

CZU: 638.1+615.1

PROPRIETĂȚILE TERAPEUTICE ALE PRODUSELOR APICOLE*Aurelia CRIVOI, Iurie BACALOV, Elena CHIRIȚA,
Iulian PARA, Ilona POZDNEACOVA, Adriana DRUȚA**Universitatea de Stat din Moldova*

Produsele apicole reprezintă o sursă bogată de calorii și o excelentă sursă de substanțe nutritive, conținând o bogată varietate de vitamine. De asemenea, asigură sau completează mecanisme care se desfășoară în mod natural într-un organism. Luând în considerare beneficiile pe care le au produsele apicole, ele sunt consumate cu mare încredere în alimentație.

Cuvinte-cheie: produse apicole, terapie naturistă, diabet, dereglări, beneficii.

THERAPEUTIC PROPERTIES OF BEE PRODUCTS

Bee products are a rich source of calories and an excellent source of nutrients containing a rich variety of vitamins. It also provides or complements mechanisms that naturally occur in an organism. Taking into account the benefits of bee products, they are consumed with great confidence in food.

Keywords: bee products, natural therapy, diabetes, disorders, benefits.

Introducere

Astăzi, arsenalul terapeutic depășește 200.000 de produse farmaceutice. În mod cert, prelungirea vieții omului, marile progrese înregistrate în lupta împotriva unor boli nu ar fi posibile fără utilizarea acestei uriașe game de medicamente puse la dispoziție de industria chimico-farmaceutică. În timp, medicamentele de sinteză și-au dezvăluit și o serie de laturi negative, constând în reacții secundare. Studiile au demonstrat că orice medicament „de sinteză” sau cu structură chimică necunoscută pentru organismul uman poate declanșa reacții de hipersensibilitate și deci de respingere. În aceste condiții trebuie puse în balanță efectele negative și cele pozitive ale medicamentului de sinteză. Statisticile demonstrează ca medicamentele cele mai folosite, cu sau fără indicație de specialitate, în ultimele două decenii, antibioticele și antiinflamatoriile, se situează pe primul loc în privința reacțiilor alergice medicamentoase [1].

Numeroase studii și cercetări științifice [2] au scos la iveală câteva elemente deosebit de importante pentru păstrarea sănătății umane: utilizarea unor medicamente produse din plante, legume și fructe, precum și a unor remedii tradiționale, este acceptată cu mult mai mare ușurință de către organismul uman, față de medicamentele de sinteză. Prin structura lor chimică apropiată de cea a organismelor din natură, aceste elemente de terapie naturistă nu produc reacții alergice și sunt deosebit de eficiente. Ne surprinde, deci, de ce medicina tradițională bazată pe extracte din plante, pe produsele stupului, pe băi de aer, apă, soare, acupunctură este fără rival în ziua de azi.

Din cele expuse mai sus se înțelege că medicina naturistă renaște, că practicile tradiționale de tratament intră în primul plan al preocupărilor medicale pentru sănătate. Terapiile naturiste au diferite caracteristici:

- folosirea remediilor așa cum se găsesc în natură, sau cu o prelucrare minimă;
- folosirea de proceduri nepericuloase;
- sunt recomandate mai ales în bolile cronice – au rezultate mai bune;
- remediile naturale pot fi administrate relativ simplu, necesitând resurse economice mai reduse;
- terapiile naturiste prezintă în general o tradiție în timp bazându-se pe o experiență empirică;
- efectele terapiei decurg din schimbarea reactivității organismului, ceea ce cere un studiu mai atent în timpul tratamentului [3].

Limitele terapiilor naturiste cuprind, însă, unele aspecte:

- instalarea efectului se face mai lent;
- lipsesc statisticile ca bază a cercetării clinice din cadrul terapiilor consacrate;
- prezintă efecte slabe sau nule în majoritatea sindroamelor acute sau subacute;
- nu prezintă eficiență sigură în unele boli infecțioase acute microbiene.

Terapia naturală se impune prin convingerile și munca unor medici, care au înțeles posibilitățile acesteia în lumina cunoștințelor actuale privind mecanismele farmacologice și biochimice ale medicamentelor respective,

ale substanțelor care sunt utilizate. Realitatea medicinei naturale sesizează evoluția actuală a răspunsului la terapia clasică. Multiplele reacții adverse la medicina clasică determină bolnavii să caute o medicație care să nu le facă rău, ci numai binele pe care-l doresc în mod firesc. De aceea, tehnicile terapiei naturale s-au îmbogățit simțitor în toată lumea; s-au acumulat date importante de cercetare, s-a majorat numărul de medici care optează și aplică acest gen de terapie [4].

Luând în considerare beneficiile pe care le au produsele apicole, ele sunt consumate cu mare încredere în alimentație (fiind o sursă bogată de energie, în perioada de creștere, în efort fizic). Totodată, pe unele din ele le folosim și în tratamentele cosmetice, fiind potrivite oricărui tip de ten, datorită calităților: antioxidante, tonifiante și calmante.

Pe această direcție, luând în considerare toate beneficiile pe care le au produsele apicole, am decis să abordăm în prezenta lucrare acest subiect. Astfel, scopul lucrării este motivat de beneficiile pe care le au produsele apicole și își propune să conștientizeze oamenii de importanța consumului lor. În acest fel am încercat să sintetizăm cele mai importante proprietăți ale acestor produse apicole.

Produsul	Proprietăți esențiale	Indicații majore
Mierea	- digestive și laxative - diuretice	Stadii de oboseală și disconfort, gastro-enterologie (anorexie, constipație), afecțiuni respiratorii (afecțiuni ORL, tuse în general)
Lăptișorul de matcă	- creșterea rezistenței biologice - stimularea statusului psihic cu efect euforizant și diminuarea motivației	Toate stadiile de oboseală fizică și nervoasă, gastro-enterologice (anorexie, hipotrofie de alimentație, tulburări funcționale diverse), afecțiuni neuro-psihice (stadii depresive minore), astenie sexuală
Polenul	- complement alimentar major - tonifiant și stimulant general - reechilibrant natural	Toate stadiile de oboseală fizică și nervoasă, gastro-enterologie (constipații, colită), afecțiuni genito-urinare (prostatisme, colibaciloze)
Veninul	favorizează apărarea organismului	Afecțiuni reumatismale cronice, aspecte de imunodeficiență s.a.
Propolisul	- efect antibiotic cu spectru larg și antifungic - anestezic, puternic cicatrizant - antiinflamator	Afecțiuni ORL (angine, faringite, laringite, rinite, sinuzite) Afecțiuni stomatologice (stomatite, gingivite, infecții dentare), afecțiuni dermatologice

Lucrarea de față conține informații cu privire la proprietățile terapeutice, respectiv efectele produselor apicole asupra organismului uman. Prin calitățile pe care le întrunesc sunt considerate alimente de mare valoare, având utilizări largi în dietetică și terapeutică. Produsele apicole au nu doar calități nutritive. În urma studiilor s-a demonstrat că acestea au acțiuni terapeutice eficiente, care se exercită asupra afecțiunilor digestive, precum și asupra afecțiunilor hepato-biliare, cardiovasculare, respiratorii, afecțiuni ale sistemului nervos, ale aparatului urinar, în cazul bolilor nutritive și al celor infecțioase, în cazul afecțiunilor sangvine și al celor cutanate. Întrunind toate aceste calități, considerăm că produsele apicole sunt niște alimente esențiale în hrana oamenilor de toate vârstele.

Produsele stupului au fost cunoscute și folosite de către om din cele mai vechi timpuri. La început ele erau preluate de la albinele sălbatice, iar mai târziu prin creșterea albinelor, care a devenit o ocupație pe larg răspândită. Pe lângă calitățile alimentare, omul a descoperit în produsele apicole virtuți tămăduitoare. Mierea de albine a fost prima substanță dulce folosită de om, fiind prețuită de preoți în cadrul diverselor ritualuri. Apiterapia își are originea odată cu descoperirea colaborării om-natură-albină, formându-se un triunghi ce cuprinde multe calități benefice pentru sănătatea omului. De fapt, apiterapia, prin utilizarea produselor stupului, a contribuit încă din preistorie la completarea și ameliorarea hranei și la combaterea unor suferințe ale omului [5].

Virtuțile longevive ale mierii, ca exponent principal al stupului, erau recunoscute de om încă din perioada sa de evoluție socioculturală, fiind de reținut faptul că într-un papirus egiptean se menționează că rănilor erau tratate cu miere de albine, curată sau cu adaos de grăsimi, mierea asociată cu laptele întruchipând cândva țara fericirii din multe mitologii. Mierea produsă de albine din nectarul florilor este un aliment constructiv, plin de elemente, de care organismul are nevoie pentru dezvoltare și refacere. Este indicat să o folosim la micul dejun, mierea reprezentând o sursă de energie care ajută organismul să înceapă cu bine activitatea zilnică [4].

Mierea conține toate vitaminele pe care nutriționiștii le consideră necesare sănătății și multe minerale (cupru, mangan, calciu, potasiu, sodiu, magneziu, fier, fosfor, siliciu). Tipuri de miere și efectele lor asupra sănătății:

- mierea de levănțică: vindecă tusea și durerile de gât;
- mierea de tei: diminuează starea de febră și durerile gastrice, previne migrenele, este un bun remediu în pneumonii, astm bronșic, stări nervoase;
- mierea de brad: este utilă în bolile căilor respiratorii;
- mierea de salcâm: este un bun calmant și tonic;
- mierea de castan sălbatic: crește tensiunea arterială;
- mierea de castan comestibil: benefică în bolile de stomac, intestinale și renale;
- mierea de izmă: împotriva durerilor, antihemoragic, tonifiant;
- mierea de floarea-soarelui: utilă în bronșite și boli de stomac.

Mierea este un aliment ce poate fi recomandat tuturor. Astfel, în cazul femeilor însărcinate, mierea asigură sănătatea fizică și psihică atât a mamei, cât și a bebelușului încă nenăscut, iar copiilor de orice vârstă – o mai bună rezistență la boli. De asemenea, studenții și elevii pot considera mierea un aliat de nădejde în perioada stresantă a examenelor, cântăreții își pot păstra timbrul vocal, iar bătrânii își pot echilibra organismul. Omul poate consuma mierea și dacă suferă de migrene, insomnie sau constipație, având ușoare efecte laxative, dar și pentru a cicatriza diferite imperfecțiuni cauzate de acnee, răni sau arsuri. Mierea aparține unui grup de medicamente care nu produc modificări nedorite. Deci, în condiția unui consum regulat de miere, aceasta, alături de celelalte produse ale stupului, acționează și ca medicament (nu doar ca un aliment), pentru reînținerirea și longevitatea organismului nostru [6].

Lăptișorul de matcă sau, cum i se mai spune datorită proprietăților sale, „elixirul tinereții”, este recunoscut pentru conținutul mare de vitamine din grupa B. Are un rol deosebit în metabolismul celular și în activitatea creierului. Este util dacă avem probleme cu digestia, în combaterea insomniilor, a anemiei și în refacerea glandelor cu secreție internă. Este extrem de apreciat în industria cosmeticelor. Grație proprietăților sale regeneratorii și tonifiante, lăptișorul de matcă este folosit ca și ingredient în cremele, loțiunile, măștile ce se adresează tenurilor ridate prematur sau a tenurilor aspre, lipsite de suplețe [1].

Polenul este un aliment proteic, fiind una dintre cele mai bogate substanțe din lumea vegetală, considerată „fără egal în natură”. Conține cantități foarte mari de vitamina P ce ajută la prevenirea accidentelor vasculare la nivelul creierului. În plus, polenul este un stimulent al poftei de mâncare, facilitează digestia, îmbunătățește tonusul, alungă oboseala, previne rahitismul, căderea părului și chiar face să crească mai bine părul, hrănindu-i rădăcinile. Polenul conține proteine, aminoacizi liberi, diferite glucide, mucilagii, substanțe grase, vitamine din complexul B, precum și vitaminele A, D, E, C și săruri minerale. În polen au fost găsite enzime și substanțe hormonale, antibiotice naturale și se crede că sunt și alte ingrediente active, încă necunoscute până astăzi [5].

Ceara de albine se folosește încă din cele mai vechi timpuri. Este utilizată la prepararea unor unguente și balsamuri. De asemenea, ceara este folosită și în cosmetică: balsamurile pentru buze, cremele de față și corp, ceara pentru epilare. În unele proceduri dentare și în unele operații reconstructive se folosește ceara de albine. Produsele de îngrijire a părului precum șampoanele, balsamurile, produsele de coafare, care dau rezistență, volum și strălucire, precum și produsele pentru repararea părului, conțin ceară de albine. Ceara constituie și elementul esențial în prepararea gustoaselor faguri [3].

Veninul de albine conține un amestec complex de enzime, proteine și aminoacizi. Este un lichid limpede și incolor, cu gust dulce și ușor amar. Se folosește în vindecarea astmului bronșic, a discopatiilor, artritelor, reumatismului, în tratarea hipertensiunii, a aterosclerozei, precum și pentru atenuarea durerilor reumatice, a celor cauzate de artrită și ischemie. Printre contraindicațiile terapiei cu venin se numără hipersensibilitatea alergică la venin, tuberculoza, bolile infecțioase acute, hepatitele, nefritele, insuficiențele cardiace, diabetul zaharat, sarcina [6].

Propolisul este compus din rășini vegetale, balsam de diferite compoziții, ceară, uleiuri eterice, fier, microelemente (cupru, zinc, mangan, cobalt), la care se adaugă polen, flavonoide, secreții ale glandelor salivare ale albinelor. Propolisul este folosit ca biostimulator, care mărește rezistența fizică și înlătură oboseala. Datorită proprietăților sale antivirale, antitoxice și antiinflamatorii, propolisul își găsește tot mai multe utilizări. Este un bun stimulator al refacerii țesuturilor afectate de răni, tăieturi și, mai ales, arsuri, degerături. Este foarte util în vindecarea rănilor de la armele de foc, precum și în cicatrizarea operațiilor. Propolisul vindecă mucoasa bucală și este benefic în sângerările gingiilor. Este indicat în tratamentul multor boli din categoria celor transmisibile, precum și a unora care intră în patologia generală [2].

În obezitatea însoțită de cardiopatie asocierea apiterapiei a avut influențe benefice evidente. Medicamentele combinate (miere, lăptișor de matcă, vitamina E), administrate două luni la cardiicii obezi de două ori pe zi câte 1-2 lingurițe de cafea au avut rezultate cotate ca bune, obținându-se: slăbire, scăderea hiperglicemiei, scăderea senzației de foame (26 de cazuri pozitive și 6 cazuri satisfăcătoare). La cardiicii funcționali prin administrarea a câte 2 lingurițe zilnic au fost apreciate ca bune rezultatele când s-au constatat următoarele: diminuarea tulburărilor funcționale, a palpitațiilor, a senzației de arsură, a înțepăturilor precordiale și a extrasistolelor. Un alt grup a cuprins bolnavi cu insuficiență cardiacă avansată care au primit de două ori pe zi câte o linguriță de apifit, rezultatele cotate ca bune cuprinzând cazurile care au prezentat: reducerea rapidă a insuficienței globale la 50% din cazuri. S-a apreciat că apifitul este un bun adjuvant în tratamentul pacienților obezi cu tulburări coronariene (HTA și/ sau alte afecțiuni coronariene) [4].

Pentru diabetici, apiterapia constituie un subiect interesant în care problema mierii, ca aliment sau medicament, se pune pregnant sub aspectul utilizării sale de către organismul diabetic. În ceea ce privește această stare, este de reamintit că diabetul zaharat este o boală cronică legată de o tulburare metabolică a glucidelor, în primul rând asociată cu complicații degenerative (esențial vasculare). Experții apiterapeutici din Bulgaria consideră că mierea poate fi administrată bolnavilor de diabet în cantitate de peste 20 - 30 de grame pe zi, dar numai sub supraveghere medicală. Pentru a ne situa de partea sigură a apiterapiei, 8-9 grame pe zi (aproximativ o linguriță), înainte sau după micul dejun va putea fi servită, mai ales dacă va fi diluată în ceaiuri de fructe, apă sau sucuri acre, cum sunt sucurile de lămâie sau de grapefruit.

Diabetul zaharat este un grup de boli metabolice caracterizat prin hiperglicemie cronică ca rezultat al defectelor în secreția și acțiunea insulinei. Diabetul alloxanic se caracterizează printr-o insuficiență absolută primară de insulină, și la animale se observă schimbări specifice corespunzătoare în metabolism. După apariția simptomelor diabetului se observă o scădere a nivelului de insulină în plasmă, care se află în dependență de expresivitatea schimbărilor degenerativ- necrotice în celulele β ale pancreasului endocrine [7].

Material și metode

Cercetările au avut loc în cadrul laboratorului „Ecofiziologie Umană și Animală” al Universității de Stat din Moldova. Studiile experimentale s-au efectuat pe 60 șobolanii albi de laborator cu masa corporală cuprinsă între 132 și 187 g, care au fost împărțiți în 4 grupe: una de control (martor) și trei experimentale. După administrare șobolanii primeau apă și hrană în cantități egale pentru fiecare. Șobolanii erau întreținuți în vivarium. În rezultat, după finisarea experimentului, care a durat 14 zile, de la șobolanii experimentați a fost preluat sânge pentru a efectua cercetări. Colectarea și determinarea urinei eliminate, a volumului, supravegherea comportamentului și a modificărilor în aspectul exterior al animalului s-a realizat prin observări zilnice. La colectarea sângelui ca anticoagulant a fost folosită heparina.

Pentru depistarea proteinelor, corpiilor cetonici și a glucozei în urină a fost folosită reacția calitativă pentru precipitare cu ajutorul indicatorilor standard speciali DAC 11.

Concentrația glucozei în sânge a fost determinată cu ajutorul glucometrului „Bionime-GM 300”.

Rezultatele și discuții

Cunoaștem că o glicemie mărită se întâlnește în bolile glandelor endocrine care au rolul de a regla concentrația glucozei în sânge. În literatura de specialitate nu sunt strict determinate criteriile diabetului zaharat la animalele experimentale. De regulă, la 2-3 zile după injectarea diabetogenului se testează urina la glucoză și se consideră că animalele sunt diabetice dacă aceasta este prezentă. Ulterior, dacă e posibil, pe parcurs se colectează sânge din vena codală și se determină glicemia, dar de cele mai dese ori diabetul zaharat este confirmat la sfârșitul experiențelor, când animalele sunt sacrificate și se colectează sângele pentru diferite testări, inclusiv a glicemiei. În studiul de față ne-am propus să argumentăm prezența diabetului prin testarea mai multor indicii.

Simptomele diabetului zaharat după introducerea alloxanului sunt diferite: hiperglicemie, glucozurie, polifagie, polidipsie, poliurie etc. Determinarea insulinei în pancreasul șobolanilor cu diabet alloxanic a arătat o micșorare semnificativă a ei atingând până la $\frac{1}{4}$ din cantitatea normală.

Insuficiența insulinică în diabet mărește descompunerea proteinelor din țesuturi, intensifică pătrunderea în sânge a aminoacizilor, se mărește cantitatea azotului general și a amoniacului în urină. Se observă intensificarea sintezei fermenților-cheie ai glucozogenezei, ceea ce duce la creșterea producerii de glucoză. În rezultatul micșorării utilizării glucozei și sporirii producției ei se dezvoltă hiperglicemia [8].

Tabelul 1

Nivelul glucozei (nmol/l) în plasma șobolanilor supuși diabetului experimental pe fondalul administrării tincturii de propolis

Lotul experimental	Martor	Alloxan	Alloxan + Propolis	Propolis
Numărul de șobolani (n)	15	15	15	15
Glucoza (nmol/l)	4,91 ± 0,18	9,83 ± 0,45	6,54 ± 0,17	4,99 ± 0,11
P		< 0,0001	< 0,0001	> 0,05

Evaluând aceste patru grupe experimentale, s-a constatat că cantitatea de glucoză în lotul martor atinge valoarea de $4,91 \pm 0,18$ mmol/l. În lotul cu alloxan se observă o creștere relativă a nivelului de glucoză până la $9,83 \pm 0,45$ mmol/l, ceea ce explică prezența diabetului zaharat experimental. La administrarea tincturii de propolis pe fondul alloxanului observăm o scădere a glucozei până la $6,54 \pm 0,17$ mmol/l, ceea ce denotă o normalizare relativă a nivelului de glucoză. Comparând lotul martor și lotul cu propolis, observăm că tinctura de propolis are aceleași efecte ca și soluția fiziologică, cu mici diferențe: nivelul glucozei în lotul cu propolis este de $4,99 \pm 0,11$ mmol/l, iar în lotul martor atinge valoarea de $4,91 \pm 0,18$ mmol/l. Aceste date atestă că alloxanul influențează negativ asupra nivelului de glicemie la șobolanii albi de laborator, provocând o hiperglicemie pronunțată.

Conform datelor din literatură, putem spune că glucoza în exces epuizează repede rezervele de fosfor din corp, iar carența în fosfor determină intoleranța la glucoză. Intoleranța la glucoză se asociază cu diabetul, sarcina, hepatita C. În toate aceste situații, organismul utilizează ineficient glucoza. Acest lucru se manifestă fie prin hiperglicemie (prediabet, diabet zaharat), fie prin reacții digestive de respingere, ceea ce conduce la hipoglicemie [9].

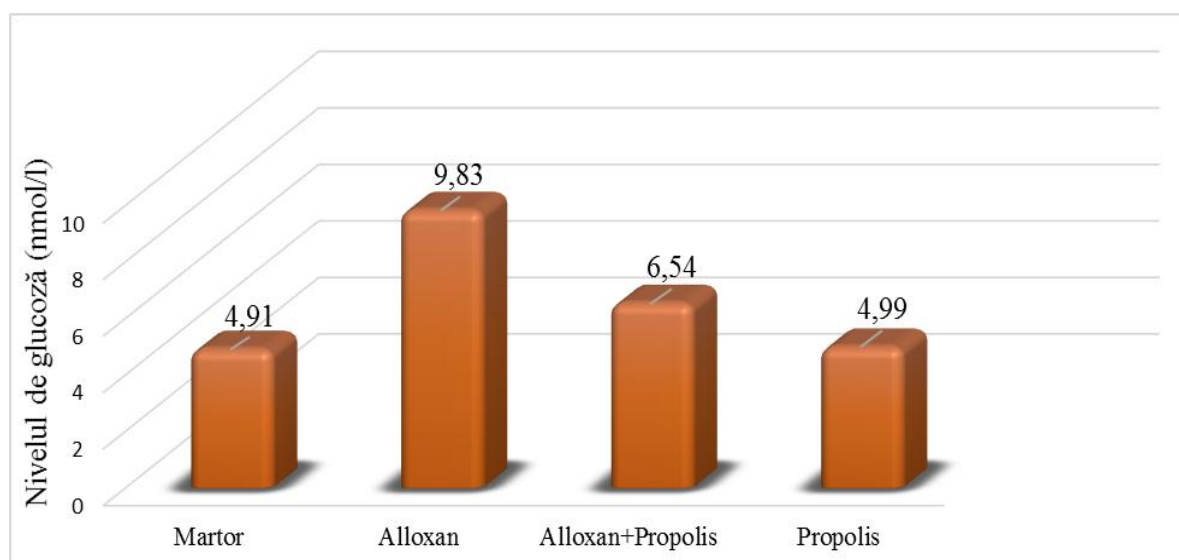


Fig.1. Nivelul glucozei (mmol/l) în plasma șobolanilor supuși diabetului experimental pe fondalul administrării tincturii de propolis.

Animalele supuse experienței sunt afectate de diabet; aceasta semnifică o creștere considerabilă a zahărului în sânge în raport cu formele intacte. Această creștere este cauzată de lipsa insulinei. Insulina mărește permeabilitatea membranei celulare pentru glucoză și accelerează trecerea acestuia din lichidul intercelular în celulă. În mediul lipsit de insulină viteza de trecere a glucozei în interiorul celulei este de 20 de ori mai mică decât în nucleul care conține o cantitate suficientă de insulină. Intesificarea transportului de glucoză prin membranele fibrelor musculare și celulele ficatului sub acțiunea insulinei favorizează sinteza glicogenului și acumularea lui în celulele ficatului și în fibrele musculare [10].

Majoritatea celulelor insulare (75-80%) o alcătuiesc celulele B, în care se sintetizează și se depozitează insulina. Funcția celulelor β constă în menținerea homeostazei energetice în organism, iar receptorii energetici ai acestor celule acceptă deviațiile minime ale concentrației în sânge a moleculelor din care fac parte: glucoza, aminoacizii, acizii grași [11]. În unele boli ale pancreasului acesta secretă mai puțină insulină sau nu mai secretă deloc și din această cauză glucoza, în loc să se consume, să se ardă, se acumulează în sânge, crescând glicemia [12].

În rezultatul deficitului de insulină în diabetul experimental are loc sporirea procesului de descompunere a proteinelor din țesuturi și intensificarea procesului de pătrundere în fluxul sangvin a aminoacizilor care duce, în rezultat, la creșterea cantității de amoniac și azot în urină. Aceste modificări sunt în corelație cu gradul insuficienței insulinice. Astfel, are loc intensificarea sintezei fermenților-cheie ai glucozogenezei, ceea ce duce la creșterea producerii de glucoză. În acest sens putem menționa că în diabetul experimental nivelul glucozei sangvine crește pe măsură ce conținutul de insulină se micșorează, deoarece în organism are loc reducerea capacității țesuturilor de a asimila glucoza, aceasta fiind consecința diminuării insulinei în plasma sangvină.

Tabelul 2

Nivelul insulinei (pmol/l) în plasma șobolanilor supuși diabetului experimental pe fondalul administrării tincturii de propolis

Lotul experimental	Martor	Alloxan	Alloxan + Propolis	Propolis
Numărul de șobolani (n)	15	15	15	15
Insulină (pmol/l)	$2,10 \pm 0,04$	$0,53 \pm 0,02$	$1,06 \pm 0,04$	$1,84 \pm 0,03$
P		$< 0,0001$	$< 0,0001$	$> 0,05$

Hipersecreția insulinică care are loc pe cale vagală duce la o creștere a consumului tisular periferic de glucoză. Din această cauză în citoplasmă are loc o sinteză excesivă de lipide. Pe acest efect se bazează administrarea terapeutică de doze mici și repetate de insulină pentru a se obține un efect hiperponderal. Insulina participă la sinteza acizilor grași în ficat, stimulând lipogeneza. Aceasta de asemenea poate inhiba descompunerea lipidelor din țesutul adipos, prin inhibarea lipazei intracelulare. Insulina are un rol important în sinteza proteinelor, prin creșterea transportului de aminoacizi în cadrul celulelor. Poate astfel accelera sinteza proteinelor în cadrul mușchilor [7].

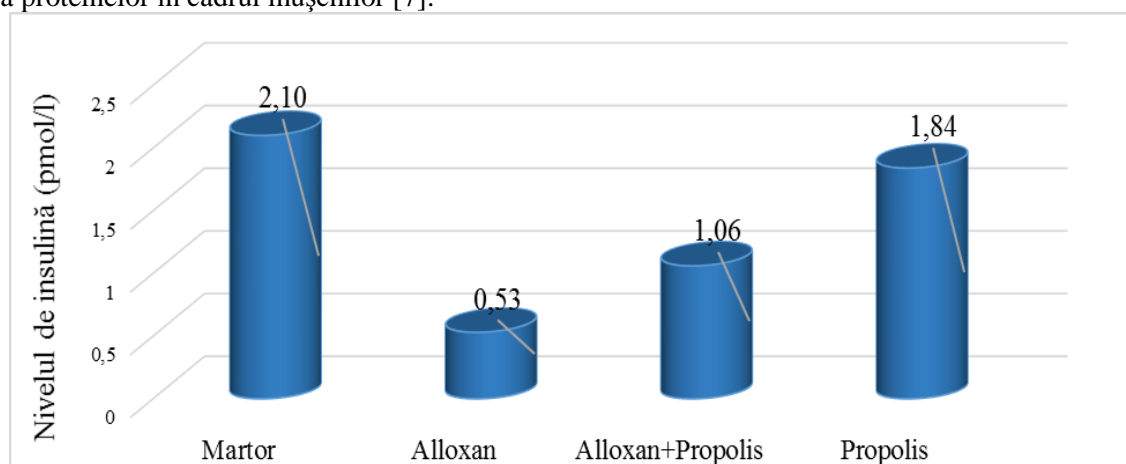


Fig.2. Nivelul insulinei (pmol/l) în plasma șobolanilor supuși diabetului experimental pe fondalul administrării tincturii de propolis.

