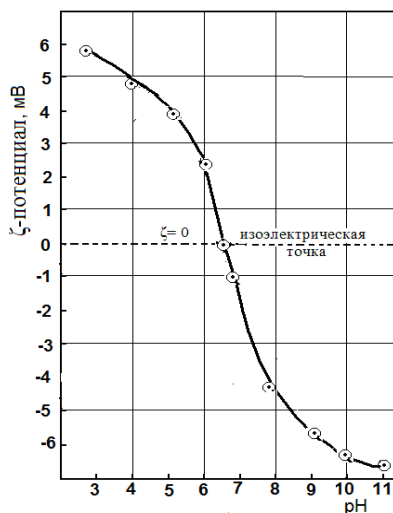


Рис.2. Зависимость изменения электрокинетического потенциала ζ частиц Fe_3O_4 в суспензии от величины pH.

Чтобы объяснить механизм взаимодействия коллоидных гидроксидных структур и связать электрокинетические свойства изучаемой дисперсной системы с процессами ферритизации осадка, была снята зависимость электрокинетического потенциала от pH среды для синтезированных нами частиц магнетита. Как видно из рис.2, ζ -потенциал в кислой области pH является положительным и по мере повышения его значений переходит в отрицательную область. При этом изоэлектрическая точка раздела находится в пределах $\text{pH} \approx 6,5$. Это объясняется природой дисперсной фазы и дисперсионной среды и связано с адсорбцией молекул адсорбента и избыточной адсорбцией ионов электролита.

Каталитическая активность частиц магнетита может быть объяснена, исходя из строения его кристаллической решетки, которую можно передать формулой $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]$, в которой ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , расположенные вне $[\text{FeO}_4]$ -структурных групп, легко обмениваются зарядами и имеют подвижный электрон. Этим, в частности, объясняют хорошую электропроводимость магнетита. Положительный заряд частиц магнетита в кислой области pH обусловлен адсорбцией на их поверхности ионов H^+ , а отрицательный заряд осадков гидроксидов при большем значении pH среды, вероятно, обусловлен как гидроксильными ионами (OH^-), которые участвуют в достройке кристаллической решетки магнетита и других шпинельных структур, так и подвижными свободными электронами. Это позволяет дать объяснение механизму гетерогенного взаимодействия аморфных коллоидных частиц гидроксидов металлов, которые, по-видимому, характеризуются положительным зарядом в силу природы заряда молекул гидроксидов железа.

Помимо коллоидных структур, ионы Fe^{3+} с молекулами воды формируют ряд водорастворимых гидратированных комплексов, обуславливающих их положительный заряд, среди которых мономер $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, включающий 6 молекул воды, а также другие комплексы, изученные [14] на основе спектрофотометрических исследований:

- мономеры: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, или $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$, или $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$;
- димер $[(\text{Fe})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$, или $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$;
- тримеры $[(\text{Fe})_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$, или $[(\text{Fe})_3(\text{OH})_3]^{6+}$; $[(\text{Fe})_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{5+}$; $[(\text{Fe})_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^6$;
- другие полимерные гидрокомплексы с общей формулой $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_m]^{(3n-m)+}$. Таким образом,

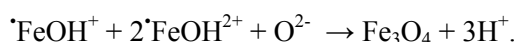
все многообразие гидрокомплексов железа (III) несет положительный заряд. Аналогичный положительный заряд несут молекулы гидроксида железа (II) и его гидрокомплексы. В силу ряда причин, в частности, в присутствии окислителей (O_2 , H_2O_2) или УФ-светового воздействия, соединения железа в водной среде могут образовывать соответствующие ион-радикалы с тем же положительным зарядом.

Согласно теории взаимодействия коллоидных систем Дерягина-Ландау, две одновременно заряженные коллоидные частицы, сближаясь, испытывают одновременное действие двух противоположных сил: молекулярных сил притяжения и электростатических сил отталкивания. Энергия межмолекулярного притяжения Q проявляется на расстоянии, соизмеримом с радиусом самих частиц. На больших

расстояниях, определяемых размером коллоидных структур (мицелл), энергия межмолекулярного притяжения резко снижается, возрастают и превалируют силы электростатического отталкивания P частиц друг от друга. При этом появляется т. наз. «расклинивающее давление» и возникает тонкий слой жидкости между частицами, стремящейся раздвинуть их и оттолкнуть друг от друга. Поэтому у сблизившихся частиц гидроксидов железа (II) и (III), а также их радикалов, имеющих положительный заряд, возникают силы отталкивания, препятствующие их фазово-дисперсному взаимодействию и образованию ферритизированных частиц шпинельной структуры.

В этих условиях возможны, по крайней мере, два варианта снижения электростатических сил отталкивания: 1) повышение температуры, разрыхляющей гидратную оболочку мицелл гидроксидов железа, либо 2) создание микрогетерогенных систем посредством введения микрочастиц, в частности – отрицательно заряженных частиц магнетита, имеющего противоположный поверхностный ξ -потенциал, способствующих перезарядке золь и приводящих к изменению заряда коллоидных структур.

Низкотемпературная ферритизация протекает по второму из этих вариантов, по которому вводимые частицы магнетита (Fe_3O_4), благодаря отрицательному значению электрокинетического потенциала в низкощелочной области рН, начиная с рН+6,5 и выше, проявляют каталитическое действие в ферритизационном процессе [15]. Этот процесс имеет характерный для автокаталитических реакций индукционный период, развивающийся в течение 15-20 секунд и в дальнейшем протекающий по цепному механизму достаточно быстро при нормальных температурных условиях, охватывая весь реакционный объем:



Таким образом, обеспечиваются условия очистки многокомпонентных сточных вод по схеме низкотемпературной технологической ферритизации, которая может осуществляться рядом предложенных нами технических решений, описание которых приводится ниже.

Электрохимико-каталитическая ферритизационная очистка сточных вод. На рис.3 приведена схема комплексной очистки многокомпонентных сточных вод на базе электрокоагулятора с пластинчатыми растворимыми железными электродами. В протоке сточных вод при воздействии постоянного тока происходит анодное растворение железа и протекают редокс-процессы по реакциям общего вида: $Fe^0 + 2e \rightarrow Fe^{2+}$ (на аноде), и далее: $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{+2} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{+3} + 2Cr^{+3} + 7H_2O$. При электролизе воды на катоде $H_2O \rightarrow \frac{1}{2} H_2 \uparrow + OH^-$ происходит защелачивания обрабатываемой воды и протекает процесс гидратообразования – образование суспензии гидроксидов ИТМ.

Благодаря дозированию в электрокоагуляционный процесс суспензии магнетита (Fe_3O_4), начинает развиваться автокаталитическая реакция ферритизации всего объема осадка согласно ранее описанной реакции общего вида: $2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 = Fe_3O_4 + 4H_2O$. В присутствии ряда ионов цветных металлов в этих условиях происходит формирование более сложных кристаллических структур типа шпинелей $Me_nFe_{3-n}O_4$, где Me – ионы железа (Fe^{2+}), меди (Cu^{2+}), цинка (Zn^{2+}), никеля (Ni^{2+}), хрома (Cr^{3+}) и другие. В момент образования такие оксиды обладают повышенными сорбционными свойствами, благодаря чему одновременно обеспечивается очистка воды и от органических соединения в ней, а также снижается минерализация воды и показатель ее жесткости.

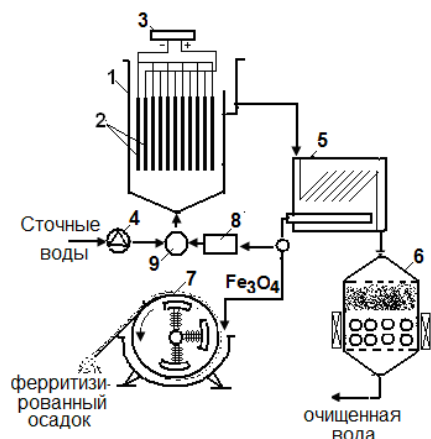


Рис.3. Принципиальная схема электрокоагуляционно-ферритизационной обработки многокомпонентных сточных вод, содержащих ионы хрома: 1 – электрокоагулятор; 2 – блок растворимых железных электродов; 3 - выпрямитель; 4 – насос; 5 – тонкослойный отстойник-концентратор; 6 – магнитный фильтр; 7 – магнитный сепаратор осадка; 8 – насос-дозатор; 9 - смеситель.

Процесс очистки сточных вод по представленной схеме протекает в электрокоагуляторе 1 проточного типа, куда насосом 4 подаются многокомпонентные сточные воды. В результате электродных, окислительно-восстановительных процессов и фазово-дисперсных превращений образующаяся ферритизированная суспензия отводится в тонкослойный отстойник 5, где осветляется в гравитационном поле. Осветленная вода отводится на магнитный фильтр [16] для доочистки и повторного использования.

Сгущенный концентрат ферритизированного осадка, накапливающийся в тонкослойном отстойнике, с помощью делителя разделяется на две части, меньшая часть которого подается на насос-дозатор для вторичного ввода в надэлектродное пространство, а большая часть периодически отводится на магнитный сепаратор 7 для обезвоживания и утилизации. В верхней зоне этого сепаратора установлен полый вращающийся барабан из диамагнитного материала, огибающий блок магнитопроводов с катушками намагничивания, размещенными в нем на 1/2-2/3 от величины окружности барабана. Благодаря возникающему электромагнитному полю ферромагнитные частицы притягиваются к его внешней поверхности и переносятся в верхнюю зону этого барабана. Затем, пройдя верхнюю зону, где снимается магнитное поле из-за отсутствия в ней магнитопровода, с помощью скребкового устройства происходит съем обезвоженного осадка с барабана.

Предварительно ферритизированный магнетитсодержащий шлам осадок с помощью насоса-дозатора 8 дозируется в смеситель 9 для смешения с исходными сточными водами, обеспечивая иницирование автокаталитического процесса ферритизации за счет взаимодействия свежобразованных гидроксильных соединений металлов и ИТМ во всем объеме электрокоагулятора.

Высокая химическая стойкость образующихся оксидов в составе ферритизированных осадков по сравнению с гидроксидами тяжелых металлов способствует улучшению степени очистки сточных вод от них. После доочистки на магнитном фильтре очищенную воду можно использовать повторно для технологических нужд.

В случае отсутствия в сточных водах ионов Cr(VI) как окислителя электрохимически растворенных ионов двухвалентного железа, возникает проблема, связанная с необходимостью достаточно быстрого окисления их до трехвалентного состояния и реализации соответствующих ферритизационных процессов водоочистки. Для обеспечения эффективности очистки таких сточных вод, содержащих ИТМ и органические загрязнители, нами предложен процесс [17], предусматривающий возможность окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} путем введения в электрохимически обработанную воду наряду с диспергированным магнетитом также пероксида водорода в их следующих количествах:

пероксид водорода (H_2O_2 , 33 %-ный), мл/л	0,5-1,0
диспергированный магнетит (Fe_3O_4), г/л	0,5-2,0,

Этот процесс может также проводиться по вышеприведенной схеме, с возможностью дополнительной фотокаталитической обработкой суспензии, которая ускоряет окислительные процессы при ферритизации осадка и одновременно обеспечивает деструкцию органических соединений за счет образования активных радикалов в обрабатываемой воде. Для этого фотокаталитическую обработку проводят при ультрафиолетовом облучением обрабатываемой водной среды в пределах длин волн 180-400 нм и с интенсивностью 20-25 Дж/см²·мин.

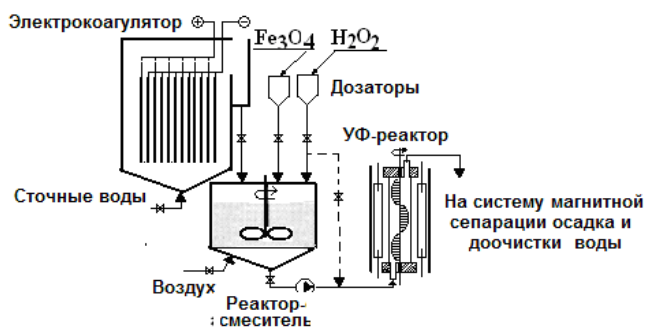


Рис.4. Схема комбинированной очистки многокомпонентных сточных вод

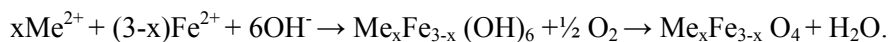
На рис.4 приведена схема осуществления предлагаемого способа. Многокомпонентные сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов и органические вещества, вводятся в электрокоагулятор с растворимыми железными электродами. При подаче на электроды постоянного тока происходит растворение железных анодов с формированием суспензии гидроксидов железа и других тяжелых металлов, которая самотеком отводится в реактор-смеситель, снабженный мешалкой. Затем в него дозируется заданное количество диспергированного магнетита (Fe_3O_4) в виде ферритизированного

шлама как продукта предыдущего процесса ферритизации осадка, и пероксида водорода (H_2O_2), который может также вводиться непосредственно в трубопровод для подачи смеси в фотокаталитический реактор. При необходимости, в него может подаваться воздух для дополнительного перемешивания и возможности доокисления компонентов смеси.

После смешения суспензии, поступающей из электрокоагулятора, и ферритизированного осадка, смесь насосом подается в фотокаталитический проточный реактор-ферритизатор, снабженный вращающимся щеточным механизмом для очистки внутренней поверхности этого реактора, обычно изготавливаемого из кварцевого стекла. Снаружи его размещены лампы УФ-излучения и отражатель. В качестве частиц магнетита для первоначальной затравки и инициирования процесса ферритизации осадка может быть использован чешуйчатый магнетит, образующийся в качестве отхода на металлургических заводах, диспергируемый на шаровой мельнице, а также возможно повторное использование ранее полученного сгущенного ферритизированного осадка путем его дозирования в обрабатываемую воду. В качестве источника ультрафиолетового излучения могут быть использованы лампы типа ДРП-240 или 400, БУВ-30 мощностью 30 Вт, ПРК-7 мощностью 1000 Вт или других типов с оптимальной длиной волн 180-400 нм, размещаемых в кварцевых чехлах. Они могут быть установлены как горизонтально потоку обрабатываемой суспензии в установках лоткового типа с отражателями, так и погруженными в объем обрабатываемой воды, или струйного типа, и имеющими приспособление для непрерывной очистки их внешней поверхности.

Под действием УФ-излучения и вследствие образования активных радикалов обрабатываемая суспензия практически полностью ферритизируется и, одновременно, содержащиеся в ней органические вещества подвергаются деструкции до их полной минерализации или сорбируются на поверхности образованных шпинельных ферромагнитных частиц, которые затем отводятся на отстойник и последующее обезвоживание в магнитном сепараторе, а осветленная вода – на магнитную фильтрацию. По этой технологии процесс ферритизации, осуществляемый согласно приведенным выше реакциям, имеющим каталитическую природу, не требует специального нагрева суспензии и осуществляется при нормальной температуре.

В присутствии ряда ионов тяжелых металлов происходит формирование более сложных кристаллических структур типа шпинелей с такими металлами, содержащимися в воде согласно реакции общего вида:

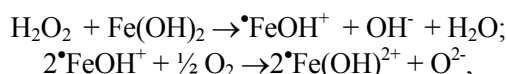


С введением в обрабатываемую среду пероксида водорода, обеспечивающего необходимую степень окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} , под воздействием УФ-облучения, фотокаталитические редокс-процессы протекают по Фентоновскому механизму с образованием ряда активных радикалов [8]. Обладая высокими значениями свободной отрицательной энергии, они термодинамически проявляют высокие реакционные окислительные свойства по отношению к органическим веществам, окисляя сложные органические молекулы до более простых соединений по механизму отщепления атома водорода с образованием молекулы воды по реакции общего вида: $RH + \cdot OH \rightarrow \cdot R + H_2O$, либо по реакциям другого типа. Из них наибольшей активностью обладает радикал $\cdot OH$, способствующий фотокаталитической деструкции органических соединений по схеме: $RH + \cdot OH \rightarrow \cdot R + H_2O$, вплоть до их полной минерализации.

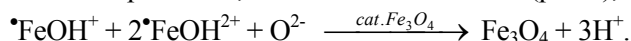
Однако гидроксисвободный радикал $\cdot OH$ является короткоживущим, в то время как супероксид $\cdot O_2^-$, обладающий и окислительными, и восстановительными свойствами, является более долгоживущим по сравнению с другими активными радикалами, поэтому обладает повышенной реакционной способностью к органическим макромолекулам полифенольного типа, приводя к разрыву их связей и деструкции.

Образование активных радикалов протекает также и вследствие радиолитического разложения молекул воды под действием мощного ультрафиолетового излучения, осуществляемого при длинах волн в диапазоне 180-253 нм, по реакции: $H_2O + \gamma\text{-лучи} \rightarrow \cdot OH + e_{aq}$. При этом гидратированный электрон (e_{aq}) вступает во взаимодействие с пероксидом водорода, формируя также активные радикалы: $e_{aq} + H_2O_2 \rightarrow OH^- + \cdot OH$. В этом процессе, связанном с образованием активных радикалов, могут принимать участие и подвижные электроны в кристаллической решетке магнетита (Fe_3O_4), в которой ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , расположенные вне $[FeO_4]$ -структурных групп, легко обмениваются зарядами и имеют подвижный электрон.

Таким образом, в этом сложном гомогенно-гетерогенном процессе могут формироваться активные радикалы гидроксидов железа и других ИТМ:



которые в конечном счете обуславливают развитие процесса ферритообразования по автокаталитическому механизму с характерным для этих процессов, как это было показано (рис.2), индукционным периодом:



Аналогично могут формироваться короткоживущие радикалы других гидроксидов металлов с образованием сложных ферритов. При этом, каталитические свойства магнетита связываются с тем, что электрокинетический потенциал его поверхности (ζ - потенциал), начиная с рН 6-6,5, имеет отрицательный заряд, что способствует протеканию на поверхности этих частиц взаимодействия положительно заряженных радикалов гидроксидов металлов между собой с образованием ферритов общей формулы: $(\text{Me}_k^{\text{k}+}\text{O}_k^{2-})_{\text{m}2}(\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-})_{\text{n}}$, где Me характеризует металл, k – его валентность, m и n – целые числа.

Испытания этой технологии проводили на модельном растворе сточных вод объемом 10 л, содержащих по 50 мг/л ионов цинка, никеля и меди, соответственно, который обрабатывали в проточных условиях при линейной скорости протока 1 см/с в электролизере с растворимыми железными электродами, изготовленными из низкоуглеродистой стали типа ст.3. Перед каждым экспериментом производилась анодная проработка электродов в 3%-ном растворе NaCl для устранения влияния пассивации их поверхности. Электролизер предусматривал возможность дозирования реагентов – пероксида водорода и магнетита, непосредственно в надэлектродное пространство. При этом в качестве прикладного ферромагнитного материала использовался размолотый на шаровой мельнице магнетит, образующийся в виде отходов окалины на Рыбницком металлургическом заводе. Процесс электролиза осуществляли при плотности тока 1 А/дм². В качестве источника УФ-излучения использовали лампы ДРП-240 с длиной волны 180-400 нм.

Эффективность очистки оценивали по остаточному содержанию ионов тяжелых металлов в обработанной воде, а энергоемкость процесса рассчитывали по удельным расходам металлического железа b для обеспечения полной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, с учетом исходной концентрации компонентов и расхода сточных вод, и по величине тока I , необходимого для удаления ионов металлов из сточных вод, согласно формуле:

$$I = Q/t = v C_0 b 3656/t, \text{ откуда } b = \frac{It}{vC_0 3656},$$

где Q – количество электричества, которое необходимо пропустить через сточные воды для удаления ионов тяжелых металлов; v – объем сточных вод в электролизере, л; C_0 – исходная концентрация компонентов в сточных водах; b – удельный расход металлического железа, необходимого для удаления из сточных вод 1 г компонентов; 3456 – расходный коэффициент, соответствующий количеству кулонов электричества, необходимого для электролитического растворения 1 г металлического железа; q – расход сточных вод, проходящих через электролизер, л/с; t – время обработки сточных вод, с.

Данные сравнительных испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1

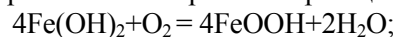
Показатели эффективности комбинированной электрохимической и фотокаталитической ферритизационной обработки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов

№ опыта	Удаляемый металл	Условия обработки			Степень очистки воды, %	Удельный расход железа, в г, на очистку 1 г ИТМ (b)	Расход электроэнергии, Вт·ч/л обрабатываемой воды
		H ₂ O ₂ , мл/л	Fe ₃ O ₄ , г/л	УФ-облучение, Дж/см ² мин			
1	Ni ²⁺	0,5	1,0	25	99,9	2,1	3
2		1,0	0,5	20	99,8	2,2	3,5
3	Zn ²⁺	0,5	2,0	25	100,0	1,8	2,8
4		1,0	0,5	20	99,9	1,9	3,0
5	Cu ²⁺	0,5	2,0	25	99,8	2,3	4,1
6		1,0	0,5	20	99,8	2,2	4,1

Как следует из полученных результатов экспериментов, предлагаемые условия очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов обеспечивают практически 99,8-100 %-ную степень очистки воды, при этом удельный расход аноднорастворяемого железа сокращается в 2-3 раза по сравнению с нормативными показателями для этого процесса, и, соответственно, уменьшается расход электроэнергии. Образующиеся осадки обладают кристаллической структурой и ферромагнитными свойствами, поэтому обработанная вода быстро осветляется. В этих условиях намагничиваемость образующейся суспензии осадка имеет оптимум в низкощелочной области pH 6,5-8,5 и составляет 1800-2500 Эрстед.

Гальванохимическая ферритизация металлосодержащих осадков. Процессы гальванокоагуляционной очистки сточных вод, основанные на растворении железа в поле короткозамкнутого гальванического элемента железо-кокс (медь), при переменном контакте компонентов гальванопары между собой нашли широкое применение благодаря их низкой материал- и энергоемкости. За счет разности электрохимических потенциалов железо поляризуется анодно и переходит в раствор без наложения тока от внешнего источника. Кокс (медь) в гальванопаре поляризуется катодно [17]. В присутствии кислорода на катоде протекает реакция $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$ и $\text{Me}^{\text{II}} + \text{ne} = \text{Me}$.

При анодном растворении железа протекает реакция: $\text{Fe} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$ и далее:



По мере достижения в растворе мольного соотношения Fe(III):Fe(II)=2:1 образуется магнетит: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Низкотемпературный процесс ферритизации реализуется при введении диспергированных частиц магнетита аналогично описанным механизмам, имеющим каталитическую природу.

Содержащиеся в обрабатываемой воде ИТМ также образуют микрочеталлический осадок шпинельной структуры с ферромагнитными свойствами, что дает возможность применить систему гравитационного разделения суспензии на тонкослойном отстойнике и обезвоживание на магнитном сепараторе (рис.5).

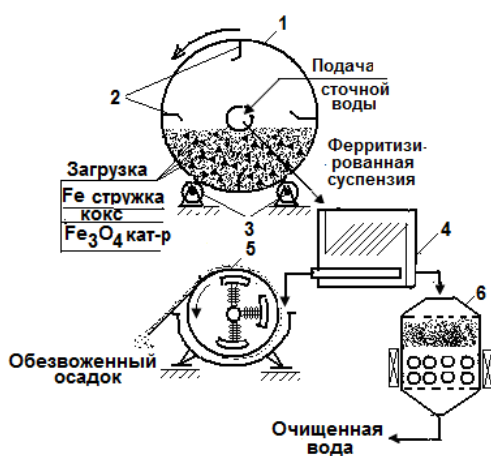


Рис.5. Схема гальванокоагуляционной ферритизационной очистки сточных вод [19]: 1 – гальванокоагулятор барабанного типа; 2 – внутренние ворошители загрузки; 3 – опоры; 4 – тонкослойный отстойник; 5 – магнитный фильтр; 6 – магнитный сепаратор.

Сгущенная суспензия ферритизированного осадка из отстойника поступает на вращающийся цилиндрический корпус из диамагнитного материала магнитного сепаратора 5. Благодаря действию электромагнитного поля, образуемого внутренним электромагнитным блоком, ферритизированные частицы осадка притягиваются к поверхности вращающегося корпуса и выносятся в его верхнюю зону, где магнитное поле снимается благодаря отсутствию в этой зоне магнитопроводов [19]. Это обеспечивает съем обезвоженного таким образом осадка с вращающейся цилиндрической поверхности магнитного сепаратора с помощью скребкового устройства.