Investigațiile experimentale privind la testarea hormonilor pun în evidență că nivelul conținutului de insulină scade relativ în lotul 2 după administrarea alloxanului. Insulina scade relativ până la $0,53 \pm 0,02$ pmol/l, iar în lotul 3, la administrarea tincturii de propolis pe fondalul alloxanului, observăm o tendință de normalizare relativă a nivelului de insulină până la $1,06 \pm 0,04$ pmol/l. Din datele obținute putem observa efectul benefic

al propolisului, atât în cazul glucozei, cât și în ceea ce privește conținutul insulinic. Deci, tinctura de propolis manifestă efecte stimulative asupra nivelului hormonal din organism. Microelementele, magneziul și cromul din tinctura de propolis au rolul de a scădea nivelul glicemiei din sânge paralel măbind nivelul insulinei, astfel prevenind unele complicații ce apar la diabetici, precum: afecțiuni cardiocerebrovasculare, nevrite, hipercolesterolemie, afecțiuni ale retinei [13].

Tinctura de propolis are efecte benefice în detoxifierea și revitalizarea organismului, precum și în normalizarea metabolismului asupra afecțiunilor metabolice în diabetul zaharat. Datorită conținutului bogat al tincturii de propolis în aminoacizi (spre exemplu: cistina, valina, leucina, arginina, alanina, glicina, serina, metionina ș.a.), care sunt absorbiți, practic, totalmente în organism, tinctura contribuie la ameliorarea proceselor metabolice (îndeosebi a metabolismului glucidic), dă rezultate miraculoase în tratamentul diabetului zaharat, precum și a afecțiunilor acestuia.

Consumul din ce în ce mai mare de substanțe tonice sau fortifiante, tranchilizante, la care omul contemporan apelează cu ușurință ca „să se simtă bine” (motiv pentru care astfel de produse au fost denumite medicamente de comoditate sau de confort psihic), creează un nou tip de poluare, mult mai periculoasă decât cea a mediului înconjurător, căci aceasta atacă direct ființa umană. Se atenționează asupra faptului că medicamentele naturale și cele de sinteză nu se exclud, ci se completează, dar trebuie de apelat la ingredientii de sinteză doar atunci când nu există remedii tradiționale. Medicina de astăzi și doctorul modern trebuie să se îndepărteze de spiritul pur prescripționist, să nu mai apeleze doar la medicament și să valorifice forțele naturii, ale organismului și ale mediului. Numai astfel terapia modernă aplicând și valorificând succesele medicinei naturiste va deveni o terapie integrală a omului.

Concluzii

1. Rezultatele investigațiilor denotă că, datorită compoziției chimice bogate în vitamine, microelemente și aminoacizi, tinctura de propolis posedă proprietăți stimulative asupra activității funcționale a pancreasului endocrin prin tendința de normalizare a hormonilor, precum și a cantității de glucoză în sânge.

2. Tinctura de propolis pe fondalul diabetului experimental are efect benefic asupra stării generale a organismului. Astfel, putem propune propolisul ca o posibilă soluție în ameliorarea dereglărilor metabolismului glucidic și în apariția complicațiilor acestuia.

Referințe:

1. MATEESCU, C. *Apiterapia sau cum să folosim produsele stupului pentru sănătate*. București: Fiat Lux, 2005, p.93-94.
2. SCARLAT, A. *Fitomedicina*. Editura World Galaxy, 2009, p.13-27.
3. GRIGORE, G. *Fitoterapia și Apiterapia. Bolile tratate cu plante medicinale și produse apicole*. Editura Stefan, 2008, p.59-74.
4. NEACSU, C. *Compendiu de apiterapie*. Bucuresti: Editura Tehnică, 2002, p.12-25.
5. <http://apimond.ro>
6. <http://www.bioterapi.ro>
7. IONESCU-TIRGOVISTE, C. *Diabetologie modernă*. București: Editura Tehnică, 1997, p.13-23, 358-364.
8. CIRCO, E. *Endocrinologie clinică*. Constanța: Muntenia, 1999, p.402.
9. MILCU, Șt. *Tratat de endocrinologie clinică*. București: Editura Academiei, 2002, p.593-774.
10. BACALOV, I., CRIVOI, A., ENACHI, T., BACALOV, A. Caracteristica stării funcționale a corticosuprarenalelor în diabetul alloxanic pe fondul administrării extraselor din *Arctium IV*. În: *Analele științifice ale USM. Seria „Științe chimico-biologice”*. Chișinău, 2006, p.13-17.
11. GUTU, I., CRIVOI, A. *Fiziologie umană*. Chișinău: CEP USM, 2005, p.42-46.
12. CHIRA, V., HATIEGANU, I. *Insulina și diabetul zaharat*. Cluj-Napoca: Editura Medicală Universitară, 2000, p.9-25.
13. MIHELE, D., PAVLOVICI, M. *Biochimie clinică*. București: Editura Medicală, 2006, p.16.

Prezentat la 14.06.2017

CZU: 612.821:159.9:378.12

STRESOREZISTENȚA LA CADRELE DIDACTICE ÎN CORELAȚIE CU CRONOTIPUL*Lidia COJOCARI, Aurelia CRIVOI**Universitatea de Stat din Moldova*

Stresorezistența cadrelor didactice este determinată de specificul activității profesionale, satagiul de muncă și cronotip. La persoanele cu cronotip matinal a fost determinată o stresorezistență mai înaltă comparativ cu celelalte cronotipuri.

Cuvinte-cheie: cadre didactice, stresorezistență, cronotip.

STRESS RESISTANCE TO TEACHERS IN CORRELATION WITH CRONOTYPE

Stress resistance to teachers is determined by the specifics of professional activity, work stage and chronotype. To people with early morning chronotype, it was determined a higher stress resistance comparativ with the other cronotypes.

Keywords: teachers, stress resistance, cronotype.

Introducere

Omul contemporan este supus stresului, unul dintre factorii psihotraumatizanți care intervine cu o serie de consecințe la nivelul sănătății fizice și mentale. El trăiește într-un mediu poluat informațional, în care vede, aude, sesizează prea multe, apreciază, ia careva decizii, obosește etc. [1]. Iar una dintre proprietățile biologice de bază ale organismelor vii este capacitatea de a se adapta la stres, un loc aparte revenind stărilor psihologice care determină stres-reacția. De aceea, problema stresului și justificarea analizei multilaterale a acestui concept rămâne una dintre problemele actuale ale mileniului trei.

Astăzi cadrele didactice sunt supuse, mai mult ca oricând, unei suprasolicitări care se datorează unor factori, cum ar fi: modificarea imaginii profesorului din cea prestigioasă, plină de considerație și respect în exercitarea în prezent mai mult a funcției de instrucție, supraveghere și antrenare a copiilor; cultura pe care dorește să o transmită discipolilor este inspirată din modelele și valorile ideale, ceea ce contrazice cultura de masă predominantă de consumism; pe lângă educarea copiilor, cadrul didactic trebuie să rezolve și probleme psihologice, relaționale și familiale ale acestora; comportamentul din ce în ce mai agresiv, indisciplinat și ostil al copiilor; modul în care profesorii sunt tratați de instituțiile statului.

Stresul la persoanele implicate în diverse activități, inclusiv la cadrele didactice, poate declanșa multiple boli, cum ar fi: hipertensiune arterială, cardiopatie ischemică, afecțiuni neuropsihice (nevroze, anxietate, schizofrenie, tulburări de personalitate, modificări de dispoziție și adaptare), boli autoimune (scleroză, diabet, artrită reumatoidă, cancer, lupus).

Conform unui studiu realizat în perioada 1992-2001 în Italia, s-a constatat că profesorii sunt subiectul unei frecvențe a bolilor psihice de două ori mai mari față de restul angajaților, de două ori și jumătate față de personalul sanitar și de trei ori față de muncitori [2]. Potrivit altui studiu, realizat în America, s-a demonstrat că profesorii au o rată a mortalității de două ori mai mare față de alte ocupații, condiționată de stresul ce afectează sistemul imunitar și duce la boli autoimune. De asemenea, deoarece vin în contact cu mulți copii, profesorii au un risc mai crescut de a dezvolta boli infecțioase, dar și cancer [3]. Conform datelor companiei pan-europene de combatere a stresului: 28% din salariații țărilor membre ale Uniunii Europene acuză că sunt afectați de stres și femeile sunt afectate mai mult decât bărbații; cauzele comune includ lipsa siguranței locului de muncă, a controlului asupra muncii și supraîncărcarea activităților; stresul este cauza a peste 50% din absenteism; stresul implică costuri de cel puțin 20 miliarde de euro pe an, cuantificate prin asistență medicală etc.

Stresul este o stare de tensiune intensă a organismului obligat să-și mobilizeze mijloacele de apărare pentru a face față unei situații amenințătoare. Hans Selye consideră stresul ca un răspuns nespecific al organismului la orice solicitare făcută asupra sa, fiind considerat o condiție fiziologică identificabilă declanșată de factori psihologici, având drept consecință afectarea echilibrului psihic și somatic al individului [4, 5]. O întrebare controversată rămâne dacă stresul este el însuși un factor de agresare a persoanei sau înseamnă de fapt răspunsul persoanei la factorii de mediu. Actualmente se consideră că stresul include atât factorii de stres, cât și reacția persoanei la aceștia.

Desfășurarea în condiții optime a activității profesionale, caracterizată prin excelența de responsabilitate mărită odată cu statutul ocupat, necesită o stare de sănătate bună din partea individului. Din acest motiv, preocuparea specialiștilor în educație este îndreptată tot mai mult și asupra elementelor din mediul intern și extern al instituției care poate diminua capacitatea de îndeplinire a atribuțiilor.

Astăzi cadrele didactice se confruntă zilnic cu multe situații stresante, fiind uneori copleșiți de complexitatea fenomenelor pe care trebuie să le controleze și, în plus, să facă față unor schimbări care au loc într-un ritm alert. Instabilitatea mediului socioeconomic a devenit o stare de normalitate, ceea ce solicită la maximum disponibilitățile organismului uman pe linia adaptării. Factorii de stres se prezintă într-o formă deosebit de diversificată: de la factori fizici (căldura, frigul, starea meteo) până la factori psihoemoționali. La nivelul vieții organizaționale, potențialii factori de stres pot fi: supraîncărcarea rolului, responsabilitatea excesivă, deficiențe în proiectarea ergonomică a activității etc.

Personalitatea unică a fiecăruia impune răspunsuri extrem de diversificate la acțiunea factorilor de stres. Afecțiunile aparatului cardiovascular, respectiv ale sistemului digestiv, mai frecvent întâlnite la angajați din zilele noastre, reprezintă tributul plătit stresului – un preț apreciabil pentru succesul instituțiilor în care activează [6].

Pe lângă efectele fiziologice grupate de specialiști sub forma bolilor cauzate de stres, reacțiile la acțiunea agenților stresori se regăsesc și în comportamentul manifestat. În încercarea de a face față stresului, individul poate îmbrățișa atitudinea de rezolvare a problemelor apărute prin eliminarea factorilor de stres. Aceasta este, evident, cea mai eficientă strategie, pentru că are un potențial mai mare de a încheia orice episod de stres [7]. Din păcate, reacțiile indivizilor sunt, de cele mai multe ori, retragerea din fața acțiunii agenților de stres (practicarea absenteismului – o gravă disfuncție atât pentru individ, cât și pentru instituție), respectiv folosirea substanțelor care creează dependență de alcool, tutun etc. cu toate efectele grave. Desigur, efectele sunt nocive și chiar potențial primejdioase. Investigațiile relevă, în principal, cinci categorii de efecte ale stresului [8]:

- *efecte subiective* – anxietate, agresivitate, apatie, plictiseală, depresie, oboseală, indispoziție, scăderea încrederii și stimei de sine;
- *efecte comportamentale* – predispoziție spre accidente, alcoolism, abuz de cafea, ieșiri emoționale, tendința de a mânca și fuma excesiv, comportament impulsiv;
- *efecte cognitive* – scăderea abilităților de a adopta decizii raționale, concentrare slabă, diminuarea atenției, hipersensibilitate la critică, blocaje mentale;
- *efecte fiziologice* – creșterea glicemiei, a pulsului, a tensiunii arteriale, uscăciunea gurii, transpirații reci, valuri de căldură și de frig;
- *efecte organizaționale* – absenteism, demisii, productivitate scăzută, izolare, insatisfacție în muncă, reducerea responsabilității și a loialității.

Stresul în rândul cadrelor didactice este legat de exigențele îndeplinirii profesiei și constituie o categorie aparte. O privire sumară asupra problematicei privind studiile consacrate stresului în rândul cadrelor didactice din ultimii ani arată că acestea s-au concentrat asupra a patru domenii principale: probleme de definire și măsurare a stresului, relațiile dintre stres și cariera profesională, relațiile dintre stres și interrelațiile familie/muncă, respectiv rolul jucat de mediul social și familial în prevenirea stresului.

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

Pentru a elucida unele aspecte ale stresului la cadrele didactice, ne-am propus să evaluăm stresorezistența și rezistența psihoemoțională în dependență de cronotip.

Material și metode

Studiul a fost realizat pe un lot de 76 cadre didactice din instituțiile de învățământ preuniversitar. Vârsta persoanelor implicate în studiu a variat între 23 și 54 ani, stagiul de muncă – între 0,6 ani și 31 ani.

Pentru studierea statutului psihoemoțional și a stresorezistenței organismului, am aplicat testul de personalitate al lui R.B. Cattell și testul după T.H. Holmes și R.H. Rahe. Pentru a identifica cronotipul, am aplicat ancheta Horn-Österberg. Cronotipul și stresorezistența le-am evaluat în unități convenționale și le-am supus prelucrării matematice.

Rezultate și discuții

Rezultatele arată că, în ansamblu, după stagiul de muncă cadrele didactice implicate în studiu s-au distribuit astfel: stagiul de muncă mic, până la 5 ani – 31,57%; stagiul de muncă mediu, de la 6 până la 10 ani – 44,73%; stagiul mare, peste 10 ani – 23,68%.

În urma observațiilor și discuțiilor informale s-a stabilit că: 89,47% din respondenți au indicat o stare emoțională zilnic încordată în activitatea lor profesională; 84,42% din cei investigați au constatat că sunt supuși stresului mai mult la serviciu decât acasă; 15,78% au evidențiat că se află permanent în stare de stres.

În activitatea cadrelor didactice numărul factorilor stresogeni este destul de variat: încărcătura informațională, lipsa timpului liber, conflictele interpersonale, conflictele dintre generații etc., sistemul factorilor stresogeni fiind la locul de muncă 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: cadrele didactice cu stagiul de muncă mic au înregistrat un grad al rezistenței emoționale de $4,99 \pm 0,23$ unități, care estimează un caracter emotiv, nestatornic, agitat, iritabil, nesatisfăcut, influențabil, impresionabil. Cadrele didactice cu stagiul de muncă mediu au exteriorizat un grad al rezistenței emoționale de $6,68 \pm 0,67$ unități, pentru ei este caracteristică o instabilitate emoțională, probabil determinată de cortegiul de decepții, printre care restrângerea oportunităților, obstacole în avansarea profesională etc.; cadrele didactice cu stagiul mare de muncă au înregistrat un nivel al stării emoționale de $8,38 \pm 0,32$ unități, care atestă un caracter stabil psihoemoțional, maturitate, realism și capacitate de a susține moralul altora etc.

Un rol important în păstrarea și menținerea activității psihice și fizice la acțiunea factorilor stresogeni revine stresorezistenței, care atestă rezistența omului la acțiunea factorilor stresogeni. Una dintre laturile importante ale reacției de stresorezistență 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 gradul de stresorezistență, s-a stabilit că persoanele cu stagiul de până la 5 ani au exteriorizat cel mai mic grad de rezistență la stres, indicele fiind de $280,89 \pm 27,45$ unități. Cadrele didactice cu stagiul mediu au înregistrat un grad pragal al rezistenței la stres – de $236,77 \pm 28,09$ unități. Cel mai înalt grad al stresorezistenței a fost înregistrat la cadrele didactice cu stagiul de muncă mare – $191,24 \pm 11,43$ unități.

Astfel, evaluând stresoreactivitatea organismului și rezistența emoțională în dependență de stagiul de muncă, s-a constatat că cadrele didactice cu un stagiul mic sunt cei mai vulnerabili la acțiunea factorilor stresogeni, iar cei mai rezistenți, stresostabili s-au dovedit a fi persoanele cu un stagiul mare – de 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 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, a stagiului de muncă și adaptării la acțiunea permanentă a factorilor stresogeni la locul de muncă.

Însă, organismul uman este influențat și de un complex de factori geoclimatici, ecologici și una dintre legăturile biologice, căreia i se supun toate organismele vii, inclusiv organismul uman, sunt ritmurile biologice [1, 12].

Actualmente sunt date care atestă legătura dintre bunăstarea, starea de spirit, activitatea umană și influențele externe – fazele lunii, alternanța zi/noapte, anotimpurile anului [11, 12].

Este cunoscut faptul că organismul uman este guvernat de ritmul circadian cu o durată de aproximativ 24 de ore. Anume ritmul circadian elucidează clar activitatea ritmică a organismului uman – somn/veghe etc. [13].

În anumite perioade de timp, corpul uman trece printr-un ciclu complet de modificări. Cu începutul fiecărei perioade, capacitatea organismului începe să crească, apoi se instaurează stabilizarea performanțelor, urmată de diminuarea, apoi din nou de creșterea lor. Oamenii de știință susțin că programul bioritmurilor umane este pus la naștere și că bioritmurile umane sunt la fel de individuale și unice ca amprentele digitale. După natura activității fizice a bioritmurilor diurne toți oamenii se împart în trei tipuri: matinali – „ciocârlii”, nocturni – „bufnițe” și diurni sau aritmici – „porumbei” [14]. Orele de vârf ale activității și odihnei la „bufnițe” sunt deviate spre ore mai târzii, iar la „ciocârlii” – spre ore mai matinale. De aceea, oamenii-bufnițe iubesc somnul de dimineață și nu pot adormi dacă merg la culcare devreme. Oamenii-ciocârlie au, de obicei, tendința de a merge la culcare devreme, pentru că seara sunt foarte oboșiți și nu pot face nimic, se trezesc foarte devreme dimineața, pentru că nu pot dormi mult timp. La „porumbei” orele de vârf ale activității revin în mijlocul zilei.

Ritmul biologic, pe de o parte, trebuie să fie stabil și să nu depindă de condițiile întâmplătoare cu repercusiuni asupra organismului, iar, pe de altă parte, să fie capabil să se adapteze la condiții de mediu specifice, concrete pentru a asigura adaptarea organismului [15].

Discrepanța dintre ritmurile circadiene ale organismului cu senzorii fizici exogeni ai timpului (de exemplu, dacă un om-ciocârlie trebuie să lucreze în tura de noapte) induce tulburări funcționale ale organelor și sistemelor de organe, care, în cele din urmă, se manifestă prin boli cronice. Motivele acestei discrepanțe pot fi, de asemenea, o schimbare în ritmul de activitate funcțională a unui anumit organ sau sistem în diferite boli, situații stresante, încălcarea regimului alimentar în diferite situații.

Pentru funcționarea normală a organismului uman este necesar ca toate bioritmurile să fie în concordanță, adică să activeze sincron, numai atunci se poate atinge un nivel optim de sănătate și posibilități adaptative bune. În cazul perturbării funcționale sincronizate apare desincroniza. Desincronazele sunt de două tipuri: endogene, atunci când este dereglată activitatea funcțională a unui oarecare organ sau sistem de organe și exogene, când boala evoluează în proces patologic și activitatea multor sisteme funcționale vin în dezacord cu senzorii exogeni ai timpului [10]. Mai frecvent desincronazele survin în rezultatul perturbării ritmurilor biologice ca consecință a nerespectării ritmului somn/veghe, utilizarea luminii artificiale în orele nocturne, alimentația necorespunzătoare, organizarea incorectă a regimului zilei, oboseala etc.

Printre simptomele desincronazei menționăm cele mai tipice consecințe fiziologice și sociale: somnul se reduce și aduce mai puțină odihnă; crește incidența tulburărilor gastrointestinale; crește numărul bolilor cardiovasculare; sporește incidența bolilor profesionale; crește numărul traumatismelor; crește consumul de medicamente; se înrăutățește starea emoțională; crește probabilitatea reducerii speranței de viață [11].

Astfel, evaluând cronotipul cadrelor didactice implicate în studiu, am determinat: cronotip matinal la 15% din respondenți, cronotip nocturn – la 21% și cronotip diurn – la 64%.

Pentru cadrele didactice cu cronotip diurn „porumbei” s-a determinat un grad mediu de stresrezistență (246,78±32,04 un.c.) la acțiunea factorilor stresogeni, 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. O dependență între cronotip și gradul de stresrezistență nu s-a evidențiat.

La persoanele cu cronotip matinal (ciocârliei) au fost determinați parametrii ce vizează un grad înalt de stresrezistență (163,08±12,91 un.c.), ceea ce atestă capacități înalte de a depăși situațiile stresogene. A fost constatată o dependență între cronotip și gradul de stresrezistență de 0,34.

La persoanele cu cronotip nocturn „bufnițe” a fost stabilită diminuarea stresrezistenței, ceea ce atestă vulnerabilitatea lor psihică și somatică și dificultăți de a face față la acțiunea factorilor stresogeni. La acest cronotip a fost determinat un grad de corelație între cronotip și stresrezistență de 0,42.

Astfel, a fost stabilită o dependență a stresrezistenței organismului de cronotip: un grad înalt de stresrezistență la cadrele didactice cu cronotip matinal comparativ cu cele cu cronotip nocturn, iar la cele cu cronotip diurn (porumbei) o poziție intermediară. Probabil, toate acestea sunt condiționate de mecanismele fiziologice care determină predispunerea spre stres și formarea cronotipului.

Concluzii

Reactivitatea organismului cadrelor didactice la acțiunea factorilor stresogeni este determinată de specificul activității lor, stagiul de muncă și de cronotip. Odată cu creșterea competenței profesionale, a stagiului și adaptării la acțiunea permanentă a factorilor stresogeni la locul de muncă are loc creșterea stresrezistenței și a rezistenței psihoemoționale. Iar în dependență de cronotip s-a constatat o stresrezistență mai înaltă la persoanele cu cronotip matinal.

Referințe:

- MELINIC, B., KAHANA, M. *Formele medico-biologice ale stresului*. Chișinău: Știința, 1981. 176 c.
- ILIES, L., OSOIAN, C., PETELEAN, A. *Managementul resurselor umane*. Cluj-Napoca: Dacia, 2002. 740 p.
- PARASURAMAN, S., ALUTTO, J. A. An examination of the organizational antecedents of stressors at work. In: *Academy of Management Journal*, 1981, no.24, p.48-67.
- SELYE, H. *Stress in Health and Disease*. Butterworth, Boston, 1976. 1286 p.
- СУДАКОВ, К.В. *Первые и эндокринные механизмы стресса*. Кишинев: Штиинца, 1980, с.3-24.
- PITARIU, H. Stresul ocupațional la ingineri: o realitate contemporană. În: *Psihologia*, 1994, nr.1, p.2-4.

7. ROTH, S. & COHEN, L.J. Approach, avoidance and coping with stress. In: *American Psychologist*, 1986, no.41, p.813-819.
8. ROUDSEEP, E. Are You Losing the Battle Against Stress? In: *Machine Design*, 1986, no.28.
9. COJOCARI, L. Monitorizarea unor indici psihofiziologici la elevi în dependență de cronotip. În: *Revista științifică a Universității de Stat din Moldova „Studia Universitatis”*. Seria „Științe ale naturii”, 2012, nr.6(56), p.39-41.
10. АЛЯКРИНСКИЙ, Б.С., СТЕПАНОВА, С.И. *По закону ритма*. Москва: Наука, 1985. 175 с.
11. MELINIC, V., CRIVOI, A. *Bioritmologia contemporană*. Chișinău, 2004. 54 p.
12. ТИМЧЕНКО, А.Н. *Основы биоритмологии: Учебно-методическое пособие*. Харьков: ХНУ имени В.Н. Карамзина, 2012. 148 с.
13. MELINIC, V. Ceasul nostru biologic și funcțional. În: *Noutăți ale științei despre om și natură*. Chișinău, 1999. 82 p.
14. БАЛБАТУН, О.А. Методы диагностики и значение хронотипов человека. В: *Медицинские знания*, 2011, №1, с.24-26.
15. COJOCARI, L., STAMATI, V. Ritmurile biologice și importanța lor. În: *Probleme actuale ale astronomiei și astrofizicii*. Conferință consacrată Anului Internațional al Astronomiei și jubileului de 80 de ani ai Universității de Stat din Tiraspol, 25 noiembrie 2009. Chișinău, 2010, p.66-70.

Prezentat la 25.09.2017

CZU: 612.394.2+159.942+612.821

STRESUL PSIHOEMOȚIONAL LA COPIII DE VÂRSTĂ PREȘCOLARĂ

Lidia COJOCARI, Aurelia CRIVOI, Ana TABAC*

Universitatea de Stat din Moldova

*Instituția preșcolară nr.179, mun.Chișinău

În articol sunt analizate cauzele stresului la copiii de vârstă preșcolară și căile de anihilare a lui. Copiii trebuie pregătiți moral pentru situații de stres, deoarece nu-i putem proteja complet de orice situații negative și responsabilități.

Cuvinte-cheie: emoții, stres, copii, modalități de prevenire a stresului.

PSYCHOEMOTIONAL STRESS FOR PRE-SCHOOL CHILDREN

This article analyzes the causes of stress in pre-school children and its annihilation ways. Eventually, the children may have to be morally prepared for stressful situations because we cannot completely protect them from any negative situations and responsibilities.

Keywords: emotions, stress, children, ways to prevent the stress.

Introducere

Emoțiile ne însoțesc neconștient pe tot parcursul vieții, având o semnificație enormă biologică și socială. Emoțiile sunt stări afective, de scurtă durată, care traduc un specific al reacțiilor individului cu un obiect ori o situație; prin urmare, au un caracter situațional. Emoțiile sunt stimulii principali ai comportamentului uman, iar însăși comportarea este orientată spre obținerea emoțiilor pozitive [1, 2].

Variate stări emotive încordate și situații stresante sunt suportate de copii în trei ipostaze primare: I – familia; II – instituția de învățământ; III – societatea. Numărul mare de factori cu acțiune concomitentă solicită supra-doza fiziologice, somatice, psihice, predispunând la patologii și disfuncții. Statistica atestă că 73,5% din copiii antrenați în procesul instructiv-educational suportă variate încălcări funcționale.

Procesul de studii în instituțiile de învățământ preșcolar posedă o serie de particularități ce prezintă cerințe sporite față de plasticitatea psihicii și procesele fiziologice ale organismului copiilor. O bună parte din copii se află mereu într-o stare de încordare psihică sub acțiunea diferiților factori externi, deseori nefiind pregătiți pentru astfel de solicitări, care determină dereglări ale homeostazei și diminuarea capacității de muncă [3].

Un anumit nivel de stres și îngrijorare e normal pentru indivizi. De fapt, este vorba de „eustres” care creează copilului sentimente pozitive, un sentiment de împlinire. De fapt, nu eustresul trebuie să ne îngrijoreze, ci stresul apăsător, nociv, tensiunea distructivă, stresuri la niveluri alarmante. Acesta apare când copilul e incapabil să se adapteze sau e copleșit de situații ori responsabilități. Chiar copiii foarte mici pot resimți stresul la nivel emoțional, comportamental sau fizic. Deci, stresul este trăit la diferite etape ale vieții de fiecare persoană [4, 5].

Toate acestea ne-au orientat spre monitorizarea nivelului de stres la copiii de vârstă preșcolară.

Material și metode

În investigații au fost implicați 72 de copii din instituții preșcolare de învățământ. Nivelul de stres s-a monitorizat după testul propus de R.Rimscaia, care prevede mai mulți parametri ai stării psihoemoționale și ai observațiilor asupra comportamentului copiilor. Rezultatele obținute au fost comparate cu valorile standard (extrem, mediu, nul). Pentru elucidarea cauzelor stresului – anchetarea părinților.

Rezultate și discuții

Analiza cantitativă și calitativă a rezultatelor testului aplicat ne-au permis să evidențiem următoarele (Fig.1): la 29,2% (n=21) din cei investigați un nivel nul de stres, adică lipsa stresului; la 62,5% (n=45) din cei investigați un nivel mediu de stres, ceea ce atestă că acești copii au nevoie de relaxare; este binevenită o schimbare, fie și temporară, a mediului și a activității; au nevoie de odihnă, ei trebuie învățați să-și controleze emoțiile, comportamentul, relațiile cu colegii și adulții pentru a preveni o eventuală agravare a situației; la 8,3% (n=6) din copii un nivel extrem de stres, ceea ce indică necesitatea unei intervenții din partea specialiștilor în domeniu și eliminarea situației care a provocat stresul.

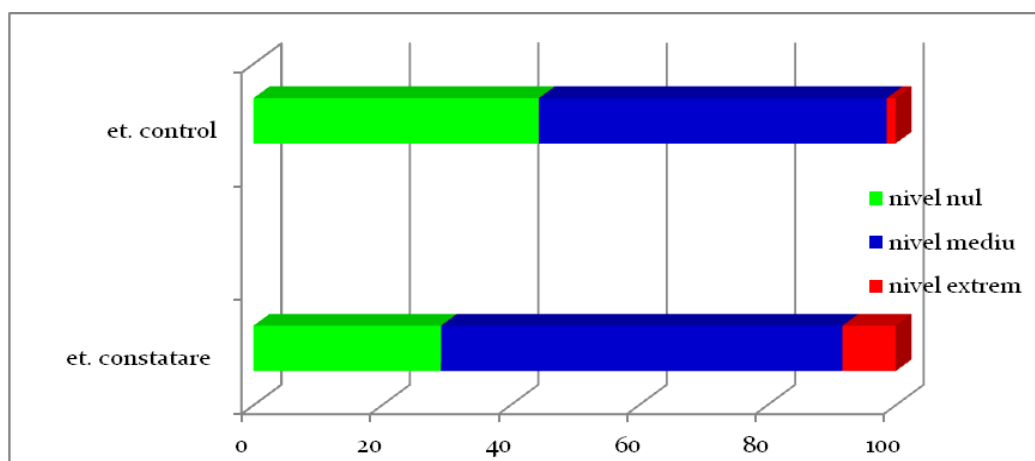


Fig.1. Distribuirea copiilor în dependență de nivelul de stres exteriorizat, %.

Referitor la cauzele stresului la copii, putem diviza acestea în două categorii: etative și legate de mediul familial. Totuși, aceste două categorii se împletesc în mod constant, de aceea le-am evaluat împreună. În urma discuțiilor cu părinții privind cauzele stresului la copiii implicați în studiu s-au constatat următoarele (Fig.2): divorțul părinților – 11,76%; vizita la medic – 23,52%; fobii specifice copilăriei (de a rămâne singur, frica de monștri, despărțirea de părinți etc.) – 19,6%; violența – 5,88%; apariția unui nou copil în familie – 15,68%; schimbarea mediului (locului de trai, grădiniței) – 3,92%; moartea animalului de companie (papagal etc.) – 5,88%; altele – 13,72%.

Menționăm că stresul la preșcolari poate fi declanșat de o primă întâlnire cu mediul social, deoarece înainte de aceasta copilul se află într-o atmosferă a unei admirații și iubiri totale, înconjurat de familie și prieteni. Însă la vârsta de 2 - 3 ani el trebuie să meargă dincolo de familie – pentru a discuta cu colegii sau la grădiniță, în curte. Alte cauze ale stresului la copiii preșcolari pot fi: vizionarea unui program televizat, care conține o oarecare informație negativă; frica de foame; teama de singurătate; constrângerea de a respecta regulimul la grădiniță, decesul unei rude apropiate, despărțirea de oameni dragi etc.

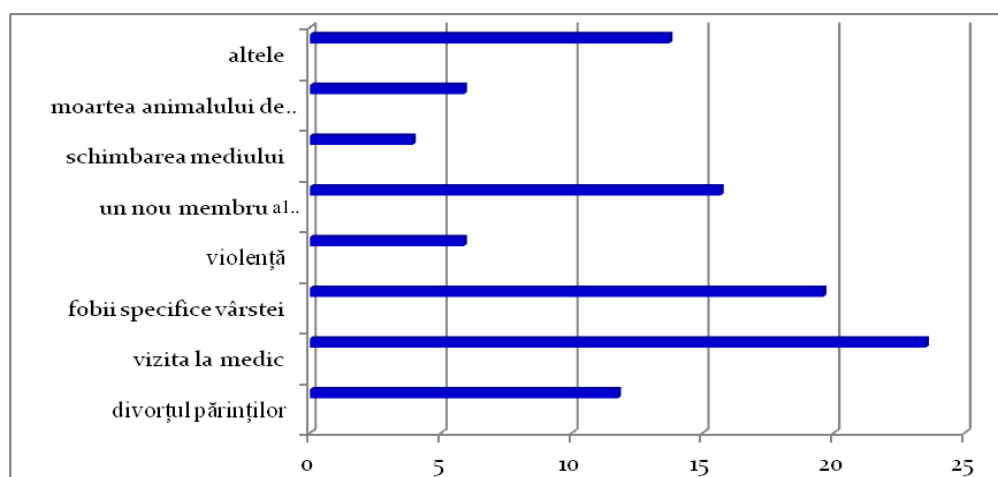


Fig.2. Cauzele stresului la copii, %.

Consecințele stresului la copii sunt diverse, printre care: cruzimea și cinismul, tendința de a-și produce durere sieși și altora; închiderea în sine, probleme psihice; întârzierea sau chiar stoparea dezvoltării psihice; boli cardiace sau infecțioase, ulcer gastric, astm bronhic, diabet, nevroze etc.

Evident, situațiile stresante nu pot fi evitate, excluse totalmente din viața copiilor, însă este posibilă atenuarea efectelor negative ale stresului, educându-i corect, într-un mod corespunzător ajutându-i să facă față dificultăților vieții.

În ultimii ani în învățământul preșcolar au avut loc un șir de modificări ale procesului instructiv-educativ care au determinat intensificarea activității intelectuale la copii. Respectiv, a crescut sarcina asupra sistemului nervos, diferiților analizatori vizuali și auditivi, precum și o supraîncărcare a aparatului osteomuscular. Consecințele acestei suprasolicitări fiind oboseala, stresul.

Evidențierea, prevenirea, întârzierea apariției oboselii, a surmenajului, stresului cuprind intervenții asupra factorilor fizici și psihosomatici. Odată cu creșterea preponderenței activității intelectuale s-a constatat o sporire vădită a oboselii neuropsihice [6].

Cu toate că organismul în mod normal reacționează la evenimentele amenințătoare din mediu mai mult sau mai puțin într-un mod stereotipizat, nu există o simplă legătură dintre un anumit stres și un anumit rezultat. Aceasta se explică prin faptul că de obicei copiii fac față unui stresor în viața lor, dar atunci când condițiile negative se suprapun, impactul lor este mult mai distructiv, deoarece efectele diferitelor tipuri de stresori se pot acumula [7]. Acest efect cumulativ al stresului poate avea o consecință potențial negativă asupra sănătății copilului: influența ofensivă a astmei, atacurilor epileptice, diabetul, leucemia, cancerul, diferite tipuri de boli infecțioase și chiar obișnuita răceală [8]. Atât caracterul episodic al bolilor acute, cât și cursul traiectoriei de lungă durată a bolilor cronice sunt în strânsă legătură cu experiență precedentă a copiilor cu stres psihosocial.

Asocierea dintre stres și boală poate explica multitudinea de probleme de sănătate la copii, variind de la boli respiratorii și răni până la tulburări psihice și depresie.

Astfel, studiul nostru a scos în evidență că etiologia stresului la copii este diversă. Reacția la stres reprezintă un avantaj al evoluției de reacționare la pericol, favorizând o adaptare eficientă la condițiile înconjurătoare care sunt în schimbare.

Este cunoscut că omul poate gestiona o sursă de stres în mod pasiv sau activ. Însă, în cazul nostru este vorba de copii care nu pot să soluționeze singuri astfel de probleme, ceea ce ne-a determinat să adoptăm un program de evitare/depășire a situațiilor stresante cu multă precauție.

Algoritmii de tehnici psihopedagogice de prevenire, diminuare a stresului psihoemoțional aplicat de noi a fost orientat spre armonizarea statusului psihoemoțional și îmbunătățirea stării generale sub genericul „Într-un corp sănătos o minte sănătoasă”, ceea ce atestă că individul sănătos întotdeauna este energic și plin de viață, precum și faptul că fiecare boală este în legătură cu psihicul uman.

Studiind sursele bibliografice [8-11] privitor la problema abordată, am ajuns la concluzia că metodologia aplicată în lupta împotriva stresului la copii este foarte diversă și poate fi aplicată atât la nivel individual, cât și colectiv: terapia prin joc, activitatea fizică sistematică, antrenamentul autogen; relaxarea progresivă Jacobson; tehnica biofeedback, vizualizarea și altele.

Reieșind din cele relatate, demersul experimental realizat în lupta cu stresul psihoemoțional la copii ne-a ghidat spre elaborarea unui algoritm, care a inclus 9 pași: P₁ – salutul zilnic; P₂ – respirația, P₃ – relaxarea; P₄ – jocul „Numele meu”; P₅ – jocul „Plimbarea”; P₆ – meditație; P₇ – vizualizarea; P₈ – îmbrățișarea; P₉ – povestea psihoterapeutică.

Pentru a elucidă efectul complexului de metode aplicate pentru prevenirea și diminuarea stresului asupra copiilor implicați în studiu am recurs la chestionarul aplicat la etapa de constatare a experimentului.

Astfel, în urma aplicării algoritmului antistres, care a inclus 20 de ședințe, am constatat următoarele: nivelul de stres la 44,44% din copii, nivel mediu de stres la 54,16% și nivel extrem la 1,38% din cei investigați (Fig.1).

Prin urmare, datele obținute atestă un impact pozitiv al algoritmului de metode antistres aplicate asupra stării psihoemoționale, vizat de distribuirea procentuală pe niveluri a copiilor comparativ cu etapa de control. Remarcăm că în urma analizei individuale a rezultatelor 26,38% din copii nu au reușit să depășească nivelul mediu de stres exteriorizat la etapa de constatare a experimentului, chiar dacă valorile gradului de stres au diminuat față de cele inițiale, probabil din cauza însușirii ineficiente a tehnicilor antistres sau a climatului psihoemoțional din familie.

Chiar dacă la prima vedere complexul de metode aplicat este o formă de manipulare, la o privire mai atentă și reală putem constata contrariul, datorită faptului că inconștientul are propriul său sistem de protecție și nu se lasă și nici nu poate fi manipulat cu atâta ușurință cum s-ar putea crede.

Algoritmii de metode propuse antistres are o serie de avantaje: ușor este suportat, lipsa efectelor adverse, lipsa contraindicațiilor, dar în același timp și careva dezavantaje: însușirea mai îndelungată de către copii a metodelor de vizualizare, relaxare, cauza fiind particularitățile etative, tipologice și caracterologice diferite.

Concluzii

Stresul psihoemoțional semnifică o stare de tensiune, de încordare și de disconfort, determinată de agenții afectogeni, cu semnificație negativă, de frustrarea sau deprimarea unor stări de motivație (trebuințe, dorințe, aspirații), de dificultatea sau de imposibilitatea rezolvării unor probleme. Răspunsul organismului la stres este individual, diferențele fiind determinate atât de componenta genetică, cât și de particularitățile caracterologice, etative, experiențele de viață diferite. Într-o societate în continuă schimbare este nevoie ca responsabilii de procesul instructiv-educativ din instituțiile de învățământ superior să opteze pentru formarea la cadrele didactice a competențelor necesare pentru diminuarea stresului psihoemoțional la copii de diferite vârste. Copiii trebuie pregătiți moral pentru situații de stres, deoarece nu-i putem proteja complet de orice situații negative și responsabilități. Ei trebuie să cunoască despre posibilele evenimente negative, dar nu și în detalii îngrozitoare.

Referințe:

1. O'CONNOR, J. *Manual de programare neuro-lingvistic: ghid practic pentru obținerea rezultatelor pe care le dorești*. București: Curtea Veche Publishing, 2012. 416 p. ISBN 978-606-588-285-0
2. ВЕЙН, А.М. *Эмоциональный стресс в современной жизни*. Москва: Наука, 1991. 211 с.
3. COJOCARI, L., CRIVOI, A. Posibilitățile adaptative ale organismului studenților în condițiile stresului emoțional. În: *Materialele Conferinței a IX-a științifice internaționale „Bioetica, filosofia, economia și medicina practică”*, 10-11 martie 2004. Chișinău: Editura UMF „N.Testemițanu”, 2004, p.81-85.
4. STORA, J.B. *Stresul*. București: Meridiane, 1999. 347 p.
5. СЕЛЬЕ, Г. *Очерки об адаптационном синдроме*. Москва: Медицина, 1960. 254 с.
6. COJOCARI, L. *Influența stresului emoțional asupra unor indici psihofiziologici la studenți*. Autoreferatul tezei de doctor în științe biologice. Chișinău, 2003. 23 p.
7. MATHNEY, K.B., AYCOCK, D.W., PUGH, J.L., CURLETTE, W.L. and CANNELLA, K.A. Stress coping: a qualitative and quantitative synthesis with implications for treatment. In: *The Counseling Psychologist*, 1986, no.14, p.499-549.
8. MEYER, R.J., & HAGGERTY, R.J. Streptococcal infections in families: Factors affecting individual susceptibility. In: *Pediatrics*, 1962, no.29, p.539-549.
9. BURNS, G.W. *101 povești vindecătoare pentru copii și adolescenți*. București: Trei, 2011. 576 p. ISBN: 978-973-707-531-4
10. DAVID, D. *Tratat de psihoterapie cognitive și comportamentale*. Iași: Polirom, 2006. 434 p.
11. СМЕШНИКОВА, Л.В. *Рефлективные техники эмоционального состояния детей*. Волгоград: Учитель, 2012. 79 с. ISBN 978-5-7057-4508-01

Prezentat la 25.09.2017

CZU: 577.22: [581.19+581.48]

IMUNOREACTIVITATEA ÎNCRUCIȘATĂ POTENȚIALĂ A GLOBULINELOR DE REZERVĂ DIN SEMINȚE

Ala CHERDIVARĂ

Universitatea de Stat din Moldova

Globulinele de rezervă 7S și 11S din semințele de arahide și de soia, ca ingrediente naturale ale alimentelor, pot determina dezvoltarea reacției alergice cauzate de formarea intensivă a imunoglobulinelor E (IgE) alergen specifice. Secvențele de aminoacizi ale globulinelor de rezervă din semințe sunt conservative; prin urmare, în secvențele multora dintre ele există situsuri care sunt similare în structura primară a epitopilor IgE, ceea ce determină alergenicitatea globulinelor 7S și 11S din arahide și soia. În prezentul studiu a fost efectuată o evaluare cantitativă a probabilității prezenței epitopilor IgE, care determină imunoreactivitatea încrucișată stabilită a globulinelor de rezervă din arahide și din soia în globulinele 7S și 11S din semințele altor plante.

A fost efectuată o estimare cantitativă a probabilității prezenței epitopilor IgE ce determină imunoreactivitatea încrucișată stabilită a globulinelor de rezervă din arahide și soia în secvențele de aminoacizi ale globulinelor 7S și 11S din semințele altor plante.

Cuvinte-cheie: globuline de rezervă din semințe, alergeni, epitopi IgE, arahide, soia.

POTENTIAL CROSS IMMUNOREACTIVITY OF SEED STORAGE GLOBULINS

Seed storage 7S and 11S globulins of peanut and soybean as natural components of food can lead to the development of increased allergic sensitivity caused by the intensive formation of allergen-specific immunoglobulin E (IgE). The amino acid sequences of the seed storage globulins are conservative, therefore, in the sequences of many of them there are sites that are close similar of IgE epitopes of 7S and 11S globulins of peanuts and soybeans.

In the present work, a quantitative assessment of the probability of the presence of IgE epitopes determining the established cross immunoreactivity of seed storage globulins of peanuts and soybeans, in the sequences of 7S and 11S seed storage globulins of other plants was carried out.

Keywords: seed storage globulins, allergens, IgE epitopes, peanut, soybean.

În secvențele de aminoacizi ale globulinelor de rezervă 7S și 11S din semințele de arahide [1,2] și de soia [3,4] au fost identificați determinanții antigenici (epitopii IgE), care determină imunoreactivitatea lor crescută. O parte din acești epitopi IgE aparțin regiunilor de secvență, în cadrul fiecăreia dintre cele două familii extinse de globuline 7S și 11S, care formează structuri secundare echivalente [5,6]. Structura primară a acestor regiuni este foarte conservativă, ceea ce indică prezența probabilă a epitopilor IgE, similari celor identificați în globulinele de rezervă din arahide și soia, în regiunile omoloage secvențelor globulinelor 7S și 11S din semințele altor plante.

Secvențele de aminoacizi ale globulinelor 7S și 11S, care provin dintr-un precursor evolutiv comun, sunt omoloage [7,8]. Aceasta indică o posibilă imuoreactivitate încrucișată nu doar a globulinelor 7S și a globulinelor 11S în cadrul fiecăreia dintre aceste familii, dar și între aceste familii.

În prezenta lucrare se face o încercare de evaluare cantitativă a probabilității prezenței epitopilor IgE, identificați în globulinele 7S și 11S din arahide și din soia [1-4], în regiunile omoloage ale secvențelor globulinelor de rezervă din semințele altor plante.

Metode și strategia de cercetare

Programul BLAST (<http://www.ncbi.nih.gov/>) a fost utilizat pentru a căuta secvențele de aminoacizi ale globulinelor de rezervă, omoloage epitopilor IgE, identificați în globulinele 7S și 11S din arahide și din soia [1-4]. Evaluarea cantitativă a probabilității prezenței epitopilor IgE, similari epitopilor IgE ai globulinelor din arahide și din soia, în globulinele 7S și 11S din semințele altor plante a fost realizată cu ajutorul programului SDAP [9]. Metoda se bazează pe compararea caracteristicilor fizico-chimice ale fiecăreia dintre secvențele de aminoacizi ale epitopilor IgE, identificați în proteina alergenă, cu fiecare dintre aminoacizii apropiați în structura primară a regiunii secvenței proteinei, care este studiată. Gradul de similaritate a secvențelor comparate este estimat cu ajutorul indicelui PD (Property-Based Peptide Similarity Index for Two Sequences). Pe măsură ce diferențele dintre secvențele comparate cresc, indicele PD crește de la zero (secvențele sunt identice) până la o valoare limită, egală cu zece, deasupra căreia prezența epitopului IgE corespunzător în proteina cercetată este puțin probabilă [9].

Pentru a evalua imunoreactivitatea încrucișată potențială a globulinelor de rezervă, se recomandă de a utiliza în calitate de șablon numai secvențele epitopilor IgE, identificați în globulinele 7S și 11S, care prezintă imunoreactivitate încrucișată reală, adică coincid parțial după poziție în structurile lor primare și terțiare. Această condiție este satisfăcută de epitopii IgE ai globulinelor 11S din arahide, Ara h3 și din soia Gly m G1, precum și ai globulinei 7S din arahide, Ara h1 (Fig.1).

```

                h1      h2
Ara h3 238  EGGNIFSGFTPEFLLAQAFQVD
Gly G1 197  EGGSILSGFTLEFLEHAFSVD
Ara h1 138  DQSSYLOGFSRNTLEAAFNAE
                : . . : . ** : : *  ** . . :

```

Fig.1. Imunoreactivitatea încrucișată a epitopilor IgE ai globulinelor 11S din arahide, Ara h3 (epitopul 2 [2]) și din soia Gly m G1 (epitopul 1 [3]), precum și ai globulinei 7S din arahide, Ara h1 (epitopul 11 [1]). Secvențele epitopilor IgE sunt evidențiate cu bold. Resturile de aminoacizi, înlocuirea cărora duce la scăderea nivelului de alergenicitate a Ara h1 și Ara h3, sunt subliniate [1, 2]. În structurile cristaline ale tuturor celor trei proteine (Ara h3, pdb|3c3v; Gly m G1, pdb|1fxz; Ara h1, pdb|3smh), α -helixurile *h1* și *h2* după poziție și extensie coincid complet.

Rezultate și discuții

Pentru a identifica imunoreactivitatea încrucișată a globulinelor de rezervă a fost efectuat inițial o BLAST căutare utilizând în calitate de șablon cele trei secvențe de aminoacizi cu o lungime de 21 resturi, prezentate în Figura 1. Cel puțin două dintre secvențele identificate (primul nivel al BLAST căutărilor) sunt utilizate ca șabloane de nivel secundar pentru BLAST căutărilor ulterioare repetate.

Pentru fiecare dintre cele trei colecții obținute, indicii PD au fost determinați utilizând în calitate de șablon secvențele a trei epitopi IgE (Fig.1). În concordanță cu rezultatele obținute au fost întocmite trei colecții finale cele mai informative ale secvențelor cu valori relativ scăzute ale indicilor PD. În continuare, indicii PD au fost determinați pentru toate secvențele acestor trei colecții, folosind toate cele trei variante de epitopi IgE (Fig.1) ca șabloane în toate cele nouă combinații de perechi posibile.

Rezultatele studiului imunoreactivității potențiale a globulinelor de rezervă din arahide, soia și alte plante, prezentate în Figura 2, sunt documentate prin datele cantitative prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1

Evaluarea cantitativă a imunoreactivității încrucișate a globulelor de rezervă 7S și 11S în regiunile omologe ale structurilor lor

	Codul	Planta	Ara h3 GN IFSGFTPEFL AQA	PD	Gly G1 GG SILSGFTLEF LEHAFSV	PD	Ara h1 SY LQGF SRNT	PD
11S								
1	kyp70740	<i>Cajanus</i>	GN IFSGFTPEFL eQA	1.06	GGnIf SGFTpEFL eQAlnV	3.59	nifs GFtpef	10.91
2	otg11724	<i>Helianthus</i>	GN IFnGF TPEliAQs	2.68	aGnIfn GF TpEliaq sFn V	7.02	nifn GF tpel	10.37
3	kfk42731	<i>Arabis</i>	n NIFSGF aPEvLAQA	2.69	qnnIf SGF apEvLaq AF ki	7.95	nifs GF fapev	11.35
4	afq32288	<i>Camelina</i>	n NIF GFaPEiLAQA	2.85	qnnIf GF apEiLaq AF ki	8.08	nift GF fapei	11.52
5	aaa32778	<i>Arabidopsis</i>	n NIF nGFaPEiLAQA	2.93	qnnIfn GF apEiLaq AF ki	8.14	nifn GF fapei	11.33
6	eo36574	<i>Capsella</i>	n NIF nGFaPEiLAQA	2.93	qnnIfn GF apEiLaq AF ki	8.14	nifn GF fapei	11.33
7	xp_018449576	<i>Raphanus</i>	n NIF nGFaPEiLAQA	2.93	qnnIfn GF apEiLaq AF ki	8.14	nifn GF fapei	11.33
8	esq36546	<i>Eutrema</i>	n NIF nGFaPEiLAKA	3.51	qnnIfn GF apEiLak AF ki	8.54	nifn GF fapei	11.33
9	cdy18193	<i>Brassica</i>	n NIF nGFaPQiLAQA	3.63	qnnIfn GF apqiLaq AF ki	8.69	nifn GF apqi	10.73
7S a								
10	XP_015874370	<i>Ziziphus</i>	ts IISGF sthiLenA	6.66	pt SILSGF sthiLEn AF nV	4.99	Si LsGF sthi	7.48
11	SNQ45153	<i>Cannabis</i>	as IISGF dsEiLenA	6.43	pa SILSGF dsEiLEn AF nV	5.19	Si LsGF dsei	9.12
12	EXB98567	<i>Morus</i>	ts vlSGF dsEiLenA	6.56	pt SvLSGF dsEiLEn AF nV	5.29	S LsGF dsei	9.22
13	OIW15764	<i>Lupinus</i>	as IISGF sPEiLetA	7.46	pa SILSGF spEiLEt AF nV	5.30	Si LsGF spei	8.43
14	ABK80758	<i>Ficus</i>	vs IISGF dsEiLenA	6.81	pv SIIISGF dsEiLEn AF nV	6.00	Si isGF dsei	9.89
15	GAU15615	<i>Trifolium</i>	vs vlSGF qPqiLesA	7.04	pv SvLSGF qpqiLEs AF nV	6.52	S LsGF qpqi	9.17
16	XP_011457328	<i>Fragaria</i>	ks vlSGF dsEiLtnA	7.12	pk SvLSGF dsEiLtn AF nV	6.85	S LsGF dsei	9.22
7S b								
17	AEB33713	<i>Lupinus</i>	sy FnGF srnt	10.76	syfn GF srnt	10.28	SY fnGF SRNT	1.82
18	BAB64304	<i>Glycine</i>	sy LqGF srni	10.99	syLq GF srni	10.34	SY LQGF SRNi	1.91
19	2CV6	<i>Vigna</i>	sy LqGF skni	10.93	syLq GF skni	10.00	SY LQGF SKNi	2.63
20	KYP48930	<i>Cajanus</i>	sy LqGF skni	10.93	syLq GF skni	9.68	SY LQGF SKNi	2.63
21	CAR78998	<i>Lotus</i>	sy LnGF srni	10.93	syLn GF srni	9.43	SY LnGF SRNi	2.77

Notă: Ca șablon au fost utilizate secvențele epitopilor IgE ai globulinelor 11S din soia, Gly m G1 și din arahide, Ara h3 și ai globulinei 7S din arahide, Ara h1 (Fig.1). Resturile de aminoacizi din globulinele 7S și 11S studiate, identice cu cele prezente în fiecare dintre cei trei epitopi, sunt evidențiate cu bold. Resturile, înlocuirea cărora duce la scăderea alergenității Ara h3 și Ara h1, sunt subliniate.

Probabilitatea prezenței unui epitop IgE similar cu cel identificat în Ara h3 (Fig.1) în globulinele 11S 1-9 este destul de mare: indicii PD corespunzători sunt mai mici de 4 (Fig.2, Tab.1). Este mult mai puțin probabilă prezența în aceleași globuline 11S a epitopului IgE similar cu epitopul IgE al Gly m G1 (Fig.1,2). Se observă aceeași legitate atunci când se analizează un set mai mare de secvențe ale globulinelor 11S (datele nu sunt prezentate). Diferențele în regiunile omoloage ale secvențelor epitopilor IgE ai Gly m G1 și ai altor globuline 11S studiate sunt evidente (Tab.1).

Probabilitatea prezenței unui epitop IgE, similar cu cel identificat în Ara h1 (Fig.1) cel puțin în cinci globuline 7S ale grupului 7S a (17-21, Fig.2), este suficient de mare: indicii PD corespunzători sunt mai mici de 3 (Tab.1). Este evidentă absența completă a imunoreactivității încrucișate a epitopului IgE al Ara h1 (Fig.1) și a porțiunii omoloage a secvențelor globulinelor 11S 1-9 (Fig.1, Tab.1).

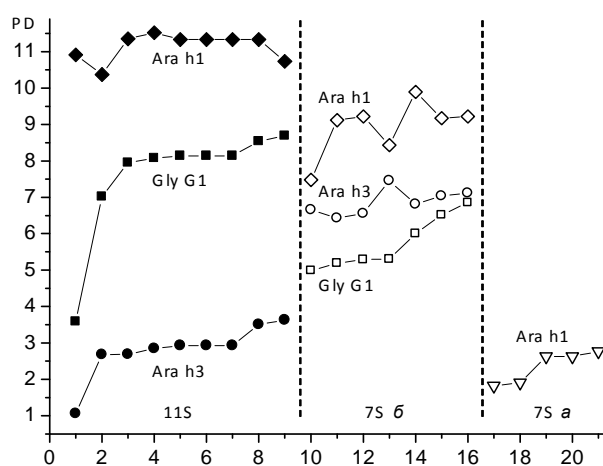


Fig.2. Imunoreactivitatea încrucișată a globulinelor de rezervă din semințe în regiunile omoloage ale structurilor primare din regiunea α -helixurilor *h1* și *h2* ale domeniilor N-terminale (Fig.1). Numerele din linia de jos corespund globulinelor 11S 1-9 și globulinelor 7S ale grupului 7S b (10-16) și 7S a (17-21), prezentate în Tabelul 1.