Испытания изложенного принципа проводили на лабораторном гальванокоагуляторе при его скорости вращения 15 об/мин. Гальванохимической очистке подвергали сточные воды, содержащие, мг/л: хром (У1) – 24,8; никель – 16,5; медь – 12,3; цинк – 17,4. Процесс проводили при различном pH и соотношении железа, кокса и магнетита; линейная скорость протока регулировалась в пределах 5-10 см/мин.

Намагничиваемость суспензий осадка определяли по известной методике, основанной на интегрировании изменения магнитного потока в измеряемой среде при изменении магнитного поля. Степень отделения магнитовосприимчивой части осадка к общей его массе в суспензии определяли весовым

методом при изменении магнитной индукции в условиях наложения постоянного магнитного поля в толще слоя суспензии 5 мм.

Таблица 2

Характеристика процессов ферритизации осадков при гальванохимической очистке сточных вод

Параметры		Характеристики процесса			
		1	2	3	
Условия проведения процесса	Соотношение железо : кокс : магнетит, масс.%	1:0,3:0,2	1:0,4:0,15	1:0,5:0,1	
	pH	6,5	5,5	7,5	
	Линейная скорость протока, см/мин	5	7	10	
Степень очистки воды	Остаточное содержание ионов металлов в очищенной воде, мг/л	Хром (У1)	0,08	0,10	0,09
		Никель	0,15	0,22	0,12
		Медь	0,1	0,15	0,1
		Цинк	0,1	0,12	0,08
Параметры осадка	Намагничиваемость суспензии, Эрстед		1650	950	1800
	Степень отделения осадка, в %, при магнитной индукции, Тесла	0,05	95	82	98
		0,15	97	85	99

Результаты испытаний показали, что указанные параметры процесса гальванохимической обработки сточных вод обеспечивают достаточно высокую степень их очистки, а ферромагнитные свойства осадка позволяют обеспечить его отделение в магнитном поле.

Электрохимическая ферритизационная очистка сточных вод при абразивно-механической активации электродов. Для устранения пассивации и зашламления электродной поверхности растворяющихся железных анодов, в целях их механической активации, была предложена конструкция электролизера (рис.6) с возвратно-поступательным движением блоков абразивного катода. Электролизер включает корпус, который может изготавливаться литым из некондиционной стали, анод и подвижный катод в виде дисков из абразивного материала, плотно размещённые по образующей круга. На крышке катода, закрепленной на противовесах, размещен эксцентриковый механизм с возможностью его возвратно-поступательного движения, и патрубок ввода исходной воды. Противовесы установлены на блоках и выполнены с возможностью регулирования нагрузки и величины зазора между анодом и катодом в пределах $\approx 0,3-0,5$ мм. [20].

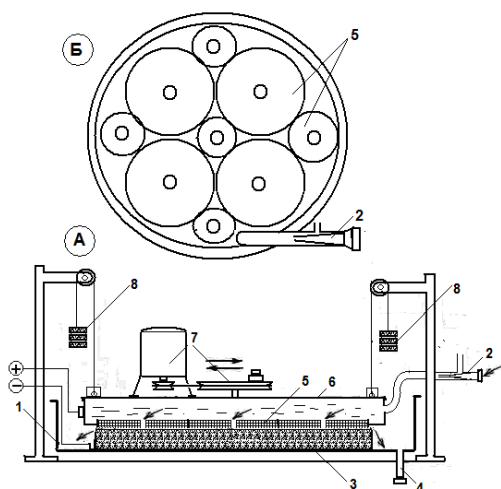


Рис.6. Электродный блок (А – общий вид, в разрезе) с возвратно-поступательным движением системы абразивных катодов (Б – электродный блок, вид сверху) для ферритизационной очистки сточных вод.

Обозначения: 1 – корпус; 2, 4 – патрубки ввода и отвода воды; 3 – анод; 5 – подвижные блочные дисковые абразивные катоды; 6 – крышка с полостью; 7 – эксцентриковый механизм; 8 – блок противовесов.

Катод расположен над анодом и имеет герметично закрепленную крышку, с образованием полости для ввода обрабатываемых сточных вод. При этом на этой крышке размещен эксцентриковый механизм с возможностью его возвратно-поступательного движения. Противовесы, установленные на 4-х блоках, обеспечивают возможность регулирования нагрузки и величину зазора между анодом и катодом, который составлял $\approx 0,3-0,5$ мм. В качестве катода используют блок абразивных объемнометаллизированных методом химического никелирования корундовых кругов на металлической связке с величиной абразивного зерна 150-200 мкм. Объемную металлизацию дисковых кругов для обеспечения их токопроводности осуществляют путем химического восстановления металлического никеля по методу боргидридного активирования в растворе солей никеля по [21]. Толщина никелевого покрытия 15-20 мкм. Металлизированные таким образом абразивные диски плотно размещают на крышке и закрепляют путем склеивания токопроводящим клеем или другими способами, после чего с помощью алмазного резца проводят доводку плоскостности, при которой одновременно на их обрабатываемой плоскости обнажаются абразивные зерна, формирующие межэлектродный зазор. Через сформированный таким образом катодный блок подают сточную воду и включают эксцентриковый механизм, обеспечивающий его возвратно-поступательное движение.

Благодаря использованию блока абразивных металлизированных кругов достигается большая площадь электродной поверхности, что позволяет снизить общее электрическое сопротивление в системе и обеспечить протекание процесса анодного растворения металлического железа при более низких значениях напряжения на электродах, и, соответственно, уменьшить удельные энергозатраты.

Отличительной особенностью этого процесса является то, что при электролизе с применением абразивных катодов и анодного растворении железа электродов происходит формирование ферромагнитного осадка непосредственно в процессе низкотемпературного электролиза. Можно предположить, что это может быть связано с ускоряющим воздействием на процесс ферритизации осадка следующих факторов:

1) из-за небольших значений межэлектродного зазора в процессе электролиза образуются микрокороткие замыкания, способствующие локальному «выкрашиванию» металла и образованию микрочастиц магнетита, которые затем способствуют образованию центров кристаллизации и инициированию каталитического процесса ферритизации;

2) благодаря интенсивным гидродинамическим условиям в достаточно малом межэлектродном зазоре при быстром возвратно-поступательном движении абразивного катода относительно неподвижного анода достигается повышенная напряженность электрического поля в нем, которое снижает вероятность образования гидратных облочков коллоидных структур гидроксидов двух- и трехвалентного железа и обеспечивает их взаимодействие с образованием шпинельных оксидных структур;

3) в условиях локального образования сильных электрических полей в межэлектродном пространстве возрастает вероятность образования гидроксидных радикал-ионов, обладающих повышенной химической активностью при формировании кристаллических ферритизированных структур;

4) благодаря смещению pH обрабатываемой среды и освобождению гидроксильных ионов (ОН⁻) при электролизе воды происходит смещение ξ -потенциала образующихся ферритизированных частиц в электроотрицательную область, что способствует развитию каталитических реакций ферритизации.

Все это в совокупности позволяет осуществлять электрохимический процесс очистки многокомпонентных сточных вод в низкотемпературных условиях ферритизации осадков.

Заключение

Проведенный анализ состояния разработок в области ферритизационных методов очистки многокомпонентных сточных вод от ионов тяжелых металлов позволил оценить это направление как наиболее перспективное благодаря неоспоримым технико-экономическим и экологическим преимуществам по сравнению с другими известными технологиями. Результаты экспериментальных исследований позволили по-новому интерпретировать механизм процессов ферритизации на базе гетерогенного катализа, участие активных радикалов и роль фотокатализа в повышении эффективности этих технологий. С этих позиций обосновано участие добавок магнетита и других шпинельных структур в процессах очистки сточных вод для развития низкотемпературной ферритизации и получения осадков с магнитными свойствами, упрощающих и удешевляющих последующие технологические операции осветления воды, сгущения и обезвоживания шламов, с перспективой их утилизации.

На этой основе предложены новые усовершенствования электро- и гальванохимических технологии водоочистки.

Литература

1. Ковалева О., Ковалев В. Влияние состава и распределения некоторых комплексных соединений d-металлов на их электрохимическое поведение при очистке сточных вод. Материалы XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Abstracts. Chișinău, 20-24 iunie 2005. - Chișinău, 2005, p 456.
2. Яковлев С.В., Волков Л.С., Воронов Ю.В. Обработка и утилизация осадков производственных сточных вод. Москва: Химия, 1999. - 488 с.
3. Пинаев А.В. Исследование вымываемости ионов тяжелых металлов из ферритизированных гальваношламов в полевых условиях // Известия вузов Северо-Кавказского региона. Технические науки. Приложение, 2006, №4, с.46-48.
4. Бибик Е.Е., Бузунов О.В., Грибанов Н.М., Лавров И.С. Исследование кинетики образования коллоидных частиц магнетита // Ж.прикл.хим., 1979, №7, с.1631-1632.
5. Семенов В.В., Варламова С.И., Климов Е.С. Утилизация шламов гальванического производства методом ферритизации // Известия вузов. Химия и химическая технология, 2005, т.48, №2, с.111-112.
6. Ризо Е.Г., Любман И.А., Дмитриев С.Н. Универсальная технология осаждения ионов тяжелых металлов из сточных вод – технология ферритизации // Вода и экология: проблемы и решения, 2006, №3, с.32-37.
7. De Satour C. Magnetic Separation in Water pollution Control, Trans. Magn., Vol. Ma G-9, 3, 1973, p. 314-316.
8. Сычев В.Я., Дука Г.Г. Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами: Оксидные и пероксидные системы. - Кишинев: Изд.Центр МолдГУ, 2002, ч.1 - 422 с; ч.2 - 366 с.
9. Ковалева О.В. Роль соединений железа в фотокаталитической деструкции 2-аминобензотиазола в водной среде / Studia universitatis. Seria Științe ale naturii, 2010, nr.1(31), p.199-206.
10. Jie-Chung Lou, Yu-Jen Huang, Jia-Yun Han. /Treatment of printed circuit board industrial wastewater by Ferrite process combined with Fenton method //Journal of Hazardous Materials 170 (2009) 620–626.
11. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. - Москва. Высш.школа. 1964. - 247с.
12. Бибик Е.Е., Бузунов О.В., Скобочкин В.Е. и др. Магнитометрический метод исследования дисперсных ферромагнетиков // Заводская лаборатория, 1980, т. 46, № 7, с. 618-619
13. Ковалев В.В., Ковалева О.В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды с использованием измерительной ячейки. - Кишинев: ИПЦ МолдГУ, 2003, с.276-282.
14. Sommer B.A. and Margerum D.W., Kinetic study of the hydroxoiron(III) dimer. Inorg.Chem., 1970, 9, 2517-2521
15. Covaliov V., Covaliova O. Autocataliza în procesele de epurare a apelor reziduale // Intellectus, 2000, nr.4, p.55-60.
16. Instalație pentru epurarea magnetică a lichidelor // Covaliov Victor, Covaliova Olga. Brevet de invenție nr.2427 MD, G2, C02F. Depozit din 2002.09.09. BOPI, 2004, nr.4.
17. Procedeu de epurare electrochimică a apelor reziduale de ioni metalelor grele // Covaliova Olga. Brevet de invenție nr.3912 MD, G2, C02F 1/461. Depozit din 2008.09.18. Publ. BOPI, 2009, nr.5.
18. Чантурия В.А., Соложенкин П.М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод: теория и практика. - Москва: ИКЦ «Академкнига», 2005. - 204 с.
19. Procedeu de epurare galvanochimică a apelor reziduale și instalație galvanocoagulantă pentru realizarea acestuia / Covaliova Olga, Covaliov Victor, Duca Gheorghe, Pepru Solozenkin (Rus.). Brevet de invenție nr.2724 MD, G2 C02F 1/463. Depozit din 2003. 12. 29, BOPI, 2005, nr.3.
20. Instalație pentru epurarea electrochimică a apelor reziduale // Covaliov Victor, Olga Covaliova. Brevet de invenție nr.2144 MD, C2, C02F 1/46. Depozit de 2001.03.30. BOPI, 2003, nr.4.
21. Soluție pentru activarea suprafeței materialelor înainte de metalizări chimice // Victor Covaliov, Olga Covaliova, Natalia Sirbu. Brevet de invenție nr.647 MD, G2 C23C 3 02. Depozit de 1996.05.28/ BOPI, 1996.

Notă: Lucrarea a fost elaborată în cadrul Proiectului instituțional 11.817.08.46A cu suportul financiar al CSSDT.

Prezentat la 03.09.2012

**SINTEZA 4-(2-PIRIDIL)TIOSEMICARBAZIDEI ȘI A UNOR
4-(2-PIRIDIL) TIOSEMICARBAZONE ȘI ACTIVITATEA ANTIPROLIFERATIVĂ
A CELULELOR LEUCEMICE HL-60**

Tatiana CĂPĂȚÎNĂ, Aurelian GULEA, Alic BARBĂ

Catedra Chimie Anorganică

In the present work it was proposed a new method of synthesis of 4-(2-pyridyl) thiosemicarbazide and were synthesized eight 4-(2-pyridyl) thiosemicarbazons by the known method. The identity and purity of organic obtained compounds were demonstrated by chromatography, melting point, as well as by ^{13}C and ^1H NMR spectra. The synthesized substances were tested, studying the antiproliferative activity of HL-60 leukemia cells. The properties of compounds represent an interest for medicine in terms of expanding of an arsenal of inhibitors in human leukemia HL-60 myeloid, thiosemicarbazone manifest comparable activity with the one of such drugs as doxorubicin (Doxo) used in medicine for leukemia treatment.

Introducere

Tiosemicarbazonele aldehydelor și cetonelor conțin în componența lor un spectru larg de atomi donori și formează cu ionii metalelor de tranziție compuși coordinativi diferiți după compoziție și natură. Mulți din ei posedă proprietăți specifice, datorită cărora au găsit implementare în chimia analitică, în medicină și în veterinarie. Unii dintre acești compuși manifestă proprietăți antimicrobiene, antifungice, anticancer etc.

Este cunoscută metoda de obținere a 4-(2-piridil)tiosemicarbazidei prin interacțiunea 2-aminopiridinei cu sulfura de carbon în mediu bazic la rece, urmată de o încălzire ușoară a amestecului reactant în prezența hidrazinei [1]. A fost studiată tautomeria acestui compus [2], proprietățile antimicrobiene și antifungice [3], de asemenea compușii coordinativi cu platina [4].

Pe baza 4-(2-piridil)tiosemicarbazidei au fost obținute și cercetate tiosemicarbazone cu proprietăți antimalariale și antibacteriene [5,6], inclusiv unii complecși ai lor cu diferite metale [7-15], și anume: unii compuși coordinativi cu Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pd(II), ruteniu și dioxouraniu [8-11]. Au fost cercetate proprietățile antioxidative și antibacteriene ale compușilor coordinativi ai tiosemicarbazidei cu Mn(II), Co(II), Zn(II), Fe(III) și U(VI) [12], antifungice Pd(II) [13], antibacteriene și citotoxice Pt(IV) [14], antimicrobiene și antifungice Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) și Cd(II) [15]. Compușii cu structuri analoage contra leucemiei nu au fost cercetați.

Scopul acestei lucrări constă în elaborarea unei noi căi de sinteză a 4-(2-piridil)tiosemicarbazidei și în obținerea de 4-(2-piridil)tiosemicarbazone pentru cercetări biologice (anticancer).

I. Partea experimentală

I.1. Reactivi și metode de cercetare

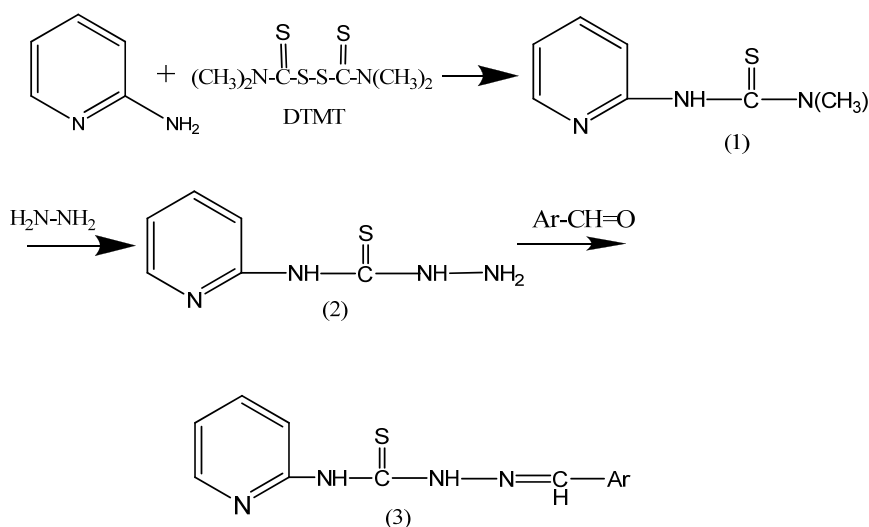
Toți reactivii și solvenții utilizați au fost de puritate analitică, procurați de la firma „Aldrich”. Spectroscopia Rezonanței Magnetice Nucleare (RMN) ^1H și ^{13}C a fost efectuată la temperatura camerei utilizând spectrometrul Bruker DRX-400. Toate datele (^1H , ^{13}C) sunt prezentate în ppm față de SiMe_4 . În calitate de solvent a fost utilizat DMSO-d_6 .

I.2. Metodica de cercetare a activității antiproliferative a celulelor leucemice HL-60

Celulele leucemiei umane mieloide HL-60 obținute din Colecția Culturilor Tip American (*American Type Culture Collection, Rockville, MD*) au fost cultivate în formă de suspensie în mediul RPMI-1640, suplimentat cu 10% (V/V) ser embrionic de bovine, 2 mM de L-glutamină, 100 IU penicilină/ml și 100 μg de streptomycină/ml și incubate în atmosferă umedă de 95% aer / 5% CO_2 la 37°C. Celulele au fost amestecate de 2-3 ori pe parcursul săptămânii, pentru a le păstra în fază omogenă. După aceasta, celulele au fost plasate în vase Falcon din plastic pentru culturi cu 24 de compartimente (2 cm^2 /celulă) la densitatea inițială de $1 \cdot 10^5$ celule/ml/compartiment și tratate cu soluții de diferită concentrație ale compusului în apă sterilă. Fiecare procedură de tratare cu aceeași concentrație a fost efectuată în câte trei compartimente.

I.3. Metode de sinteză

Tiosemicarbazida și derivații ei au fost obținuți după următoarea schemă:



Sinteza 4-(2-piridin)tiosemicarbazonelor a fost efectuată în conformitate cu prevederile generale. Timpul de reacție depinde de reactivitatea compușilor carbonilici (Tab.1).

Sinteza 1,1-dimetil-3-(piridin-2-il)tioureei (1). Amestecul format din 8,27 g (0,088 mol) 2-aminopiridină, 21,2 g (0,088 mol) disulfură de tetrametiluram (DTMT) și 30 ml dimetilformamidă se încălzește pe baia de apă (95°C) timp de 4 ore (DTMT în trei rate, câte ~ 7 g). Solventul din amestecul reactant se distilează la presiune redusă, iar produsul rămas se tratează cu soluție de acid clorhidric 2 M până la pH=4. Sulfur insolubil se filtrează, soluția se neutralizează cu hidroxid de sodiu până la pH=8, apoi sedimentul se filtrează. Se obțin 12,3 g (88%) dimetiltiouree, p.t.=110-113°C (din etanol).

Sinteza 4-(2-piridil)tiosemicarbazidei (2). Amestecul format din 2,7 g (0,015 mol) 1,1-dimetil-3-(piridin-2-il)tiouree (1), 0,9 g (0,018 mol) hidrat de hidrazină și 20 ml benzen se refluxează 2 ore. Sfârșitul reacției se determină cromatografic (silufol, eluent: benzen: acetat de etil, 1:1) după consumul de tiouree (1) în mediul reactant. Produsul de reacție, fiind rău solubil în benzen, se cristalizează în timpul reacției și după răcirea amestecului se filtrează. Se obțin 2 g (74%) tiosemicarbazidă (2), p.t.= 214-215°C (din etanol).

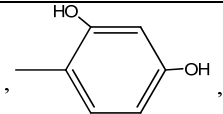
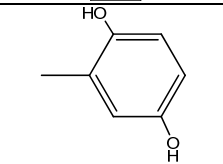
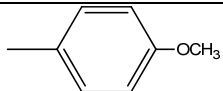
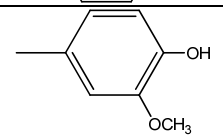
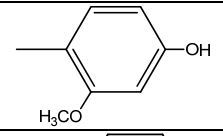
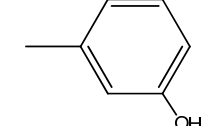
Sinteza 4-(2-piridil)tiosemicarbazonelor (3a-h). La soluția de 0,002 mol de 4-(2-piridil)tiosemicarbazidă (2), dizolvată într-o cantitate minimală de etanol, se adaugă 0,0022 mol compus carbonilic și amestecul se încălzește la temperatura de 70-80°C. Sfârșitul reacției se determină cromatografic (silufol, eluent benzen-acetat de etil, 1:1) în raport cu consumul de tiosemicarbazidă (2). Caracteristica tiosemicarbazonelor (3a-h) și timpul reacției sunt indicate în Tabelul 1. Structura lor este confirmată prin spectre ^1H și ^{13}C -RMN.

Tabelul 1

Caracteristica 4-(2-piridil)tiosemicarbazonelor

Nr. crt.	Compusul	Timpul de reacție	p.t., °C	η , %
1		4 h	110-113	88
2		2 h	214-215	74
3a		50 min.	181-184	60
3b		45 min.	191-193	82

Tabel 1 (continuare)

3c		45 min.	222-225	85
3d		45 min.	185-187	72
3e		50 min.	220-221	67
3f		45 min.	188-190	58
3g		1 h	220-221	55
3h		50 min.	208-209	76

I.5. Cercetări RMN ^1H și ^{13}C

1,1-dimetil-3-(piridin-2-il)tioureea (1). Spectrul ^1H RMN (DMSO- d_6): 9,48 (s, 1H, NH); 8,29; 7,69; 7,03 (m, 3H, piridina); 2,97; 2,51 (s, 2H, 3H, CH_3). Spectrul ^{13}C RMN (DMSO- d_6): 181,52 (C=S); 154; 147,76; 137,10; 119,21; 118,36 (piridina); 41,45 (2 CH_3).

4-(2-piridil)tiousemicarbazida (2). Spectrul ^1H RMN (DMSO- d_6): 12,60 (1H, NH); 10,58 (1H, NH); 5,25 (2H, NH_2); 9,54; 8,30; 7,76; 7,22; 7,11 (piridina). Spectrul ^{13}C RMN (DMSO- d_6): 176,81 (C=S); 154,57; 146,06; 118,25; 112,78 (piridina).

N-(piridin-2-il)tiousemicarbazona 2-hidroxi-benzenului (3a). Spectrul ^1H RMN (DMSO- d_6): 12,55 (1H, NH); 10,21 (1H, NH); 8,82; 8,16; 8,14; 7,78 (4H piridina); 7,14; 7,12; 7,56; 7,44 (4H, benzol); 12,41 (1H, OH). Spectrul ^{13}C RMN (DMSO- d_6): 176,57 (C=S); 151,84; 150,24; 145,78; 136,71; 135,22 (piridina); 145,13 (N=CH); 158,87 (C-NH); 117,88; 117,85; 124,41 și 124,58 (benzol); 160,78 (C-O).

N-(piridin-2-il)tiousemicarbazona 2,2(2,4; 2,5)-dihidroxi-benzenului (3b-d). Spectrul ^1H RMN (DMSO- d_6): 12,61 (1H, NH); 10,58 (1H, NH); 8,64; 8,33; 8,24; 7,77 (4H piridina); 7,19; 7,17; 7,15 (3H, benzol); 10,06; 9,53 (2H, OH). Spectrul ^{13}C RMN (DMSO- d_6): 177,03 (C=S); 151,84; 150,24; 145,78; 136,71; 135,22 (piridina); 146,22 (N=CH); 159,04 (C-NH); 118,66; 117,96; 113,21; 112,73; 108,61; 108,25 (benzol); 161,51; 160,78 (C-O).