Ca șablon au fost utilizați epitopii IgE identificați în globulinele 11S din soia Gly m G1 și din arahide Ara h3, precum și în globulina 7S din arahide, Ara h1 (Fig.1).

La întocmirea, pe baza BLAST căutărilor, a unei colecții de globuline, înrudite cu secvența epitopului IgE din Gly m G1 (Fig.1), se detectează nu doar globuline 11S, ci și globulinele 7S din grupul 7S b (Fig.1, Tab.1). Indicii PD corespunzători sunt relativ mari – de la 5 la 7 (Fig.2, Tab.1). Cu toate acestea, trebuie de avut în vedere faptul că Gly m G1 și Ara h1 aparțin la două familii diferite de globuline de rezervă. De aceea, este foarte probabil că imunoreactivitatea încrucișată presupusă între globulinele 7S (grupul 7S b) și globulinele 11S 1-9, prezentată în Figura 2, va fi confirmată prin identificarea ulterioară a epitopilor IgE ai unui număr mai mare de globuline de rezervă în regiunea α -helixurilor *h1* și *h2* ale domeniilor N-terminale.

Dacă această ipoteză este adevărată, datele prezentate în Figura 2 indică prezența probabilă în secvențele globulinelor 7S a două tipuri de epitopi IgE în regiunea α -helixurilor *h1* și *h2*: epitopii 7S b și, respectiv, 7S a, care detectează și nu detectează imunoreactivitatea încrucișată cu globulinele 11S.

Dintre rezultatele comparării perechilor de secvențe ale celor trei epitopi IgE selectați din arahide și soia cu regiunile omoloage ale secvențelor altor globuline de rezervă, prezentate în Tabelul 1, atrag atenția următoarele:

1. Toate secvențele, fără excepție, conțin o pereche de resturi superconservative Gly și Phe. Înlocuirea ambelor resturi în epitopul IgE din Ara h1 [1] și a restului Phe în epitopul IgE din Ara h3 [2] duce la scăderea nivelului de alergenicitate al acestor globuline.

2. Restul Leu, a cărui înlocuire în epitopul IgE din Ara h3 duce la scăderea alergenității acestei proteine, este prezent în toate globulinele 7S din grupul 7S b. Acesta este un argument suplimentar în favoarea imunoreactivității încrucișate presupuse a globulinelor 11S și a globulinelor 7S din grupul 7S b.

3. Cele două resturi Gly N-terminale ale epitopului IgE din Gly m G1 nu sunt caracteristice pentru secvențele globulinelor 7S din grupul 7S b. Dacă în calitate de șablon se utilizează secvența epitopului IgE din Gly m G1 scurtat cu două resturi N-terminale, atunci valoarea medie a indicelui PD pentru globulinele 7S din

grupul 7S *b* scade de la $5,73 \pm 0,67$ până la $4,36 \pm 0,50$. Această observație prezintă un alt argument în favoarea imunoreactivității încrucișate presupuse a globulinei 11S Gly m G1 și a globulinelor 7S din grupul 7S *b*.

Rezultatele de mai sus ale studiului privind imunoreactivitatea potențială a globulinei 11S Gly m G1 și a globulinelor 7S din grupul 7S *b* pot stimula experimente ulterioare pentru identificarea epitopilor IgE în globulinele 7S ale acestui grup.

Concluzii

Rezultatele cercetării imunoreactivității încrucișate a globulinelor de rezervă din semințe, expuse în această lucrare, indică prezența stabilită (globulinele 11S și 7S din arahide și din soia), precum și prezența probabilă a epitopilor IgE în regiunea C-terminală omoloagă înalt conservativă a domeniilor N-terminale ale globulinelor 11S și 7S. Așa cum s-a constatat în alte lucrări [10-18], scindarea acestei regiuni are loc în timpul proteolizei inițiale a multor proteine de rezervă din familia globulinelor 11S. Aceasta arată perspectivele de reducere parțială prin proteoliza limitată a alergenicității nu doar a globulinelor 11S și 7S din arahide și din soia, ci și a altor globuline de rezervă ale acestei familii.

Referințe:

- SHIN, D.S., COMPADRE, C.M., MALEKI, S.J., KOPPER, R.A., SAMPSON, H., HUANG, S.K., BURKS, A.W., BANNON, G.A. Biochemical and structural analysis of the IgE binding sites on Ara h 1, an abundant and highly allergenic peanut protein. In: *J. Biol. Chem.*, 1998, vol.273, p.13753-13759. ISSN 1083-351X
- RABJOHN, P., HELM, E.M., STANLEY, J.S., WEST, C.M., SAMPSON, H.A., BURKS, A.W. and BANNON, G.A. Molecular cloning and epitope analysis of the peanut allergen Ara h3. In: *J. Clin. Invest.*, 1999, vol.103, p.535-542. ISSN 0021-9738
- BEARDSLEE, T.A., ZEECE, M.G., SARATH, G. and MARKWELL, J.P. Soybean glycinin G1 acidic chain shares IgE epitopes with peanut allergen Ara h3. In: *Int. Arch. Allergy Immunol.*, 2000, vol.123, p.299-307. ISSN 1018-2438
- HELM, R.M., COCKRELL, G., CONNAUGHTON, C., SAMPSON, H.A., BANNON, G.A., BEILINSON, V., NIELSEN, N.C., and BURKS, A.W. A soybean G2 glycinin allergen. 1. Identification and characterization. In: *Int. Arch. Allergy Immunol.*, 2000, vol.123, p.205-212. ISSN 1018-2438
- ADACHI, M., TAKENAKA, Y., GIDAMIS, A. B., MIKAMI, B. and UTSUMI, S. Crystal structure of soybean proglycinin A1aB1b homotrimer. In: *J. Mol. Biol.*, 2001 vol.305, p.291-305. ISSN: 0022-2836
- SHUTOV, A.D. and WILSON, K.A. Seed storage globulins: their descent from bacterial ancestors and mechanisms of degradation. In: *Globulins: Biochemistry, Production and Role in Immunity*. (Milford, S.D., ed). New York: Nova Science Publishers, 2014, p.71-104. ISBN 1631177826, 9781631177828
- LAWRENCE, M.C., IZARD, T., BEUCHAT, M., BLAGROVE, R.J. and COLMAN, P.M. Structure of phaseolin in 2.2 Å resolution. In: *J. Mol. Biol.*, 1994, vol.238, p.748-776. ISSN: 0022-2836
- SHUTOV, A.D., KAKHOVSKAYA, I.A., BRAUN, H., BÄUMLEIN, H. and MÜNTZ K. Legumin and vicilin-like seed storage proteins: evidence for a common single-domain ancestral gene. In: *J. Mol. Evol.*, 1995, vol.41, p.1057-1069. ISSN 0022-2844 (Print), 1432-1432 (Online).
- IVANCIUK, O., MIDORO-HORIUNTI, T., SCHEIN, C.H., XIE, L., HILLMAN, G.R., GOLDBLUM, R.M., and BRAUN, W. The property distance index PD predicts peptides that cross-react with IgE antibodies. In: *Mol. Immunol.*, 2009, vol.46, p.873-883. ISSN 0161-5890
- SHUTOV, A.D., KAKHOVSKAYA, I.A., BASTRYGINA, A.S., BULMAGA, V.P., HORSTMANN, C. and MÜNTZ, K. Limited proteolysis of β -conglycinin and glycinin, the 7S and 11S storage globulins from soybean (*Glycine max* (L.) Merr.): structural and evolutionary implications. In: *Eur. J. Biochem.*, 1996, vol.241, p.221-228. ISSN 0014-2956
- RUDAKOVA, A., RUDAKOV, S., KAKHOVSKAYA, I., WILSON, K., YAGASAKI, K., UTSUMI, S., SHUTOV, A. Limited proteolysis controls massive degradation of glycinin, storage 11S globulin from soybean seeds. In: *Agrobiodiversitatea Vegetală în Republica Moldova: Evaluatea, Conservarea și Utilizarea*. Materialele Simpozionului Național. Chișinău, 2008, p.396-402.
- MAKAEVA, E., LAPTEVA, N., RUDAKOVA, A., RUDAKOV, S., KAKHOVSKAYA, I., SHUTOV, A. Sunflower seed 11S globulin: kinetics of papain limited and co-operative proteolyses. In: *Studia Universitatis. Seria Științe ale naturi*, 2009, nr.1(21), p.24-28. ISSN 1814-3237
- LAPTEVA, N., MAKAEVA, E., RUDAKOV, S., KAKHOVSKAYA, I., SHUTOV, A. Mixed-type papain proteolysis of cedar 11S globulin. In: *Studia Universitatis. Seria Științe ale naturi*, 2010, nr.6, p.9-13. ISSN 1814-3237
- SHUTOV, A., RUDAKOVA, A., RUDAKOV, S., KAKHOVSKAYA, I., SCHALLAU, A., MARUYAMA, N. and WILSON, K. Limited proteolysis regulates massive degradation of glycinin, storage 11S globulin from soybean seeds: An *in vitro* model. In: *J. Plant Physiol.*, 2012, vol.169, p.1227-1233. ISSN 0176-1617

15. RUDAKOVA, A.S, RUDAKOV, S.V, KAKHOVSKAYA, I.A, SHUTOV, A.D. 11S storage globulin from pumpkin seeds: regularities of proteolysis by papain. In: *Biochemistry* (Moscow), 2014, vol.79, p.820-825. ISSN 0006-2979
16. SHUTOV, A.D, RUDAKOVA, A.S, KLIMOVA, N.V, LAPTEVA, N.A, MAKAEVA, E.F, WILSON, K. Limited proteolysis of oat 11S globulin by papain. In: *Studia Universitatis. Seria Științe ale naturii*, 2014, nr.1, p.85-90. ISSN 1814-3237.
17. CHERDIVARA, A., RUDAKOVA, A., RUDAKOV, S., ȘUTOV, A. Alergenul Ara h3, globulina de rezervă din semințele de arahide. 1. Proteoliza limitată cu papaină. În: *Studia Universitatis Moldaviae. Seria Științe reale și ale naturii*, 2017, nr.1(101), p.37-40. ISSN 1814-3237
18. CHERDIVARA, A., RUDAKOVA, A., RUDAKOV, S., ȘUTOV, A. Alergenul Ara h3, globulina de rezervă din semințele de arahide. 2. Proteoliza limitată cu tripsină. În: *Studia Universitatis Moldaviae. Seria Științe reale și ale naturii*, 2017, nr.1(101), p.41-45. ISSN 1814-3237

Prezentat la 16.11.2017

CZU: 579.873.71:579.22

PROCEDEU DE OBTINERE A SE-EXOPOLIZAHARIDELOR PRODUSE DE CIANOBACTERIA *SPIRULINA PLATENSIS*

Valentina BULIMAGA, Liliana ZOSIM, Maria PISOVA, Veaceslav REVA

Universitatea de Stat din Moldova

Au fost obținute preparate de Se-EPZ și EPZ din cianobacteria *Spirulina platensis* cultivată pe mediu nutritiv cu și fără adaos de selenit. Extractele parțial purificate (după înlăturarea fracției proteice) au fost supuse separării prin metoda HPLC pe coloana de Toyo-Pearl HW40F. Au fost scanate spectrele UV ale preparatelor de exopolizaharide și elaborată schema tehnologică de realizare a unui procedeu de obținere a Se-EPZ produse de *Spirulina platensis*.

Cuvinte-cheie: exopolizaharide, selenium, *Spirulina platensis*, acumularea Se, FPLC.

PROCESS FOR OBTAINING OF Se-EXOPOLISAHARIDES PRODUCED BY CYANOBACTERIUM *SPIRULINA PLATENSIS*

Selenium-containing (Se-EPS) and EPS from *Spirulina platensis* cyanobacterium grown on the nutritive medium with and without selenite supplementation were obtained. The partially purified extracts (after removal of the proteins fraction) were subjected to HPLC separation on the Toyo-Pearl HW40F column. The UV spectra of the exopolysaccharide preparations have been scanned and the technological scheme for obtaining of Se-EPZ produced by *Spirulina platensis* has been developed.

Keywords: exopolysaccharides, selenium, *Spirulina platensis*, Se accumulation, FPLC.

Introducere

Polizaharidele reprezintă un grup structural divers de macromolecule biologice active, fiind compuse din monozaharidele structurale repetitive legate între ele prin legături glicozidice. La momentul actual polizaharidele algale și cianobacteriene sunt în atenția cercetătorilor datorită posibilităților largi de utilizare potențială în diferite ramuri ale industriei, inclusiv cea farmaceutică, de producere a produselor cosmetice, în industria alimentară etc. [1,2]. Exopolizaharidele pot fi eliminate în mediul de cultivare fiind solubile în mediul apos și/sau formează un strat gelatinos în jurul celulelor, fiind atașate de pereții celulari. Datorită importanței aplicative vădite a polizaharidelor, obținerea, izolarea și purificarea acestora capătă o atenție sporită în cercetările ficobiotehnologice din ultimii ani. Cu toate că a fost definit rolul important al EPS cianobacteriene, multe aspecte legate de producerea, extragerea și obținerea EPS la diverse specii de cianobacterii, inclusiv spirulina, rămân încă puțin studiate.

Asupra producerii exopolizaharidelor pot influența atât factorii biotici, cât și cei abiotici. În cercetările efectuate anterior referitoare la influența diferitelor surse de azot asupra producerii exopolizaharidelor la cultivarea cianobacteriei *Nostoc linckia* (Roth) Born. et Flah. (Cyanophyta) a fost stabilit că conținutul lor depinde de forma de azot utilizată. Sursele de azot sub formă de azotat (NaNO_3 , KNO_3) și limitarea azotului promovează accelerarea creșterii culturii și creșterea rezervei de carbohidrați în celulele trihomilor, a poliglucanilor tecii mucilagenoase și a celor eliminați în mediul de cultură. Azotul sub formă de săruri de amoniu (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), indiferent de adaptarea anterioară a culturii la prezența amoniului, inhibă procesele de creștere și acumulare a carbohidraților atât în celulele trihomilor, cât și în teaca mucilaginoasă [3].

Alți factori care pot influența producerea de exopolizaharide la cianobacteria *Spirulina platensis*, pe lângă deficitul de azot, sunt deficitul de fosfor, salinitatea, metalele grele, temperatura și varierea intensității de iluminare etc. Astfel de date au fost raportate în unele lucrări mai recente [4-7].

Astfel, analizând publicațiile la tema de studiu, constatăm că practic lipsește informația referitoare la influența Na_2SeO_3 asupra producerii de exopolizaharide la cianobacterii. Mai mult ca atât, prezintă interes și acumularea seleniului nu doar în biomasă, dar și în fracția de exopolizaharide, întrucât acest oligoelement este esențial pentru buna funcționare a organismului uman și animal. El este parte integrantă a selenoproteinelor și a câtorva enzime antioxidante care protejează celulele de efectele dăunătoare ale radicalilor liberi care sunt generați în timpul procesului de oxidare [8]. Atât biomasa îmbogățită cu seleniu, cât și polizaharidele cianobacteriene produse pot servi drept surse polifuncționale pentru obținerea suplimentelor alimentare și a remediilor cu efecte antioxidante, antiproliferative, anticancer etc.

Cianobacteria *Spirulina platensis* reprezintă un obiect biotehologic potențial, datorită metabolismului rapid și capacității de adaptare, exprimate printr-un nivel ridicat de interacțiune cu mediul extracelular. O caracteristică de bază a culturii de spirulină este creșterea intensă a biomasei celulare. În consecință, în structura celulară a spirulinei are loc asimilarea și conversia eficientă a unor oligoelemente, inclusiv a seleniului [9-11]. Merită subliniat faptul că mecanismul de acumulare a seleniului și transformarea lui în structuri celulare, inclusiv în exopolizaharide, nu este pe deplin elucidat. În această lucrare este testată influența selenitului de sodiu asupra producerii de exopolizaharide și posibila lui acumulare în componența acestora.

Scopul lucrării constă în elaborarea unui procedeu de obținere a exopolizaharidelor cu conținut de Se din cianobacteria *Spirulina platensis*.

Material și metode

Cultivarea spirulinei în două etape, cu și fără adaos de Na_2SeO_3 . Suspensia de spirulină (0,4 mg/ml) a fost cultivată în vase de sticlă cu volumul de 10 l în mediul Zarrouk modificat [12] timp de 7 zile la iluminarea 3500 lx, iar începând cu a 8-a zi cultivarea a fost continuată la 5500 lx. În cazul cultivării cu adaos de Na_2SeO_3 la suspensia de spirulină au fost suplimentate 45 mg/l de Na_2SeO_3 a câte 15 mg/l Na_2SeO_3 în primele 3 zile de cultivare. După 14 zile de cultivare biomasa a fost separată de lichidul cultural și au fost colectate probe pentru determinarea productivității și pentru extragerea și determinarea exopolizaharidelor.

Extragerea EPZ. Suspensia de spirulina cultivată în decurs de 14 zile a fost filtrată pentru separarea biomasei de lichidul cultural. Biomasa a fost suspendată în 200 ml de apă distilată pentru extragerea exopolizaharidelor atașate pe suprafața peretelui celular și după agitare timp de 4-5 min a fost filtrată cu pompa de vid, iar biomasa a fost spălată cu încă 50 ml de apă bidistilată. Frația de exopolizaharide a fost tratată cu soluție 20% acid tricloracetic (3:1, V/V) și supusă centrifugării pentru înlăturarea fracției proteice, iar supernatantul obținut a fost concentrat de 5-10 ori la un evaporator cu vacuum și supus dializei. După dializă EPZ au fost precipitate cu acetonă rece și recuperate prin centrifugare.

Determinarea Se în fracția proteică și în EPZ. Probe a câte 9,3 mg proteine și 16,2 mg EPZ, respectiv, au fost supuse mineralizării cu amestec de soluție de acizi concentrați (HCO_4 și HNO_3 în raport de 3:1 (V/V)). Restul mineralizat obținut în ambele cazuri a fost dizolvat în soluție 1M HCl și după neutralizare a fost analizat conținutul de seleniu. La 0,1 ml probă s-au adăugat 0,5 ml soluție 4,5M HCl, s-a efectuat agitarea și după 10 min s-au adăugat 0,75 ml soluție 0,25% KI (preparată extempore), iar după agitare la un interval de 2 min s-au adăugat 0,5 ml soluție de 0,2% amidon și 1,0 ml H_2O . Probele au fost măsurate în decurs de 10 min la 570 nm față de proba oarbă. Calculul a fost efectuat conform curbei de calibrare, unde în calitate de standard a fost utilizat Na_2SeO_3 .

Cromatografia de separare a fracțiilor de exopolizaharide cu și fără Se, precum și a fracțiilor proteice separate anterior din extractul de exopolizaharide a fost efectuată pe coloana de Toyo-Pearl HW40F (Sigma Aldrich) (25 cm x 4,6 mm), echilibrată cu soluție tampon 1 mM CuSO_4 , pH=4,5. Viteza de eluție 0,5 ml/min. Detectarea fracțiilor de exopolizaharide a fost efectuată la $\lambda=240$ nm.

Spectrele UV-VIS ale exopolizaharidelor au fost trasate la aparatul UV-VIS Spectrometer T60 (Alma-Parc, England).

Rezultate și discuții

Probe de exopolizaharide și Se-exopolizaharide, obținute conform protocolului descris mai sus, în cantitate de 0,5 ml, au fost introduse în coloana cu Toyo-Pearl HW40F (Sigma Aldrich) (25 cm x 4,6 mm), echilibrată cu soluție tampon 1 mM CuSO_4 , pH=4,5. Eluția complexului de polizaharide cu Cu^{2+} a fost efectuată cu soluție 1 mM CuSO_4 , pH=4,5. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 1.

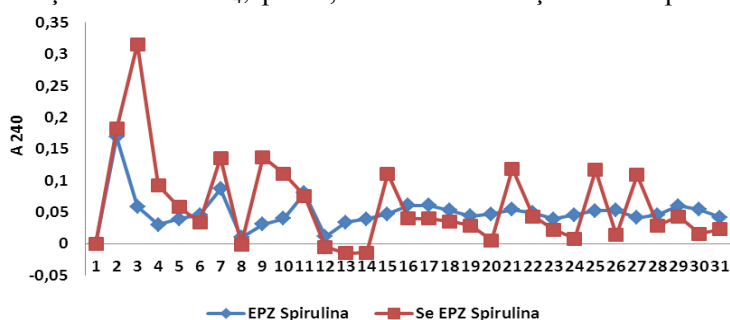
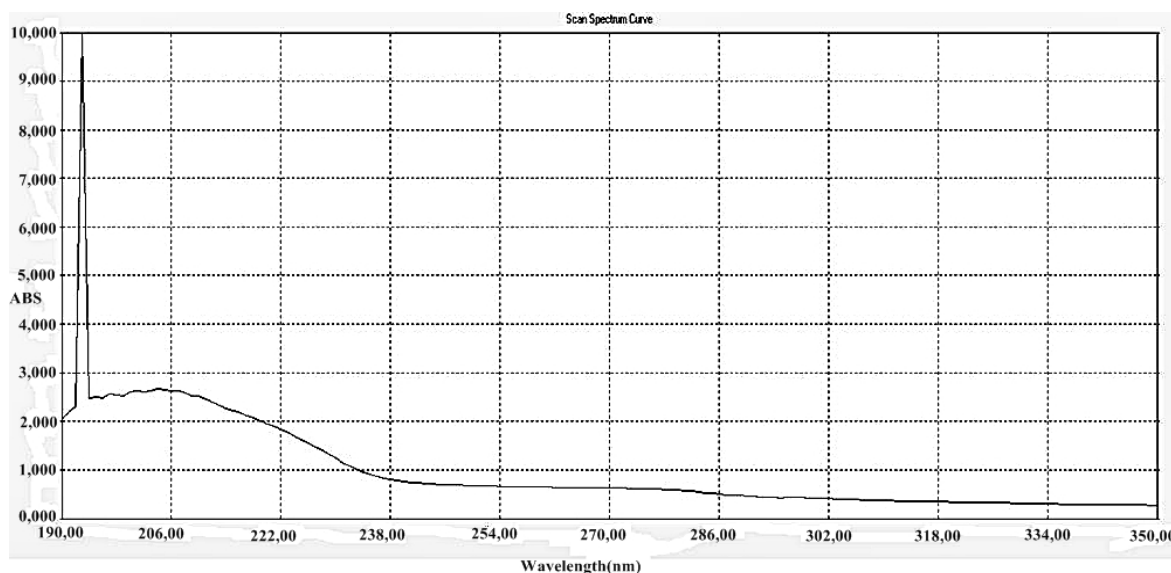


Fig.1. Cromatografia FPLC pe coloana de Toyo-pearl HW40F a preparatelor de exopolizaharide obținute din cianobacteria *Spirulina platensis* cultivată pe mediu nutritiv cu și fără adaos de SeO_3^{2-} .

Se observă un spectru mai diversificat după componența fracțiilor în cazul Se-exopolizaharidelor (7 fracții), comparativ cu exopolizaharidele fără seleniu (3 fracții). Cantitativ predomină primul pic, care este constituit din exopolizaharide cu masa moleculară înaltă.

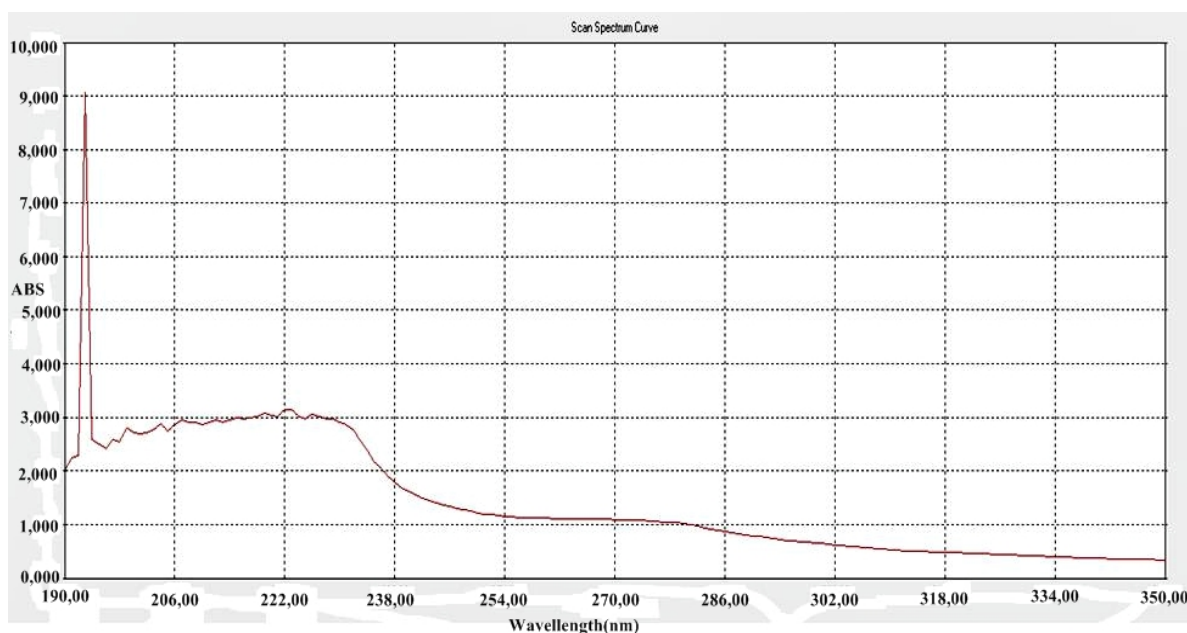
Analiza spectrelor UV a EPZ și Se-EPZ (Fig.2 și 3) a scos în evidență că picul cel mai semnificativ se observă la lungimea de undă 192,8 nm. Putem constata absența proteinei și acizilor nucleici (lipsa absorbției la 260 și 280 nm), fapt datorat purificării prealabile a extractului de EPZ și înlăturării fracției de proteine. Maximul de absorbție la 192,8 nm poate fi condiționat de prezența în componența EPZ a acizilor uronici [13].



A

Fig.2. Spectrul UV al preparatului de exopolizaharide obținut din cianobacteria *Spirulina platensis* cultivată pe mediu nutritiv fără adaos de SeO_3^{2-} .

În cazul Se-EPZ se observă prezența unor componente în diapazonul lungimilor de undă de 195-230 nm, valorile absorbției menținându-se în limitele 2,8-3,3 (Fig.3).



B

Fig.3. Spectrul UV al preparatului de exopolizaharide obținut din cianobacteria *Spirulina platensis* cultivată pe mediu nutritiv cu adaos de SeO_3^{2-} .

A fost determinat și conținutul de seleniu inclus în componența EPZ și în fracția proteică obținută la precipitare cu acid tricloracetic din extractul rezultat în urma extragerii cu apă purificată a EPZ legate pe suprafața externă a peretelui celular și la filtrare sub vid (*a se vedea* Tabelul). În baza rezultatelor obținute s-a constatat că 37,6% din seleniul detectat în extract revine fracției de EPZ parțial purificate, iar 60,53% de seleniu revine fracției proteice din extractul apos de EPZ.

Tabel

Conținutul de seleniu acumulat în fracția de EPZ

Proba examinată	Masa probei, mg	Conținutul seleniului acumulat, mg%	Seleniu, %
Extract inițial de exopolizaharide	29,15±0,14	17,66±0,11	100%
Fracția de EPZ parțial purificată	16,20± 0,10	6,64±0,04	37,60
Fracția proteică din extractul de EPZ	9,30±0,5	10,69±0,05	60,53

Acumularea seleniului în aceste fracții se datorează toxicității ionului de SeO_3^{2-} care induce sinteza exopolizaharidelor și a proteinelor pentru imobilizarea seleniului în exteriorul celulei. Probabil, are loc imobilizarea parțială a seleniului în EPZ prin includerea lui posibilă în polizaharidele acide la substituirea sulfului din grupările sulfatate ale acestora, precum și în fracția proteică în componența aminoacizilor cu conținut de sulf [14].

Cromatografia pe coloana de Toyo-Pearl a fost utilizată și pentru separarea componentelor fracțiilor proteice, obținute din extractul de exopolizaharide la precipitare cu soluție de 20% acid tricloracetic (Fig.4). Se observă diferența dintre componența picurilor fracțiilor detectate după Lowry și cele ale complexului polizaharidelor cu Cu^{2+} , detectate după absorbanta la 240 nm. În fracțiile 6, 7 și 8 a fost detectat un pic mai proeminent, caracteristic pentru complexul proteoglicanilor cu Cu^{2+} la 240 nm (Fig.4B). Astfel, putem presupune că împreună cu proteina la precipitare cu soluție de 20% acid tricloracetic în raport de 3:1 (V/V) se precipită și proteoglicani.

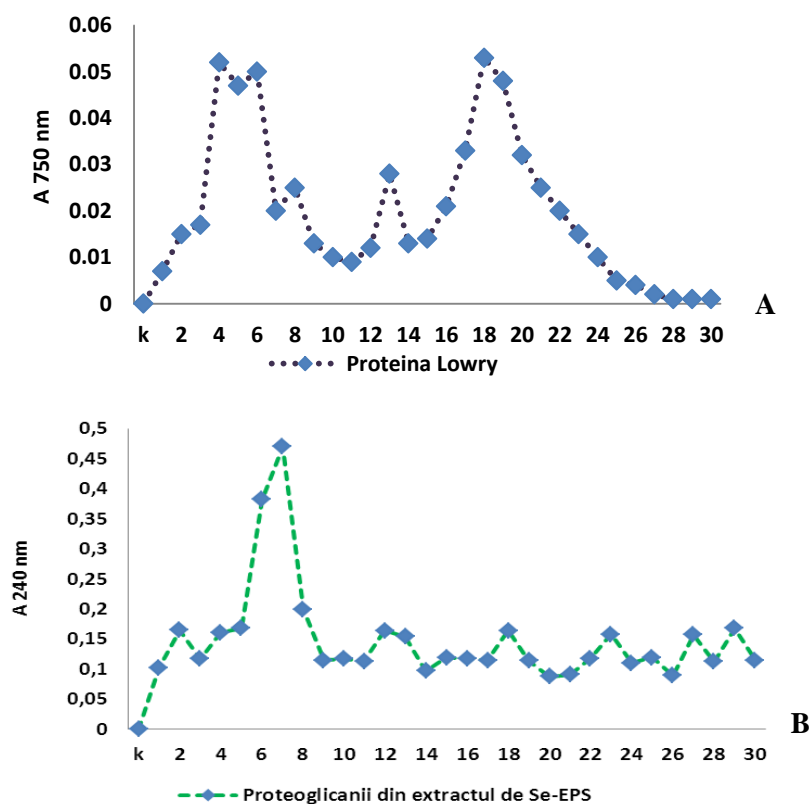


Fig.4. Cromatografia pe Toyo-Pearl a fracției proteice separate din extractul exopolizaharidic cu conținut de Se la determinare prin metoda Lowry (A) și după absorbanta la 240 nm a complexului polizaharidic cu Cu^{2+} (B).

Așadar, în rezultatul cercetărilor efectuate putem constata că la cultivarea cianobacteriei *Spirulina platensis* cu suplimentarea la mediul de cultură a Na_2SeO_3 are loc acumularea seleniului în fracția de substanțe extracelulare atașate de peretele celular, constituite în principal din exopolizaharide și proteine. A fost propusă o schemă tehnologică de obținere și purificare a Se-exopolizaharidelor (Fig.5).

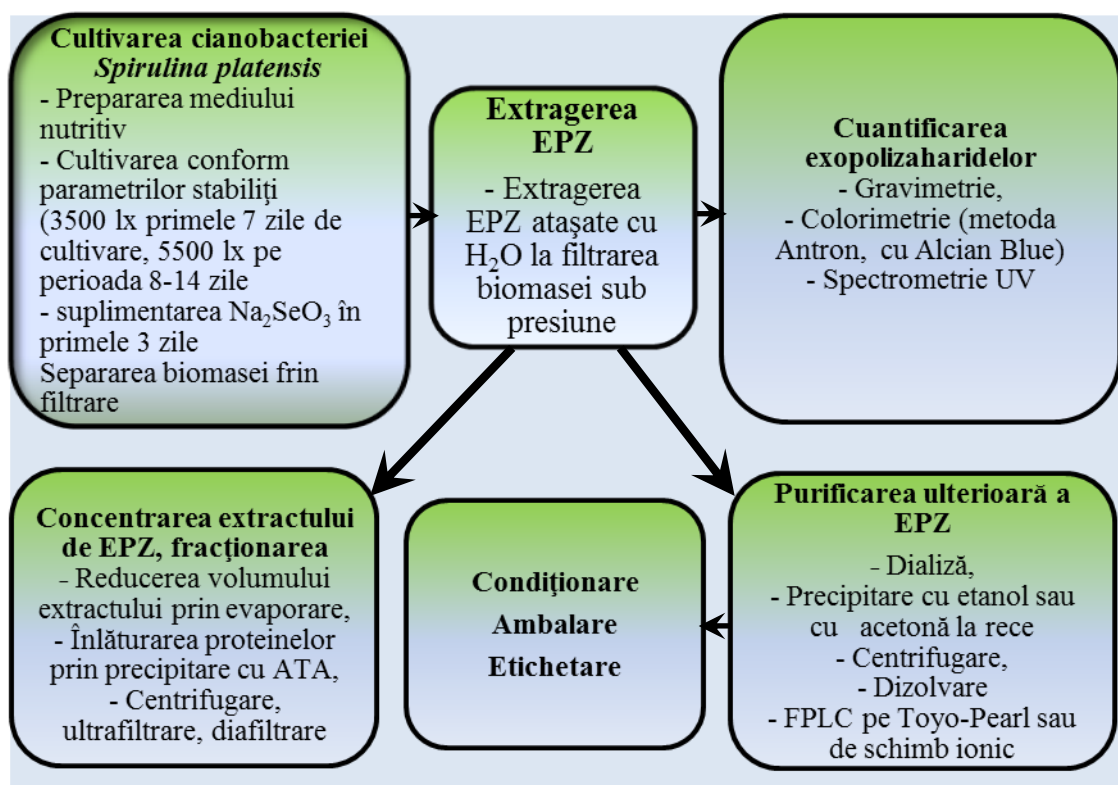


Fig.5. Schema tehnologică de realizare a procedurii de obținere a Se-EPZ produse de *Spirulina platensis*.

Schema elaborată ilustrează etapele de realizare a procedurii de obținere a Se-EPZ produse de *Spirulina platensis*, care include: cultivarea cianobacteriei *Spirulina platensis* pe mediul nutritiv suplimentat cu Na_2SeO_3 , obținerea biomasei de spirulină cu conținut bogat de seleniu, extragerea Se-EPZ, concentrarea extractului de Se-EPZ, fracționarea Se-EPZ (înlăturarea fracției proteice prin precipitare cu ATA), purificarea ulterioară a Se-EPZ prin dializă și FPLC pe Toyo-Pearl sau de schimb ionic, cuantificarea Se-EPZ (determinarea EPZ acide și a seleniului), condiționarea, etichetarea și ambalarea.

Concluzii

1. Au fost obținute preparate de EPZ și Se-EPZ din cianobacteria *Spirulina platensis*. Componenta fracțiilor de exopolizaharide la separare prin FPLC pe coloana de Toyo-Pearl HW40F este mai complexă în cazul Se-exopolizaharidelor (7 fracții), comparativ cu exopolizaharidele fără seleniu (3 fracții). Cantitativ predomină primul pic, care este constituit din exopolizaharide cu masa moleculară înaltă.

2. Spectrele UV ale preparatelor de exopolizaharide cu și fără seleniu au scos în evidență prezența unui pic mai semnificativ cu maximumul de absorbție la lungimea de undă 192,8 nm în ambele cazuri și prezența unor componente în diapazonul lungimilor de undă de 195-230 nm, care în cazul Se-EPZ atestă valori ale absorbției mai înalte (2,8-3,3) pe tot acest interval, comparativ cu cele ale EPZ fără seleniu.

3. A fost elaborată schema care ilustrează etapele de realizare a procedurii de obținere a Se-EPZ produse de *Spirulina platensis*.

Referințe:

- LI, P., HARDIN, S.E., LIU, Z. Cyanobacterial Exopolysaccharides: Their Nature and Potential Biotechnological Applications. In: *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, 2001, vol.18, p.375-404.
- DELATTRE, C., PIERRE, G., LAROCHE, C., MICHAUD, P. Production, extraction and characterization of microalgal and cyanobacterial exopolysaccharides. In: *Biotechnol. Adv.*, 2016, vol.34, no.7, p.1159-1179.

3. SHNIUKOVA, E., ZOLOTAREVA, E. Effect of different sources of nitrogen on production of exopolysaccharides from *Nostoc linckia* (Roth) Born. et Flah. (Cyanophyta). In: *J. Algae*, 2002, p.86-98.
4. BULIMAGA, V., PISOVA, M., ZOSIM, L. Sinteza orientată a polizaharidelor acide la cianobacteria *Spirulina platensis* CNM CB-02. În: *Studia Universitatis. Seria Științe reale și ale naturii*, 2011, nr.1 (101), p.46-50.
5. CHAKRABORTY, T., SEN, A., PAL, R. Stress induced extra cellular polysaccharide of *Spirulina subsalsa* and its chemical characterization. In: *J. Algal Biomass Util.*, 2015, vol.6, no.3, p.24-38.
6. EL-BAKY, H.A, ELBAZ, F.K., EL-LATIFE, S.A. Induction of Sulfated Polysaccharides in *Spirulina platensis* as Response to Nitrogen Concentration and its Biological Evaluation. In: *J. Aquac. Res. Development*, 2013, vol.5, no.1, p1-8.
7. LEE, M.-C., CHEN, Y.-C., PENG, T.-C. Two-stage culture method for optimized polysaccharide production in *Spirulina platensis*. In: *Journal Science of Food and Agriculture*, 2012, vol.92, no.7, p.1562-1569.
8. DRUTEL, A., ARCHAMBEAUD, F, CARON, P. Selenium and the thyroid gland: more 370 good news for clinicians. In: *Clin. Endocrinol.*, 2013, vol.78, no.2, p.155-164.
9. BULIMAGA, V., ZOSIM, L., PISOVA, M., RUDIC, V., ȘOVA, S. Influența selenitului de Fe(III) și a intensității de iluminare asupra conținutului de ficobiliproteine, seleniu și fier în biomasa cianobacteriei *Spirulina platensis*. În: *Studia Universitatis Moldaviae. Seria Științe reale și ale naturii*, 2016, nr.6(96), p.3-9.
10. RUDIC, V., DJUR(MAXACOVA), S., CEPOI, L., CHIRIAC, T., RUDI L., ȘOVA S. Cianobacteria *Spirulina platensis* – matrice pentru producerea compușilor organici selenocompenți. În: *Revista de Știință, Inovare, Cultură și Artă „Akademos”*, 2014, vol.32, nr.1, p.83-88.
11. ZHANG, H., CHEN, T., JIANG, J., WONG, Y.S., YANG, F., ZHENG, W. Selenium-containing allophycocyanin purified from selenium-enriched *Spirulina platensis* attenuates AAPH-induced oxidative stress in human erythrocytes through inhibition of ROS generation. In: *J. Agric. Food Chem.*, 2011, vol.59, no.16, p.8683-90.
12. RUDIC, V. *Aspecte noi ale biotehnologiei moderne*. Chișinău: Știința, 1993. 140 p.
13. [www.http://frontisme.nl/methods_for_quantitative_analysis_of_uronic_acids_in_biomass.pdf](http://frontisme.nl/methods_for_quantitative_analysis_of_uronic_acids_in_biomass.pdf)
14. PRONINA, N.A., KOVSHOVA, Yu.I., POPOVA, V.V. et.al. The Effect of Selenite Ions on Growth and Selenium Accumulation in *Spirulina platensis*. In: *Russian Journal of Plant Physiology*, vol.49, no.2, 2002, p.235-241.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului Instituțional cu cifra 15.817.05.02F.

Prezentat la 13.10.2017

CZU: 579.873.71:577.115

**INFLUENȚA EXTRACTULUI DE AMINOACIZI ȘI OLIGOPEPTIDE DE ORIGINE
CIANOBACTERIANĂ DIN BIOMASA *SPIRULINA (ARTHROSPIRA) PLATENSIS*
ASUPRA CREȘTERII ȘI LIPIDOGENEZEI TULPINII
STREPTOMYCES FRADIAE CNMN-Ac-11**

Yulia BEREZIUK

Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al AȘM

A fost studiată capacitatea tulpinii *Streptomyces fradiae* CNMN-Ac-11, izolată din solurile Părții Centrale a Republicii Moldova, de a acumula biomasă și sinteza lipidelor în dependență de compoziția mediului nutritiv. În calitate de supliment pentru mediul de bază a servit extractul de aminoacizi și oligopeptide din *Arthrospira platensis*. A fost stabilită creșterea cantității biomasei tulpinii studiate (cu 18,2%), pe parcursul creșterii tulpinii pe mediu în prezența extractului în concentrație de 0,1%/V. Valoarea fracției de steroli în toate variantele de mediu a fost mai mare cu 7,0-58,51% față de control.

Cuvinte-cheie: *Streptomyces, mediu de cultivare, extract de aminoacizi și oligopeptide, biomasă, lipide.*

**THE INFLUENCE OF AMINO ACID AND OLIGOPEPTIDE CYANOBACTERIAL EXTRACT BIOMASS
SPIRULINA (ARTHROSPIRA) PLATENSIS ON GROWTH AND LIPIDOGENESIS OF STRAIN
STREPTOMYCES FRADIAE CNMN-Ac-11**

Was studied ability of a strain *Streptomyces fradiae* CNMN-Ac-11 allocated from soils of the central part of Moldova to accumulate biomass and to synthesize lipids depending on composition of medium. As additive to the main medium used the extract of amino acids and oligopeptides from *Arthrospira platensis*. An increasing yield of biomass of the studied strain (by 18.2%) when grown on medium in the presence of the extract at a concentration of 0.1%/V, and the amount of the sterol fraction in the biomass of the strain grown in the medium supplemented with the extract at all tested concentrations (by 7.0-58.51% in comparison with control).

Keywords: *Streptomyces, medium, extract of amino acids and oligopeptides, biomass, lipids.*

Introducere

Actinomicetele, în special genul *Streptomyces*, cel mai răspândit în natură, se evidențiază printre altele datorită sintezei unui șir de substanțe biologice active. Acestea sunt antibiotice, vitamine, enzime, lipide, aminoacizi, fitohormoni etc. [1-5]. Pentru astfel de microorganisme sintetizatoare un rol foarte important prezintă compoziția mediului nutritiv, deoarece prezența sau absența anumitor componente determină compoziția biomasei și direcționează sinteza compușilor necesari.

Printre mediile nutritive propuse pentru cultivarea actinomicetelor sunt utilizate mediile minerale Dulaney, Pruss, Czapek – cu glucoză sau zaharoză, și altele, precum și medii complexe sau organice, în care sursa principală de carbon este făina (soia, porumb etc.) și diverși aditivi (lichior de porumb abrupt, melasă, drojdie, drojdie de panificație hidrolizată) și săruri minerale. În pofida faptului că pentru cultivarea actinomicetelor sunt propuse numeroase medii de cultivare, actuală rămâne problema obținerii cantităților mai mari de biomasă și reducerea costului acesteia. În acest sens, se efectuează cercetări permanente ale componentelor, care, fiind adăugate la mediul de cultivare, vor influența efectul dorit. În plus, este necesar să se ia în considerare și concentrația de substanțe din mediul de cultivare. De exemplu, adăugarea tărâței de grâu într-o cantitate de 3,34 g/l, praf de laminarie (0,7 g/l) și clorură de sodiu (0,88 g/l) la mediul de bază de cultivare a streptomicetei marine, care sintetizează enzima fucoidan, poate fi utilizată în sinteza nanoparticulelor de aur, cu majorarea randamentului [6]. Optimizarea compoziției mediului nutritiv prin modificarea cantităților de făină de soia, amidon solubil, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ și $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ pentru tulpina *Streptomyces viridochromogenes*, producător de avilamicină, majorează sinteza de 2,8 ori [7]. Avilamicina este un antibiotic furajer, care majorează media zilnică a creșterii masei corporale a porcilor și a păsărilor agricole în etapele finale ale producției acestora [8].

Lipidele sunt cei mai importanți metaboliți sintetizați de streptomicete. Acestea includ acizi grași liberi, gliceride neutre, ceruri, fosfolipide, sfingolipide, inclusiv glicosfingolipide, oxilipine, steroli etc. [9]. Lipidele efectuează mai multe funcții: sunt principalele componente structurale ale membranelor celulare [10,11],

oferindu-le flexibilitate, posedă proprietăți antibacteriene, antioxidative, imunostimulatoare și antitumorale, fosfolipidele reglează activitatea enzimelor membranare [12-14].

Actinomicetele sunt cunoscute pentru capacitatea lor de lipidogeneză [13,15,16]; prin urmare, în mod constant are loc stabilirea substanțelor, care, fiind suplimentate la mediul de cultivare, vor coordona procesul dat. În special, introducerea în mediul nutritiv Dulaney a substanțelor, cum ar fi pantotenat de Ca, β -alanin, biotin, tiamină, asparagin, acidul succinic și altele, brusc intensifică procesul de lipidogeneză la streptomicete. A fost înregistrată o creștere semnificativă a cantității de lipide în biomasa *Streptomyces canosus*, atunci când mediul a fost suplimentat cu pantotenat de Ca, biotină și acid succinic [13].

Scopul cercetărilor rezidă în evaluarea efectului compoziției mediului de cultivare asupra acumulării de biomasă, lipide și a compoziției fracționare a tulpinii *Streptomyces fradiae* CNMN-Ac-11 izolate din solurile Părții Centrale a Republicii Moldova.

Material și metode

Obiectul de studiu a fost tulpina *Streptomyces fradiae* CNMN-Ac-11 izolată din solurile Părții Centrale a Republicii Moldova. Cultura a fost păstrată în două moduri: prin reînsămânțare periodică utilizând trei medii agarizate – Czapek, Gause, de ovăz, precum și sub formă liofilizată. Pentru efectuarea studiilor cu privire la cantitatea lipidelor totale și compoziția fracționară, tulpina studiată a fost crescută pe mediul lichid R, folosind inoculum preparat în mediul Dulaney. Cultivarea a fost efectuată la +27°C, cu ajutorul agitatorului (180-200 rot/min.), timp de 5 zile. Pentru a studia acțiunea compoziției mediului de cultivare asupra acumulării de biomasă, lipide și asupra compoziției fracționare, în mediul de cultivare de bază a fost adăugat extractul de aminoacizi și oligopeptide din *Arthrospira platensis* [17,18], în diverse concentrații. După cultivare, biomasă a fost separată de lichidul cultural, folosind centrifuga (5000 rot/min. timp de 20 min.). Cantitatea de biomasă a fost determinată după metoda gravimetrică. În continuare, a fost realizată extracția de lipide intracelulare din biomasă, după metoda descrisă de Folch cu anumite modificări [19]. Compoziția calitativă și cantitativă a lipidelor a fost determinată după metoda cromatografică în strat subțire pe plăcile „Sorbfil” cu ajutorul densitometrului, descrisă în [20].

Rezultate și discuții

Ultimele două decenii ale secolului XX se caracterizează prin apariția unor studii privind utilizarea biomasei algelor în zootehnie, horticultură, medicină, industria alimentară și în alte industrii. A fost demonstrat că utilizarea lor în hrana păsărilor agricole, a vitelor cornute mari și mici, a porcinelor intensifică metabolismul, îmbunătățește imunitatea față de boli și siguranța animalelor tinere [21-23].

În Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al AȘM experimentele au fost efectuate cu utilizarea produselor biologice microalgale ca potențiali regulatori de lipidogeneză la streptomicete. Atunci când streptomicetele sunt cultivate pe medii complexe suplimentate cu produse de origine cianobacteriană într-o cantitate de 0,1-1,0 mg/l, randamentul de biomasă se îmbunătățește cu 4,8-24,7%, iar productivitatea lipidelor – cu 12,0-90,7% [13].

Prin cultivarea tulpinii *Streptomyces fradiae* CNMN-Ac-11 pe un mediu modificat a fost înregistrată o creștere a productivității de biomasă. Rezultatele modificării cantității de biomasă a tulpinii studiate sunt prezentate în Figura 1.

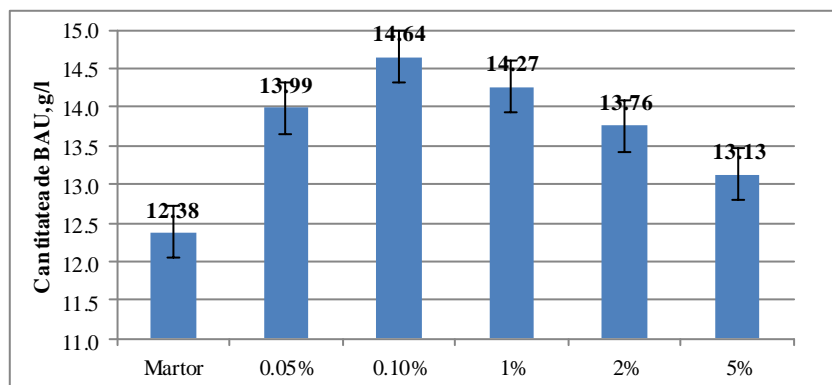


Fig.1. Acumularea biomasei absolut uscate (BAU) de către tulpina *Streptomyces fradiae* CNMN-Ac-11 în urma cultivării pe mediul complex R suplimentat cu extractul de aminoacizi și oligopeptide.

Potrivit datelor prezentate în Figura 1, creșterea maximală a biomasei la adăugarea extractului de aminoacizi și oligopeptide într-o concentrație de 0,1% a fost de 18,2% față de proba martor. La varianta experienței cu adăugarea extractului de aminoacizi și oligopeptide, într-o concentrație de 0,05%, cantitatea de biomasă a fost majorată cu 13%, comparativ cu proba martor. La adăugarea preparatului în concentrații de 1%, 2% și 5% cantitatea de biomasă obținută a constituit 115,3%, 111,2% și 106,1%, în raport cu proba martor. Astfel, tulpina a fost mai productivă la utilizarea preparatului în concentrații minimale.

Este cunoscut faptul că actinomicetele sunt unii dintre cei mai activi producători de lipide. Acestea sintetizează și acumulează în celulele lor o cantitate destul de mare de lipide. Conținutul de lipide în miceliul actinomicetelor constituie 5-40% și mai mult, în dependență de mediul nutritiv și specificul tulpinii [13,24]. Cantitatea de lipide în biomasa tulpinii studiate, cultivate pe mediul complex R suplimentat cu cantități diferite de preparate obținute din cianobacterii, este prezentată în Figura 2.

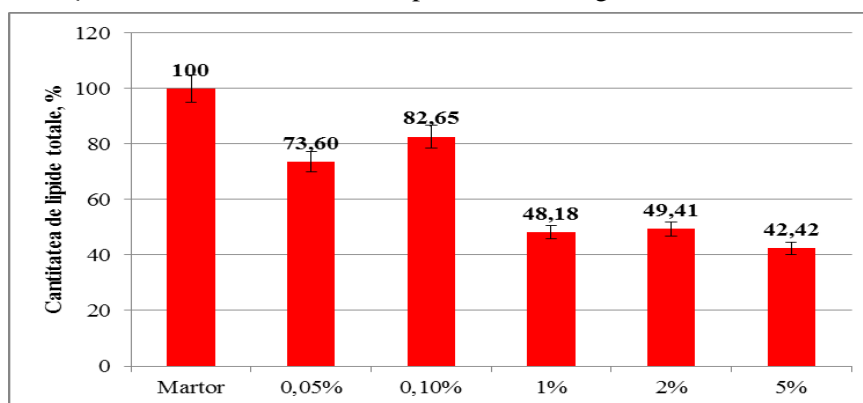


Fig.2. Conținutul de lipide în biomasa *Streptomyces fradiae* CNMN-Ac-11 în urma cultivării pe mediul complex R suplimentat cu extractul de aminoacizi și oligopeptide.

Conform datelor prezentate în Figura 2, se evidențiază cantitatea scăzută a lipidelor comparativ cu proba martor. Astfel, cantitatea de lipide în biomasa cultivată pe mediul R suplimentat cu extractul de aminoacizi și oligopeptide într-o concentrație de 0,1% a fost de 82,7% în raport cu proba martor. S-a înregistrat o oarecare reducere, aproximativ cu 25%, a cantității de lipide cu utilizarea extractului de aminoacizi și oligopeptide în concentrație de 0,05%. În probele de biomasă cultivate pe mediul R în prezența preparatului la o concentrație de 1%, 2%, 5% cantitatea de lipide a fost de 48,2%, 49,4% și 42,4%, față de proba martor.

Următoarea etapă a cercetării a fost determinarea compoziției fracționale a lipidelor tulpinii *Streptomyces fradiae* CNMN-Ac-11, în urma cultivării pe mediu modificat R. În Figura 3 este prezentată variația cantității fracțiunilor lipidice de bază: fosfolipide, steroli, trigliceride. Este cunoscut faptul că fosfolipidele streptomicelelor au capacitatea de a stabili sistemul de apărare antioxidant, fracția de steroli în combinație cu polizaharide și fosfolipide posedă efecte imunostimulatoare și trigliceridele servesc drept substrat energetic [14,25].

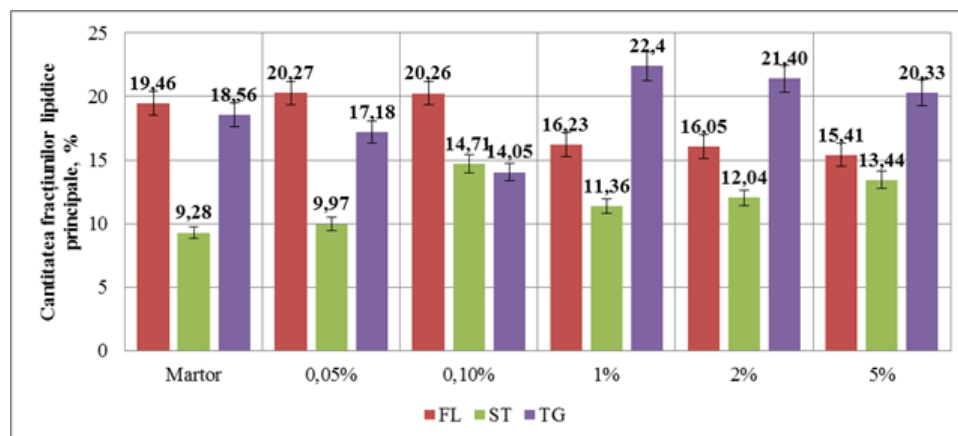


Fig.3. Conținutul fracțiunilor lipidice de bază ale tulpinii *Streptomyces fradiae* CNMN-Ac-11 în urma cultivării pe mediul complex R suplimentat cu extractul de aminoacizi și oligopeptide.

Conform datelor din Figura 3, cantitatea maximală de fosfolipide a fost înregistrată în probele de biomasă cultivate pe mediul R suplimentat cu extractul de aminoacizi și oligopeptide într-o concentrație de 0,05%; acestea constituiau 20,3% din totalul lipidelor. Cea mai mare cantitate de steroli în probele de biomasă, obținută prin adăugarea de preparat în concentrație de 0,1%, constituia 14,7%. Cantitatea de trigliceride a fost maximă în probele de biomasă cultivate pe mediul R suplimentate cu 1% de extract de aminoacizi și oligopeptide și constituia 22,4% din totalul lipidelor.

Concluzii

Astfel, studiile au arătat că pentru creșterea productivității de biomasă a tulpinii *Streptomyces fradiae* CNMN-Ac-11 și a conținutului său de fracțiuni lipidice fiziologic active (fosfolipide și steroli) cea mai eficientă este cultivarea tulpinii pe mediu complex R cu adaos de extract de aminoacizi și oligopeptide în concentrație de la 0,1% până la 1%.