2-(4-metoxibenziliden)-N-(piridin-2-il)tiousemicarbazona (3e). Spectrul ^1H RMN (DMSO- d_6): 12,63 (1H, NH); 10,60 (1H, NH); 8,41; 7,95; 7,89; 7,77 (4H piridina); 7,38; 7,16; 7,14; 6,96 (4H, benzol); 2,89; 2,73; 2,51 (3H, CH_3). Spectrul ^{13}C RMN (DMSO- d_6): 176,99 (C=S); 154,08; 152,35; 143,09; 139,37; 132,06 (piridina); 146,04 (N=CH); 122,85; 121,65; 120,79; 118,03; 112,79; 111,44 (benzol); 162,76 (C-O).

2-(3-oxoindolin-2-iliden)-N-(piridin-2-il)tiousemicarbazona (3f-g). Spectrul ^1H RMN (DMSO- d_6): 12,59 (1H, NH); 10,57 (1H, NH); 8,85; 8,83; 8,29; 8,21 (4H piridina); 7,14; 7,09; 7,02; 7,00 (4H, benzol); 9,52 (1H, NH). Spectrul ^{13}C RMN (DMSO- d_6): 176,84 (C=S); 154,14; 148,48; 146,09; 139,30; 137,78 (piridina); 119,96; 117,95; 114,51; 112,72 (benzol).

N-(piridin-2-il)tiousemicarbazona 3-hidroxi-benzenului (3h). Spectrul ^1H RMN (DMSO- d_6): 12,25 (1H, NH); 10,11 (1H, NH); 8,82; 8,16; 8,12; 7,78 (4H piridina); 7,14; 7,10; 7,76; 7,14 (4H, benzol); 13,41 (1H, OH). Spectrul ^{13}C RMN (DMSO- d_6): 176,57 (C=S); 151,84; 150,24; 145,78; 136,71; 135,22 (piridina); 145,13 (N=CH); 158,87 (C-NH); 117,88; 117,85; 124,41 și 124,58 (benzol); 160,48 (C-O).

Rezultate și discuții

Tiosemicarbazidele și produșii lor de condensare, tiosemicarbazonele, posedă o activitate biologică sporită, fapt pentru care sunt pe larg utilizate în practica medicală. O atenție deosebită actualmente se acordă studiului proprietăților tiosemicarbazonelor și al reacțiilor ionilor unor metale cu acești liganzi biologic activi.

Cercetările proprietăților proliferative ale tiosemicarbazidei și tiosemicarbazonelor sintetizate au fost efectuate în Centrul Oncologic din orașul Laval (Canada). Datele obținute sunt prezentate în Tabelul 2.

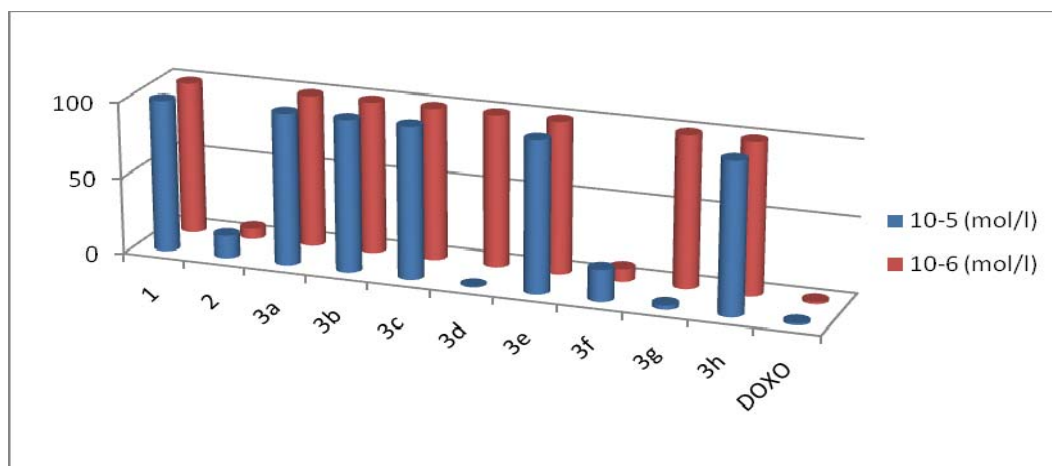
Tabelul 2**Partea celulelor de inhibare a leucemiei umane mieloide HL-60**

Nr. crt.	10^{-5} (mol/l), %	10^{-6} (mol/l), %
1	0	0
2	86,1	93,2
3a	0	0
3b	0	0
3c	0	0
3d	100,0	0
3e	0	0
3f	78,9	91,6
3g	97,3	0
3h	0	0

Tiosemicarbazonele obținute în baza 4-(2-piridil)tiosemicarbazidei substituie (3a-c, 3e și 3h) nu manifestă proprietăți cancerostatice, iar compușii sintetizați 3d, 3f și 3g substituiți inhibă. Datele din Tabelul 2 denotă că asupra activității anticancer a compușilor studiați influențează natura compusului carbonilic. Cea mai înaltă activitate au manifestat compușii obținuți în baza 3-metoxi-4-hidroxibenzaldehidei, iar cea mai mică activitate – compușii în baza 2-metoxi-4-hidroxibenzaldehidei. Astfel, poziția grupei metoxi influențează asupra activității anticancer. Dacă fragmentul de hidroxibenzelidenic conține OCH_3 în poziția 2, atunci acest produs inhibă 97,3% de celule la concentrația 10^{-5} mol/l. Dacă grupa OCH_3 se află în poziția 3, atunci compusul manifestă activitate anticancer atât la concentrația de 10^{-5} (78,9%), cât și la cea de 10^{-6} M (91,6%).

4-(2-piridil)tiosemicarbazida (2) inhibă creșterea celulelor canceroase și manifestă activitate anticancer la ambele concentrații studiate, partea celulelor inhibitate fiind de 86,1% și 93,2%, respectiv.

1,1-dimetil-3-(piridin-2-il)tiourea (1) nu manifestă activitate anticancer la nici o concentrație.



Proprietățile depistate ale compușilor sintetizați prezintă interes pentru medicină din punctul de vedere al extinderii arsenalului de inhibitori ai leucemiei mieloide umane HL-60. Tiosemicarbazonele manifestă o activitate comparabilă cu activitatea unor medicamente farmaceutice, precum doxorubicina (Doxo) utilizată în medicină pentru tratarea leucemiei.

Concluzii

În lucrare a fost sintetizată 4-(2-piridil)tiosemicarbazida printr-o metodă nouă, precum și 8 tiosemicarbazone. Puritatea compușilor organici obținuți a fost demonstrată prin cromatografie, punct de topire, precum și prin spectrele RMN ^1H și ^{13}C .

4-(2-piridil)tiosemicarbazida inhibă creșterea celulelor canceroase și manifestă activitate anticancer la concentrațiile de 10^{-5} mol/l și de 10^{-6} mol/l – de 86,1% și de 93,2%, respectiv.

1,1-dimetil-3-(piridin-2-il)tioureea nu manifestă activitate anticancer la nici o concentrație.

Asupra activității anticancer a compușilor studiați, care manifestă activitate anticancer, influențează natura compusului carbonilic. Cea mai înaltă activitate au manifestat compușii obținuți în baza 3-metoxi-4-hidroxi-benzaldehydei.

Referințe:

1. Klarer J., Behnisch R. Thiosemicarbazides // No Corporate Source data Available, 1952.
2. Rapheal P.F., Manoj E., Kurup M.R. Prathapachandra; Suresh, E., -(Pyridin-2-yl)hydrazinecarbothioamide'' // Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online, 2005, E6(17), p.2243-2245.
3. Vijey Aanandhi M., Shiny G., Vaidhyaligam V. Synthesis and antimicrobial activities of 1-(5-substituted-2-oxoindolin-3-ylidene)-4-(substituted pyridin-2-yl) // ARKIVOC, 2008 (11), p.187-194.
4. Bhowmik Sanjukta Ray, Gangopadhyay Snigdha; Gangopadhyay Pijush Kanti. Platinum coordination compounds of thiosemicarbazide derivatives: a new class of platinum blues // Journal of Coordination Chemistry, 2005, 58(9), p.795-801.
5. Klayman Daniel L, Bartosevich Joseph F., Griffin T. Scott, Mason Carl J., Scovill John P. 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 1. A new class of potential antimalarial agents. // Journal of Medicinal Chemistry, 1979, 22(7), p.855-62.
6. Sriram Dharmajaran, Yogeewari Perumal, Dhakla Prathiba, Senthikumar Palaniappan. 5-nitrofuranyl derivatives: Synthesis and inhibitory activities against growing and dormant mycobacterium species // Bioorganic&Medicinal Chemistry Letters, 2009, 19(4), p.1152-1154.
7. Saxena R.C., Singh Y. Infrared and thermal studies of pyridyl thiosemicarbazone of pyridine-2-aldehyde complexes of dioxouranium(VI) // Journal of the Institution of Chemists (India), 1995, 67(5), p.155-158.
8. El-Ayaan Usama. El-Reash Gaber Abu, Weinberger Peter; Linert Wolfgang. Synthesis, spectral and magnetic investigation of 4-(2-pyridyl)-1-salicylaldehyde-3-thiosemicarbazone // Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chem., 2000, 30(9), p.1759-1772.
9. Jain C.L., Mundley P.N., Bajaj R. Iron(III), ruthenium(III), rhodium(III), palladium(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with N-(a-pyridyl)furfural-2-aldehyde thiosemicarbazone and N-(a-pyridyl)thiophene-2-aldehyde thiosemicarbazone // Journal of the Indian Chemical Society, 1992, 69(11), p.777-779.
10. El-Ayaan Usama. El-Reash Gaber Abu, Weinberger Peter, Khattab Mohamed A. Synthesis, spectral and magnetic investigation of isatin 4-(2-pyridyl)-3-thiosemicarbazone complexes // Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 1992, 22(9), p.1417-1428.
11. Jain C.L., Mundley P.N., Kumar Yogendra, Sethi P.D. Magnetic and ligand field spectral studies on iron(III), ruthenium(III), rhodium(III), palladium(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with N-(a-pyridyl)furfural-2-aldehyde thiosemicarbazone and N(a-pyridyl)thiophene-2-aldehyde // Journal of the Indian Chemical Society, 1989, 66(7), p.431-434.
12. El-Ayaan Usama. Youssef Magdy M., Al-Shihry Shar. Mn(II), Co(II), Fe(III) and U(VI) complexes of 2-acetylpyridine 4N-(2-pyridyl)thiosemicarbazone(HAPT); structural, spectroscopic and biological studies // Journal of Molecular Structure, 2009, 936(1-3), p.213-219.
13. Mishra A.K., Mishra S.B., Manav N., Kaushik N.K. Thermal and spectral studies of palladium(II) complexes // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007, 90(2), p.509-515.
14. Mishra A.K., Mishra S.B, Manav N., Kumar R., Sharad Chandra R., Saluja D., Kaushik N.K. Platinum(IV) thiohydrazide, thiodiamine and thiohydrazone complexes: A spectral, antibacterial and cytotoxic study // Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007, 66A(4-5), p.1042-1047.
15. El-Reash, Gaber M. Abu, Kenawy Ibrahim M.M., El-Ayaan Usama, Khattab Mohamed A. Synthesis and characterization of chromium(III), manganese(II), iron(III), cobalt(II), nickel(II), copper(II), cadmium(II) and dioxouranium(VI), complexes of 4(2-pyridyl)-1-(2,4-dihydroxybenzaldehyde)-3-thiosemicarbazone // Indian Journal of Chemistry. Section A: Inorganical, Physical, Theoretical&Analytical Chemistry, 1994, 33A(10), p.914-18.

Prezentat la 03.07.2012

**SINTEZA ȘI CARACTERISTICA HIDRAZONELOR
OBTINUTE ÎN BAZA 2-HIDRAZINOBENZOTIAZOLULUI
CU PROPRIETĂȚI ANTIMICROBIENE ȘI ANTIPROLIFERATIVE**

*Anastasia PAHOLNIȚAIA, Nicanor BARBĂ, Aurelian GULEA, Angela JALBĂ,
Carolina LOZAN-TIRȘU**

Universitatea de Stat din Moldova

**Universitatea de Medicină și Farmacie „N. Testemițeanu”*

Nine hydrazones have been obtained on the basis of 2-hydrazinobenzothiazole. The obtained hydrazones inhibits the growth of HL-60 cells of human leukemia myeloid within the concentrations of 10^{-5} - 10^{-6} mol/l. The highest activity showed the compounds obtained on the basis of carboxy-2-pyridine and less activity on the basis of salicylic aldehyde. The properties of compounds represent an interest for medicine in terms of expanding of an arsenal of inhibitors of human leukemia HL-60 myeloid. The hydrazones manifest comparable activity with such drugs as doxorubicin (Doxo) used in medicine for the leukemia treatment. The replacement of pycolidinic fragment of azomethine with salicylidinic fragment increase the antimicrobial activity, and with dimethylaminobenzenic fragment decreases the microbial activity. The greater sensitivity in comparison with synthesized substances has expressed gram-positive microorganisms (*Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Bacillus cereus* (ГИСК 8035)).

Introducere

În ultimii ani a crescut interesul față de hidrazone, fapt determinat de capacitățile lor de coordinare, activitate farmacologică și utilizare în chimia analitică ca agenți de extragere a metalelor [1-4]. Un interes deosebit prezintă hidrazonile care conțin sulf și azot. S-a constatat că hidazonile tiazolului și benzotiazolului exercită o activitate anticonvulsivă, antiinflamatoare, analgetică, antibacteriană și antifungică [5-9]. În multe cazuri, activitatea biologică a acestor substanțe este în concordanță cu structura lor. Benzotiazolii și derivații lor conțin sisteme π -delocalizate care sunt susceptibile să lege molecule de ADN prin interacțiuni π - π legături [10].

I. Partea experimentală

Reactivi și metode de cercetare

Toți reactivii și solvenții utilizați au fost de puritate analitică, procurate de la firma „Aldrich”. Spectroscopia Rezonanței Magnetice Nucleare (RMN) ^1H și ^{13}C a fost efectuată la temperatura camerei utilizând spectrometru Bruker DRX-400. Toate datele (^1H , ^{13}C) sunt prezentate în ppm față de SiMe_4 . În calitate de solvent a fost utilizat DMSO-d_6 .

Metodica de cercetare a activității antiproliferative a celulelor leucemice HL-60

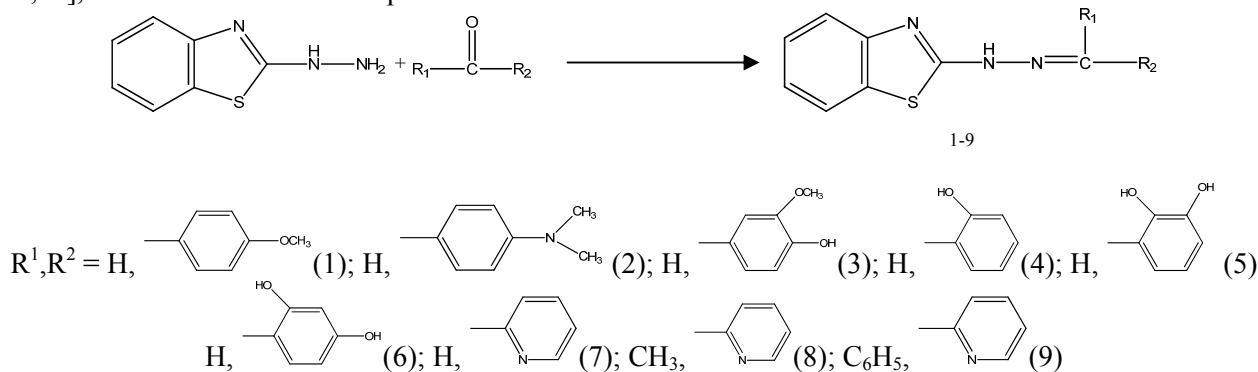
Celulele leucemiei umane mioeloid HL-60, obținute din Colecția Culturilor Tip American (*American Type Culture Collection, Rockville, MD*), au fost cultivate în formă de suspensie în mediul RPMI-1640, suplimentat cu 10% (V/V) ser embrionic de bovine, 2 mM de L-glutamină, 100 IU penicilină/ml și 100 μg de streptomycină/ml, și incubate în atmosferă umedă de 95% aer / 5% CO_2 la 37°C. Celulele au fost amestecate de 2-3 ori pe parcursul săptămânii, pentru a le păstra în fază omogenă. După aceasta, celulele au fost plasate în vase Falcon din plastic pentru culturi cu 24 de compartimente (2 cm^2 /celulă) la densitatea inițială de $1 \cdot 10^5$ celule/ml/compartiment și tratate cu soluții de diferită concentrație ale compusului în apă sterilă. Fiecare procedură de tratare cu aceeași concentrație a fost efectuată în câte trei compartimente.

Activitatea antimicrobiană a hidrazonelor

Activitatea antimicrobiană a derivaților 2-hidrazinobenzotiazolului și a compușilor coordinați ai cuprului (II) a fost determinată în mediu nutritiv lichid (bulion peptonat din carne de 2%, pH 7,0) prin metoda diluțiilor succesive. În calitate de cultură de referință în experimentul *in vitro* au fost folosite tulpinile standard de *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Bacillus cereus* (ГИСК 8035), *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Shigella sonnei* și de *Salmonella abony* (ГИСК 03/03). Dizolvarea substanțelor studiate în dimetilformamidă, cultivarea microorganismelor, obținerea suspensiei, determinarea concentrației minime de inhibare (CMI) și a concentrației minime bactericide (CMB) au fost efectuate după metoda standard descrisă în literatură.

II. Rezultate și discuții

Prezintă interes sinteza unor hidrazone cu nuclee ale benzotiazolului și cercetarea lor ca preparate anti-canceroase. Pentru cercetări au fost obținute hidrazonile 1-9 conform unei proceduri cunoscute, descrise în [12,13], cu anumite modificări după următoarea schemă:



În amestecul reactant, acidul acetic este înlocuit cu dimetilsulfoxid, care mărește solubilitatea reagenților și accelerează reacția. În cazul hidrazonelor 8,9, obținute din 2-acetil- sau din 2-benzoilpiridină, mai puțin active, reacțiile se efectuează în propanol la reflux. Sfârșitul reacției se determină cromatografic pe plăci de silufol după consumul compușilor carbonilici în mediul reactant. Randamentul hidrazonelor 1-9 constituie 72-95% (se recristalizează din etanol).

2-((2-(4-Metoxibenziliden)hidrazono)metil)benzo[d]tiazol (1)

Amestecul format din 1,36 g (0,01 mol) 2-hidrazinobenzotiazol, 1,36 g (0,01 mol)

4-metoxibenzaldehidă, 7 ml etanol și 4-5 picături de dimetilsulfoxid se refluxează 1,5 ore, se răcește, iar produsul cristalin se filtrează și se spală pe filtru cu etanol rece. După concentrarea soluției, din filtrat se mai izolează o cantitate mică de produs. Se obțin 2,67 g (94,5%) hidrazonă 1, p.t.=195-196°C (lit.¹³ p.t.=194-195°C).

Spectrul ¹H RMN (DMSO-d₆): 12.1 (s, 1H, NH), 8.1 (s, 1H, N=CH), 7.75, 7.43, 7.29, 7.11 (m, 4H, benzotiazol), 7.02, 7.02, 7.64, 7.64 (m, 4H, benzen), 4.2 (s, 3H, CH₃). Spectrul ¹³C RMN (DMSO-d₆): 55.77 (O-CH₃), 114.85, 114.85, 128.58 și 128.58 (benzen), 121.89, 121.93, 126.37, 127.47 și 129.65 (benzotiazol), 144.56 (N=CH), 160.98 (C-O), 167.38 (C-NH).

4-((2-(Benzo[d]tiazol-2-il)hidrazono)metil) – N,N- dimetilanilină (2)

Hidrazona 2 a fost obținută analogic hidrazonului 1 din 1,65 g (0,01 mol) 2-hidrazinobenzotiazol și 1,49 g (0,01 mol) 4-dimetilaminobenzaldehidă cu un randament de 83,3%; p.t.=242-243°C (lit.¹³ p.t. =244-244,5°C.)

Spectrul ¹H RMN (DMSO-d₆): 11.93 (s, 1H, NH), 8.01 (s, 1H, N=CH), 7.75, 7.52, 7.50, 7.41 (m, 4H, benzotiazol), 7.29, 7.29, 7.09, 6.76 (m, 4H, benzen), 3.01 (s, 3H, CH₃), 2.98 (s, 3H, CH₃). Spectrul ¹³C RMN (DMSO-d₆): 40.6 (N-CH₃), 111.52, 112.38, 121.64 și 121.87 (benzen), 117.80, 122.25, 126.30, 128.34 și 133.05 (benzotiazol), 129,65 (CH-C), 151,46 (N=CH), 145,46 (C-N), 167,12 (C-NH).

4-((2-(Benzo[d]tiazol-2-il)hidrazono)metil)-2-metoxifenol (3)

Hidrazona 3 a fost obținută analogic hidrazonului 1 din 1,65 g (0,01 mol) 2-hidrazinobenzotiazol și 1,52 g (0,01 mol) 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehidă cu un randament de 95% și p.t.=197-198°C.

Spectrul ¹H RMN (DMSO-d₆): 12.1 (s, 1H, OH), 9.5 (s, 1H, NH), 8.05 (s, 1H, N=CH), 7.75, 7.43, 7.29, 7.29 (m, 4H, benzotiazol), 7.1, 7.1, 6,87 (m, 3H, benzen), 3,84 (s, 3H, CH₃). Spectrul ¹³C RMN (DMSO-d₆): 56.02 (O-CH₃), 109.82, 116.11, 121.92 (benzen), 117.8, 121.43, 121.81, 129.63 și 150.43 (benzotiazol), 145.1 (CH-C), 148.46 (N-CH), 149.05 (C=O), 167.31 (C-OH), 172.46 (C-NH).

2-((2-(Benzo[d]tiazol-2-il)hidrazono)metil)fenol (4)

Hidrazona 4 a fost obținută analogic hidrazonului 1 din 1,65 g (0,01 mol) 2-hidrazinobenzotiazol și 1,22 g (0,01 mol) aldehydă salicilică cu un randament de 96,2% și p.t. =250°C.

Spectrul ¹H RMN (DMSO-d₆): 12.19 (s, 1H, OH), 10.48 (s, 1H, NH), 8.46 (s, 1H, N=CH), 7.76, 7.63, 7.38, 7.32 (m, 4H, benzotiazol), 7.30, 7.1, 6.93, 6.92, (m, 4H, benzen).

3-((2-(Benzo[d]tiazol-2-il)hidrazono)metil)benzen-1,2-diol (5)

Hidrazona 5 a fost obținută analogic hidrazonului 1 din 1,65 g (0,01 mol) 2-hidrazinobenzotiazol și 1,38 g (0,01 mol) 2,3-dihidroxibenzaldehidă cu un randament de 90,9% și p.t. =255°C.

Spectrul ^1H RMN (DMSO- d_6): 12.17 (s, 1H, OH), 9.99 (s, 1H, OH), 9.38 (s, 1H, NH), 8.45 (s, 1H, N=CH), 7.75, 7.37, 7.28, 7.13 (m, 4H, benzotiazol), 7.06, 6.85, 6.70 (m, 3H, benzen). Spectrul ^{13}C RMN (DMSO- d_6): 117.26, 117.26, 119.01 (benzen), 119.80, 119.80, 120.41, 120.41, 122.04 (benzotiazol), 122.33 (CH-C), 148.46 (N=C), 145.89 (C-OH), 146.03 (C-OH), 166.74 (C-NH).

4-((2-(Benzo[d]tiazol-2-il)hidrazono)metil)benzen-1,3-diol (6)

Hidrazona 5 a fost obținută analogic hidrazonei 1 din 1,65 g (0,01 mol) 2-hidrazinobenzotiazol și 1,38 g (0,01 mol) 2,4-dihidroxibenzaldehidă cu un randament de 72,7% și p.t.=257°C.