Referințe:

1. DEMAIN, A.L., SANCHEZ, S. Microbial drug discovery: 80 years of progress. In: *J. Antibiot.*, 2009, no.62(1), p.5-16.
2. CHATER, K.F., BIRO, S., LEE, K.J., PALMER, T., SCHREMPF, H. The complex extracellular biology of *Streptomyces*. In: *FEMS Microbiol. Rev.*, 2010, no.34(2), p.171-198.
3. NOVIKOVA, I.I., SHENIN, Y.D. Isolation and characterization of Antibiotics Produced by *Streptomyces chrysomallus* R-21 and *S. globisporus* L-242 strains. In: *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2010, vol.46, no.9, p.41-53.
4. ДАРИЙ, Т.Е., БУРЦЕВА, С.А., МАРАНДИЧ, Е.П., РАСТИМЕШИНА, И.О. Микробные биопрепараты для сохранения гамет сельскохозяйственных животных в Молдове. В: *Тезисы докладов Международной научной конференции «Микробные биотехнологии»*, 11-15 сентября 2006 г., с.49.
5. ПОЛЩУК, Л.В., БАМБУРА, О.І., ЛУК'ЯНЧУК, В.В. Антибіотична активність стрептоміцетів. В: *Мікробіол. ж.*, 2012, т.74, №4, с.45-51.
6. PANCHANATHAN MANIVASAGAN, JUNGHWAN OH. Production of a Novel Fucoidanase for the Green Synthesis of Gold Nanoparticles by *Streptomyces sp.* and Its Cytotoxic Effect on HeLa Cells. In: *Mar. Drugs*, 2015, vol.13, p.6818-6837.
7. CHUAN-HE ZHU, FU-PING LU, YA-NAN HE, JUAN-KUN ZHANG, LIAN-XIANG DU. Statistical optimization of medium components for avilamycin production by *Streptomyces viridochromogenes* 57-1 using response surface methodology. In: *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 2007, no.34, p.271-278.
8. JONES, D.J., MOWERY, D.H., ANDERSON, D.B., WELLENREITER, R.H. Effect of various levels of avilamycin on the performance of growing-finishing swine. In: *J. Anita Sci.*, 1987, vol.65, p.881-885.
9. БЕРЕЗОВ, Т.Т., КОРОВКИН, Б.Ф. *Биологическая химия*. Москва: Медицина, 1998. 750 с.
10. КРЕПС, Е.М. *Липиды клеточных мембран*. Москва: Наука, 1981, с.3-18.
11. БЕРГЕЛЬСОН, Л.Д. *Мембраны, молекулы, клетки*. Москва: Наука, 1983. 240 с.
12. СЕВЕРИН, Е.С. *Биологическая химия*. Москва: Медицина, 2000. 729 с.
13. БУРЦЕВА, С.А. *Биологически активные вещества стрептомицетов (биосинтез, свойства, перспективы применения)*: Автореферат диссертации доктора habilitat биологии. Кишинев, 2002. 35 с.
14. КОВАЛЬЧУК, Л.П., ДОНЕЦ, А.Т., БУРЦЕВА, С.А. *Липиды актиномицетов*. Кишинев: Штиинца, 1979. 104 с.
15. БУРЦЕВА, С.А. Эффективность использования микробных биоантиоксидантов в животноводстве и растениеводстве. В: *Биоантиоксидант. Материалы конференции*. Москва, 1998, с.114-115.
16. МИРЗАЕВ, М.Н. и др. Липиды *Streptomyces avetuses*: возможность применения в ветеринарной медицине. В: *Биотехнология*, 2004, №3, с.75-77.
17. RUDIC, V., GUDUMAC, V. *Preparat medicamentos*: brevet MD nr. 545 G2. Publ.: 31.05.1996, BOPI nr. 5/96.
18. DULANEY, EL. Observations on *Streptomyces griseus*. II. Nitrogen Sources for Growth and Streptomycin Production. In: *J. Bacteriol.*, 1948, no.56(3), p.305-313.
19. BURTEVA, S., USATII, A., TODERAȘ, A. Variabilitatea formelor spontane ale tulpinii *Streptomyces sp.* 36 producătoare de substanțe bioactive. În: *Buletinul AȘM. Seria Științe biologice și chimice*, 1996, nr.4, p.27-32.
20. ПОСТОЛАКИЙ, О.М., БУРЦЕВА, С.А. Влияние миллиметрового излучения на рост и липидообразование *Streptomyces canosus* CNMN-Ac-02 и его вариантов. В: *Электронная обработка материалов*, 2009, №2 (259), с.93-97.
21. РУДИК, В.Ф. *Биотехнологические основы получения биомассы микроводорослей и перспективы ее применения*: Автореферат диссертации доктора биологических наук. Москва, 1990. 36 с.
22. МУЗАФАРОВ, А.М., ТАУБАЕВ, Т.Т. *Культивирование и применение микроводорослей*. Ташкент: Фан, 1984. 132 с.

23. СПРУНЕ, Я.Я. Эффективность применения хлореллы в животноводстве. В: *VIII Конференция по споровым растениям Средней Азии и Казахстана*. Ташкент: Фан, 1989, с.78-79.
24. LOMTATIDZE, L., SHUKASHVILI, T., ANELI, G., MAMULASHVILI, K. Fatty acids of cell wall lipids of some actinomycetes. In: *Bull. Georg. Acad. Sci.*, 2001, no.1, p.163-164.
25. РАКОВА, Т.Н. *Применение микробных метаболитов в животноводстве*. Кишинев: Штиинца, 1985. 80 с.

Mulțumiri. Autorul este recunoscător academicianului **Valeriu Rudic** și șefului Colecției Naționale de Microorganisme Nepatogene **Oleg Chiselita**, doctor în biologie, pentru oferirea extractelor din biomasa cianobacteriei *Arthrospira (Spirulina) platensis* CNMN-CB-02, **Svetlanei Burțeva**, profesor-cercetător, și doctorandului **Maxim Bîrsa** pentru asistență în efectuarea experiențelor și consultație la elaborarea articolului.

Prezentat la 22.02.2017

CZU: 633.86+581.1+522.4

SPECIFICUL DISTRIBUȚIEI DESCENDENȚILOR DUPĂ ÎNĂLȚIME ÎN CULTURILE EXPERIMENTALE ALE STEJARULUI PEDUNCULAT (*QUERCUS ROBUR*)

Petru CUZA

Universitatea de Stat din Moldova

A fost studiat specificul distribuției descendenților stejarului pedunculat (*Quercus robur*) după categorii de înălțime în semănăturile de toamnă și de primăvară. S-a demonstrat că la faza creșterii individuale a puieților în lipsa concurenței dintre exemplare distribuțiile numărului de stejari pe categorii de înălțimi, atât în semănăturile de toamnă, cât și în cele de primăvară, se apropie de legea distribuției normale. După realizarea stării de masiv curba de frecvență a stejarilor în raport cu înălțimea are o asimetrie de dreapta, ceea ce reflectă că, în competiția pentru energia solară și pentru elementele minerale din sol, o parte dintre exemplare, având însușiri ereditare superioare, tind să domine prin creșterea rapidă în înălțime, stânjenindu-le pe cele mai slab exprimate. În felul acesta se reduce variabilitatea naturală cauzată în principal de diversitatea genetică, ca urmare a influenței tot mai pronunțate a factorilor de mediu, îndeosebi a celor trofici (nutriție minerală și iluminare).

Cuvinte-cheie: *Quercus robur*, culturi de descendență, puieți, înălțime, curbe de distribuție.

THE SPECIFIC DISTRIBUTION OF DESCENDANTS AFTER HEIGHT IN EXPERIMENTAL CROPS OF PEDUNCULATE OAK (*QUERCUS ROBUR*)

Was studied the specific distribution of the descendants of common oak (*Quercus robur*) by category of heights in autumn and spring sowing. It has been demonstrated that at the individual growing stage of the saplings, in the absence of competition between copies, the distribution of oak numbers by height classes, both in autumn and spring crops, is approaching the law of normal distribution. After realizing the massive state of the oak frequency curve in relation to the height, it has a right asymmetry. This demonstrates that in the competition for solar energy and mineral elements in the soil, a part of the genotypes, with superior hereditary attributes, growing fast inside tend to occupy dominant positions, embarrassing the growth of the least developed. In this way natural variability is reduced caused mainly by genetic diversity, as a result of the growing influence increasingly pronounced of environmental factors, especially trophic ones (mineral nutrition and illumination) on growth in oak height.

Keywords: *Quercus robur*, crops of descendants, sapling, heights, curves of distribution.

Introducere

Extinderea vegetației forestiere prin împăduriri presupune constituirea unor culturi forestiere cu productivitate superioară și calitate bună a lemnului, caracterizate prin vitalitate și stabilitate ecologică ridicată, capabile să-și îndeplinească în mod pregnant multiplele funcții ecologice, dar și să satisfacă necesitățile economiei naționale în masă lemnoasă [1]. De-a lungul timpului, creșterea și dezvoltarea arborilor într-o cultură forestieră este influențată direct de factorii cenotici, care după realizarea de către plante a stării de masiv joacă un rol important în procesul relațiilor de creștere a exemplarelor. Datorită particularităților biologice ale speciilor din cultura forestieră ca urmare a competiției dintre arborii diferitelor populații se produc modificări atât în structura verticală, prin schimbarea poziției cenotice a exemplarelor, cât și în cea orizontală, prin formarea anumitor raporturi numerice între speciile de arbori.

Este important ca prin aplicarea judicioasă a tăierilor de îngrijire să fie formată o structură compozițională optim diversificată a speciilor care formează cultura forestieră în raport cu specificul condițiilor de mediu. Din punctul de vedere al teoriei sistemelor, în asemenea arborete sunt exprimate acele relații de interacțiune dintre elementele constituente care oferă întregului stabilitate ecologică și o anumită capacitate funcțională, chiar dacă arboretele sunt supuse modificărilor dinamice continue. Prin urmare, evidențierea specificului de distribuție a arborilor în culturile forestiere după parametrii dendrometrici poate furniza informații științifice referitoare la modelările biometrice, ceea ce ar oferi posibilitatea de a interpreta rezultatele obținute la nivel de sistem integrativ. Astfel, cu ajutorul statisticii matematice pot fi evidențiate relativ simplu principalele caracteristici dendrometrice ale arborilor în arboret și corelațiile dintre acestea [5].

Material și metode

Distribuția experimentală a descendenților stejarului pedunculat pe categorii de înălțimi a fost obținută în urma inventarierii totale la vârstele de 4, 7 și 10 ani a puieților în semănăturile de toamnă și de primăvară pe lotul

experimental din Rezervația „Plaiul Fagului”. Datele obținute referitoare la înălțimea puietilor au fost analizate și prelucrate specific. Șirurile valorilor numerice ale înălțimii puietilor atinse în diferiți ani în semănăturile de toamnă și de primăvară au fost grupate în clase. Gruparea datelor primare privind înălțimea puietilor în clase a constituit o preocupare responsabilă, pentru că alegerea corectă a numărului de clase determină calcularea credibilă a distribuțiilor. Numărul de clase a fost stabilit în funcție de mărimea eșantionului (numărul total al puietilor inventariați) și această corespondență este prezentată în manualele de statistică matematică [5, 7]. După stabilirea numărului de clase pentru fiecare eșantion, am efectuat calcularea intervalului de clasă în conformitate cu metoda descrisă într-o lucrare anterioară [4].

Distribuțiile experimentale ale numărului de puieti pe categorii de înălțimi au fost ajustate cu repartițiile teoretice de tip *Beta*, avându-se în vedere că aceasta s-a dovedit a fi relevantă și veridică pentru asemenea investigații științifice, deoarece se ia în considerare atât asimetria, cât și coeficientul excesului [5]. Frecvența teoretică a înălțimii puietilor de stejar a fost obținută în rezultatul calculării distribuției *Beta*, care este reflectată în expresia:

$$F_{\alpha,\gamma}(x) = \int_a^b (x-a)^\alpha (b-x)^\gamma dx$$

unde: a – limita inferioară a distribuției experimentale;
 b – limita superioară a distribuției experimentale;
 α, γ – exponenții funcției *Beta*.

Distribuțiile experimentale ale numărului de puieti pe categorii de înălțimi după 4 ani de viață au fost ajustate cu *repartițiile teoretice normale (Gaussiene)*. Distribuțiile respective au fost calculate pentru a compara specificul repartițiilor teoretice ale celor două tipuri de distribuții: *Beta* și *normală*.

Compararea distribuțiilor experimentale cu cele teoretice ale înălțimii totale a puietilor a fost efectuată în baza testelor de conformitate χ^2 și Kolmogorov-Smirnov [7].

Rezultate și discuții

Culturile forestiere experimentale de stejar pedunculat au aceeași vârstă și se caracterizează prin condiții staționale omogene. În pofida acestui fapt, înălțimea puietilor de stejar prezintă variații de la exemplar la exemplar. Din unele studii se cunoaște că repartiția arborilor pe clase de înălțimi urmează legi de distribuție cunoscute și poate fi descrisă cu ajutorul unor curbe de frecvență asimetrică [4, 6]. Spre deosebire de analiza distribuției înălțimii arborilor maturi, în lucrarea de față descriem felul în care are loc repartiția puietilor de stejar pedunculat la vârsta creșterii individuale a stejăreilor și după formarea de către exemplare a stării de masiv.

Faza creșterii individuale începe după prinderea puietilor și se menține mulți ani, adică până la închiderea de către coroanele plantelor a masivului de pădure. În această perioadă, premergătoare constituirii stării de masiv, mai ales în primii ani după răsărire, firavele plantule manifestă sensibilitate ridicată față de acțiunea dăunătoare a factorilor naturali nefavorabili. Fiecare puiet crește izolat, nefiind practic resimțită influența reciprocă dintre exemplare, ceea ce face ca ei să înfrunte separat acțiunea temporară și sezonieră a factorilor externi de mediu. Specific pentru această perioadă din viața puietilor este creșterea și lupta lor individuală pentru supraviețuire.

Particularitățile creșterii individuale a puietilor la vârsta de 4 ani pot fi urmărite din datele curbelor de frecvență referitoare la distribuția stejăreilor pe categorii de înălțimi. Rezultatele respective sunt reflectate în Figura 1, din care se constată că atât în semănăturile de toamnă, cât și în cele de primăvară frecvența cea mai mare o au puietii din categoriile mijlocii de înălțimi. În minus și plus variante frecvența înălțimii puietilor scade simțitor. În cazul respectiv, raportul distribuției puietilor pe categorii de înălțimi dintre minus și plus variante a fost de 1 : 1 în semănăturile de toamnă și de 1 : 1,1 în semănăturile de primăvară. Menționăm că înălțimea medie a puietilor în semănăturile de primăvară a depășit-o cu 9,9% pe cea din semănăturile de toamnă. Este posibil că diferențele de creștere a puietilor în semănăturile diferitelor anotimpuri au fost cauzate de starea fiziologică diferită a stejăreilor. Din cercetările anterioare se cunoaște că diferențele de creștere a puietilor în semănăturile de toamnă și de primăvară se explică prin faptul că ghinda semănată toamna a suportat influențe nefavorabile în perioada geroasă de iarnă, ceea ce a determinat scăderea vitalității germenilor și a unei părți a stejăreilor răsăriți [2, 3]. În perioada respectivă și până la realizarea stării de masiv specificul creșterii puietilor a fost influențat de însușirile lor fiziologice. La o mare parte din puietii semănăturilor de toamnă starea lor fiziologică a determinat o creștere scăzută în înălțime, dar unii mai bine dezvoltați au crescut suficient de repede. Prin acest fapt se lămurește o ușoară asimetrie ($A = -0,26$) pe curba de distribuție a frecvenței puietilor pe categorii de înălțimi în semănăturile de toamnă (*a se vedea Tabelul*). În semănăturile de

primăvară starea fiziologică a stejăreilor a fost benefică pentru buna lor creștere, astfel încât în prezentare grafică distribuția puiștilor pe categorii de înălțimi nu a demonstrat asimetrie (*a se vedea Tabelul*). Astfel, menționăm că distribuția puiștilor pe categorii de înălțimi în culturile experimentale de stejar pedunculat, care se găsesc la faza de creștere individuală, urmează legea distribuției normale redată în statistica matematică sub denumirea „*clopotul lui Gauss*” (*a se vedea* curbele din Figura 2). O credibilitate ridicată are distribuția normală a puiștilor în semănăturile de primăvară, variantă în care coeficientul de asimetrie este egal cu zero (*a se vedea Tabelul*). În condițiile unor creșteri individuale nestânjenite ale puiștilor lumina solară manifestă în egală măsură influențe benefice asupra stejăreilor. Putem presupune că în condiții staționale omogene alți factori de mediu de asemenea au favorizat creșterea puiștilor, indiferent de amplasarea lor în spațiul lotului experimental. Reiese că creșterea puiștilor a fost determinată în mare măsură de însușirile lor genetice. Cercetările noastre anterioare au demonstrat că în primii ani de viață creșterea în înălțime a puiștilor de stejar pedunculat este stabilă sau, altfel spus, creșterea exemplarelor este determinată în mare măsură de dimensiunile lor inițiale [2]. În cazul în care factorii de mediu acționează în egală măsură asupra creșterii puiștilor, diferențele dintre înălțimea lor sunt determinate în mare măsură de însușirile genetice specifice ale stejăreilor. Aname din această cauză creșterea diferențiată în înălțime a puiștilor stejăreului s-a caracterizat printr-o frecvență de repartiție apropiată de cea dictată de legea distribuției normale.

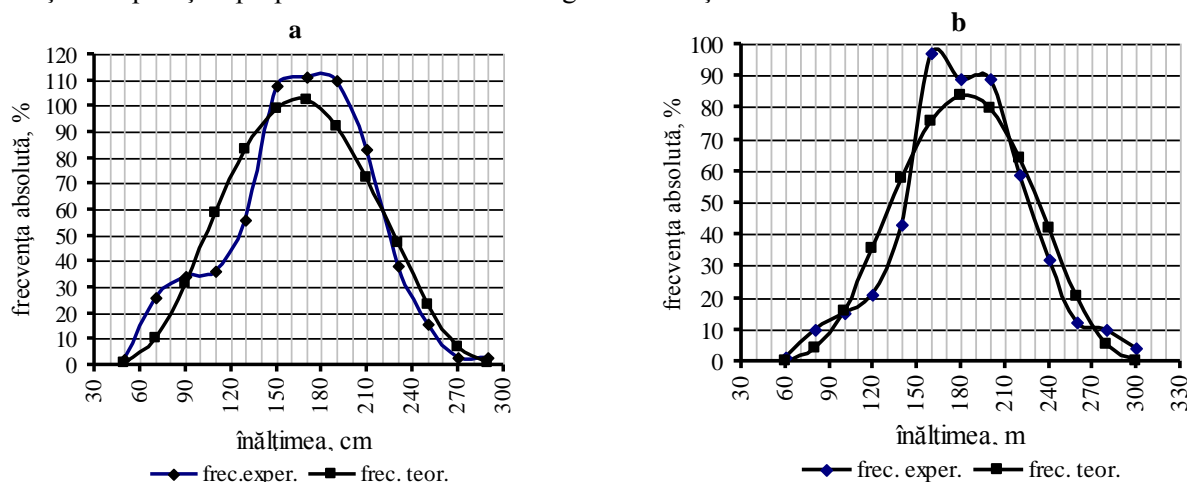


Fig.1. Compararea distribuției experimentale a numărului de puiști de stejar pedunculat pe categorii de înălțimi și distribuția teoretică după 4 ani de viață în conformitate cu tipul de repartiție β : a – semănături de toamnă, b – semănături de primăvară.

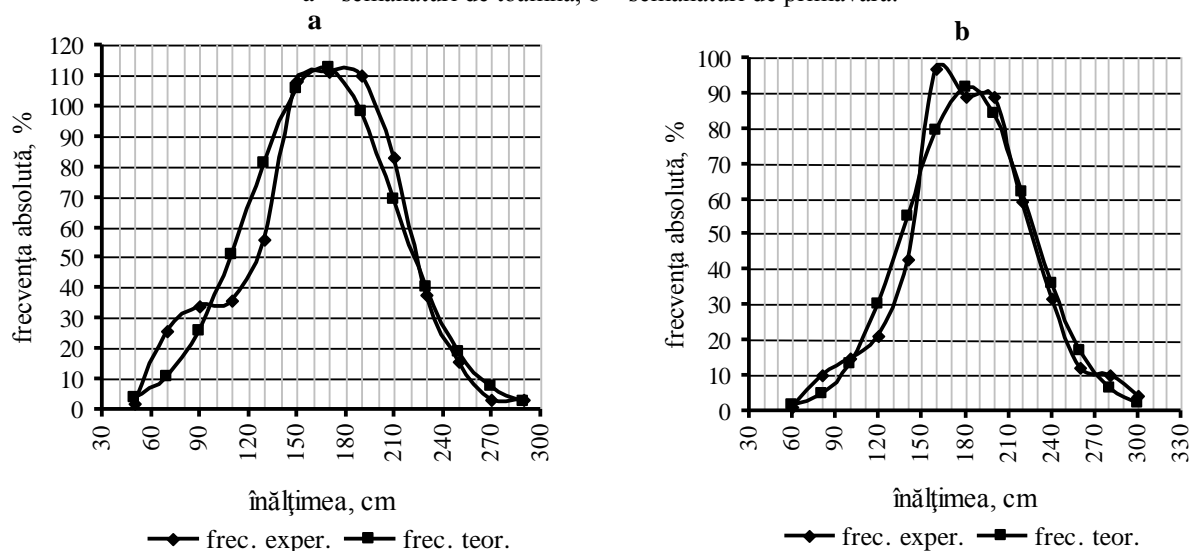


Fig.2. Compararea distribuției experimentale a numărului de puiști de stejar pedunculat pe categorii de înălțimi și distribuția teoretică după 4 ani de viață în conformitate cu repartițarea normală: a – semănături de toamnă, b – semănături de primăvară.

În urma constituirii stării de masiv a culturilor forestiere, viața izolată a puietilor, când ei sunt nevoiți să înfrunte de unii singuri acțiunea vătămătoare a factorilor de mediu și concurența buruienilor, se transformă în viață comună, când în procesul de creștere și dezvoltare între exemplare apar relații de favorizare, dar și de competiție pentru „resurse” cu cele din jur. Datorită însușirilor ereditare ale puietilor, dar și specificului condițiilor microstaționale între exemplare, se manifestă din ce în ce mai pronunțat relațiile de competiție pentru lumină și elemente minerale din sol, ceea ce intensifică diferențierea după înălțime a plantelor în interiorul plantației.

Puietii de stejar pedunculat investigați au format starea de masiv după primii 5 ani de viață. Pentru a cunoaște particularitățile de creștere a stejarilor la vârsta de 7 ani, adică după formarea stării de masiv a culturilor experimentale, au fost analizate curbele de distribuție a numărului de puietii pe categorii de înălțime (Fig.3). Din Figura 3 observăm că o frecvență mare pe curbele de distribuție au puietii din categoriile mijlocii de înălțimi. Raportul de distribuție a stejarilor pe categoriile de înălțimi dintre minus și plus variante a fost de 2,6 : 1 în semănăturile de toamnă și de 1,6 : 1 în semănăturile de primăvară. Se observă că după realizarea stării de masiv a culturilor forestiere numărul puietilor din categoriile inferioare de creștere în înălțime depășește semnificativ pe acela din categoriile superioare, ceea ce demonstrează în mod cert manifestarea relațiilor de competiție între exemplare. Urmare a relațiilor de competiție, o parte mai mică din stejari care se remarcă prin însușiri ereditare superioare ocupă spații tot mai favorabile față de lumină în raport cu vecinii. În asemenea condiții, puietii tind să crească mai mult în înălțime în detrimentul creșterii în diametru, însă în cultura experimentală, ca urmare a diferențelor genetice dintre exemplare, se diferențiază tot mai mulți stejari cu înălțimi mici și mijlocii. Având în vedere cele expuse, considerăm că prelungirea ramurii din partea stângă a curbei de frecvență are explicații ecologice și denotă că în nemiloasa competiție pentru lumină o parte neînsemnată de puietii având determinare genetică ridicată se caracterizează prin creșteri rapide în înălțime, astfel încât umbresc și stânjenesc creșterea exemplarelor cu însușiri ereditare mai slab exprimate. În sensul celor discutate, menționăm că starea fiziologică diferită, cauzată de condițiile inițiale de germinare și creștere variată a puietilor în semănăturile de toamnă în comparație cu cei proveniți din semănăturile de primăvară, au determinat valori specifice ale coeficientului de asimetrie după realizarea stării de masiv a culturilor experimentale. După cum era de așteptat, valoarea absolută a coeficientului de asimetrie în semănăturile de toamnă a fost superioară în comparație cu cea caracteristică pentru distribuția puietilor după înălțime în semănăturile de primăvară (*a se vedea Tabelul*).

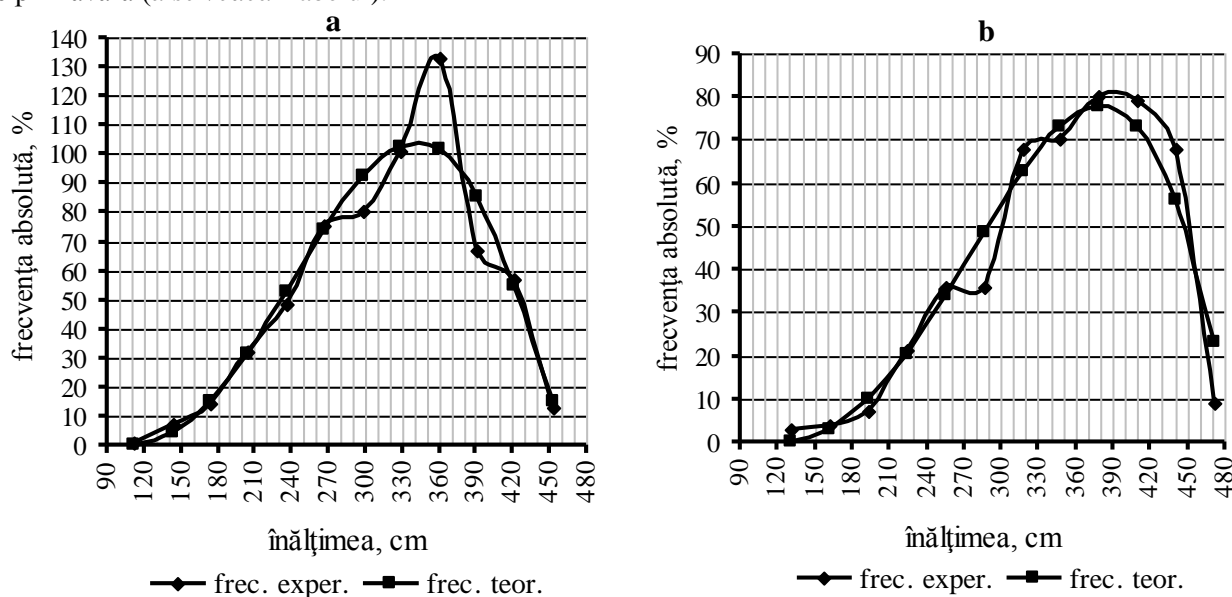


Fig.3. Compararea distribuției experimentale a numărului de puietii de stejar pedunculat pe categorii de înălțimi și distribuția teoretică după 7 ani de viață în conformitate cu tipul de repartizare β : a – semănături de toamnă, b – semănături de primăvară.

Curbele de distribuție a frecvenței puietilor pe categorii de înălțimi dovedesc în continuare persistența unor relații de competiție între stejari (Fig.4). După 10 ani de viață a puietilor, se atestă, ca și în perioada anterioară de investigație (adică, după 7 ani de viață a puietilor), creșterea viguroasă a unui număr neînsemnat de stejari care beneficiază din plin de lumină și astfel formează coroane bine dezvoltate. Astfel, raportul dintre partea stângă și cea dreaptă a curbei de distribuție a stejarilor a constituit 4,4 : 1 în semănăturile de toamnă și de 3,1 : 1 în semănăturile de primăvară. Se observă că după 10 ani de viață, în comparație cu 7 ani de viață, o parte semnificativă a stejarilor a evoluat pe linia diminuării energiei de creștere în înălțime, astfel încât au trecut în categorii de creștere inferioare. La această vârstă, în condițiile unor culturi experimentale dese (distanța de repartizare a cuiburilor a fost de 1,0 x 1,0 m), se atestă competiția între exemplare la nivelul sistemelor radiculare pentru elementele minerale din sol. Unii stejari, care, grație însușirilor lor genetice beneficiau de mai multe „resurse” ale mediului de trai, urmare a creșterilor rapide îi stânjeneau prin competiție pe acei care manifestau creșteri mai slabe în înălțime. Din această cauză, pe seama frecvenței puietilor din categoria cu înălțimi mici ce formează o prelungire accentuată a curbelor de distribuție pe stânga, formându-se o asimetrie negativă pe dreapta. De menționat că chiar la această vârstă diferențele dintre distribuția descendenților obținuți din semănăturile de toamnă și de primăvară persistă. Reiese că în această perioadă de timp diferențierea după înălțime a stejarilor ca urmare a unei competiții acerbe dintre exemplare a căpătat un caracter mai pronunțat.