Spectrul ^1H RMN (DMSO- d_6): 11.96 (s, 1H, OH), 10.61 (s, 1H, OH), 9.91 (s, 1H, NH), 8.35 (s, 1H, N=CH), 7.72, 7.41, 7.29, 7.29 (m, 4H, benzotiazol), 7.05, 6.36, 6.36 (m, 3H, benzen). Spectrul ^{13}C RMN (DMSO- d_6): 102.9, 102.9, 121.78 (benzen), 111.78, 122.32, 126.69, 126.69, 159.12 (benzotiazol), 130.38 (N=C), 160.83 (C-OH), 160.83 (C-OH), 165.99 (C-NH).

2-[2-(Piridin-2-iletiliden)hidrazino]-1,3-benzotiazol (7)

Hidrazona 7 a fost obținută analogic hidrazonei 1 din 1,65 g (0,01 mol) 2-hidrazinobenzotiazol și 1,07 g (0,01 mol) 2-piridincarboxialdehidă cu un randament de 80% și p.t.=230-231°C.

Spectrul ^1H RMN (DMSO- d_6): 12.53 (s, 1H, NH), 8.6 (s, 1H, N=CH), 8.14, 7.9, 7.86 și 7,80 (m, 4H, piridină), 7.60, 7.38, 7.35 și 7.15 (m, 4H, benzotiazol).

2-[2-(1-Piridin-2-iletiliden)hidrazino]-1,3-benzotiazol dihidrat (8)

Hidrazona 8 a fost obținută analogic hidrazonei 1 din 1,65 g (0,01 mol) 2-hidrazinobenzotiazol și 1,21 g (0,01 mol) 2-acetilpiridină cu un randament de 52,8% și p.t.=143-145°C.

Spectrul ^1H RMN (DMSO- d_6): 11.87 (s, 1H, NH), 8.6 (s, 1H, N=CH), 8.1, 7.8, 7.8 și 7.76 (m, 4H, piridină), 7.40, 7.38, 7.32 și 7.15 (m, 4H, benzotiazol), 2.43 (s, 3H, CH₃). Spectrul ^{13}C RMN (DMSO- d_6): 13.2 (CH₃), 120.3, 120.3, 122.24, 122.24 și 136.92 (benzotiazol), 124.06, 124.06, 126.5, 126.5 (piridină), 149.11(N=C), 155.58 (C-C), 168.71 (C-NH).

2-(2-(Fenil(piridin-2-iletilene)hidrazinil)benzo[d]tiazola (9)

Hidrazona 7 a fost obținută analogic hidrazonei 1 din 1,65 g (0,01 mol) 2-hidrazinobenzotiazol și 1,83 g (0,01 mol) 2-benzoilpiridină cu un randament de 70,5% și p.t.=100-101°C.

Spectrul ^1H RMN (DMSO- d_6): 12.1(s, 1H, NH), 8.47, 8.18, 7.92, 7.74 (m, 4H, piridina), 7.53, 7.53, 7.26, 7.26 (m, 4H, benzen), 7.53, 7.53, 7.29, 7.29 (m, 4H, benzotiazol). Spectrul ^{13}C RMN (DMSO- d_6): 121.7, 122.2, 123.85, 135.28 și 149.55 (benzotiazol), 128.46, 128.89, 129.49, 129.96, 136.91 și 137.57 (benzen), 123.8, 125.8, 137.66, 149.06 (piridină), 156.43 (C-C), 168.33 (N=C), 169.26 (C-NH).

Activitatea antiproliferativă a hidrazonelor

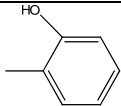
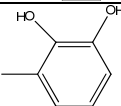
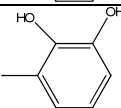
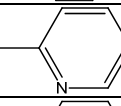
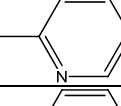
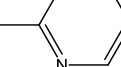
Datele experimentale obținute privind studierea proprietăților anticanceroase ale compușilor sintetizați sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1

Caracteristica hidrazonelor (1-9) 2- hidrazinobenzotiazolului și activitatea antiproliferativă a celulelor leucemice HL-60

Nr. crt.	Compusul		Timpul de reacție, ore	p.t., °C	η, %	Partea celulelor inhibate ale leucemiei umane mieloide HL-60, %.	
	R ₁	R ₂				10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
1	H		1,5	198-199	99,4	0	0
2	H		1	242-243	83,3	0	0
3	H		1,5	197-198	95,0	0	0

Tabelul 1 (continuare)

4	H		2	250	92,6	20,2	0
5	H		0,5	>250	90,9	82,5	67,8
6	H		0,5	>250	90,9	82,5	67,8
7	H		2	230-231	60,0	92,8	88,9
8	CH ₃		4	143-145	52,8	98,8	94,6
9	C ₆ H ₅		4	100-101	70,5	98,8	94,6

Hidrazonile obținute în baza benzaldehidelor substituie (1-3) nu manifestă proprietăți cancerostatice, iar compușii sintetizați în baza aldehydelor salicilică și piridin- 2- carboxialdehidei substituie inhibă creșterea celulelor HL-60 ale leucemiei mieloide umane în limitele concentrațiilor 10^{-5} , 10^{-6} mol/l. Asupra activității anticancer a compușilor studiați influențează natura azometinei. Cea mai înaltă activitate anticancer au manifestat compușii obținuți în baza piridin- 2- carboxialdehidei și cea mai mică activitate în baza aldehidei salicilică. Asupra activității cancerostatice a celor mai active grupe de compuși (7,8,9) influențează natura radicalului R₁ și se micșorează conform următorului șir: C₆H₅ > CH₃ > H. În cazul derivaților aldehidei salicilice activitatea depinde de numărul și de poziția grupei OH în componența radicalului R₂. Introducerea celei de a doua grupe OH în inelul benzenic duce la creșterea activității de 4-9 ori. Poziția grupei hidroxi de asemenea influențează asupra activității. Dacă fragmentul hidroxibenzelidenic conține OH în poziția 2,4, atunci acest produs inhibă 80% de celule la concentrația de 10^{-5} mol/l. Dacă grupa OH se află în pozițiile 2 și 3, atunci compusul manifestă activitate anticancer atât la concentrația de 10^{-5} (60%), cât și la concentrația de 10^{-6} M (83%).

Proprietățile depistate ale compușilor sintetizați prezintă interes pentru medicină din punctul de vedere al extinderii arsenalului de inhibitori ai leucemiei mieloide umane HL-60. Hidrazonile manifestă activitate comparabilă cu cea a unor medicamente, precum doxorubicina (Doxo) utilizată în medicină pentru tratarea leucemiei.

Tabelul 2

**Concentrația minimală de inhibare (DMI) și concentrația bactericidă minimală (CBM)
a compușilor în baza 2-hidrazinobenzotiazolului revendicate față de
microorganismele gram-pozitive și gram-negative (mg/ml)**

Compusul	Microorganismele gram-pozitive				Microorganismele gram-negative					
	<i>Staphylococcus aureus</i> , ATCC 25923		<i>Bacillus cereus</i> , ГИСК 8035		<i>Escherichia coli</i> , ATCC 25922		<i>Shigella sonnei</i>		<i>Salmonella abony</i> , ГИСК 03/03	
	DMI	CBM	DMI	CBM	DMI	CBM	DMI	CBM	DMI	CBM
2	0,007	0,007	0,015	0,125	2,5	> 300	0,125	> 300	0,125	> 300
4	0,25	> 300	0,25	> 300	0,5	> 300	0,5	> 300	0,25	> 300
7	0,25	> 300	> 300	> 300	0,5	> 300	0,5	> 300	0,25	> 300
9	0,003	0,007	0,25	> 300	0,5	> 300	0,5	> 300	0,062	0,125

Cea mai mare sensibilitate față de substanțele sintetizate au manifestat microorganismele gram-pozitive (*Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Bacillus cereus* (ГИСК 8035)). Datele experimentale demonstrează că activitatea compușilor (2 și 7) depinde de natura fragmentului picolidinic sau benzilidinic al azometinei. Înlocuirea în componența 7 a atomului de hidrogen cu grupa C₆H₅ duce la micșorarea activității antimicrobiene. Înlocuirea fragmentului picolidinic al azometinei cu fragmentul salicilidinic duce la mărirea activității antimicrobiene, iar înlocuirea acestuia cu fragmentul dimetilaminobenzenic – la micșorarea activității antimicrobiene.

Concluzii

Au fost obținute 9 hidrazone în baza 2- hidrazinobenzotiazolului. Hidrazonele obținute inhibă creșterea celulelor HL-60 ale leucemiei mieloide umane în limitele concentrațiilor 10⁻⁵-10⁻⁶ mol/l. Cea mai înaltă activitate au manifestat compușii obținuți în baza piridin- 2- carboxialdehidei și mai mică activitate în baza aldehidei salicilice. Proprietățile depistate ale compușilor sintetizați prezintă interes pentru medicină din punctul de vedere al extinderii arsenalului de inhibitori ai leucemiei mieloide umane HL-60. Hidrazonele manifestă activitate comparabilă cu cea a unor medicamente farmaceutice, ca doxorubicina (Doxo) utilizată în medicină pentru tratarea leucemiei. Înlocuirea fragmentului picolidinic al azometinei cu fragmentul salicilidinic duce la mărirea activității antimicrobiene, iar cu fragmentul dimetilaminobenzenic – la micșorarea activității microbiene. Cea mai mare sensibilitate față de substanțele sintetizate au manifestat microorganismele gram-pozitive (*Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Bacillus cereus* (ГИСК 8035)).

Referințe:

1. Călinescu M., Ion E., Georgescu R. and Negreanu-Pirjol T. // Revue Roumaine de Chimie, 2008, 53(10), p.911-919.
2. Dutta R.L. and Hossain Md.M. // J. Sci. Ind. Res., 1985, no 44, p.635-674.
3. Gürsoy A., Terzioglu N. and Ötük G. // J. Med. Chem., 1997, no 32, p.753-757.
4. Sharma R.C., Ambwani J. and Varshney V.K. // J. Indian Chem. Soc., 1992, no 69, p.770-772.
5. Tiwari G.D., Tripathi Ar., Tripathi An., Kumari O. and Reddy M.V.B. // J. Indian Chem. Soc., 1994, no 71, p.755-756.
6. Shaikh Kabeer A., Baseer M.A. and Mote N.A. // Asian J.Chem., 2001, no 13, p.496-500.
7. Singh N.K. and Singh D.K. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 2002, no 32, p.203-218.
8. Cukurovali A., Yilmaz I., Gur S. and Kazaz C. // Eur. J. Med. Chem., 2006, no 41, p.201-207.
9. Vicini P., Incerti M., Doytchinova I.A., La Colla P., Busonera B. and Loddo R. // Eur. J. Med. Chem., 2006, no 41, p.624-632.
10. Pavlovic G., Soldin Z., Popovic Z., Kulenovic V.T. // Polyhedron, 2007, no 26, p.5162-5170.
11. Yilmaz I. and Çukurovali A. // Polish J. Chem., 2004, no 78, p.663-772.
12. Carp E. and Toma A. // Analele Științifice ale Universității „Al.I. Cuza”, Iași, Secț. Chimie, 1965, no 11c, p.67-72.
13. Gheorghiu C.V. and Carp E. // Analele Științifice ale Universității „Al.I. Cuza”, Iași, Secț. I., 1957, no 3, p.367-372.

Prezentat la 27.03.2012

CARACTERISTICI SORBȚIONAL-STRUCTURALE ALE MONTMORILONITULUI INTERCALAT CONVENȚIONAL ȘI COMPETITIV CU OLIGOMERI DE ALUMINIU

Vasile RUSU, Alexei MAFTULEAC, Oleg PETUHOV

Institutul de Chimie al AȘM

The sorptional-structural characteristics obtained from nitrogen (77° K) adsorption isotherms of conventional and competitive intercalated montmorillonite with aluminum oligomers were elucidated, and the optimal conditions for its synthesis were identified. Overall it is found that the synthesized adsorbents have a satisfactory thermal stability, its specific surface maintaining highly after calcination on 450° C. The optimization of initial molar ratio $\text{OH}^- / \text{Al}^{3+}$ of utilized oligomeric solutions proves to be an important step in the synthesis process of adsorbents.

Introducere

Adsorbanții intercalați se obțin prin interstratificarea mineralelor argiloase, îndeosebi din grupa smectitelor cu proprietăți de dilatare pronunțate, cu specii oligomerice obținute prin hidroliza sărurilor cationilor polivalenți. Pentru sinteza argilelor intercalate pot fi folosite diferite săruri, dar mai frecvent sunt folosite sărurile de aluminiu, grație formării unui spectru larg de specii hidrolizate [1-4]. În linii generale, obținerea montmorilonitului intercalat include următoarele etape principale: (i) introducerea hidroxi-Al policationilor în spațiul interlamelar al mineralului prin schimb cationic, (ii) spălarea și uscarea produșilor, (iii) calcinarea și „pilonarea” pachetelor 2:1 ale mineralului cu oxizii rezultați. Noi procedee de obținere a produșilor intercalați, cu proprietăți specifice, au fost dezvoltate utilizând noi agenți de intercalare. De exemplu, montmorilonitul intercalat cu hidroxi-Al policationi este impregnat în continuare cu ioni de Fe^{3+} , Cu^{2+} sau Zn^{2+} , majorând astfel capacitatea adsorbanților de a imobiliza hidrogenul sulfurat [5,6].

Spre deosebire de intercalarea obișnuită (sau convențională), un procedeu aparte prezintă intercalarea competitivă, fiind folosit un amestec din două (sau mai multe) săruri ale metalelor polivalente [7-11]. Cationul principal pentru intercalare este, de regulă, Al^{3+} , iar al doilea cation în acest amestec joacă rolul de competitor, favorizând omogenitatea depozitării speciilor hidrolizate de aluminiu. Diferite metale pot fi folosite în calitate de competitori (de exemplu, Zr, Ga, Cr, Fe, Cu, Mo, Ru [11]), cu condiția să nu modifice gradul de polimerizare a oligomerilor de aluminiu și să favorizeze (în condiții optime) stabilitatea termică și îmbunătățirea proprietăților sorbtive și catalitice ale produșilor.

Intercalarea cu amestec de metale are anumite avantaje [12]. Încorporarea unui cation specific în cadrul „pilonilor”, între pachetele 2:1 ale montmorilonitului, influențează chimia suprafeței produșilor finali, ceea ce în consecință modifică proprietățile lor sorbtive și catalitice. Variind condițiile de sinteză cu amestec de metale, se poate modifica structura „pilonilor”, dimensiunile și stabilitatea lor termică [10,11].

Anterior au fost inițiate studii [13] în vederea aplicării metodelor electrometrice (titrări pH-metrice, conductimetrice) pentru titrarea speciilor oligomerice, de asemenea a adsorbanților intercalați, și utilizarea acestor metode ca indicii pentru stabilirea condițiilor optime (raportul $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$, durata de „îmbătrânire” a speciilor oligomerice, concentrația soluțiilor agenților de intercalare) pentru sinteza adsorbanților intercalați.

Scopul prezentei lucrări este de a elucidă caracteristicile sorbționale-structurale, din izotermele de adsorbție a azotului (77 K), ale montmorilonitului intercalat convențional și competitiv cu oligomeri de aluminiu și de a identifica condițiile optime de sinteză.

Material și metode

Pentru sinteza a fost utilizat montmorilonit (mostra Asc-0, 105°C în tabele) în formă sodică (zăcămintă din localitatea Ascangel, Republica Georgia), caracterizat prin analize roentgenografice ca o formațiune monominerală [13].

Procedeu aplicat în lucrare pentru sinteza adsorbanților intercalați, în mod obișnuit (sau convențional) se atribuie categoriei metodei „de coasere” (*cross-linking*) [1]. Prin această metodă oligomerii de aluminiu (hidroxi-Al policationii) sunt preparați aparte și, fiind contactați în continuare cu particulele de argilă, sunt

intercalați în spațiul interstratal, după calcinare formându-se structuri „pilonate” (*pillared*) sau „cusute”, (*cross-linked*).

Pentru obținerea oligomerilor de aluminiu a fost utilizată soluție de 10^{-1} M AlCl_3 , cu raportul molar inițial OH/Al^{3+} 1,5:1 (pentru mostrele de adsorbant IV-P3, 105, 350, 450°C în tabele) și 2:1 (pentru mostrele IV-P4, 350, 450°C). Până la contactare cu argila, soluțiile oligomerice au fost supuse „îmbătrânirii” timp de 5 zile [13].

Condițiile de obținere a adsorbantilor intercalați competitiv sunt apropiate celor descrise în [14,15], cu unele precizări din studiile anterioare [13]. Pentru intercalare competitivă s-a utilizat amestec de soluții oligomerice (după „îmbătrânirea” soluțiilor aparte timp de 5 zile), în proporție inițială $\text{Al(III)}:\text{Cu(II)}$ 3:1 și la raportul inițial OH/Me_T 2:1 (mostrele de adsorbant V-P4, 105, 350, 450°C).

Izotermele de adsorbție a azotului (N_2 , 77 K) au fost obținute prin metoda volumetrică, utilizând analizatorul automat Quantachrome AUTOSORB-1 (firma Quantachrome, SUA) [17]. Soft-ul pus la dispoziția utilizatorului asigură funcționalitatea analizatorului și înregistrarea datelor pe calculator. Prelucrarea finală a datelor exportate s-a efectuat în programul Origin (Microcal Origin, MICROCAL SOFTWARE).

Rezultate și discuții

1. Analiza generală a izotermelor de adsorbție

Pentru mineralele argiloase este caracteristică, mai frecvent, o textură din particule lamelare (dispuse în formă de plăci), ceea ce poate favoriza prezența pe suprafața exterioară a porilor secundari în formă de fisuri. Izoterma adsorbției azotului sugerează o structură mezoporoasă pentru montmorilonitul inițial, utilizat pentru sinteza adsorbantilor intercalați (Fig.1). Ramura sorbțională a izotermei după formă corespunde tipului II de izoterme după clasificarea BET. Ramura desorbțională păstrează alura ramurii sorbționale până la valori $P/P_s \sim 0,5$, închizând lanțul histeresisului prin o treaptă bruscă. Asemenea histeresis este atribuit tipului H3 după clasificarea IUPAC (sau de tipul B – conform clasificăției lui *de Boer*), fiind caracteristic pentru adsorbantii având o textură din particule lamelare paralel-orientate [16].

Intercalarea montmorilonitului cu oligomeri de aluminiu (Fig.2,3) sau prin intercalare competitivă cu specii de $\text{Al(III)}:\text{Cu(II)}$ (Fig.4) modifică izotermele. Alura izotermelor și a histeresisului păstrează, în linii generale, tipul II de izoterme după clasificarea BET și tipul H3 de histeresis. Însă, ramura sorbțională a izotermelor crește relativ brusc pe sectorul inițial, ceea ce duce la o alură aparent asemănătoare izotermei Langmuir (de tipul I după BET), când adsorbția în multistraturi încă nu e posibilă. Pentru adsorbantii intercalați deseori se obțin asemenea izoterme, care sunt atribuite tipului I și considerate tipice pentru structurile microporoase [3,12]. De fapt, aceste izoterme sunt aparent asemănătoare tipului Langmuir doar pe sectorul inițial. La valori ale presiunii relative $P/P_s \rightarrow 1$, izotermele ating asimptotic linia de demarcare $P/P_s=1$, ceea ce este caracteristic pentru izotermele de tipul II.

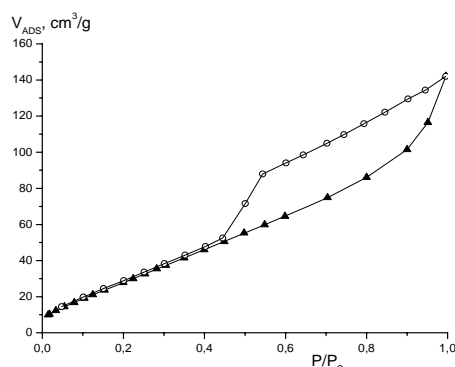


Fig.1. Izoterma adsorbției azotului pentru montmorilonitul inițial.

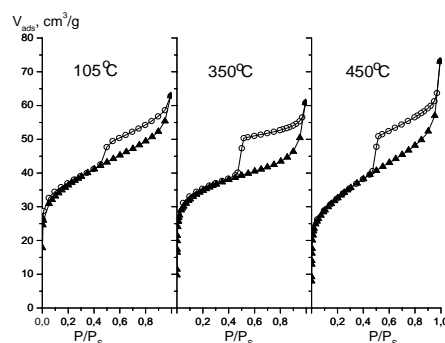


Fig.2. Izotermele adsorbției azotului pentru montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu obținuți la raportul molar inițial OH/Al^{3+} 1,5:1. Mostre calcinate la diferite temperaturi.

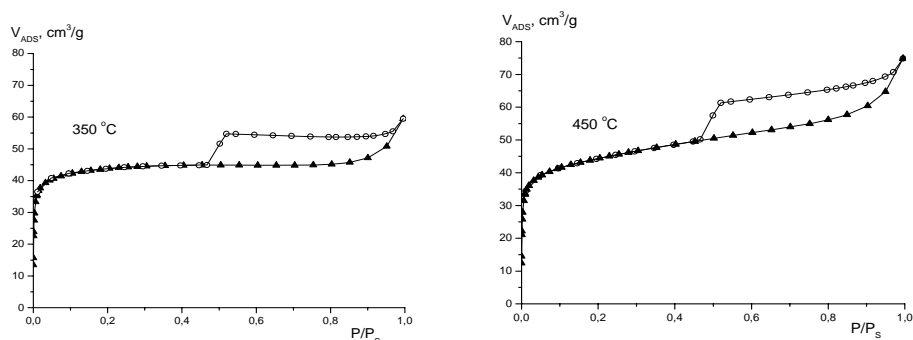


Fig.3. Izotermele adsorbției azotului pentru montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu obținuți la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1. Mostre calcinate la diferite temperaturi.

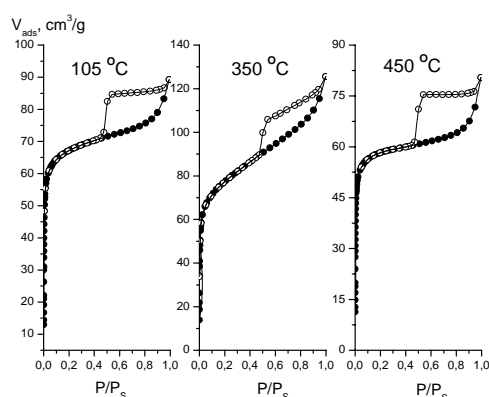


Fig.4. Izotermele adsorbției azotului pentru Al-Cu-montmorilonit, obținut prin intercalare competitivă cu specii de Al(III):Cu(II) . Mostre calcinate la diferite temperaturi.

2. Structura poroasă a adsorbantilor intercalați

Pentru montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, curbele distribuției microporilor după dimensiuni, obținute conform modelului Saito-Foley (SF) [17,20], indică distinct predominarea microporilor cu dimensiuni de ordinul 4-4,5 Å (Fig.5,6). Intercalarea competitivă cu specii de Al(III):Cu(II) facilitează lărgirea dimensiunilor microporilor, atingând dimensiuni de ordinul 4,6-4,7 Å (Fig.7).

Mărimile volumelor microporilor, estimate din modelele SF și Dubinin-Radushkevich (DR) [19], concordă satisfăcător în majoritatea cazurilor. În linii generale, cele mai mari volume ale microporilor s-au obținut pentru adsorbantii intercalați competitiv cu specii de Al(III):Cu(II) (Tab.1).

Mai frecvent, distribuția mezoporilor după dimensiuni este analizată conform modelului Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pentru ramura desorbțională a izotermelor [17,20]. Aplicarea metodei BJH pentru adsorbantii intercalați exemplificați distinct indică prezența unui maximum în distribuția porilor după dimensiuni, caracteristic predominării mezoporilor cu razele efective de ordinul 19-20 Å (Fig.8-11).

Metoda BJH, deși timp îndelungat este utilizată ca o metodă standard pentru determinarea distribuției mezoporilor după dimensiuni, are la bază o descriere macroscopică a condensării capilare, în anumit mod simplificată și/sau limitată la nivel microscopic (molecular), subestimând dimensiunile porilor [17,20].

Modelele moleculare includ teoriile DFT (Density Functional Theory), NLDFT (Non-Local Density Functional Theory), MC (Monte Carlo simulation). Aceste modele prezintă mai real tranzițiile de faze în pori, ducând la o revoluționare a metodologiei calculelor distribuției porilor după dimensiuni în materialele poroase [17,20].

Curba distribuției porilor după dimensiuni, conform modelului DFT, pentru montmorilonitul inițial indică predominarea mezoporilor cu semilățimea de ordinul 27 Å (mult mai slab se evidențiază porii cu mărimi de ordinul 40 Å (Fig.13)). Volumul mezoporilor (Tab.1) atinge valori de cca 0,2 cm^3/g , mărimi caracteristice pentru smectite.

Pentru adsorbantii intercalați, curbele distribuției porilor după dimensiuni (conform modelului DFT) indică maximele corespunzătoare microporilor de ordinul 7 Å, de asemenea prezența mezoporilor cu semilățimea de ordinul 26-27 Å (Fig.12,14,15).

Prezența supermicroporilor (dimensiuni de ordinul 12-16 Å) se evidențiază mai pronunțat pentru montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu. Condițiile de sinteză a adsorbantilor influențează mai pronunțat volumul porilor, pentru adsorbantii intercalați competitiv cu specii de Al(III):Cu(II) înregistrându-se un volum de 1,5-2 ori mai mare, în comparație cu adsorbantii intercalați doar cu oligomeri de aluminiu (Tab.1).

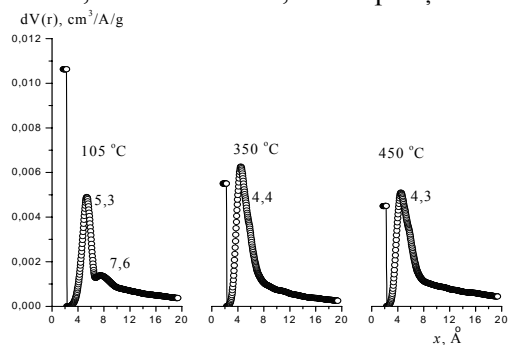


Fig.5. Distribuția microporilor după dimensiuni, obținută conform modelului Saito-Foley (SF). Montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial OH/Al^{3+} 1,5:1. Mostre calcinate la diferite temperaturi.

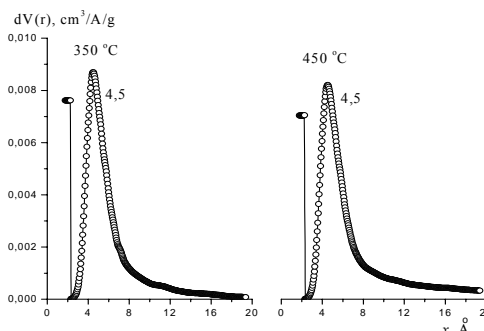


Fig.6. Distribuția microporilor după dimensiuni, obținută conform modelului SF. Montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial OH/Al^{3+} 2:1. Mostre calcinate la diferite temperaturi.

Pentru adsorbantii intercalați exemplificați (Tab.1), volumul cumulativ (după modelul DFT) este apropiat, mai frecvent, volumului total al porilor determinat la presiunea relativă P/P_s 0,95.

În toate cazurile, volumul cumulativ (după modelul DFT, Tab.1) al adsorbantilor intercalați depășește volumul mezoporilor (după modelul BJH) sau volumul microporilor (după modelele SF și DR). Sumar, însă, volumul microporilor (V_{mi}) și al mezoporilor (V_{me}) depășește cu 20-40% volumul cumulativ (după modelul DFT, V_{DFT}). Metoda BJH poate subestima dimensiunile mezoporilor [20], ceea ce însă nu este suficient pentru explicarea unei posibile supraestimări a volumului mezoporilor pentru adsorbantii intercalați (ceea ce ar motiva depășirea $V_{mi} + V_{me} > V_{DFT}$).

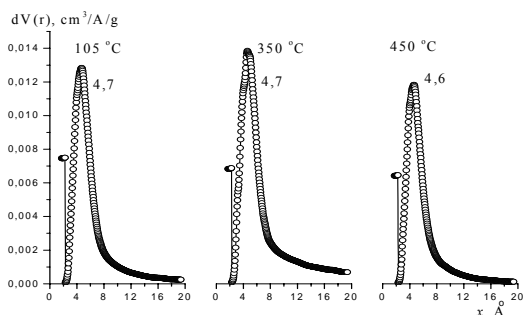


Fig.7. Distribuția microporilor după dimensiuni, obținută conform modelului SF pentru Al-Cu-montmorilonit obținut prin intercalare competitivă cu specii de Al(III):Cu(II). Mostre calcinate la diferite temperaturi.

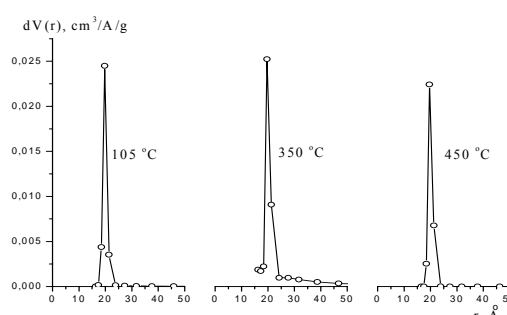


Fig.8. Distribuția mezoporilor după dimensiuni, obținută conform modelului Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pentru Al-Cu-montmorilonit obținut prin intercalare competitivă cu specii de Al(III):Cu(II). Mostre calcinate la diferite temperaturi.

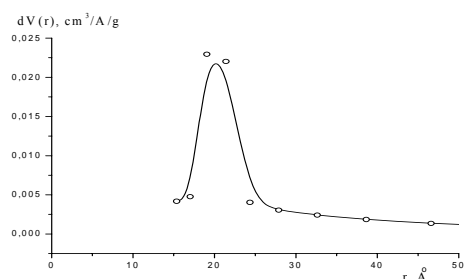


Fig.9. Distribuția mezoporilor după dimensiuni pentru montmorilonitul inițial, obținută conform modelului BJH.

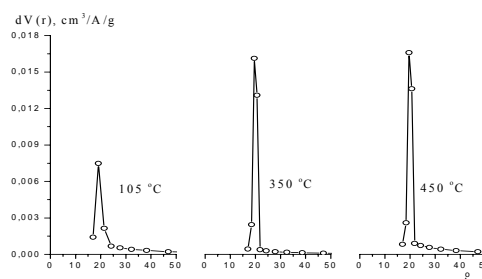


Fig.10. Distribuția mezoporilor după dimensiuni, obținută conform modelului BJH. Montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial OH/Al^{3+} 1,5:1.

3. Suprafața adsorbanților intercalați

3.1 Metoda t-graficului

După alura V-t graficului, montmorilonitul inițial se atribuie la tipul B de adsorbanți, conform clasificăției lui *de Boer* [21], bogați în mezopori (Fig.16). În acest caz, dimensiunile microporilor sunt de ordinul 7-9 Å (2t), iar suprafața lor este de ordinul 10 m²/g (Tab.3). Saltul între segmentele A și B este atribuit condensării capilare în mezopori. După umplerea lor, graficul V-t din nou formează un segment liniar (segmentul B), caracteristic mezoporilor pe suprafața exterioară, estimată pentru montmorilonitul inițial de ordinul 72 m²/g (Tab.3).

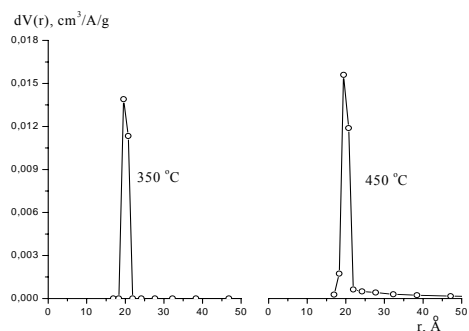


Fig.11. Distribuția mezoporilor după dimensiuni, obținută conform modelului BJH. Montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial OH/Al³⁺ 2:1. Mostre calcinate la diferite temperaturi.

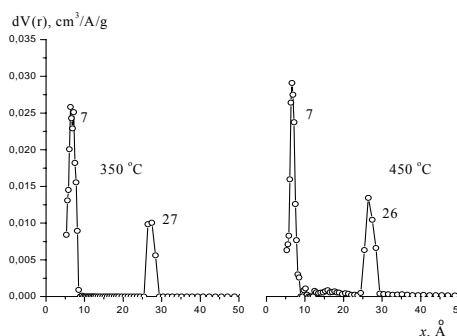


Fig.12. Distribuția porilor după dimensiuni, obținută conform modelului DFT. Montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial OH/Al³⁺ 2:1. Mostre calcinate la diferite temperaturi.

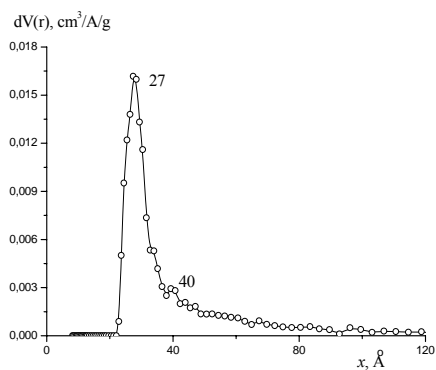


Fig.13. Distribuția porilor după dimensiuni pentru montmorilonitul inițial, obținută conform modelului DFT.

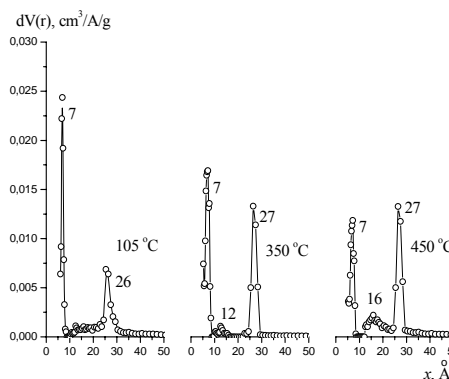


Fig.14. Distribuția porilor după dimensiuni, obținută conform modelului DFT. Montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial OH/Al³⁺ 1,5:1. Mostre calcinate la diferite temperaturi.

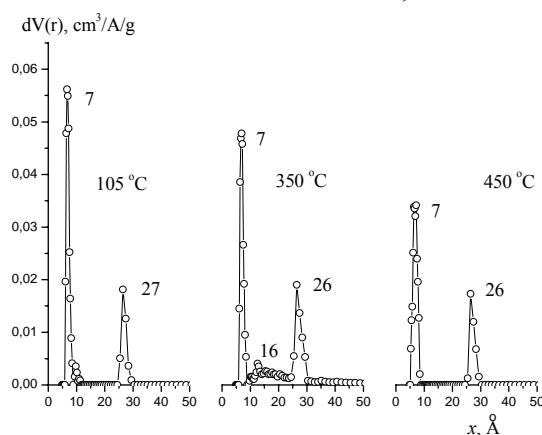


Fig.15. Distribuția porilor după dimensiuni, obținută conform modelului DFT pentru Al-Cu-montmorilonit obținut prin intercalare competitivă cu specii de Al(III):Cu(II). Mostre calcinate la diferite temperaturi.

După intercalare, alura V-t graficelor (Fig.17-19) indică formarea adsorbanților de tipul C, conform clasificării lui *de Boer* [17], având o structură microporoasă mai dezvoltată. În linii generale, mărimile volumelor microporilor estimate după modelele SF, DR și din t-graficul concordă satisfăcător în majoritatea cazurilor (Tab.3). Cele mai mari volume ale microporilor s-au obținut pentru adsorbanții intercalați competitiv.

Suprafața microporilor în metoda t-graficului se determină din diferența dintre suprafața determinată după BET și suprafața mezoporilor în porozitatea secundară (pe suprafața exterioară) a adsorbantului, determinată din t-graficul. Această metodă de determinare a suprafeței microporilor din t-graficul pare mai verosimilă, întrucât modelele DR și Langmuir nu sunt aplicabile pentru adsorbanții exemplificați (cum se constată din analizele proporției volumului mezoporilor în volumul sumar, Tab.1).

Tabelul 1

Caracteristica structurii poroase a adsorbanților, conform modelelor Saito-Foley (SF), Dubinin-Radushkevich (DR), Barrett-Joyner-Halenda (BJH) și DFT

Adsorbant	Modelul SF	Modelul DR	Modelul BJH	Modelul DFT	Volumul total al porilor la P/P _s 0,95, cm ³ /g	Proporția mezoporilor *, V _{me} , %
	Volumul microporilor, cm ³ /g	Volumul microporilor, cm ³ /g	Volumul mezoporilor, cm ³ /g	Volumul porilor (cumulativ), cm ³ /g		
Asc-0, 105°C	-	0,035	0,234	0,198	0,180	87
IV-P3, 105°C	0,060	0,054	0,050	0,087	0,086	46
IV-P3, 350 °C	0,056	0,053	0,055	0,078	0,078	50
IV-P3, 450 °C	0,054	0,048	0,078	0,094	0,088	59
IV-P4, 350 °C	0,069	0,069	0,041	0,082	0,078	37
IV-P4, 450 °C	0,072	0,068	0,063	0,105	0,100	47
V-P4, 105 °C	0,106	0,105	0,052	0,129	0,129	33
V-P4, 350 °C	0,126	0,118	0,096	0,178	0,178	43
V-P4, 450 °C	0,092	0,092	0,056	0,113	0,111	38

$$* V_{me}, \% = V_{me}^{BJH} \cdot 100 / (V_{mi}^{SF} + V_{me}^{BJH})$$

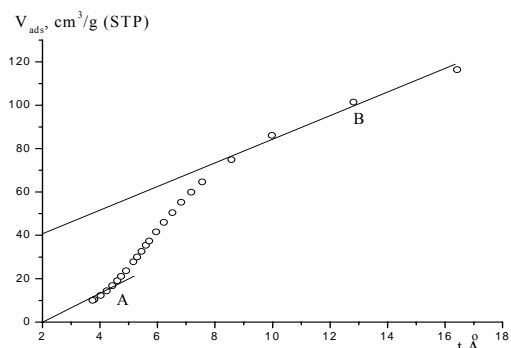


Fig.16. V-t graficul pentru montmorilonitul inițial.

Tipul B de adsorbanți, conform clasificării lui *de Boer*.

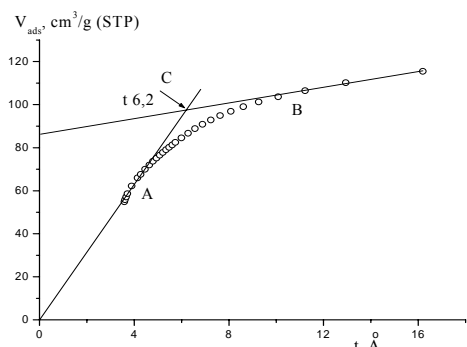


Fig.18. V-t graficul pentru Al-Cu-montmorilonit obținut prin intercalare competitivă cu specii de Al(III):Cu(II). Mostră calcinată la 350°C. Tipul C de adsorbanți.

Mostră calcinată la 350°C. Tipul C de adsorbanți.

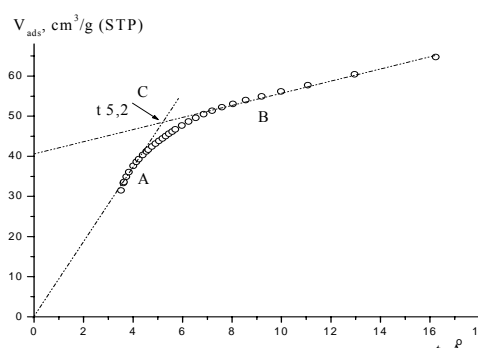
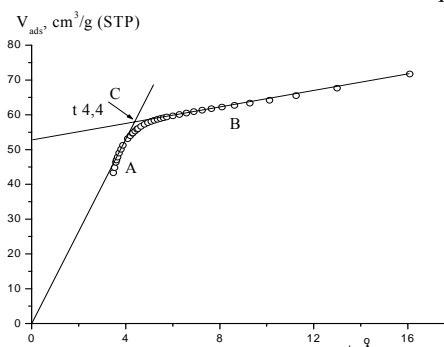
Fig.17. V-t graficul pentru montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial OH⁻/Al³⁺ 2:1. Mostră calcinată la 450°C. Tipul C de adsorbanți.

Fig.19. V-t graficul pentru Al-Cu-montmorilonit obținut prin intercalare competitivă cu specii de Al(III):Cu(II). Mostră calcinată la 450°C. Tipul C de adsorbanți.

Tipul C de adsorbanți.

Tabelul 2

**Suprafața adsorbanților, conform modelelor Dubinin-Radushkevich (DR),
Barrett-Joyner-Halenda (BJH), DFT, BET și Langmuir**

Adsorbant	Modelul DR	Modelul BJH	Modelul DFT	Modelul BET	Modelul Langmuir	S_{me}^* , din DFT și t-grafic, m^2/g
	Suprafața micro-porilor, m^2/g	Suprafața mezo-porilor, m^2/g	Suprafața (cumulativă), m^2/g	Suprafața m^2/g	Suprafața, m^2/g	
Asc-0, 105°C	100	174	112	83	99	101
IV-P3, 105 °C	152	34	167	131	147	52
IV-P3, 350 °C	148	41	143	128	144	33
IV-P3, 450 °C	135	49	116	115	131	23
IV-P4, 350 °C	194	32	192	166	188	38
IV-P4, 450 °C	192	46	179	165	186	38
V-P4, 105 °C	297	46	307	255	287	71
V-P4, 350 °C	333	72	305	284	321	52
V-P4, 450 °C	258	48	260	225	250	53

$$* S_{me} = S^{DFT} - S_{mi}^t$$

Modelul DFT permite determinarea suprafeței cumulative a adsorbanților. Din diferența dintre aceste mărimi (S^{DFT}) și valorile suprafeței microporilor, obținute prin metoda t-graficului (S_{mi}^t), se poate estima suprafața mezoporilor adsorbanților (Tab.2).

Pentru montmorilonitul inițial, metoda t-graficului mai real prezintă proporțiile micro- și mezoporilor. Valorile suprafeței mezoporilor estimate din modelul BJH par eronate, supraestimate față de metoda t-graficului (Tab.2,3). Valorile stabilite din diferența S^{DFT} și S_{mi}^t concordă deja mai bine cu cele obținute prin metoda t-graficului.

Pentru adsorbanții intercalați, valorile suprafeței mezoporilor estimate din modelul BJH par rezonabile, dar sunt de cca 2 ori mai mari decât cele estimate prin metoda t-graficului (Tab.2,3). Valorile stabilite din diferența S^{DFT} și S_{mi}^t concordă deja mai bine cu cele obținute din modelul BJH.

3.2 Aplicabilitatea modelelor

Modelul Langmuir este aplicabil pentru descrierea adsorbției în materiale microporoase, de aceea acest model se utilizează pentru adsorbanți microporoși [20]. Pentru adsorbanții cu porozitate mixtă, având dezvoltate microporozitatea și mezopozitatea, această metodă nu este aplicabilă.

În ansamblu, suprafața specifică a argilelor pilonate determinată prin metoda Langmuir este întotdeauna mai mare (cu 30-40%) decât mărimea estimată prin metoda BET și, mai probabil, metoda Langmuir supraestimează, iar metoda BET subestimează valorile, față de situația reală [23].

Mărimile suprafeței microporilor, estimate după modelele DR și Langmuir, concordă satisfăcător în majoritatea cazurilor pentru adsorbanții exemplificați, dar și sunt cele mai mari ca valori (Tab.2), sugerând supraestimarea suprafeței microporilor.

Metoda BET este aplicabilă în cazul când adsorbatul nu pătrunde în porozitatea primară (spațiul interstratal) și adsorbția se produce pe suprafața exterioară [20]. În cazul adsorbției azotului, moleculele de azot nu pot pătrunde în spațiul interstratal al smectitelor și vermiculitelor (bine vacuumate înainte de adsorbție), astfel că prin această metodă se estimează, propriu-zis, suprafața exterioară a mineralelor [22].

Suprafața specifică (după BET) a montmorilonitului inițial, utilizat pentru sinteze, atinge valorile $83 m^2/g$ (Tab.2). După t-graficul, suprafața mezoporilor pe suprafața exterioară constituie $72 m^2/g$ (Tab.3). În structura poroasă predomină mezoporii cu razele efective de ordinul 19-20 Å (după modelul BJH, Fig.9). De fapt, conform modelului DFT, predomină mezoporii cu semilățimea de ordinul 27 Å (mai slab se evidențiază porii de ordinul 40 Å, Fig.13).

Suprafața specifică (după BET) a adsorbanților intercalați crește, în comparație cu suprafața montmorilonitului inițial (Tab.2). De asemenea, crește considerabil suprafața microporilor (estimată din diferența dintre BET și t-graficul), maximele fiind atinse pentru montmorilonitul intercalat competitiv cu specii de Al(III):Cu(II)

(Tab.3). Însă, suprafața mezoporilor pe suprafața exterioară se micșorează considerabil (după t-graficul, ajungând la o medie de cca 20 m²/g, față de 72 m²/g pentru montmorilonitul inițial), sugerând colmatarea acestor pori cu agentul de intercalare.

Tabelul 3

Caracteristica structurii poroase a adsorbanților, conform metodei t-graficului

Adsorbant	Dimensiunile și volumul microporilor		Suprafața, m ² /g	
	2t, Å	V _{mi} , cm ³ /g	microporilor	mezoporilor pe suprafața exterioară
Asc-0, 105°C	7-9	0,062	10,6	72
IV-P3, 105°C	12	0,060	115	16
IV-P3, 350°C	10,6	0,049	110	17,6
IV-P3, 450°C	13,8	0,052	93	21,9
IV-P4, 350°C	9	0,058	154	12
IV-P4, 450°C	10,4	0,063	141	24
V-P4, 105°C	9,2	0,098	236	19
V-P4, 350°C	12,4	0,129	253	31
V-P4, 450°C	8,8	0,082	207	18

Concluzii

1. Mărimile volumelor microporilor adsorbanților intercalați, estimate după modelele SF, DR și din t-graficul, concordă satisfăcător în majoritatea cazurilor. Cele mai mari volume ale microporilor s-au obținut pentru adsorbanții intercalați competitiv cu specii de Al(III):Cu(II).

2. Mărimile suprafeței microporilor, estimate după modelele DR și Langmuir, concordă satisfăcător în majoritatea cazurilor pentru adsorbanții exemplificați, dar și sunt cele mai mari ca valori, sugerând supraestimarea suprafeței microporilor.

3. Suprafața microporilor adsorbanților intercalați (estimată din diferența dintre BET și t-graficul) crește considerabil, maximele fiind atinse pentru montmorilonitul intercalat competitiv cu specii de Al(III):Cu(II). Însă, suprafața mezoporilor pe suprafața exterioară (după t-graficul) se micșorează considerabil, sugerând colmatarea acestor pori cu agentul de intercalare.

4. În ansamblu, adsorbanții sintetizați posedă o stabilitate termică satisfăcătoare, suprafața specifică menținându-se înaltă după calcinare la 450°C. Optimizarea raportului molar inițial OH/Al³⁺ al soluțiilor oligomere folosite se dovedește a fi o etapă importantă.

Referințe:

- Lahav N. Cross-linked smectites. I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum-montmorillonite / Shani U., Shabtai J. // Clays and Clay Minerals, 1978, vol.26, no.2, p.107-115.
- Karamanis D.T. An aluminum pillared montmorillonite with fast uptake of strontium and cesium from aqueous solutions / D.T. Karamanis, X.A. Aslanoglou, P.A. Assimakopoulos, N.H. Gangas // Clay and Clay Minerals, 1997, vol.45, no.5, p.709-717.
- Ocelli M.L. Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars / M.L. Ocelli, R.M. Tindwa // Clays and Clay Minerals, 1983, vol.31, no.1, p.22-28.
- Plee D. Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution / D.Plee, L.Gatineau, J.J. Fripiat // Clays and Clay Minerals, 1987, vol.35, p.81-88.
- Bandosz T.J. Adsorption of sulfur hexafluoride and propane at temperature near ambient on pillared clays / T.J. Bandosz, J. Jagiello, J.A. Schwartz // J. Chem. Eng. Data, 1996, vol.41, p.880-884.
- Nguen-Thanh D. Effect of transition-metal cations on the adsorption of H₂S in modified pillared clays / D.Nguen-Thanh, T.J. Bandosz // J. Phys. Chem. B., 2003, vol.107, p.5812-5817.
- Bradley M. Gallium (Ga₁₃), aluminum (Al₁₃), gallium-aluminum (GaAl₁₂), and chromium-pillared montmorillonites: acidity and reactivity for cumene conversion / M.Bradley, A.Kydd // J.Catal., 1993, vol.141, p.239-49.
- Bankovic P. Synthesis, Characterization and Application of Al,Fe-Pillared Clays / P.Bankovic, A.Milutinovic-Nikolic, N.Jovic-Jovicic, J.Dostanic, Z.Cupic, D.Loncarevic, D.Jovanovic // Acta physica polonica A, 2009, vol.115, p.811- 815.