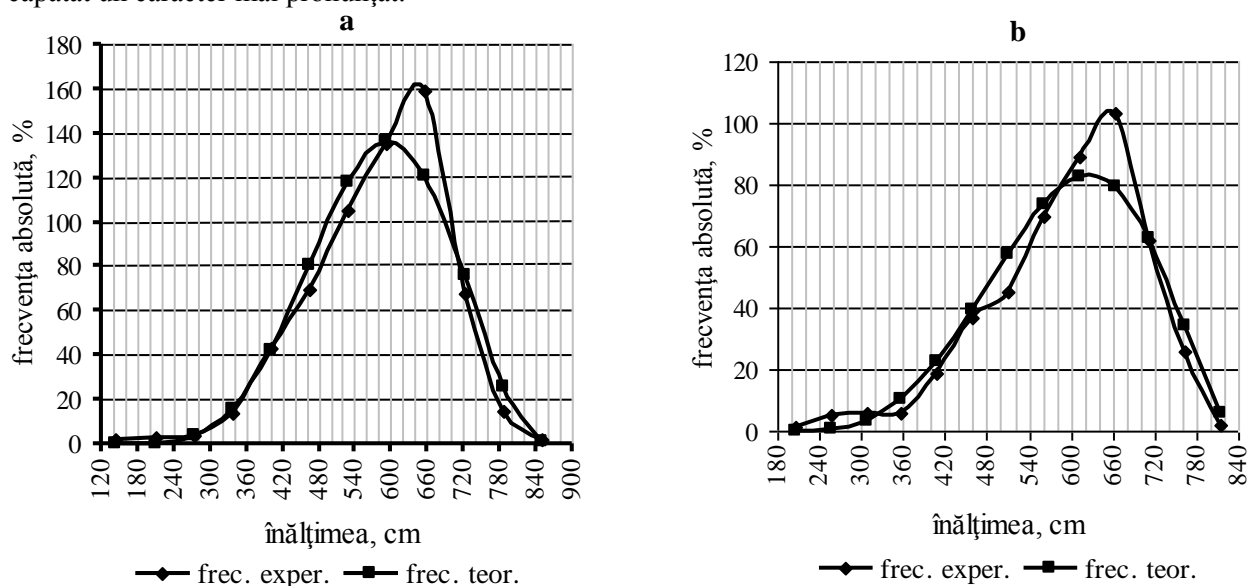


Fig.4. Compararea distribuției experimentale a numărului de puietii de stejar pedunculat pe categorii de înălțimi și distribuția teoretică după 10 ani de viață în conformitate cu tipul de repartizare β : a – semănături de toamnă, b – semănături de primăvară.

Asemenea studii au în vedere să stabilească credibilitatea distribuțiilor experimentale. În cazul nostru, pentru toți anii de investigație există o apropiere statistic semnificativă între distribuțiile experimentale ale numărului de puietii pe categorii de înălțimi atât în semănăturile de toamnă, cât și în cele de primăvară, cu frecvențele teoretice calculate ale distribuției *Beta*. Testele de conformitate χ^2 și Kolmogorov-Smirnov au demonstrat că distribuțiile experimentale modelate în baza înălțimilor puietilor de stejar pedunculat concordă suficient de bine cu funcția distribuției teoretice *Beta*, fapt consemnat prin inexistența deosebirilor statistic asigurate (la probabilitatea de $P = 95\%$) între valoarea experimentală și cea teoretică.

De menționat că odată cu înaintarea în vârstă a puietilor coeficienții de variabilitate manifestă tendința să scadă simțitor, pe când valorile varianței, amplitudinii și abaterii standard, dimpotrivă, cresc (*a se vedea* Tabelul). În ansamblu, rezultatele obținute demonstrează că odată cu înaintarea în vârstă a stejarilor distribuția normală se transformă treptat tot mai pronunțat în *Beta*-distribuție, fapt ce marchează separarea arborilor în două clase majore: cu creștere rapidă (1) și cu creștere inhibată (2). În așa fel se reduce variabilitatea naturală cauzată în principal de diversitatea genetică, ca urmare a influenței tot mai pronunțate a factorilor de mediu, îndeosebi a celor trofici (nutriție minerală și iluminare), asupra creșterii stejarilor.

Tabel

**Principalii indici statistico-matematici ai distribuției experimentale
a numărului de puiți pe categorii de înălțimi**

Indici statistici	Puiți proveniți din semănături efectuate în diferite sezoane					
	după 4 ani de viață		după 7 ani de viață		după 10 ani de viață	
	toamnă	primăvară	toamnă	primăvară	toamnă	primăvară
Valoarea minimă, cm	50,0	60,0	112,0	131,0	145,0	205,0
Valoarea maximă, cm	290,0	300,0	453,0	472,0	849,0	814,60
Amplitudinea, cm	240,0	240,0	341,0	341,0	704,0	609,60
Valoarea medie, cm	166,2	182,61	322,53	352,25	579,35	595,98
Varianța, cm ²	1965,12	1775,34	4625,11	4887,29	12039,84	11511,71
Abaterea standard, cm	44,33	42,13	68,01	69,91	109,73	107,29
Coeficientul de variabilitate, %	26,67	23,07	21,09	19,85	18,94	18,0
Abaterea standard a mediei, cm	1,77	1,92	2,71	3,19	4,41	4,94
Coeficientul de asimetrie, A	-0,26	0,00	-0,40	-0,61	-0,68	-0,80
Coeficientul de exces, E	-0,19	0,25	-0,37	-0,16	0,60	0,59

Concluzii

1. Particularitățile creșterii puiților la faza premergătoare stării de masiv este determinată de însușirile genetice specifice ale genotipurilor de stejar. În comparație cu semănăturile de primăvară, creșterea puiților în cele de toamnă a fost influențată de temperaturile negative ale iernii, fapt ce a determinat scăderea viabilității și a energiei de creștere în timp a puiților, dar și exprimarea mai pronunțată a răspunsului diferit al genotipurilor la acțiunea factorilor de mediu.

2. La faza creșterii individuale a puiților în lipsa competiției dintre exemplare distribuțiile numărului de puiți de stejar pe categorii de înălțimi, atât în semănăturile de toamnă, cât și în cele de primăvară, se apropie de legea distribuției normale, tendința de asimetrie manifestându-se doar la puiții obținuți din semănăturile de toamnă.

3. După realizarea stării de masiv curba de frecvență a arborilor în raport cu înălțimea are o asimetrie de dreapta, ceea ce reflectă faptul că în competiția pentru energia solară și elementele minerale din sol o parte din genotipuri, având însușiri ereditare superioare și crescând rapid în înălțime, tind să ocupe poziții dominante, stânjenind creșterea genotipurilor mai slab exprimate. Astfel, se reduce variabilitatea naturală determinată cu precădere de diversitatea genetică, în urma influenței tot mai pronunțate a factorilor de mediu asupra creșterii în înălțime a stejarilor.

4. Starea fiziologică diferită, cauzată de condițiile de germinare și creștere variată a puiților în semănăturile de toamnă, în comparație cu cei proveniți din semănăturile de primăvară, a determinat valori specifice ale coeficientului de asimetrie după realizarea stării de masiv a culturilor experimentale. Din această cauză valoarea coeficientului de asimetrie în semănăturile de toamnă a fost mai mare în comparație cu cea caracteristică pentru distribuția puiților după înălțime în semănăturile de primăvară.

5. În vederea evidențierii stejarilor cu însușiri fenotipice superioare, este oportun ca tăierile de îngrijire să fie aplicate la vârsta diferențierii accentuate a exemplarelor după înălțime. În așa fel se realizează selecția naturală a genotipurilor valoroase și se stimulează formarea unor arbori cu tulpini înalte și drepte.

Referințe:

1. ABRUDAN, I.V. *Împăduriri*. Brașov: Editura Universității Transilvania, 2006. 200 p.
2. CUZA, P. *Particularitățile populaționale și morfofiziologice ale speciilor de stejar și rolul lor în menținerea fitocenozelor forestiere în Republica Moldova*: Teza de doctor habilitat în biologie. Chișinău, 2011. 285 p.
3. CUZA, P. Studiul creșterii descendenților stejarului pedunculat (*Quercus robur* L.) în funcție de specificul genitorilor și perioada semănăturii. În: *Mediul ambient*, 2012, nr.5 (65), p.23-34.
4. CUZA, P., FLORENȚĂ, Gh. Structura arboreturilor de stejar pufos din Republica Moldova în raport cu diametrul arborilor. În: *Mediul ambient*, 2014, nr.5 (77), p.13-18.
5. GIURGIU, V. *Metode ale statisticii matematice aplicate în silvicultură*. București: Ceres, 1972. 567 p.
6. MATEI, I. *Cercetări auxologice și amenajistice în păduri de stejar brumăriu și stejar pufos din câmpia Română pentru gestionarea durabilă a acestora*: Teză de doctor în silvicultură. Suceava, 2011. 176 p.
7. ЗАЙЦЕВ, Г.Н. *Математическая статистика в экспериментальной ботанике*. Москва: Наука, 1984. 424 с.

Prezentat la 03.10.2017

CZU: 633.86+581.1:582.32

ACTIVITATEA ANTIOXIDANTĂ A SUBSTANȚELOR DIN MUGURII ARBORILOR STEJARULUI PUFOS (*QUERCUS PUBESCENS* WILLD.) CARE CRESC ÎN DIFERITE CONDIȚII STAȚIONALE

Gheorghe FLORENTĂ, Petru CUZA

Universitatea de Stat din Moldova

A fost determinată activitatea sumară a oxidazelor, catalazelor și a substanțelor reducătoare a extractelor din mugurii stejarului pufos prelevați primăvara de la arborii care cresc în diferite condiții staționale din sudul Republicii Moldova. În extracte se manifesta clar tendința de sporire a capacității sumare de utilizare a oxigenului datorită potențialului reductiv al substanțelor fenolice și activității oxidazelor la arborii care cresc mai la sud, ceea ce corespunde gradientului de sporire a temperaturii primăvara în direcția nord-sud. Această tendință s-a manifestat și pentru activitatea catalazelor, dar mai puțin pronunțat. Primăvara, în celulele mugurilor apicali schimbările componentelor care determină potențialul oxidoreductiv se manifestă mai timpuriu, în comparație cu cele din mugurii laterali. Această accelerare poate fi o cauză a eliminării mai timpurii a dormitării mugurilor apicali în comparație cu cei laterali.

Cuvinte-cheie: condiții staționale, *Quercus pubescens*, arbori, muguri, substanțe antioxidante.

THE ANTIOXIDANT ACTIVITY OF PUBESCENT OAK TREE BUDS (*QUERCUS PUBESCENS* WILLD.) WHICH GROW UNDER DIFFERENT STATIONARY CONDITIONS

It was determined the summary activity of oxidases, catalases and reducing substances of extracts from pubescent oak shoots taken in spring from trees growing in different stationary conditions in the southern part of the Republic of Moldova. In the extracts, the tendency to increase the overall capacity of oxygen use due to the reductive potential of the phenolic substances and the activity of the oxidases in trees growing southwards is clearly manifested, which corresponds to the gradient of increasing the spring temperature in the north-south direction. This trend also manifested itself in the catalase activity, but less pronounced. In apical buds, in spring, the changes in the components that determine the oxidoreductive potential are manifested earlier, compared to those in lateral buds. This acceleration may be a reason of the early removal of dormancy apical buds comparative with the lateral buds.

Keywords: stationary conditions, *pubescent oak*, trees, buds, antioxidant substances.

Introducere

Supraviețuirea populațiilor arborilor în condițiile temperaturilor schimbătoare ale perioadei de trecere de la un anotimp la altul depinde de procesele oxidoreductive, care se desfășoară în țesuturile plantelor, în special în cele ale mugurilor. Din cauza că mugurii sunt rezistenți la temperaturile excesive, plantele intră în starea de repaus, ceea ce evită posibilitatea ca acestea să fie vătămate. Anume mugurii asigură regenerarea arborilor afectați de înghețurile târzii de primăvară [1]. Supraviețuirea arborilor care se găsesc în condiții de stres termic depinde de două grupe de factori. În primul rând, supraviețuirea arborilor este condiționată de rezistența țesuturilor și organelor care se află în stare fiziologică activă. Capacitatea plantelor de a rezista la acțiunea temperaturilor excesive asigură creșterea și dezvoltarea lor în anumite condiții de mediu. În al doilea rând, supraviețuirea arborilor depinde de rezistența mugurilor față de influența temperaturilor negative. În cazul în care frunzele și ramurile tinere au fost afectate de temperaturile înalte, regenerarea plantelor poate fi realizată pe seama mugurilor aflați în repaus, care, ieșind din starea de dormitare, asigură continuitatea creșterii ramurilor și a frunzelor.

Problema abordată este actuală reieșind din faptul că tendința de încălzire globală a climei divine tot mai evidentă [2]. Cele mai multe previziuni sugerează ideea că media curentă a concentrației de CO₂, care constituie 355 μL·L⁻¹, se va dubla spre sfârșitul secolului al XXI-lea [3]. Sporirea concentrațiilor de CO₂ și ale altor gaze cu efect de seră va contribui efectiv la creșterea temperaturii medii și va produce schimbări esențiale în modelele de previziune a precipitațiilor [3]. Modelele climatice oferă posibilitatea de a prezice pe scară largă perioadele de secetă în timpul verii în latitudinile de nord și mijlocii, în care disponibilitatea apei constituie unul dintre cei mai importanți factori care determină categoric diversitatea structurii taxonomice din limitele regnului vegetal și, respectiv, productivitatea plantelor [4].

În contextul subiectului abordat este de menționat că cercetările științifice asupra speciilor privind determinarea stării fiziologice și rezistența față de factorii de stres termic, având ca obiect de studiu speciile forestiere, sunt foarte limitate. În schimb, au fost realizate multiple cercetări științifice având ca obiect de studiu plantele horticole. În baza rezultatelor obținute s-a putut demonstra că în zona temperată mugurii floralii ai pomilor fructiferi, inclusiv la măr, sunt depuși în anul care precede înflorirea. Toamna târziu mugurii intră în perioada de repaus vegetativ, numit endodormitare [5]. În această perioadă s-a constatat că în țesuturile mugurilor nu se manifestă o activitate vizibilă. Cu toate acestea, mugurii sunt activi din punct de vedere metabolic [5], continuându-și dezvoltarea pe parcursul întregii ierni [6]. Ritmul de dezvoltare a mugurilor în timpul iernii depinde de genotip, fiind controlat de mai mulți factori [7]. Pentru a întrerupe hibernarea, este necesară o anumită perioadă de influență a temperaturilor joase, a cărei durată variază în funcție de genotip. După expunerea la temperaturi joase și eliminarea stării de endodormitare, mugurii pot rămâne încă latenți o anumită perioadă de timp din cauza condițiilor nefavorabile ale factorilor de mediu. Mugurii își reîncep creșterea doar atunci când condițiile mediului devin favorabile desfășurării proceselor de creștere.

Material și metode

În pădurile naturale de vârstă preexploatabilă ale stejarului pufos (*Quercus pubescens* Willd.) din sudul Republicii Moldova au fost selectate arborete de productivitate ridicată. În sectoarele reprezentative din interiorul acestor arborete au fost delimitate și amenajate șase suprafețe experimentale. Câte o suprafață experimentală a fost amplasată în arboretele din teritoriul ocoalelor silvice Nisporeni și Zloți, pădurile cărora din punct de vedere geografic se găsesc la periferia de sud a Podișului Moldovenesc. De asemenea, a fost amenajată câte o suprafață experimentală în spațiul de activitate al ocoalelor silvice Cărpineni, Talmaza, Băiuș și Baimaclia, arboretele cărora se află teritorial în Câmpia de Sud. La mijlocul lunii aprilie, de la 10 arbori de stejar pufos de pe fiecare suprafață experimentală au fost recoltați muguri apicali și laterali. Mugurii din arborii diferitelor suprafețe experimentale au fost recoltați în aceeași zi de pe ramurile care se găseau în partea sudică a părții inferioare a coroanei.

În laborator a fost efectuată analiza biochimică a mugurilor apicali și laterali colectați. După fărâmițarea la rece în mortar de porțelan a 0,1g de muguri, materialul obținut a fost extras timp de 30 de minute la temperatura de 25°C în 2 ml de soluție-tampon, care conținea 0,2 MTris, pH-7. Ulterior, extractul a fost centrifugat pe parcursul a 15 minute la 4000 g. Supernatantul a fost separat și trecut printr-o coloană mini de Sephadex G 25, substanțele obținute fiind separate în două fracții: cu masă moleculară mică (fracția 1) și cu masă moleculară mare (fracția 2).

Pentru a determina capacitatea sumară a fracțiilor 1 și 2 privind reducerea conținutului de oxigen liber, datorită potențialului de reducere directă de către substanțele antioxidante din fracția 1 și activității enzimatică a oxidazelor din fracția 2, la 1,56 ml de soluție-tampon menționată mai sus au fost adăugate 40 μcl de soluție din fracția 1 sau 2 și incubate la 25°C. În toate experimentele, cu ajutorul oximetrului YSI (SUA), a fost determinată dinamica diminuării conținutului de oxigen în soluțiile experimentale, în comparație cu cea din soluția martor (aceasta conținea doar 1,6 ml de soluție tampon). La 15-30 minute de la inițierea incubării la 25°C, conținutul oxigenului în soluție atinge faza staționară, atunci când procentul de oxigen utilizat devine egal cu cel ce penetrează în soluție prin procesul de difuzie. Diferența dintre procentul de oxigen în soluția martor și în cea experimentală era determinată de capacitatea fracției 1 sau 2 de a reduce oxigenul, ceea ce constituie cauza diminuării procentului de oxigen în soluție la faza staționară. Pentru a determina activitatea catalazelor din fracția 2, dinamica conținutului de oxigen a fost determinată după adăugarea la 1,5 ml de soluție tampon menționată a 60 μcl de 0,05% H₂O₂ și a 40 μcl de soluție din fracția 2, urmată de incubarea la 25°C.

Dinamica schimbării conținutului de oxigen a fost influențată de activitatea eliminării oxigenului în urma degradării peroxidului de hidrogen de către catalaze, precum și de activitatea legării oxigenului de către oxidaze. Rezultatul sumar al proceselor menționate era determinat în baza procentului de oxigen în soluție la faza staționară. După cum am menționat anterior, în experimentele noastre faza staționară era atinsă la 15-30 minute de la începutul incubării componentelor de reacție în soluția tampon.

Rezultate și discuții

Având în vedere faptul că rezistența și starea fiziologică a plantelor este determinată atât de specificul genetic al speciei, cât și de condițiile de mediu în care acestea vegetează, au fost analizate substanțele antioxidante ale extractelor din mugurii arborilor stejarului pufos care cresc în diferite condiții staționale. Rezultatele obținute sunt reflectate în Figura 1, care demonstrează că atât în mugurii apicali, cât și în cei

laterali, cu deplasarea de la arboretele care vegetează în sudul țării către nord, rolul relativ al catalazei în reglajul speciilor reactive de oxigen crește, în comparație cu cel al oxidazelor și al substanțelor antioxidante. Despre acest fapt denotă influența semnificativă a catalazelor asupra conținutului de oxigen în extractele mugurilor prelevați de la arborii care cresc în ocoalele silvice situate mai la nord. Activitatea oxidazelor și antioxidantilor, dimpotrivă, crește în extractele din mugurii prelevați de la arborii care cresc mai la sud. Din literatura de specialitate se știe că creșterea activității catalazei în celulele plantelor se manifestă în condiții de stres sau de activitate intensivă a metabolismului [8], fenomene asociate cu creșterea conținutului speciilor reactive de oxigen și a peroxidului de hidrogen în celule.

Inițial, sporirea conținutului speciilor reactive de oxigen ca urmare a intensificării metabolismului este asociată cu accelerarea activității catalazei, implicată în detoxificarea produsului final al acestora (peroxidului de hidrogen). Ulterior, crește aportul relativ al oxidazelor și al substanțelor antioxidante în detoxificarea speciilor reactive de oxigen. În final, procesul este asociat de diminuarea scurgerii speciilor reactive de oxigen, care are loc la etapele de stabilizare a echilibrului biodinamic al proceselor fiziologice. Astfel, are loc stabilizarea activității substanțelor care utilizează oxigenul (oxidazele) și detoxifică speciile reactive de oxigen (catalazele și substanțele antioxidante). Echilibrul biodinamic se stabilește odată cu atingerea echilibrului speciilor reactive de oxigen (la un nivel minimal posibil) în celule [9]. Astfel, stabilirea raportului dintre activitatea diferitelor componente ce determină activitatea utilizării oxigenului (oxidazelor) și detoxificării speciilor reactive de oxigen (catalazelor și substanțelor antioxidante) oferă posibilitatea de a determina dinamica echilibrului biodinamic în perioadele de intensificare a metabolismului atât la diferite etape ale ontogenezei plantelor, cât și la diferite etape de desfășurare sau de recuperare a deteriorărilor provocate de factorii de stres.

Datele prezentate în Figura 1, în ansamblu, oferă posibilitatea de a concluziona că la momentul prelevării probelor pentru analiză mugurii arborilor care cresc în ocoalele silvice situate mai spre sudul țării deja au trecut de la etapa de dormitare la cea activă, fenomen ce a determinat o activitate sporită a catalazelor, oxidazelor și a substanțelor antioxidante (Fig.1 a și b). La arborii din ocoalele silvice aflate mai la nord se observă o stare mai puțin avansată de trecere a plantelor de la starea de repaus la cea activă (Fig.1 c și d). În extractele din mugurii acestor arbori (din ocoalele silvice Zloți și Talmază) se observă o activitate moderată a oxidazelor și a substanțelor antioxidante și se manifestă o activitate înaltă a catalazelor (chiar mai înaltă în comparație cu cea semnalată la mugurii arborilor din Baimaclia și Băiuș). În extractele din mugurii arborilor din ocoalele silvice Cărpineni și Nisporeni (Fig.1 e și f) sporește semnificativ doar activitatea catalazelor, aceasta fiind mai înaltă în extractele prelevate din mugurii apicali. Rezultatele obținute consemnează că arborii din localitățile menționate se află doar la faza inițială de eliminare a dormitării de iarnă, astfel încât la aceste exemplare se întrevide o întârziere substanțială a ieșirii din faza de repaus în comparație cu stejarii din ocoalele silvice Băiuș și Baimaclia. În general, datele obținute demonstrează influența condițiilor staționale asupra activității proceselor ce determină potențialul oxidoreductiv și activitatea fiziologică a mugurilor. La mugurii apicali, de regulă, primăvara eliminarea dormitării și activarea metabolismului are loc mai devreme, în comparație cu procesele din mugurii laterali.

Din cauza activării proceselor de formare a peroxidului de hidrogen în mugurii apicali, în aceștia activitatea catalazelor decurge mai avansat în comparație cu cea din mugurii laterali. În felul acesta se explică că diferențele dintre activitatea catalazei în extractele de la mugurii apicali și cei laterali au tendința de a fi mai mari la arborii care vegetează în ocoalele silvice situate mai la nord. Deoarece eliminarea dormitării și inițierea creșterii se manifestă mai timpuriu la mugurii apicali, în luna aprilie se instalează gradientul de eliminare a dormitării mugurilor de stejar pufos de la sud la nord. Așadar, arborii care cresc în partea de sud a țării se află la o etapă mai avansată de eliminare a dormitării în comparație cu cei amplasați mai spre nord.

Procese metabolice de intensitate diferită ale substanțelor antioxidante cauzează instalarea unor gradienti opuși în activitatea catalazei, pe de o parte, și a oxidazelor, pe de altă parte. Anume aceste legități au fost evidențiate în cercetările noastre care sunt prezentate în diagramele din Figura 1.

De menționat că rezultatele cercetărilor biochimice obținute cu mugurii arborilor de stejar pufos, care cresc în teritoriile diferitelor ocoale silvice, reflectă starea fiziologică a plantelor. Activarea proceselor care determină degradarea speciilor reactive de oxigen este corelată perfect cu derularea proceselor de eliminare a dormitării primăvara a mugurilor la arborii stejărilor pufos, care cresc în diferite condiții staționale.

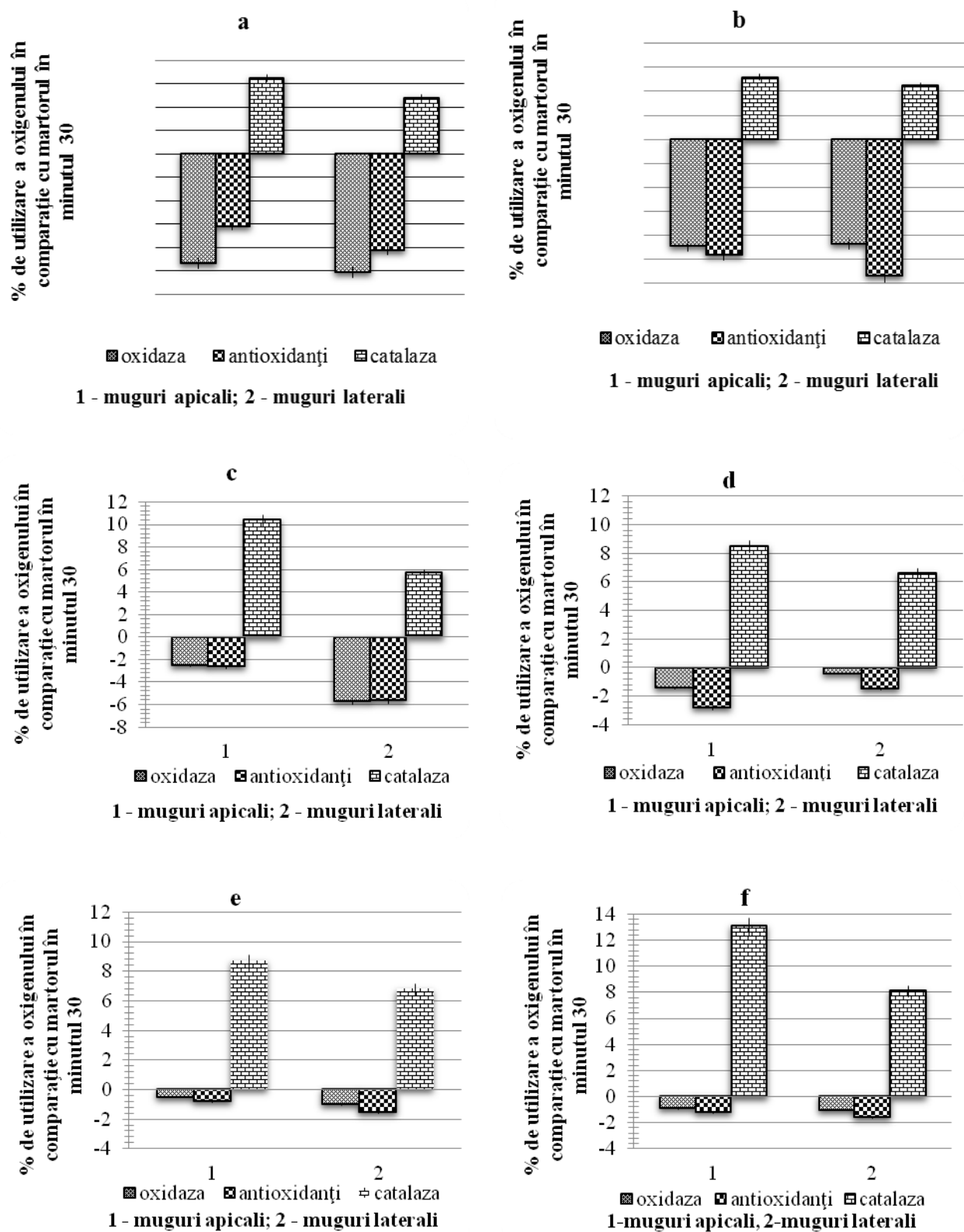


Fig.1. Activitatea oxidazelor, catalazelor și a substanțelor antioxidative în extractele din mugurii apicali și laterali ai stejarului pufos, colectați în ocoalele silvice Baimaclia (a), Băiuș (b), Zloți (c), Talmaza (d), Cărpineni (e) și Nisporeni (f) în aprilie 2013.