9. Takahashi Kasori. Preparation and Optical Properties of Composite Intercalated Transition-Metal Complex into Smectite Clay / Kasori Takahashi, Kyota Ueda, Hirotsugu Takizawa // Nippon Kagakkai Koen Yokoshu, 2000, vol.78, no.1, p.181.
10. Klopogge J.T. A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels / Klopogge J.T., Duong L.V., Frost R.L. // Env. Geology, 2005, no.3, p. 1-36.
11. Bergaya F. Pillared clays and clay minerals / Bergaya F., Aouad A., Mandalia T. // In Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (Eds). Elsevier Ltd. 2006, vol.1, Chapter 7.5, p.393-421.
12. Szabo A. Investigation of Hungarian montmorillonites and preparation of alumina pillared montmorillonites. / Szabo A., Hartyáni Zs., Nemezc E. // 2nd Mid-European Clay Conference. 20-24 September 2004, Miskolc, Hungary.
13. Rusu V. Particularități de sinteză a adsorbanților intercalați pe bază de montmorilonit / Rusu V., Nastas R., Obreja-Nistor L., Maftuleac A., Petuhov O., Pușcașu B. // Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM, 2011, nr.1, p.94-105.
14. Popovici E., Hristodor C-M., Alexandroaei M., Hanu A-M. Organic contaminants removal from wastewater using pillared clays // Rev. Chim. (Bucharest), 2006, vol.57, no.1, p.8-11.
15. Nistor I.D., Miron N.D., Sajin T., Azzouz A., Siminiceanu I., Panturu E., Radulescu R., Jinescu C., Ioan P.R. Pillared clays, using roumanian montmorillonite. International meeting „Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement”, September 17-18, 2007, Lille, France. Book of proceeding, p.217-218.
16. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Second edition. Academic Press, London, 1982.
17. Autosorb AS-1. AS1Win. Gas sorption system. Operation manual. Firmware: ver 2.55. AS1Win Software: ver 2.0 and newer. Quantachrome Instruments, 2008.
18. Jaycock M.J., Parfit G.D. Chemistry and interfaces, John Wiley and Sons, 1981.
19. Dubinin M.M. In Characterisation of Porous Solids / Ed. by Greg S.G., Sing K.S.W., Stoeckli H.F. P. Soc. Chem. Ind., London, 1979.
20. Roque-Malherbe R.M.A. Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials. - Taylor and Francis Group. CRC Press, 2007.
21. de Boer J.H., Lippens B.C., Linsen B.C. J. Colloid. Interface Sci., 1966, vol.21, p.405.
22. Carrad K.A. Introduction: Clay Structure, Surface Acidity, and Catalysis. In Handbook of layered materials. Part I. Clay Minerals. Scott M., Carrad K.A., Dutta P.K. (Eds). Marcel Dekker, Inc. New York Basel, 2004, p.1-37.
23. Cool P., Vansant E.F. Pillared Clays and Porous Clay Heterostructures. In Handbook of layered materials. Part II. Other Layered Materials. Scott M., Carrad K.A., Dutta P.K. (Eds). Marcel Dekker, Inc. New York Basel. 2004, p.261-311.

Prezentat la 07.08.2012

IMPACTUL NITRAȚILOR ASUPRA METAMORFOZEI TEHNOGENE

A APEI IZVOARELOR ȘI CIȘMELELOR (BAZINUL r. PRUT)

*Maria SANDU, Anatol TĂRÎȚĂ, Efim SERGENTU, Raisa LOZAN,
Sergiu ȚURCAN, Elena MOȘANU*

Laboratorul „Calitatea Mediului”, Institutul de Ecologie și Geografie al AȘM

Groundwater in the Republic of Moldova is an important source of water. Assessing the level of anthropogenic metamorphosis of Prut basin water sources shows that while increasing nitrate content in water increases total metamorphosed water sources share (2,7%). The study shows that the composition of water from 94,6% of springs underwent partial modification.

Consecințele activității omului se răsfrâng tot mai mult asupra schimbărilor componenței chimice și proprietăților fizico-chimice ale apelor subterane.

La începutul erei tehnogenezei (anii 1800) grupuri de elemente tehnofile practic lipseau. În 1900 elementele tehnofile constituiau 38%, în 1950 – 57%, iar în perioada până în 2025 se prevede o cotă de 68-70%. La sfârșitul sec. XIX poluarea apelor subterane cu compuși ai azotului și ai carbonului devine tot mai intensă, iar aceste elemente trec în grupul elementelor supratehnofile [1].

În Republica Moldova apele subterane prezintă o importantă sursă de aprovizionare cu apă. Astfel, în republică se efectuează captarea apei din cca 6 000 sonde arteziene, 166 500 fântâni și 2 545 izvoare alimentare din pânza freatică. Populația rurală (cca 75%) folosește ca sursă de alimentare apa din fântâni și izvoare, însă, conform datelor Centrului Național de Sănătate Publică, starea apelor din aceste surse pe întreg teritoriul țării deseori nu corespunde standardului de apă potabilă [2].

Una dintre problemele ce țin de calitatea apei este poluarea cu nitrați rezultați din activitatea antropică. Conform Directivei 75/440/EEC, valoarea maximă admisă a concentrației nitraților în apă este de 50 mg/dm³. Raportul Comisiei Europene din 2010 denotă că nivelul de poluare cu nitrați a apelor din unele teritorii ale UE depășește limita admisibilă. O astfel de situație se atestă și în Republica Moldova. Ponderea probelor de apă din fântâni neconforme parametrilor sanitaro-chimici, în majoritate în ce privește nitrații, a constituit 84,2% în 2010 (80,7% în 2009, 86% în 2005) [2].

În prezenta lucrare este evaluat nivelul metamorfozei tehnogene a apei izvoarelor și cișmelelor din bazinul r. Prut în funcție de nivelul poluării cu nitrați.

Bazinul Prutului este situat în partea de sud-est a Europei, la contactul dintre Munții Carpați în nord-vest, Podișul Moldovei în vest și Podișul Podolic în est. Suprafața bazinului hidrografic al râului ocupă 28460,43 km². Delimitarea strict geografică este evidentă în teritoriu printr-o cumpănă de ape. Lungimea totală a cursului principal este de 967 km. În Republica Moldova Prutul are o lungime de 695 km (72% din lungimea totală) și formează frontiera naturală cu România. Din suprafața totală a bazinului, 8250 km² se desfășoară pe teritoriul Republicii Moldova (30% din bazin și 24,37% din suprafața țării). Astfel, prezintă interes evaluarea metamorfozei tehnogene a apelor subterane din bazin.

Apele subterane sunt localizate în mare parte în cavitățile și porii solurilor și rocilor, separate deci prin straturile de roci impermeabile sau cu permeabilitate redusă. De aceea, mineralizarea și compoziția apelor din straturile acvifere ale aceleiași zone poate fi diferită.

Componența ionică apare ca urmare a raportului dintre acumularea ionilor în apă și sedimentarea sărurilor corespunzător produsului solubilității lor sub influența factorilor fizico-geografici, chimici și biologici. Particularitățile de formare a ei duc la o diversitate atât a conținutului ionic, cât și a mineralizării totale a apei. Astfel, compoziția chimică a apelor subterane nu este constantă și suportă schimbări atât în timp, cât și în cadrul aceluiași orizont acvifer. Conținutul substanțelor din apă crește ca consecință a evaporării și dizolvării lor. Acest fenomen are loc cu precădere în orizonturile freactice și este cu atât mai intens cu cât temperatura este mai mare și umiditatea mai mică.

Investigațiile recente privitor la conținutul nitraților în ape, rezultați din activitatea umană, denotă că prin implementarea cu succes a legislației de prevenire a poluării apelor concentrația nitraților în apele din teritoriile UE scade.

În perioada anilor 2004 - 2007 conținutul nitraților în apele de suprafață a rămas la același nivel sau a scăzut în 70 la sută. Calitatea apelor freactice monitorizate în 66% este stabilă sau chiar se îmbunătățește [3].

Într-un Raport al Comisiei Europene pentru Mediu (2010) se menționează că în multe teritorii concentrația de nitrați depășește limita admisibilă (Estonia, sud-estul Olandei, Belgia, Marea Britanie, nordul Italiei, nord-estul Spaniei, sud-estul Slovaciei, sudul României, Malta și Cipru).

Nitrații, fiind foarte solubili, sunt greu de înlăturat din apă, iar tratarea apelor este complicată și costisitoare [4].

Nitrații rezultă din mineralizarea în fiecare an a 1-2% din azotul organic [5], fiind săruri foarte solubile din structura solului. Stratul superior (arabil) al solului are concentrații variate de nitrați: de la 15-20 părți per milion (ppm) în solurile, pe care nu s-au aplicat niciodată fertilizanți, până la 20-40 ppm în soluri fertilizate uzual și până la 50-60 ppm sau chiar mai mult pe terenurile folosite în horticultură. În funcție de activitatea antropică, dar și în dependență de condițiile naturale ale zonelor, conținutul de nitrați din stratul arabil poate înregistra fluctuații mari. Nitrații se acumulează în apele subterane în mod natural din sol și din apele de suprafață, dar în cantități reduse. Cantitățile mari de nitrați sunt condiționate de cele mai multe ori de fertilizării utilizate în agricultura intensivă (organici și anorganici) pentru a crește volumul producției. Compușii azotului neconsumați de plante ajung în apele subterane prin apa de ploaie, de la topirea zăpezilor sau irigații [6]. Cercetările suplimentare asupra unor surse paralele de poluare cu nitrați par să nu mai plaseze activitățile agricole drept principalul vinovat în poluarea apelor subterane [7]. O altă cauză de poluare a apelor naturale cu nitrați este stocarea și utilizarea neregulamentară a gunoierului de grajd, care conține atât compuși ai amoniului, cât și forme organice de azot. Azotul organic în sol îl generează pe cel amoniacal, care se oxidează biochimic (de către bacteriile nitrificatoare) și trece în nitrat. Aplicarea unei cantități mari de gunoi de grajd creează o concentrație de nitrat care se menține în sol cel puțin 10 ani [8]. Cantitatea de azot ajunsă în straturile subterane de apă este mai mare la folosirea băligarului lichid (dejecții animaliere). La introducerea 100 m³/ha de asemenea „fertilizanți” se spală în apele freatice cca 5 kg/ha azot; din 600 m³/ha – 94 kg/ha, iar din 1600 m³/ha – 245 kg/ha azot [9, 10] în funcție de destinația terenului agricol.

Poluarea apelor naturale cu nitrați are loc conform unui sistem ciclic pronunțat legat de integrarea activităților și specificul agrotehnic. Pasul ciclului este de 7–12 luni și se termină pentru apele freatice timp de 2–4 ani, iar pentru cele din straturile de ape adânci – în 5-10 ani [1]. Nitratul are deci efect remanent. Infiltrarea lui pe un teren fertilizat organic este mai intensă. Concomitent crește activitatea microfanei și solul se afânează, iar conductibilitatea lui hidraulică crește.

Rezultatele cercetărilor demonstrează caracterul local al poluării și că nivelul poluării cu compuși ai azotului este mai mare primăvara și toamna, iar concentrațiile nitraților în apa subterană și de suprafață corelează cu maxima depunerilor atmosferice. S-a demonstrat că poluarea apelor naturale cu nitrați proveniți din fertilizați minerali și din sol nu modifică tipul apei. În cazul utilizării a 500 kg/ha N și a gunoierului de grajd și menajer are loc poluarea apei cu nitrați, ce se manifestă prin modificarea tipului apei, devenind tip nitrat – hidrocarbonat și/sau hidrocarbonat – nitrat, în care NO₃⁻ constituie 30-60% mg.echv. [1]. Tipul nitrat de apă în straturile adânci nu s-a atestat.

Un studiu al poluării apelor subterane cu componente din gunoiul de pasăre demonstrează schimbarea compoziției apelor freatice în jurul unui râu cu zona de aerare de 1-5 m, compusă din nisipuri aluviale. Apele freatice erau inițial de tipul HCO₃-Ca cu mineralizarea 300–700 mg/dm³. Ulterior s-au modificat în tipul NO₃-NH₄-Ca cu mineralizarea 800 mg/dm³, iar conținutul NO₃⁻ constituia 220-240 mg/dm³, cel al NH₄⁺ 56 mg/dm³. Ionii NO₃⁻, formați în rezultatul procesului de nitrificare a amoniacului (pH-ul 7,5 – 8,0), au pătruns prin infiltrare în apa freatică până la adâncimea de 8-20 m. Concomitent cu acumularea nitraților în apă crește conținutul ionilor de Ca²⁺ și pH-ul apei (6,5-7,2). Modificarea tipului apei este provocată, inclusiv, de reacția carbonaților din natură cu compușii amoniului (utilizați sau generați din deșeurile de grajd și menajere), în rezultatul căreia apa se îmbogățește cu ioni de calciu, magneziu etc. [11-13].

Cercetările efectuate pentru 1485 de fântâni din Republica Moldova (partea de nord, centru și sud) arată că apa a cca 13% din surse este metamorfozată total în tipul HCO₃/NO₃-SO₄(Cl) [14].

În prezenta lucrare sunt evidențiate principalele metamorfoze tehnogene condiționate de poluarea cu nitrați a apei izvoarelor și cișmelelor din bazinul r. Prut (raioanele Briceni, Edineț, Râșcani, Glodeni, Fălești, Ungheni, Nisporeni, Hâncești, Cantemir, Leova și Cahul).

Materia și metode

Studiul corelării dintre conținutul componentelor de bază din apa izvoarelor s-a realizat folosind informația privind componența apei din cca 400 izvoare din bazinul r. Prut, proiect susținut financiar de Ministerul Mediului din Fondul Ecologic Național. Indicii de calitate a apei luați pentru corelare au fost determinați conform metodelor standard de analiză.

Valorile medii ale indicatorilor de calitate a apei izvoarelor pentru toate raioanele au fost calculate și aranjate în ordinea creșterii conținutului nitraților până la concentrația maxim admisibilă (CMA) cu pasul de $5 \text{ mg/dm}^3 \text{ NO}_3^-$ (0-5; 5,1-10; 10,1-15; 15,1-20; 20,1-25 etc., mg/dm^3), iar cele mai mari de CMA – cu pasul de $10 \text{ mg/dm}^3 \text{ NO}_3^-$ (50-60; 60,1-70 etc. mg/dm^3).

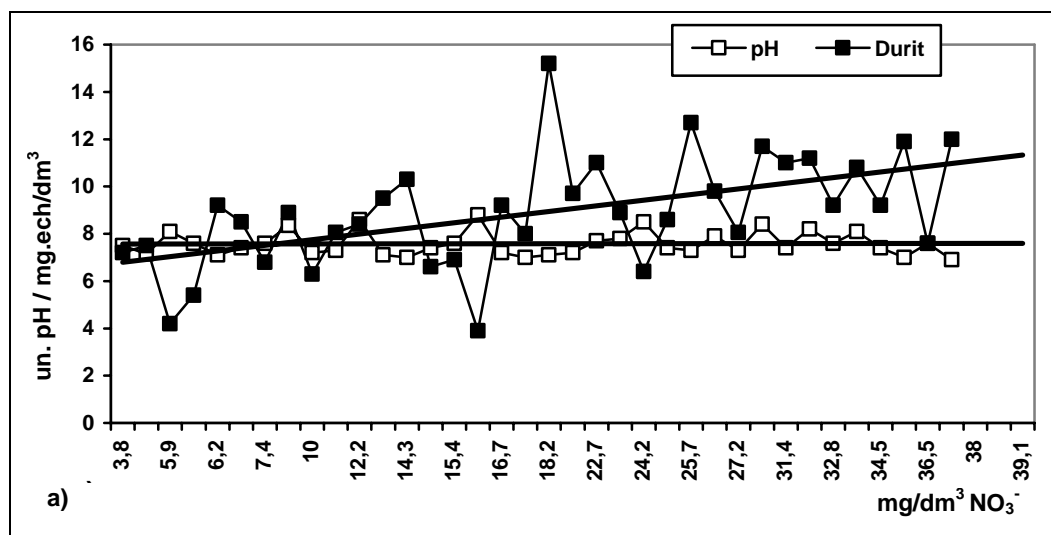
Pentru evaluarea metamorfozei tehnogene a apelor a fost folosită metoda dublei analize corelative, care permite evidențierea și estimarea dependenței concentrației a 2 componente chimice din apă, exprimat prin coeficientul metamorfozei tehnogene – $K_{m.t.}$ (raportul dintre concentrația ionilor HCO_3^- și SO_4^{2-} ; HCO_3^- și Cl ; $\text{HCO}_3^-(\text{SO}_4^{2-})$ și NO_3^- [15]. Valorile calculate, mai mici de $K_{0,05}$, au fost considerate neimportante statistic, ceea ce demonstrează lipsa dependenței dintre schimbările concentrației ionilor respectivi. Diferența mică între valorile medii denotă că $K_{m.t.}$ este o valoare absolută, egală cu media aritmetică pentru toate direcțiile metamorfozei. Valoarea medie a $K_{m.t.}$ constituie 0,52 stabilit pentru 6606 de valori întâmplătoare. Astfel, în cazul în care $K_{m.t.}$ este mai mic sau egal cu 0,52 are loc metamorfozarea parțială, iar la $K_{m.t.} \geq 0,52$ – o metamorfoză totală, ce duce la formarea apelor sărate clor-sulfat-sodiu în arealul de răspândire a apelor hidrocarbonat, la formarea apelor cu tipul Cl-SO_4 în lipsa rocilor respective de contact și a celor HCO_3^- cu lipsa rocilor carbonat și la creșterea conținutului de microcomponenti specifici sursei de poluare [1].

Evidențierea principalelor metamorfoze tehnogene condiționate de poluarea produsă de nitrați în apa izvoarelor și cișmelelor din bazinul r. Prut a fost realizată cu ajutorul criteriului Pearson r^2 prin verificarea statistică a ipotezelor de concordanță a șirurilor empirice de repartizare (dispersie) a concentrației ionilor și a mineralizării cu legile dispersiei probabilităților pentru un număr mare de valori. În interpretarea unui coeficient de corelație, mai este important să nu fie tratat ca echivalent cu date de nivelul intervalului: $r^2 = 0,80$ nu este de două ori mai puternic ca $r^2 = 0,40$. Însă, $0,80$ descrie o asociație de patru ori mai mare ($0,80^2 = 0,64$; $0,40^2 = 0,16$; $0,64 / 0,16 = 4$). Un coeficient de corelație $> 0,80$ arată un model cu puține excepții. Un coeficient de corelație $< 0,40$ va avea o cotă mai mare de cazuri care se opun direcției de asociere [15].

Rezultate și discuții

Evaluarea calitativă și cantitativă a apei izvoarelor și cișmelelor în raioanele administrative din bazinul r.Prut (Briceni, Edineț, Râșcani, Glodeni, Fălești, Ungheni, Nisporeni, Hâncești, Cantemir, Leova și Cahul) a fost efectuată pe parcursul anilor 2007-2008. S-a constatat că în raioanele Nisporeni și Râșcani doar 4% din izvoare au apă poluată cu nitrați, în Cantemir – 9%, în Edineț și Glodeni, respectiv, 14 și 17%, în Fălești și Cahul – 24%, în Ungheni și Hâncești – 30-33%, pe când în raionul Leova apa din 43%, iar în Briceni din 65% de izvoare are un conținut de nitrați ce depășește valoarea CMA. Apa în 53 de izvoare și cișmele (13,2%) din totalul de 401 are un conținut de nitrați ce depășește CMA de 1,1-9,8 ori [16-19].

Verificarea statistică a ipotezelor de concordanță dintre media pe raioane a valorii indicatorilor de calitate a apei izvoarelor și conținutul nitraților, aranjate în ordinea creșterii până la 1 CMA NO_3^- denotă practic lipsă de corelație pentru pH, mineralizare, ionii SO_4^{2-} , Cl^- și un coeficient mediu pentru duritate ($r^2 = 0,281$) și mic pentru ionii de Ca^{2+} ($r^2 = 0,138$) și Mg^{2+} ($r^2 = 0,1144$). Între conținutul ionilor Na^+ și NO_3^- este o corelație slab-negativă/lipsă ($r^2 = 0,00772$) (Fig.1, Tab.1).



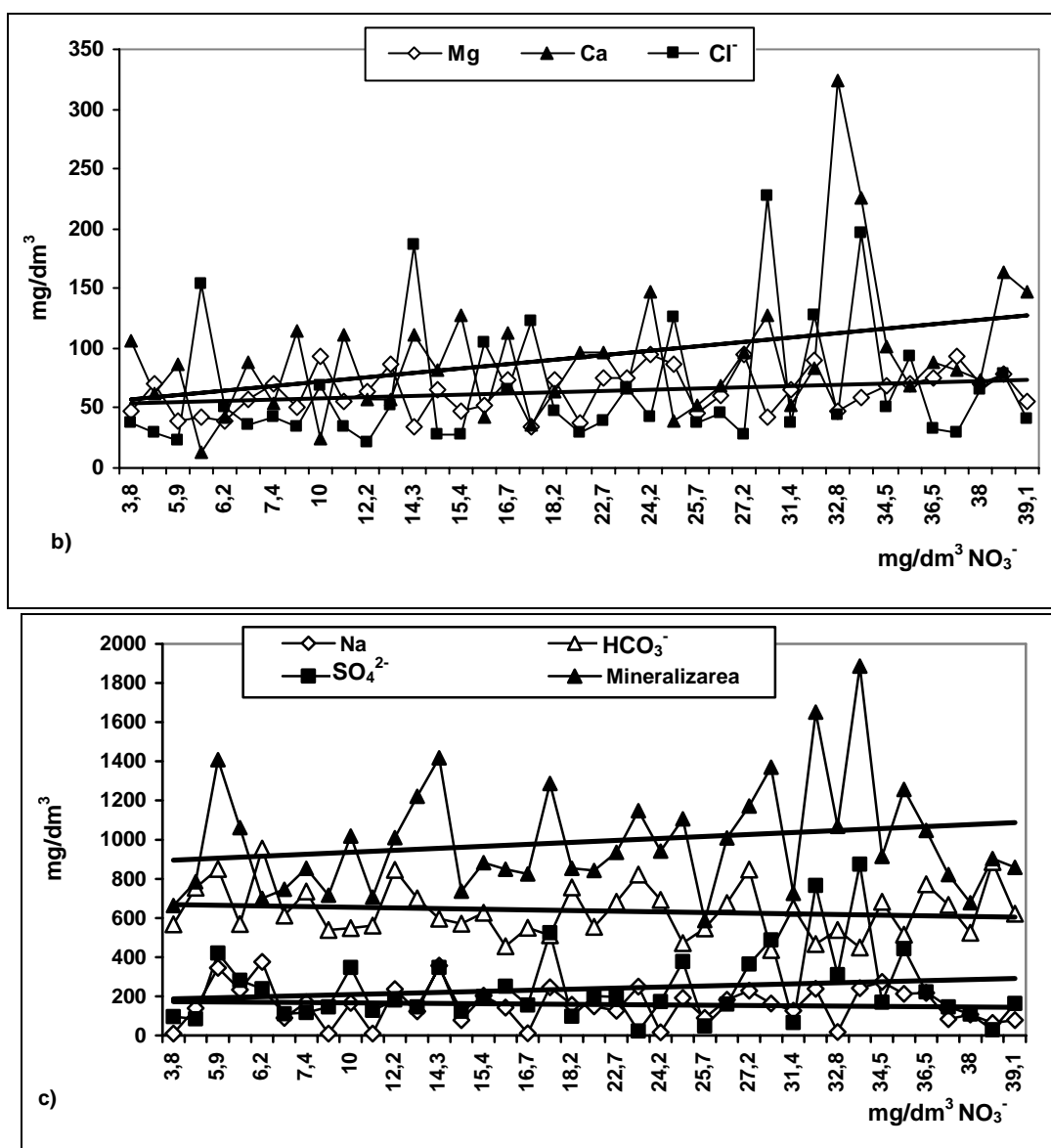


Fig.1. Valorile medii ale indicatorilor de calitate a apei izvoarelor, aranjate în ordinea creșterii până la 1 CMA NO₃⁻ (< 50 mg/dm³): a) – pH, duritatea, b) – Mg²⁺, Ca²⁺ și Cl⁻, c) – Na⁺, SO₄²⁻, HCO₃⁻ și mineralizarea.

Tabelul 1

Ecuția și valoarea veridicității aproximării (r²) conținutului componentilor din apa izvoarelor în corelare cu cel al nitraților (până la 1 CMA)

Parametrii	Ecuția	Coefficientul (r ²)
pH	y = 0,0006x + 7,5659	r ² = 0,0002
Duritatea, mg.echv/dm ³	y = 0,1196x + 6,6712	r ² = 0,281
Ca ²⁺ , mg/dm ³	y = 1,8332x + 55,644	r ² = 0,138
Mg ²⁺ , mg/dm ³	y = 0,5405x + 52,908	r ² = 0,114
Na ⁺ , mg/dm ³	y = -0,7544x + 172,89	r ² = 0,0077
SO ₄ ²⁻ , mg/dm ³	y = 3,387x + 189,03	r ² = 0,036
Cl ⁻ , mg/dm ³	y = 0,5736x + 57,194	r ² = 0,013
HCO ₃ ⁻ , mg/dm ³	y = -1,6899x + 669,9	r ² = 0,0208
Mineralizarea, mg/dm ³	y = 6,0301x + 881,67	r ² = 0,048

Reieșind din coeficientul de corelare (r^2), mărimea efectului r (%) constituie rădăcina pătrată din r^2 înmulțit la 100 (%). Astfel, în 28 de cazuri din 100 concomitent cu creșterea conținutului nitraților, ce nu depășește valoarea CMA, sporește duritatea apei. În cazul când concentrația nitraților în apa izvoarelor și cișmelelor depășește 1 CMA ($46-440 \text{ mg/dm}^3$), practic nu este influențat conținutul ionilor de sodiu, clor, hidrocarbonați și pH-ul. S-a evidențiat o corelație medie între conținutul ionilor NO_3^- și cel al SO_4^{2-} ($r^2 = 0,1395$) și mineralizare ($r^2 = 0,3381$). Semnificativ este coeficientul de corelare pentru duritate ($r^2 = 0,6418$), ionii de Ca^{2+} ($r^2 = 0,4844$) și Mg^{2+} ($r^2 = 0,6744$) (Fig.2, Tab.2).

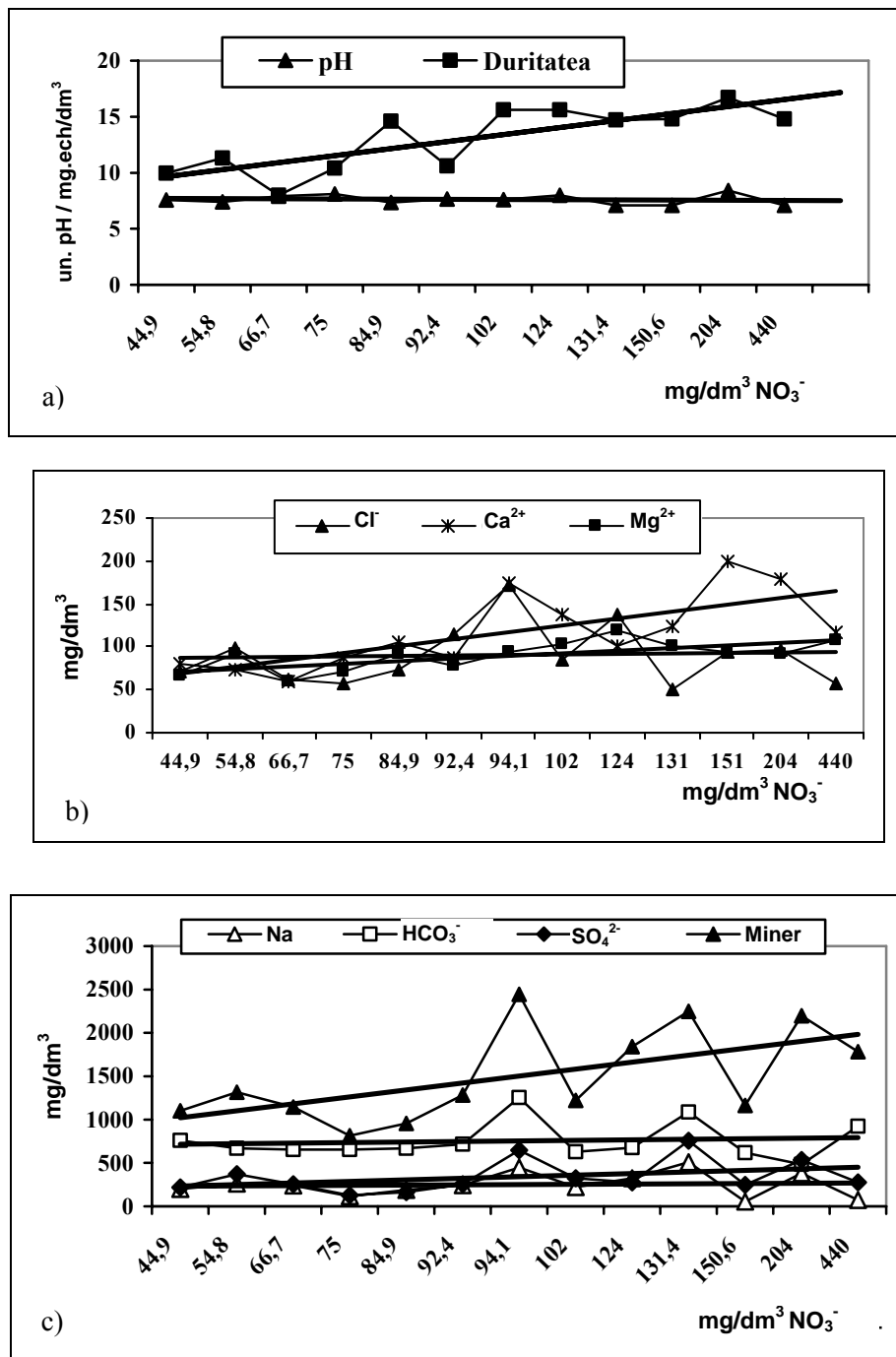


Fig.2. Valorile medii ale indicatorilor de calitate a apei izvoarelor, aranjate în ordinea creșterii conținutului NO_3^- : a) – pH, duritatea, b) – Mg^{2+} , Ca^{2+} și Cl^- , c) – Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} și mineralizarea.

Tabelul 2

Ecuția și valoarea veridicității aproximării (r^2) conținutului componentelor din apa izvoarelor în corelare cu cel al nitraților (>1 CMA)

Parametrii	Ecuția	Coefficientul r^2
pH	$y = -0,0149x + 8,2896$	$r^2 = 0,0007$
Duritatea, mg echv/dm ³	$y = 0,5664x + 9,0023$	$r^2 = 0,6418$
Ca ²⁺ , mg/dm ³	$y = 3,0324x + 68,865$	$r^2 = 0,4844$
Mg ²⁺ , mg/dm ³	$y = 3,0299x + 56,807$	$r^2 = 0,6744$
Na ⁺ , mg/dm ³	$y = 2,7626x + 231,24$	$r^2 = 0,0062$
SO ₄ ²⁻ , mg/dm ³	$y = 18,143x + 215,18$	$r^2 = 0,1395$
Cl ⁻ , mg/dm ³	$y = 0,578x + 86,069$	$r^2 = 0,0041$
HCO ₃ ⁻ , mg/dm ³	$y = 6,3198x + 708,18$	$r^2 = 0,0135$
Mineralizarea, mg/dm ³	$y = 80,166x + 939,46$	$r^2 = 0,3381$

Evaluarea metamorfozei tehnogene a apei izvoarelor și cișmelelor din bazinul r. Prut prin metoda dublei analize corelative denotă că apa cu conținutul nitraților de până la 1 CMA este metamorfozată total ($K_{m.t.} \geq 0,52$) după SO₄/HCO₃ în 32,5% (metamorfoză parțială – 62,5%) de izvoare și, conform Cl/HCO₃ – în cca 5% (metamorfoză parțială – 87,5%), iar după raportul NO₃/HCO₃ metamorfoză parțială se atestă în apa a 22,5% din izvoare. Apa izvoarelor și cișmelelor cu conținutul de nitrați ce depășește 1 CMA este total metamorfozată după SO₄/HCO₃ în 51% de cazuri, în 8% de cazuri – după Cl/HCO₃ și în 2,7% de cazuri – după NO₃/HCO₃, rămânând cu o metamorfoză parțială în toate celelalte cazuri. Astfel, concomitent cu creșterea conținutului nitraților în apă crește cota izvoarelor cu apă metamorfozată total, deși, după raportul NO₃/HCO₃, sunt doar 2,7% din izvoare cu concentrația în apă mai mare de 400 mg/dm³ NO₃⁻. Este semnificativă însă cota metamorfozei parțiale a apei (94,6%) (Tab.3).

Tabelul 3

Cota izvoarelor din bazinul r. Prut cu apă metamorfozată parțial și total

Conținutul nitraților	Izvoare cu apă metamorfozată total, %			Izvoare cu apă metamorfozată parțial, %		
	SO ₄ /HCO ₃	Cl/HCO ₃	NO ₃ /HCO ₃	SO ₄ /HCO ₃	Cl/HCO ₃	NO ₃ /HCO ₃
până la 1 CMA	32,5	5	-	62,5	87,5	22,5
depășește 1 CMA	46	8	2,7	54	92	94,6

Astfel, studiul denotă că componenta apei izvoarelor și cișmelelor a suferit modificare parțială, completată de migrațiile geochimice și de reacțiile ce au loc în sistem conform concluziilor autorilor [1, 20]. Tendința de bază a schimbărilor componenței apelor naturale este în direcția HCO₃⁻ → SO₄²⁻ → Cl⁻, iar $K_{m.t.}$ corespunde, respectiv, raportului concentrației HCO₃⁻ și SO₄²⁻; HCO₃⁻ și Cl⁻. Pentru apele poluate cu compuși ai azotului este caracteristică metamorfoza HCO₃⁻ → NO₃⁻, unde $K_{m.t.}$ constituie raportul conținutului NO₃⁻ și HCO₃⁻.

O cale de a reduce riscul infiltrării nitraților din activitatea agricolă este sincronizarea utilizării îngrășămintelor cu cerințele nutriționale ale plantelor. Deoarece o sursă majoră de poluare sunt deșeurile animale și menajere, se cere stocarea lor conform legislației în vigoare.

Este obligatorie respectarea zonelor de protecție în vecinătatea cursurilor/surselor de apă sensibile la poluarea cu nitrați proveniți din diferite surse. Aceste terenuri acționează ca zone tampon între sursele de poluare (suprafețele cultivate, depozitele de deșuri etc.) și acvifer.

Informația referitoare, în special, la calitatea apei izvoarelor pentru fiecare localitate în parte este utilă în scopul pregătirii către implementarea Directivei 75/440/EEC în Republica Moldova, educația ecologică din cadrul bazinului hidrografic Prut (mediatizări, acțiuni de ecologizare etc.)

Concluzii

1. Cercetările denotă că apa cu conținutul nitraților de până la 1 CMA este metamorfozată total ($K_{m.t.} \geq 0,52$) după SO₄/HCO₃ în 32,5% (metamorfoză parțială – 62,5%) de izvoare și, conform Cl/HCO₃ – în cca 5% (metamorfoză parțială – 87,5%), iar după raportul NO₃/HCO₃ metamorfoză parțială se atestă în apa a 22,5% din izvoare.

2. Apa izvoarelor și cișmelelor cu conținutul de nitrați echivalent 1–10 CMA este total metamorfozată după raportul SO_4/HCO_3 în 51% de cazuri, în 8% de cazuri – după Cl/HCO_3 și în 2,7% de cazuri – după NO_3/HCO_3 . Concomitent cu creșterea conținutului nitraților în apă crește cota izvoarelor cu apă metamorfozată total, fiind semnificativă cota metamorfozei parțiale a apei (94,6%).

3. Sunt necesare măsuri de minimizare a gradului de acumulare a compușilor azotului în stratul freatic în scopul prevenirii metamorfozei componentei apei lor.

4. În scopul pregătirii către implementarea Directivei 75/440/EEC în republică s-ar cere determinarea zonelor vulnerabile în funcție de sursele de poluare cu nitrați.

Referințe:

1. Тютюнова Ф.И. Гидрохимия техногенеза. - Москва: Наука, 1987.
2. Mustea M., Boian I., Galcă G., Sandu M., Tăriță A., Zubcov E., Sirețeanu D., Gladchi V., Prepeșița A., Jelepov V., Serenco L. Starea resurselor de apă // Starea mediului în Republica Moldova în 2007-2010 (Raport Național). - Chișinău: „Nova-Imprim” SRL, 2011, p.75-80.
3. Pionke, H.B., Shanna, M.L., and Hirschberg, K.J.B. Impact of irrigated horticulture on nitrate concentrations in groundwater // Agriculture, Ecosystems and Environment, 1990, vol.32, p.119-132.
4. Chapman D. (ed). Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring. 2nd Edition, E & F Spon. – London: University Press, 1996.
5. Lăcătușu R., Kovacovics B., Plaxienco D., Rîșnoveanu I., Lungu M., Mihalache D. Încărcarea cu poluanți proveniți din îngrășăminte și pesticide a unor soluri, legume și a apei freactice din partea sudică și estică a municipiului București // Protecția Mediului în Agricultură (București), 2000, vol.1, p.279-293.
6. Chilton P.J., Stuart M.E., Escolero O., Marks R.J., Gonzales A., Milne C.J. Groundwater recharge and pollutant transport beneath wastewater irrigation: the case of Leon, Mexico. Groundwater pollution, aquifer recharge and pollution vulnerability // Geological Society of London Special Publication. - London, 1998, vol.130, p.153-168.
7. Raffaelli D., Raven J., Poole L. Ecological impact of green macroalgal blooms // Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems, 1999, vol.9, p.219-236.
8. Klocke N.L., Watts D.W., Schneekloth J.P., Davison D.R., Todd R.W., Parkhurst A.M.. Nitrate leaching in irrigated corn and soybean in a semi-arid climate // TRANS of the ASAE, 1999, vol.42(6), p.1621-1630.
9. Врба Я, Ипржеле В., Балек Я. Экологические последствия влияния техногенных факторов на качество подземных вод // Труды 27-го Международного геолог. Конгресса. Гидрогеология. - Москва: Наука, 1984, с.93-104.
10. Кудеяров В.Н., Башкин В.Н., Кудеярова А.Ю., Бочкарев А.Н. Экологические проблемы применения удобрений. - Москва: Наука, 1984.
11. Liebhardt W.W.C., Golt C., Tupin J. Nitrate and Ammonium Concentrations of ground water resulting from poultry manure applications // J. Environ. Qual, 1979, vol.8., no 2, p.211-216.
12. Sandu M., Lupașcu T., Spătaru P. Solubilizarea carbonaților cu compuși ai amoniului – factor perturbator al echilibrului ionilor de calciu în apele naturale // Mediul Ambient (Chișinău), 2002, nr.5(5), p.8-11.
13. Санду М. Скорость реакции взаимодействия карбоната кальция с органическими и неорганическими аммонийными соединениями // Сборник научных статей «Вода и здоровье». - Одесса, 2003, с.98-102.
14. Sandu M. Corelarea dintre conținutul nitraților și cel al macrocomponentelor din apele naturale // Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Seria „Științele Biologice, Chimice și Ecologice”, 2004, nr.3(292), p.116-119.
15. Миграция химических элементов в подземных водах СССР. - Москва: Наука, 1974.
16. Tăriță A., Sandu M., Lozan R., Sergentu E., Spătaru P., Moșanu E., Goreacioc T., Jabin V. Calitatea apei izvoarelor și cișmelelor din raionul Nisporeni // Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Seria „Științele Vieții”, 2008, nr.1(306), p.164-169.
17. Sandu M., Sergentu E., Tăriță A., Spătaru P., Moșanu E., Lozan R. Calitatea apei izvoarelor și cișmelelor din bazinul hidrografic al râului Prut (raioanele Briceni, Edineț, Rîșcani) // Mediul Ambient (Chișinău), 2009, nr.4(46), p.36-40.
18. Moșanu E., Tăriță A., Sergentu E., Sandu M., Spătaru P., Goreacioc T., Jabin V. Calitatea apei izvoarelor și cișmelelor din raioanele Glodeni și Făleşti (bazinul hidrografic al râului Prut) // Mediul Ambient (Chișinău), 2009, nr.5(47), p.1-4.
19. Lozan R., Tăriță A., Sandu M., Moșanu E., Sergentu E. Apa de izvor – o sursă alternativă de alimentare cu apă a populației rurale (raioanele Hâncești, Leova, Cahul și Cantemir) // Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Seria „Științele Vieții”, 2010, nr.1 (310), p.165-171.
20. Федорова Т.К. Физико-химические процессы в подземных водах. - Москва: Недра, 1985.

Prezentat la 05.10.2012

SUBSTANȚELE TENSOACTIVE ÎN SISTEMELE ACVATICE

Olga ȘURÎGHINA

LCȘ „Chimie Ecologică a Apelor și Tehnologii Nepoluante”

Surface active agents are organic chemicals that reduce surface tension in water and other liquids. The most familiar use for surfactants are soaps, laundry detergents, dishwashing liquids and shampoos. Other important uses are in the many industrial applications for surfactants in lubricants, emulsion polymerisation, textile processing, mining flocculates, petroleum recovery, wastewater treatment and many other products and processes. here are many sources of surfactants that are discharged into natural waters. Industrial sources include textile, surfactants and detergent formulation. Surfactants are also used in laundries and households and are therefore found in discharges from sewage treatment works. They also have agricultural applications in pesticides, dilutants and dispersants. Need to study the content of surface active agents in water objects specifying their type and research chemical water self-purification processes in the presence of such substances.

Substanțele tensioactive, pe scurt – surfactanții, sunt substanțe chimice care, în soluții apoase, se concentrează la suprafață și solubilizează materiale care au afinitate mică unele față de altele. Acumulându-se pe suprafețele de separare, surfactanții sunt susceptibili să modifice puternic, chiar în concentrații foarte mici, proprietățile superficiale ale lichidelor în care se dizolvă.

Acumularea substanțelor tensioactive la interfețe se datorează structurii asimetrice a moleculelor lor, care prezintă afinități diferite față de diferite faze care formează sistemul [1].

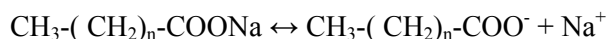
În prezent, substanțele tensioactive sunt utilizate în diverse industrii: în producerea detergenților, agenților de flotație, stabilizatorilor de emulsii și spume, dispersanților minerali, agenților antistatici, inhibitorilor de coroziune etc. Există o mare varietate de agenți tensioactivi, care, în funcție de caracteristicile fizice, sunt utilizați în producerea produselor chimice de uz casnic, în industrie și agricultură.

Substanțele tensioactive prezintă o structură moleculară asimetrică, compusă din două părți, cu proprietăți fundamentale diferite: una nepolară sau slab polară (hidrocarbonată) și alta puternic polară (ionizabilă sau neionizabilă). Partea nepolară este insolubilă în apă și puternic polară în lichide, dar este ușor solubilă în uleiuri și în lichide nepolare. Partea polară, din contra, este solubilă în apă.

Toate substanțele tensioactive sunt împărțite în patru categorii bazate pe sarcina electrică prezentă în moleculele lor în soluții:

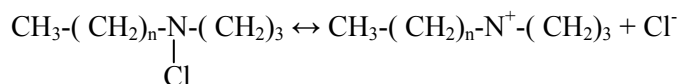
Substanțele tensioactive anionice – compuși care, în rezultatul dizolvării în apă, disociază cu formarea cationilor de metal alcalin și anionilor, aceștia fiind responsabili pentru capacitatea de spălare.

Schematic, substanțele tensioactive anionice pot fi prezentate astfel:



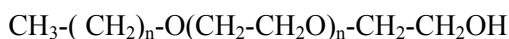
Substanțele tensioactive cationice – compuși care, în rezultatul dizolvării în apă, disociază cu formarea anionilor de clor și cationilor, aceștia determinând activitatea lor de suprafață.

Schematic, substanțele tensioactive cationice pot fi prezentate astfel:



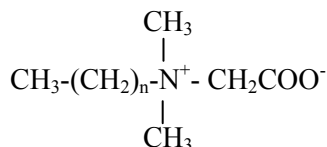
Substanțele tensioactive neionice – compuși care, sunt solubili în apă, dar nu se supun disocierii și nu posedă sarcină electrică. Principalul avantaj al acestora este biodegradabilitatea totală.

Schematic, aceste substanțe tensioactive pot fi prezentate astfel:



Substanțele tensioactive amfotice – compuși care pot avea sarcină negativă sau pozitivă, în funcție de pH-ul mediului.

Schematic, ele pot fi prezentate astfel:



Datorită creșterii continue a producerii și consumului de substanțe tensioactive, una dintre cerințele principale în utilizarea detergenților și a produselor de curățare este protecția mediului, în primul rând a solului și a apelor naturale. Substanțele tensioactive, care sunt utilizate în produse chimice de uz casnic, trebuie să aibă caracteristici de biodegradabilitate rapidă și completă. Substanțele tensioactive folosite în trecut în producerea mărfurilor chimice de uz casnic practic erau lipsite de aceste caracteristici. Acumulate pe parcursul anilor în apă și în sol, acestea dăunau nu doar hidrobionților și plantelor, dar și oamenilor, contaminând apa și pătrunzând în organism prin intermediul apei potabile și al produselor alimentare. Substanțele tensioactive sunt cauza spumei consolidate în sistemul de canalizare, râuri, lacuri, unde se scurg apele uzate industriale și menajere. Chiar și la concentrații foarte mici ele produc spuma, care este inestetică și nu permite aerarea apelor, împiedică decurgerea proceselor naturale în apă. Biodegradabilitatea substanțelor tensioactive constituie o problema deosebită ce este legată direct de creșterea consumului de surfactant care determină și creșterea concentrației lor în apele de suprafață. Biodegradarea substanțelor tensioactive depinde foarte mult de structura moleculară: moleculele ramificate sunt dificil degradabile, în comparație cu moleculele liniare [2-4].

Pentru estimarea conținutului de substanțe tensioactive se apelează la diferite metode analitice cantitative și calitative de determinare. Metodele sunt diferite, în funcție de tipul de substanțe tensioactive. În general, substanțele tensioactive pot fi determinate prin metode titrimetrice, spectrale, polarografice, potențiometrice, cromatografice etc.

Metoda titrimetrică este o metodă de determinare a cantității de constituent analizat, prin măsurarea volumului de soluție de reactiv de concentrație cunoscută, consumat pentru reacția cantitativă. În volumetrie, soluția de reactiv se adaugă în proporție echivalentă. Pentru determinarea surfactanților prevalează metoda titrimetrică în două faze.

Spectrofotometria se bazează pe proprietatea substanțelor de a absorbi selectiv radiațiile electromagnetice și este folosită pentru identificarea și determinarea cantitativă a acestora.

Spectrele de absorbție se obțin la trecerea unui fascicul de radiații continue prin substanța de analizat care poate absorbi o parte din energia acestuia. Cantitatea de energie absorbită este în funcție de structura și de numărul moleculelor sau al atomilor substanței cu care interacționează fasciculul de radiații.

Spectrometria de absorbție în IR. Domeniul infraroșu (IR) al spectrului undelor electromagnetice conține radiații cu lungimi de undă cuprinse între 0,8 și 1000 μm . La ora actuală există o diversitate de metode de analiză bazate pe spectrele IR. Astfel, există spectrometre bazate pe dispersie după lungimea de undă sau bazate pe transformata Fourier. Există și spectrometre IR portabile care permit analiza unor poluanți ai mediului. Absorbția în IR se datorează interacțiunilor dintre radiația electromagnetică incidentă, și anume: dintre componenta electrică a acesteia și dipolii electrici ai unei molecule.

Polarografia este o metodă electrochimică – voltametrică de analiză, bazată pe obținerea unor curbe de variație a curentului în funcție de tensiunea aplicată pe doi electrozi: unul polarizabil, iar celălalt nepolarizabil. Electrocul de lucru este în mod obișnuit din mercur, având o suprafață extrem de mică, denumit electrod picurător de mercur. Celălalt electrod (nepolarizabil) este alcătuit fie din mercurul aflat pe fundul celulei, fie este un electrod de referință (din calomel).

Metodele potențiometrice presupun determinarea potențialului electric la curent nul (forța electromotoare), E , ce apare spontan între doi electrozi reversibili, unul fiind electrod de măsură, caracterizat prin potențialul acestuia, și celălalt de referință.

Metoda analizei prin absorbție atomică se bazează pe fenomenul cunoscut cu mai mult de o sută de ani în urmă (1859), descoperit de germanul G.R. Kirchhoff, și anume: inversia liniilor spectrale. Principiul stabilit pe baze experimentale se poate enunța sub formă de lege fizică (legea lui Kirchhoff) astfel: fiecare element chimic absoarbe acele radiații pe care le poate emite în aceleași condiții, bine determinate, de temperatură și presiune.

Analiza chimică cromatografică este un domeniu mai recent al analizei instrumentale, care include mai multe metode de separare și, totodată, de analiză a componentelor amestecului din probă. În toate variantele, separarea precede analiza și se realizează prin repetarea, de mai multe ori, a echilibrului de distribuție între două faze. Una dintre faze este imobilă și poartă denumirea de fază staționară (aflată, de regulă, într-un tub numit coloană), iar cealaltă – faza mobilă, aflată în mișcare, deplasându-se prin golurile primei faze. Separarea se desfășoară în coloana cromatografică, piesa-cheie a întregii metode. Faza mobilă, denumită și eluent, scurgându-se continuu (deci, cu viteză constantă) prin interstițiile fazei staționare, adeseori poroase, poate provoca migrarea, cu viteze diferite, a celor n componente ai amestecului de separat de-a lungul coloanei [3].

Substanțele tensioactive anionice pot fi determinate prin următoarele metode: titrarea în două faze, spectrofotometrie, metodele cromatografice, folosind spectroscopia în infraroșu, UV spectroscopie, polarografie, potențiometrie și spectroscopia de absorbție atomică.

Substanțele tensioactive cationice se determină prin titrarea în două faze: cromatografie lichidă și spectroscopie UV.

Substanțele tensioactive neionice se identifică prin spectrofotometrie, cromatografie gaz și în coloană, polarografie și prin spectroscopia de absorbție atomică [5].

Trebuie de menționat că, de regulă, se analizează cantitatea totală de substanțe tensioactive, și nu se atrage atenție la tipul acestora. Este insuficientă informația privind conținutul substanțelor tensioactive cationice și neionice, de asemenea și rolul lor în procesele chimice și biochimice din apele naturale. Reieșind din cele expuse și ținând cont de faptul că în Republica Moldova majoritatea stațiilor de epurare nu funcționează conform reglementărilor UE, cantități semnificative de apă reziduală care constituie o sursă de poluare, ajung netratate în râurile mici, apoi, prin intermediul apelor fl. Nistru și r. Prut, în Marea Neagră, problema poluării apelor cu substanțe tensioactive devine mult mai complexă. În unele obiecte acvatice din Republica Moldova sunt cantități de substanțe tensioactive ce depășesc concentrația maxim admisibilă (CMA) de câteva ori. Acestea au fost depistate în apele râurilor Bâc, Răut, Botna etc. [6].

Așadar, se impune ca necesară studierea conținutului substanțelor tensioactive în diferite obiecte acvatice cu specificarea tipului acestora, precum și cercetarea proceselor de autopurificare chimică a apelor în prezența a astfel de substanțe. Ținând cont de persistența diferită a substanțelor tensioactive, este necesar de studiat:

- legitățile cinetice ale transformărilor substanțelor tensioactive și calcularea timpului de înjumătățire a acestora;
- participarea substanțelor tensioactive în procese de autopurificare chimică prin oxidarea catalitică, fotoliză și transformările cu participarea radicalilor;
- influența substanțelor tensioactive asupra proceselor de autopurificare radicalică și stării redox a apelor;
- influența unor componente ai apelor naturale asupra proceselor de oxidare a substanțelor cercetate;
- influența substanțelor tensioactive asupra proceselor chimice și biochimice în apele naturale.

Toate aceste aspecte vor forma obiectul de investigație într-un alt studiu. În calitate de obiect de cercetare vor fi luate: substanța tensioactivă anionică – dodecylbenzenensulfonate de sodiu; substanța tensioactivă cationică – hexadecylpyridinium chloride monohydrate; substanța tensioactivă neionică - octyl phenol ethoxylate.

Referințe:

1. Avram R., Călinescu I. Surfactanți. Sinteze. - București, 2004
2. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. - Санкт-Петербург, 2005.
3. Nașcu H.I., Jantschi L. Chimie Analitică și Instrumentală. - Academic Pres & Academic Direct, 2006.
4. Перевощикова Н.Б., Азиатцева Ю.А. Количественное определение поверхностно-активных веществ различной природы в водных растворах // Вестник Удмуртского университета, вып. 2, 2010.
5. Crompton T.R. Determination of Organic Compounds in Natural and Treated Waters. - E & FN Spon 11 New Fetter Lane, London, 2000.
6. Gâlcă G., Cunician L. Știrbu S., Șalaru I., Sandu M., Jalalite Gh., Zubcov E., Ungureanu L., Vladimirov V. Starea resurselor de apă // Starea Mediului în Republica Moldova în anul 2006 (Raport național). - Chișinău, 2007, p.46-49.

Prezentat la 02.10.2012

EFFECTUL PĂSTRĂRII ÎNDELUNGATE A PROBELOR DE SOL ÎN CONDIȚII DE ANHIDROBIOZĂ ÎN LABORATOR ASUPRA COMPONENTEI ALGOFLOREI EDAFICE ÎN VEGETAȚIA DE LUNCĂ

Victor MELNIC

Catedra Ecologie, Botanică și Silvicultură

The paper presents the results obtained in the years 2000-2002 of analysis of edaphic algal communities and their life forms which were contained in soil samples collected in the meadow vegetation in the years 1894-1987 and were kept in laboratory able to desiccation. Was determined taxonomic structure of communities of algae and the life forms with germination capacity after a desiccation period of 15-18 years.

Introducere

Algele edafice joacă un rol incontestabil în procesele pedogenetice ale solului, în sporirea fertilității și protejării lui împotriva eroziunilor acvatică.

Este bine cunoscut faptul că algele, indiferent de apartenența lor taxonomică, contribuie la îmbogățirea solului cu cele mai diverse substanțe organice, menținând nivelul natural al humusului atât de necesar pentru dezvoltarea plantelor superioare [1]. Totodată, algele, constituind una dintre principalele verigi în cadrul lanțurilor trofice, sunt bogate în substanțe proteice, pigmenți, aminoacizi, imunostimulatori și în alte substanțe biologic active. Reducerea diversității speciilor de alge determină nu doar pierderi considerabile de resurse de materie primă pentru diverse ramuri ale economiei, dar și de material genetic agonisit pe parcursul mai multor milioane de ani de evoluție. Din aceste considerente, problemele legate de păstrarea îndelungată a culturilor de alge în sol uscat în condiții de laborator și de menținerea vitalității lor cu reactivarea ulterioară a funcțiilor în cazul condițiilor favorabile sunt de o importanță majoră.

În conformitate cu cele menționate, scopul investigațiilor noastre rezidă în studierea efectului păstrării îndelungate a probelor de sol în condiții de laborator asupra componentei algoflorei edafice din vegetația de luncă.

Material și metode

În calitate de material de cercetare au servit probele de sol colectate în anii 1984-1987 în vegetația de luncă. Analiza lor a avut loc în aceeași perioadă conform metodelor aplicate în algologia edafică [2-7]. Solul a rămas în aceleași pachete din hârtie dură de tipul „Craft”, în care a fost colectat și depozitat în dulapuri speciale pentru păstrare nelimitată. Probele au fost păstrate la temperatura și umiditatea camerei timp de 15-18 ani, timp după care, în 2000-2002, solul a fost transferat în condiții favorabile și studiat după aceleași metode care au fost aplicate în cazul primei analize.

Au fost utilizate culturile cu lamele de sticlă din vasele Petri crescute în condiții de laborator. Metoda respectivă nu este complicată și se caracterizează prin faptul că condițiile în care se dezvoltă algele se apropie maximal de cele naturale. Această metodă constă în faptul că solul, după o păstrare îndelungată, se introduce în vasele Petri, după ce este umezit cu apă distilată, vasele fiind expuse la lumină. Pe suprafața solului din vasele Petri, concomitent cu umezirea lui și expunerea la lumină, se introduc 7 lamele de sticlă cu dimensiunile de 18×18 mm, în prealabil sterilizate cu respectarea următoarelor condiții: a) suprafața solului nu trebuie să fie îndesită și complet nivelată; b) lamelele nu trebuie presate puternic pe suprafața solului pentru a nu veni în contact cu solul cu toată suprafața lor; c) solul se umezește periodic cu apă distilată. Analiza lamelelor la microscop începe cu ziua a 5-a – a 6-a și continuă peste fiecare 5-6 zile în decurs de o lună.

În același timp, în laborator se însămânțau, din fiecare probă colectată, culturi pe mediile lichide. În acest scop erau folosite mediile nutritive Bristol (în modificarea lui M.M. Gollerbah), Cnop, Prat și Fidgeard. În calitate de cultură martor se folosea cultura care era umezită cu apă distilată. Mediile nutritive se introduceau în cantitate de 60-70 ml în baloane preventiv sterilizate cu volum corespunzător de 100 ml. Solul uscat în condiții de laborator se mărunțea insistent, se amesteca și se împărțea în patru părți egale. După aceasta, cu o linguriță sterilizată, preventiv trecută prin flacăra spirtierei, se luau porții nu prea mari de sol din patru puncte

ale fiecărei părți și se introduceau în baloane cu mediul lichid. Baloanele se închideau cu dopuri sterile confecționate din vată și tifon, trecute preventiv și ele prin flacăra spirtierei. Fiecare probă de sol se însămânța în trei repetări. După introducerea solului în mediu lichid baloanele atent se agitau, fără a umezi dopul din vată, și se expuneau la lumină. Evidențierea speciilor de alge din culturile acvatice începea de la 3-5 săptămâni după însămânțare, după care se mai analizau încă de 2-3 ori cu un interval de o lună și jumătate de fiecare dată. În procesul evidențierii la microscop a speciilor de alge se analizau preparatele de pe pereții vasului, de pe fundul lui, din grosimea stratului de mediu și de pe suprafața lui.

Rezultate și discuții

Analizând rezultatele investigațiilor referitor la capacitatea de germinare a algelor edafice în solurile ocupate de vegetația de luncă, am constatat că în acest tip de vegetație predomină reprezentanții încregăturii Cyanophyta, cărora le aparține 51-56% din algofloră. În total au fost evidențiate 34 de specii și varietăți de alge din 15 familii, 19 genuri: Cyanophyta – 19, Xanthophyta – 6, Chlorophyta – 9 (Fig.1). Numărul total de specii, în comparație cu anii 1984-1987, s-a micșorat simțitor. Din cele 87 de specii și varietăți de alge stabilite 15-18 ani în urmă, în anii 2000-2002 au reapărut în culturi aproximativ 40% din ele. Reducerea numărului de specii a fost determinată, în primul rând, de micșorarea diversității xantofitelor, numărul cărora a diminuat cel mai mult – aproximativ de 3,5 ori. S-a redus, respectiv, și numărul de familii și genuri ce aparțin acestei încregături, corespunzător de 3 și 4 ori. Primele au dispărut speciile familiilor Heterocapsaceae, Botryochloridaceae, Gloeobotrydaceae și ale genurilor Heterogloae, Botrydiopsis, Chloropedia, Gloeobotrys ș.a. Ca și în cazurile precedente, prezența algelor diatomee nu a fost stabilită.

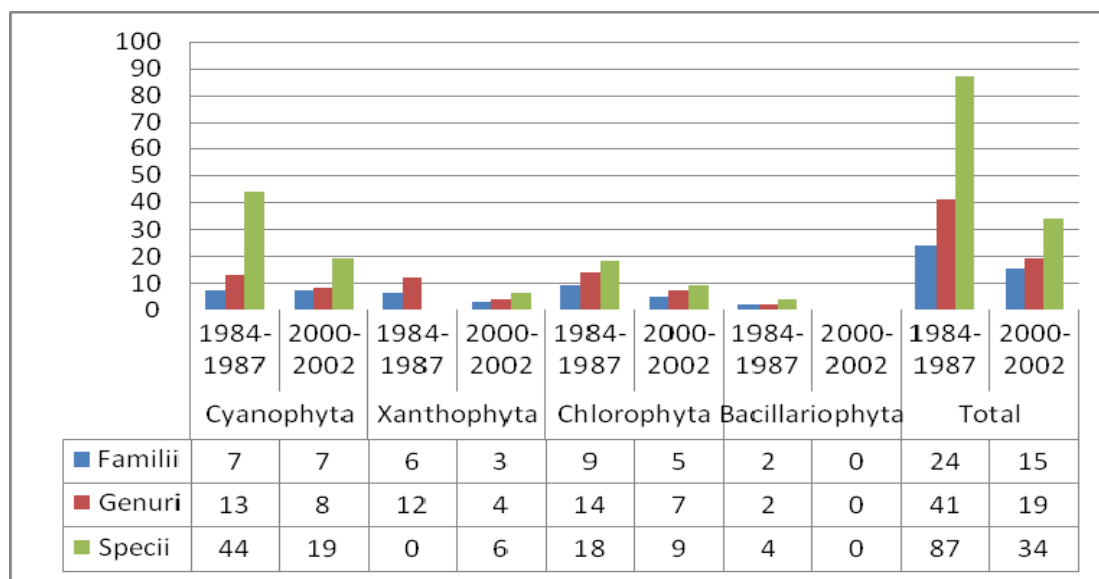


Fig.1. Structura taxonomică a comunităților de alge edafice în vegetația de luncă.

Cea mai bogată familie în ce privește numărul de specii din componența algoflorei evidențiate în anii 2000-2002 este Oscillatoriaceae, care reunește 30% din specii. Aceste cianofite aparțin la două genuri: Phormidium cu 6 specii și Oscillatoria cu 4 specii. Printre alte unități taxonomice, pentru care este caracteristic un conținut relativ mare de specii, pot fi numite familiile Nostocaceae – cu 5, Pleurochloridaceae, Chaetophoraceae – cu câte 4 specii fiecare și genurile Nostoc – cu 5, Monodus – cu 4, Chlorosarcinopsis, Pseudopleurococcus – cu câte 2 specii. Pentru prima dată, în comparație cu alte tipuri de vegetație, numărul familiilor de cianofite evidențiate a rămas neschimbat. În anii 2000-2002 în culturi au fost evidențiați reprezentanții celor 7 familii stabilite în perioada cercetărilor realizate în anii 1984-1987. Din numărul total de familii și genuri stabilite, o singură specie conține, respectiv, câte 66% și 68% din ele.

În solurile ocupate cu vegetație de luncă a patra parte din speciile dominante revine formelor de viață „N” și „H” (Fig.2). Dintre ele cel mai des întâlnite pot fi algele Nostoc commune, N. linckia cu coeficientul de răspândire de 55% fiecare, Nostoc muscorum, Pseudopleurococcus botryoides – cu câte 45%, Nostoc edaphicum, Pseudopleurococcus vulgaris, Leptosira terricola, Desmococcus vulgaris – cu câte 30% corespunzător ș.a.

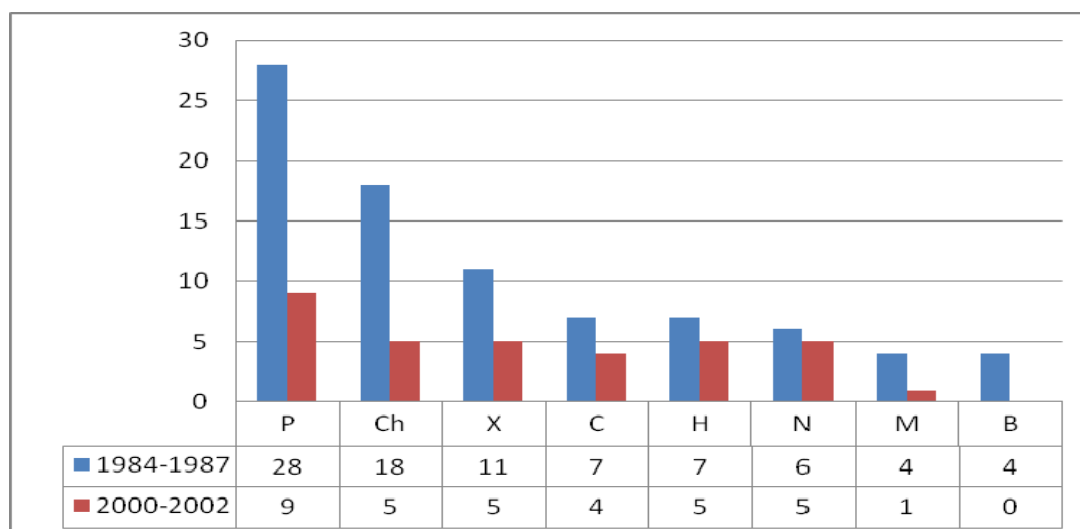


Fig.2. Numărul ecobiomorfelor evidențiate în anii 1984-1987 și 2000-2002 în vegetația de luncă.

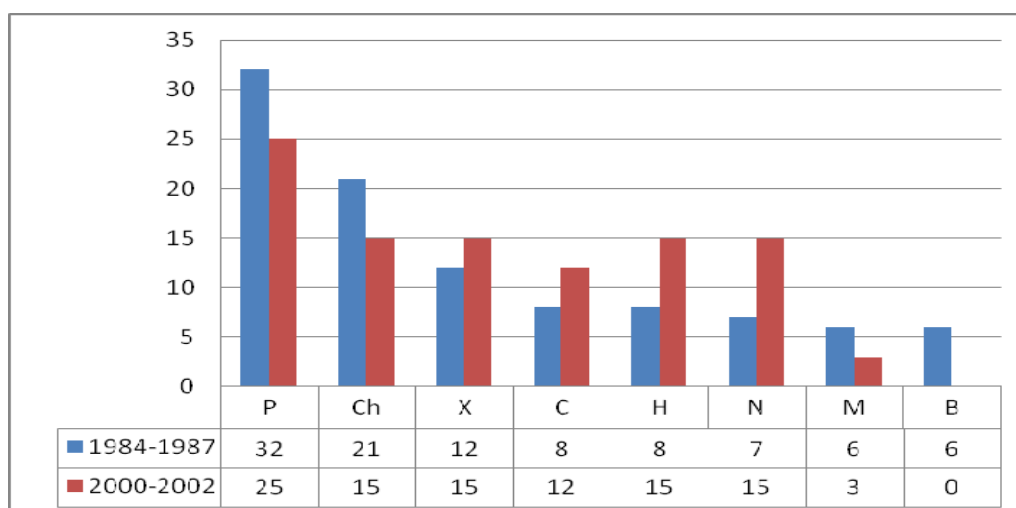


Fig.3. Conținutul, în %, al ecobiomorfelor din numărul total de specii evidențiate în anii 1984-1987 și 2000-2002 în vegetația de luncă.

Aproximativ 25% dîne algoflora evidențiată constituie cianofitele filamentoase ecobiomorfei „P”, care nu formează mucozitate abundentă, sînt dispersate în sol sau formează pe suprafața lui pelicule fine de culoare albastră-verzuie (Fig.3). Încolăcind particulele de sol, aceste specii contribuie la cimentarea lui. Din această grupă ecologică se evidențiază *Phormidium bohneri* și *Ph. frigidum* cu cel mai înalt coeficient de răspîndire printre speciile acestei forme vitale – 20%. Ceilalți reprezentanți ai acestei grupe se întîlnesc în sol cu o frecvență de 10%.

În solurile vegetației de luncă analizate în anii 2000-2002 sînt prezente, în mod egal, ecobiomorfele „Ch”, „X” – în majoritate alge monocelulare verzi și xantofite (Fig.3). La complexul de specii dominante se referă *Pleurochloris anomala* și *Chlorsarcinopsis minor*, al căror coeficient de răspîndire este, respectiv, de 45% și 30%. O frecvență mai mică caracterizează speciile *Monodus acuminata* – 20%, *M. coccomixa*, *M. gutula*, *Trebouxia arboricola* – cu câte 10% fiecare, și altele.

Grupa ecologică „C”, care reunește alge monocelulare, coloniale și filamentoase, capabile să formeze teci mucilaginoase bine pronunțate în cazul vegetației de luncă, este reprezentată doar prin ultimele două forme (cea colonială și filamentoasă).

Cianofitele filamentoase dîin ecobiomorfa „C”, care formează pe suprafața solului pelicule mucilaginoase macroscopice, sînt reprezentate de o singură specie – *Microcoleus vaginatus*, care se întîlnește în sol cu o frecvență de 30%.

Concluzii

În acest tip de vegetație ierboasă predomină, ca și în vegetația de stepă, reprezentanții încregăturii Cyanophyta, cărora le aparține 51-56% din algofloră.

Numărul total de specii, în comparație cu anii 1984-1987, s-a micșorat simțitor. Au reapărut în culturi aproximativ 40% din ele.

Reducerea numărului de specii a fost determinată, în primul rând, de micșorarea diversității xantofitelor, numărul cărora s-a redus cel mai mult – cu aproximativ de 3,5 ori.

Cea mai bogată familie din punctul de vedere al numărului de specii din componența algoflorei evidențiate în anii 2000-2002 este Oscillatoriaceae.

Pentru prima dată numărul familiilor de cianofite evidențiate, în comparație cu alte tipuri de vegetație, a rămas neschimbat.

În solurile ocupate cu vegetație de luncă a patra parte din speciile dominante revine formelor de viață „N” și „H”.

În solurile vegetației de luncă analizat în anii 2000-2002 sunt prezente, în mod egal, ecobiomorfele „Ch”, „X” – în majoritate alge monocelulare verzi și xantofite.

Grupa ecologică „C”, care reunește alge monocelulare, coloniale și filamentoase capabile să formeze teci mucilaginoase bine pronunțate în cazul vegetației de luncă, este reprezentată doar prin ultimele două forme (cea colonială și filamentoasă).

Referințe:

1. Перминова Г.Н., Третьякова А.Н. Взаимодействие некоторых почвенных водорослей с высшими растениями. - В кн.: Наука – сельскому хозяйству: - Киров, 1964, с.113-114.
2. Зенова Г.М., Штина Э.А. Почвенные водоросли. - Москва: Изд-во МГУ, 1990.
3. Кузьяметов Г.Г. Методические указания по изучению почвенных водорослей. – Уфа: Перм. с.-х. ин-т, 1986.
4. Шалару В.В. Особенности формирования группировок почвенных водорослей на охраняемых лесных территориях МССР. Ботанические исследования (Кишинёв), 1992, Выпуск 12, с.103-114.
5. Шалару В.В. К методике анализа систематической структуры альгофлоры почв // Альгология (Киев), 1994, № 4, с.62-73.
6. Штина Э.А. Методы изучения почвенных водорослей. - Киров, 1981.
7. Șalaru V.V. Componența comunităților algelor de sol din pădurile Moldovei // Sesiunea științifică a Secției de biologie. - Cluj-Napoca, 1993, p.103.

Prezentat la 25.09.2012