În cele ce urmează prezentăm caracterizarea cantitativă a influenței condițiilor staționale asupra activității antioxidante a diferitelor tipuri de substanțe extrase din mugurii stejarului pufos. Datele reflectate în Tabel denotă că eliminarea oxigenului de către catalaze este mai joasă în extractele din mugurii prelevați de la arborii care cresc în teritoriile localităților situate mai la sud, în comparație cu exemplarele din Nisporeni. De remarcat este faptul că activarea proceselor de reducere directă, sau pe cale enzimatică, a oxigenului de către substanțele extrase din mugurii arborilor care cresc în diferite condiții staționale se datorează variației temperaturilor de primăvară de-a lungul gradientului latitudine, ceea ce a determinat diferențe în activitatea proceselor fiziologice. Este evidentă sporirea capacității sumare de utilizare a oxigenului datorită potențialului reductiv al substanțelor fenolice și activității oxidazelor în extractele mugurilor, care, de la nord spre sudul țării, urmează un drum paralel cu gradientul de temperaturi pozitive. În același timp, se manifestă tendința opusă de schimbare a activității sumare a proceselor ce asigură descompunerea enzimatică a peroxidului de hidrogen (asigurate de catalază).

Tabel

Diferențele dintre procesele de utilizare a oxigenului și eliminarea lui în urma descompunerii peroxidului de hidrogen, provocată de substanțele extrase din mugurii apicali sau laterali prelevați de la arborii de stejar pufos din pădurile din Nisporeni, în comparație cu cei din Cărpineni, Zloți, Talmaza, Băiuș și Baimaclia

Varianta	Localități				
	Cărpineni	Zloți	Talmaza	Băiuș	Baimaclia
Surplusul de utilizare a oxigenului în soluția fracției 1 (metaboliți)					
Muguri apicali	0,40 ± 0,82	- 1,43 ± 0,94*	- 1,63 ± 1,06*	- 8,37 ± 5,44*	- 5,00 ± 1,31*
Muguri laterali	1,67 ± 1,38*	- 3,93 ± 2,87*	0,17 ± 0,71	- 9,77 ± 3,71*	- 6,60 ± 0,99*
Surplusul de utilizare a oxigenului în soluția fracției 2 (oxidaze)					
Muguri apicali	0,37 ± 1,20	- 1,57 ± 1,76	- 0,53 ± 1,06	- 8,00 ± 2,56*	- 8,37 ± 2,20*
Muguri laterali	0,07 ± 0,77	- 4,67 ± 0,35*	0,67 ± 1,69	- 7,70 ± 1,38*	- 9,07 ± 3,87**
Surplusul de eliminare a oxigenului în supernatant					
Muguri apicali	4,40 ± 1,13*	2,70 ± 3,09	4,60 ± 4,08*	7,87 ± 3,11*	6,60 ± 1,47*
Muguri laterali	1,27 ± 2,78	0,37 ± 4,96	1,50 ± 3,42	3,60 ± 4,30	3,33 ± 3,24*

Notă: Sunt prezentate valorile medii ± suma valorilor devierilor ambelor variante (la mugurii de referință, din Nisporeni, și la cei din variantele experimentale), care ar asigura diferența dintre variante cu confidența la nivelul de 95% pentru fiecare valoare medie;

* – indică deosebiri semnificative sesizate între valoarea parametrului cercetat al variantei respective și cea caracteristică pentru mugurii prelevați de la arborii din Nisporeni;

** – suma diferențelor privind activitatea tuturor componentelor din extract.

Din literatura de specialitate se știe că supraviețuirea plantelor la gerurile de iarnă depinde de mai multe procese ce necesită energie, procese care, la rândul lor, induc activitatea sistemelor de formare și ieșire de sub control a speciilor reactive de oxigen [10]. Călirea și aclimatizarea la frig implică procese complexe de inducere a acumulării în celule a unor enzime și substanțe, care duc la dezactivarea speciilor reactive de oxigen, diminuarea leziunilor și la sporirea viabilității plantelor în condiții de ger [11, 12]. Primăvara, odată cu ridicarea temperaturii, are loc adaptarea plantelor la condițiile noi și pregătirea pentru inițierea creșterii, datorită inducerii proceselor de dividere a celulelor din mugurii stejarilor. Aceste procese, la rândul lor, implică activarea enzimelor care asigură descompunerea peroxidului de hidrogen (catalazele și peroxidazele), utilizarea oxigenului cu implicarea diferitelor reacții enzimatică (asigurate de oxidaze) și substanțe antioxidante (substanțe fenolice, flavonoizi etc.). Metoda de oximetrie, utilizată de noi, a oferit posibilitatea de a determina separat activitatea sumară a componentelor utilizate în neutralizarea directă, sau pe cale enzimatică, a speciilor reactive de oxigen. Totodată, parametrii determinați cu ajutorul acestei metode reprezintă rezultatul integral al unui număr mare de procese biochimice, de aceea informația obținută oferă posibilitatea de a caracteriza integral schimbările proceselor oxidoreductive care au loc la nivel enzimatic și metabolic sub influența diferiților factori.

Concluzii

1. Primăvara, în extractele din mugurii stejarului pufos se manifestă tendința de sporire a capacității sumare de utilizare a oxigenului datorită potențialului reductiv al substanțelor fenolice și activității oxidazelor în paralel cu gradientul de temperaturi pozitive de la nord spre sud, caracteristic pentru răspândirea arborilor, ceea ce denotă existența unui gradient paralel de eliminare a dormitării mugurilor. Tendința respectivă este caracteristică și pentru catalaze, dar se manifestă mai puțin pronunțat.

2. În celulele mugurilor apicali, primăvara, schimbările componentelor ce determină potențialul oxido-reductiv se manifestă mai timpuriu, în comparație cu cele din mugurii laterali. Această accelerare poate fi o cauză a eliminării mai timpurii a dormitării mugurilor apicali în comparație cu cei laterali.

Referințe:

1. CUZA, P. *Instalarea și menținerea speciilor de stejar (aspecte teoretice și practice)*. Chișinău: Mediul Ambient, 2017. 256 p.
2. BERNIER, P., SCHOENE, D. Adapter les forêts et leur gestion aux changements climatiques: un aperçu. En: *Unasilva*, 2009, no.1-2, p.5-11.
3. ROECKNER, E. Past, present and future levels of greenhouse gases in the atmosphere and model projections oil related climatic Changes. In: *J. Exp. Bot.*, 1992, vol.43, p.1097-1109.
4. ROCHEFORT, L., WOODWARD, F.I. Effects of climate change and a doubling of CO₂ on vegetation diversity. In: *J. Exp. Bot.*, 1992, vol.43, p.1169-1180.
5. LANG, G.A., EARLY, J.D., ARROYAVE, N.J. et al. Toward a reduced, universal terminology. In: *Hort Science*, 1985, vol.20, p.809-812.
6. ABBOTT, D.L. *The role of bud scales in the morphogenesis and dormancy of the apple fruit bud. Physiology of tree crops*. London: Academic Press, 1970.
7. COLE, M.E., SOLOMOS, T., FAUST, M. Growth and respiration of dormant flower buds of *Pyrus communis* and *Pyrus calleryana*. In: *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 1982, vol.107 p.226-231.
8. PINHERO, R.G., RAO, M.V., PALIYATH, G. et al. Changes in activities of antioxidant enzymes and their relationship to genetic and paclobutrazol-induced chilling tolerance of maize seedlings. In: *Plant Physiol.*, 1997, vol.114, p.695-704.
9. MATTSON, M.P., CALABRESE, E.J. *A revolution in biology, toxicology and medicine*. New York: Springer, 2010. 214 p.
10. WISE, R.R., NAYLOR, A.W. Chilling-enhanced peroxidation. The peroxidative destruction of lipids during chilling injury to photosynthesis and ultrastructure. In: *Plant Physiol.*, 1987, vol.83, p.272-277.
11. ALBERDI, M., CORCUERA, L.J. Cold acclimation in plants. In: *Phytochemistry*, 1991, vol.30, p.3177-3184.
12. TOTTEMPUDI, K., PRASAD, M.D., ANDERSON, B.A. et al. Evidence for chilling-induced oxidative stress in maize seedlings and a regulatory role for hydrogen peroxide. In: *The Plant Cell.*, no.6, p.65-74.

Prezentat la 03.10.2017

CZU: 582.982+665.337.8+631.81

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕЧЕБНОГО И ПРОФИЛАКТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ
ЭКСТРАКТА ИЗ КОРНЯ *RHEUM RHAPONTICUM L* С ДОБАВЛЕНИЕМ
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ПРОТИВ *SPHAEROTHECA FULIGINEA* НА РАССАДЕ
КУЛЬТУР СЕМ. *CUCURBITACEA* В ТЕПЛИЦЕ**

Алла ГЛАДКАЯ

Институт генетики, физиологии и защиты растений Академии наук Молдовы

Экстракт из корня *R. rhaponticum L* проявляет фунгицидные и активаторные свойства в контроле *Sphaerotheca fuliginea* у рассады овощных культур сем. *Cucurbitaceae*. Добавление микроэлементов может сделать композицию рентабельнее. Сочетание экстракта R с микроэлементом Cu^{2+} способствует увеличению лечебных свойств, а с микроэлементами Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , B^{3+} способствует усилению профилактических свойств препаративных форм.

Ключевые слова: *экстракт из корня R. rhaponticum L; рассада сем. Cucurbitaceae; Sphaerotheca fuliginea; микроэлементы.*

**INVESTIGAREA ACȚIUNII MEDICALE ȘI PROFILACTICE A EXTRACTULUI DIN RĂDĂCINI DE
RHEUM RHAPONTICUM L CU ADAOS DE MICROELEMENTE ÎMPOTRIVA *SPHAEROTHECA
FULIGINEA* LA RĂSADURILE ÎN SERĂ DE CULTURI VEGETALE DIN F. *CUCURBITACEA***

Extractul din rădăcina de *R. rhaponticum L* prezintă proprietăți fungicide și activatoare în controlul *Sphaerotheca fuliginea* la răsadurile de culturi vegetale din familia *Cucurbitaceae*. Adăugarea de oligoelemente poate face compoziția mai rentabilă. Combinația dintre un extract și un microelement Cu^{2+} mărește proprietățile medicale, iar microelementele (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , B^{3+}) sporesc proprietățile profilactice ale preparatelor.

Cuvinte-cheie: *extract din rădăcina de R. rhaponticum, răsaduri de plante din F. Cucurbitaceae, Sphaerotheca fuliginea, microelemente.*

**INVESTIGATION OF THE MEDICAL AND PREVENTIVE ACTION OF THE *RHEUM RHAPONTICUM L*
ROOT EXTRACT WITH MICROELEMENTS AGAINST *SPHAEROTHECA FULIGINEA* OF F.
CUCURBITACEA SEEDLINGS IN THE GREENHOUSE**

The *R. rhaponticum L* root extract exhibits fungicidal and activator properties in the control of *Sphaerotheca fuliginea* on the family *Cucurbitaceae* seedlings. The addition of microelements can make the composition more profitable. The combination of an extract R with a microelement Cu^{2+} increases the medical properties, and with microelements (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , B^{3+}) enhances the prophylactic properties of the preparations.

Keywords: *R. rhaponticum L root extract; the family Cucurbitaceae seedlings; Sphaerotheca fuliginea; microelements.*

Введение

Результаты многочисленных биохимических исследований экстрактов корня растений рода *Rheum* (сем. *Polygonaceae*), проведенных различными авторами, показали, что экстракт содержит, в основном, танины, фенолы и флавоноиды, причем в этаноловом экстракте этих веществ в 2-3 раза больше, чем в водном [1-4]. Учеными доказано, что эмодин является эффективным антифунгальным токсином, так как он очень эффективен против прорастания 17 видов протестированных грибов, в том числе семи видов *Alternaria* и трех видов *Fusarium* [5]. Этанольный экстракт из корней *R. officinale* Baill в составе жидкой композиции был использован Xiaojun Yang для контроля возбудителя мучнистой росы (*Podosphaera xanthii*). В большинстве исследований эффективность достигала свыше 80% [6]. Эти данные подтверждаются более современными работами А.Р. Keinath [7].

Биологически активные вещества экстракта *Rheum* используют также в качестве индукторов иммунитета растений. Потенциал биологической борьбы растительных экстрактов для контроля фитотрофа на растениях картофеля, вызванных *Phytophthora infestans*, оценивал Stephan D. на отделенных листьях и на горшечных растениях. Растительный экстракт из *R. rhabarbarum* оказал существенное влияние на уровень заражения *P. infestans*. Для того чтобы уточнить лечебные и профилактические

механизмы действия, тестовые вещества были применены за 24 ч до и через 90 мин после заражения *P. infestans*. Лучший эффект был получен, когда обработки были сделаны за 24 ч до заражения. Таким образом, были доказаны не только фунгицидные, но и иммуномодулирующие свойства экстракта из корня *R. rhabarbarum* [8]. Применение экстракта корня *R. palmatum* для защиты листьев винограда от инфекции *Plasmopara viticola* исследовал Godarda S. Он установил, что действующие вещества экстракта (эмодин, алоэ-эмодин, фисцион) не только являются токсичными для патогена, ингибируя первую стадию развития биотрофных гиф *Plasmopara viticola*, но и вызывают защитную реакцию у восприимчивого сорта *Vitis vinifera* в виде накопления фитоалексина, повышения активности пероксидазы, гиперчувствительной реакции [9]. Механизм действия экстракта из коря *R. emodi* в качестве активатора иммунитета исследовала Маугаа S. Экстракт оказался очень эффективен при профилактической и лечебной обработке против мучнистой росы (*Erysiphe cichoracearum*) бальзамина (*Impatiens balsamiana*) в полевых условиях. Анализ листьев методом высокопроизводительной жидкостной хроматографии (HPLC) доказал, что профилактическое действие экстракта связано с индуцированной устойчивостью к мучнистой росе, основанной на повышении синтеза фенольных кислот в листьях, обработанных экстрактом [10].

Установлено, что растения могут поглощать элементы не только корневой системой, но и листовой поверхностью. Поглощающая сила листьев даже при хорошем обеспечении водой равна 2 атм., а в жаркую погоду она повышается до 4-5 атм. Хелаты получаются при взаимодействии металлов (микроэлементов) с природными или синтетическими органическими кислотами определенного строения. Хелаты металлов имеют бóльшую растворимость (иногда на порядок), чем соли неорганических кислот, и гораздо лучше усваиваются растением.

Примененные нами микроэлементы объединяют активирующее и фунгицидное действие на растения. Медь (Cu^{2+}) участвует в метаболизме белков и углеводов, активирует некоторые ферменты, участвует в фотосинтезе, важна в азотном обмене. Повышает устойчивость растения к грибным и бактериальным заболеваниям, защищает хлорофилл от распада. Бор (B^{3+}) участвует в синтезе РНК и ДНК, в образовании гормонов. Цинк (Zn^{2+}) участвует в образовании триптофана, предшественника ауксина (гормона роста), и в синтезе протеинов. Железо (Fe^{2+}) содержится в хлоропластах, является необходимым элементом многих ферментов. Магний (Mg^{2+}) входит в состав хлорофилла, активирует фермент, преобразующий углекислый газ при фотосинтезе.

Целью нашей работы было определение эффективности препаративных форм на основе экстракта R отдельно и в сочетании с микроэлементами (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , B^{3+}) в хелатной форме, в контроле *S. fuliginea* на рассаде овощных культур сем. *Cucurbitaceae* (тыквы, дыни, кабачка и огурца). Следовало решить такие задачи:

- определить оптимальное время (за 72 и 4 часа) для профилактической обработки рассады овощных культур сем. *Cucurbitaceae* до искусственного их заражения;
- определить влияние (фунгицидное, активирующее, профилактическое) препаративных форм на основе экстракта из корней *R. rhaponticum* в контроле мучнистой росы (*S. fuliginea*).

Материалы и методы

Предметом нашего исследования был экстракт корня *R. rhaponticum* (экстракт R) в разных концентрациях и в композиции с микроэлементами. Семена овощных культур сем. *Cucurbitaceae* проращивали в пластиковых емкостях с почвенной смесью. На стадии 4-х настоящих листьев проводили первую обработку рассады препаративными формами на основе экстракта R за 72 часа и 4 часа до заражения их суспензией *S. fuliginea*. Зараженные растения помещали в рандомизированные блоки теплицы при температуре 25°C - 28°C. Обработки препаративными формами проводились 4-кратно, в течение вегетации, с интервалом между обработками в 7 дней. Степень поражения (в баллах площадей, покрытых колониями) листа оценивалась в соответствии с методикой.

Состав препаративных форм на основе экстракта R: V1 – 0,5% (Cu^{2+} + R); V2 – 0,8% (Cu^{2+} + R); V3 – 0,5% (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , B^{3+} + R); V4 – 0,8% (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , B^{3+} + R); V5 – 0,5% R; V6 – 0,8% R. В качестве эталона был использован биопрепарат Recol - 5%, фунгицид на основе экстракта *Reynoutria sachalinensis* L., сем. *Polygonaceae*, зарегистрированный в Молдове. Контрольные растения не обрабатывали. Дозы микроэлементов были рассчитаны. В одном литре 1%-ного рабочего раствора было около 0,3 мг Cu^{2+} ; 0,1 мг микроэлементов (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , B^{3+}). Результаты опыта представлены в таблицах 1, 2, 3 и на рисунке.

Результаты

Анализ результатов нашего исследования позволяет утверждать, что биологическая эффективность препаративных форм на основе экстракта R в контроле *S. fuliginea* достаточно высока. Профилактические обработки рассады значительно снизили развитие болезни, в то время как контрольные растения были поражены и болезнь быстро развивалась (табл. 1, 2, 3 рис.). Добавление меди в рабочий раствор (V1 и V2) и снижение концентрации экстракта R вдвое создает лечебный эффект, при котором биологическая активность при обработке растений за 4 часа до заражения их суспензией *S. fuliginea* (72,0-79,0%) выше, чем при обработке за 72 часа (57,6-55,4%). Таким образом, эти препаративные формы сочетают в себе фунгицидные, профилактические свойства экстракта R с фунгицидными, лечебными свойствами меди. Значения эффективности экстракта на различных видах рассады различны. Наименьшая эффективность вариантов с Cu^{2+} (16,6%) наблюдалась у растений кабачка, при обработке за 72 часа до заражения. Этот результат свидетельствует о резком снижении иммунитета рассады после обработки данной композицией. При этом, значение биологической эффективности на рассаде кабачка при обработке чистым экстрактом R была максимальной и составила 93,4%. В остальных вариантах такой видоспецифической реакции не наблюдалось. Все четыре вида рассады реагировали на обработки сопоставимыми значениями эффективности.

Таблица 1

Сравнительные значения биологической эффективности препаративных форм на основе экстракта R в контроле *S. fuliginea* на рассаде культур сем. *Cucurbitaceae* в теплице

Вариант/ дата	Биологическая эффективность (%)									
	Учет 17.05. 2016 (72 ч.)					Учет 17.05. 2016 (4 ч.)				
	кабачок	огурец	дыня	тыква	Ср.	кабачок	огурец	дыня	тыква	Ср.
Эталон	84,2	72,1	87,8	88,2	83,1	90,4	93,7	82,3	87,4	88,5
V1	16,6	75,2	45,6	78,2	53,9	100,0	90,4	95,6	88,2	93,6
V2	16,6	63,6	86,6	53,0	55,0	100,0	82,9	86,7	97,1	91,7
V3	89,5	84,9	93,6	93,7	90,4	93,9	81,1	84,1	88,2	86,8
V4	89,5	93,7	93,9	93,7	92,7	90,4	82,9	86,7	92,3	88,1
V5	93,4	93,7	96,9	97,1	95,3	100	96,4	95,6	88,2	95,1
V6	93,4	96,9	96,9	96,0	95,8	100	96,4	95,6	97,1	97,3
HCP 05					16,7					4,9

Сочетание микроэлемента Cu^{2+} с экстрактом R способствовало увеличению биологической эффективности препаративных форм (93,6%; 91,7%) за счет присоединения к профилактическому фунгицидному действию экстракта R лечебного действия микроэлемента Cu^{2+} в контроле мучнистой росы (*S. fuliginea*) для рассады тыквы, дыни, кабачка и огурца (f. *Cucurbitaceae*). Однако этот положительный эффект наблюдался только в вариантах обработки составом непосредственно перед заражением (за 4 часа). В вариантах заражения мучнистой росой через 72 часа после обработки вышеуказанным составом эффективность была ниже эталонной (53,9%; 55,0%). Результаты свидетельствуют о наличии лечебного и отсутствии профилактического эффекта у этой препаративной формы.

Таблица 2

Сравнительные значения биологической эффективности препаративных форм на основе экстракта R в контроле *S. fuliginea* на рассаде культур сем. *Cucurbitaceae* в теплице

Вариант / дата	Биологическая эффективность (%)									
	Учет 24.05. 2016 (72 ч.)					Учет 24.05. 2016 (4 ч.)				
	кабачок	огурец	дыня	тыква	Ср.	кабачок	огурец	дыня	тыква	Ср.
Эталон	80,7	52,2	73,6	76,8	70,8	84,7	63,7	62,7	73,5	71,2
V1	51,2	76,8	17,8	84,5	57,6	61,4	77,8	85,6	62,9	72,0
V2	51,2	71,8	52,8	45,9	55,4	81,9	78,9	91,3	62,9	79,0
V3	22,1	74,5	62,0	69,5	57,1	81,9	78,9	71,4	62,9	74,1
V4	45,5	96,6	88,1	76,8	76,8	61,4	78,9	65,6	57,9	66,0
V5	65,7	91,0	64,7	58,4	71,0	61,4	85,9	56,9	62,9	67,1
V6	65,7	97,8	82,5	84,5	82,6	61,4	75,0	85,6	100	80,5
HCP 05					19,6					13,7

Добавление микроэлементов Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , B^{3+} к экстракту R (V3 и V4) усиливает профилактический эффект обработок (листовых подкормок). При первом учете биологическая эффективность этих препаративных форм оказалась выше (90,4-92,7%) при обработке рассады за 72 часа, чем при обработке за 4 часа (86,8-88,1%) до заражения суспензией *S. fuliginea*. Это явление объясняется тем, что за 72 часа до заражения микроэлементы успели проникнуть внутрь листьев и укрепить защитные свойства против фитопатогена. В то же время попадание питательных микроэлементов на листья непосредственно перед заражением (4 часа) поглощается фитопатогеном и способствует его развитию. Такой вывод подтверждается тем, что при последующих обработках композицией и учетах, значение эффективности, например, на рассаде кабачка снижается более чем в два раза. Такое бурное развитие инфекции поддерживается попаданием на листья питательных микроэлементов, при недостаточных концентрациях фунгицидного экстракта R. При последующих учетах средняя для всей рассады биологическая эффективность этой композиции стабилизировалась на уровне 77,2 – 81,0%, что соотносится с эталоном.

Таблица 3

**Сравнительные значения биологической эффективности
(обработка за 72 и 4 часа до заражения) препаративных форм на основе экстрактов R
в контроле *S. fuliginea* на рассаде культур сем. *Cucurbitaceae* в теплице**

вариант	Биологическая эффективность (%) 72 ч.			Биологическая эффективность (%) 4 ч.		
	1 учет	2 учет	средн	1 учет	2 учет	средн.
Эталон	83,1	70,8	77,0	88,5	71,2	79,9
V1	53,9	57,6	55,8	93,6	72,0	82,8
V2	55,0	55,4	55,2	91,7	79,0	85,4
V3	90,4	57,1	73,8	86,8	74,1	80,5
V4	92,7	76,8	84,8	88,1	66,0	77,1
V5	95,3	71,0	83,2	95,1	67,1	81,1
V6	95,8	82,6	89,2	97,3	80,5	88,9
НСР 05			11,5			4,9

Композиция микроэлементов Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , B^{3+} с экстрактом R индуцировала устойчивость рассады тыквы, дыни, кабачка и огурца (f. *Cucurbitaceae*) к мучнистой росе при обработке за 72 часа до заражения. Биологическая эффективность, в средних значениях, составляла 90,4% – 92,7%. Эффективность обработки этим составом рассады за 4 часа до заражения была ниже (77,1-80,5%), так как питательные микроэлементы стимулировали не только листья растений, но и гифы прорастающего гриба.

Необходимо также отметить, что биологическая эффективность препаративных форм из чистого экстракта R в концентрациях 0,5-0,8% была более стабильна при обоих вариантах заражения и в динамике и составляла в среднем 82,2 – 89,1% (рис.). Эти значения выше, чем у препаративных форм с добавлением микроэлементов и эталона. Можно заключить, что снижение дозы экстракта R и добавление микроэлементов возможно, но не обязательно. Добавление микроэлементов (хелатов) может быть использовано для удешевления конечного препарата и требует дополнительных исследований технологии их применения. Микроэлементы могут сделать композицию рентабельнее, но эффективную фунгицидную часть композиций составляют биологически активные вещества экстракта R.



Рисунок. Средние значения биологической эффективности (обработка за 72 и 4 часа до заражения) препаративных форм на основе экстрактов R в контроле *S. fuliginea* на рассаде культур сем. *Cucurbitaceae* в теплице.

Наши исследования соотносятся с данными литературы, представленными выше о фунгицидном и активирующем действии экстракта R. Фунгицидное действие обусловлено прямым ингибированием гриба и его спор с помощью основных действующих веществ экстракта – эмодина и фисциона. Профилактическое действие экстракта связано с индуцированной устойчивостью к мучнистой росе, основанной на повышении синтеза фенольных кислот и активности пероксидазы в листьях, обработанных экстрактом. Новизной в наших исследованиях является выяснение влияния добавок микроэлементов к экстракту: так, добавление микродоз меди усиливает быстродействующий лечебный эффект экстракта, а микроэлементы усиливают в целом профилактические свойства. Но при недостаточной концентрации фунгицидного экстракта R в композиции с микроэлементами Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , B^{3+} эффект может оказаться обратным и развитие инфекции может усилиться.

Выводы

1. Биологическая эффективность препаративных форм на основе экстракта R, содержащих медь (Cu^{2+}), достигает более высоких значений при обработке растений рассады тыквы, дыни, кабачка и огурца (f. *Cucurbitaceae*) за 4 часа до заражения их суспензией мучнистой росы (*S. fuliginea*), чем при обработке за 72 часа. Наивысшая эффективность (98,6%) получена при обработке составами V1 – 1% (Cu^{2+} +R) и V2 – 0,5% (Cu^{2+} +R). Это можно объяснить тем, что профилактический эффект экстракта R был усилен лечебным действием микродоз меди. Добавление микроэлементов (хелатов) может быть использовано для увеличения рентабельности конечного препарата и требует дополнительных исследований технологии их применения.

2. Биологическая эффективность препаративных форм на основе экстракта R, содержащих микроэлементы Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , B^{3+} , является более высокой при обработке рассады тыквы, дыни, кабачка и огурца (f. *Cucurbitaceae*) за 72 часа до заражения их суспензией мучнистой росы (*S. fuliginea*), чем при обработке за 4 часа. Самая низкая эффективность (69,0%) в варианте V4 – 0,5% (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , B^{3+} + R). Можно заключить, что питательные микроэлементы стимулировали не только листья растений, но и гифы прорастающего гриба, и поддерживали заражение на растении при недостаточной концентрации экстракта R.

3. Биологическая эффективность препаративных форм из чистого экстракта из корней *R. rhaponticum* L в концентрациях 0,5-0,8% была выше, чем у препаративных форм с добавлением микроэлементов и эталона.

Библиография:

- Ye M, Han J, Chen H, Zheng J and Guo D. Analysis of phenolic compounds in rhubarbs using liquid chromatography coupled with electro spray ionization mass spectrometry. In: *J Am Soc Mass Spectrom*, 18, 2007, p.82-91.
- Gao LL, Xu XD, Nang HJ, Yang JS, Chen SL, Chemical Constituents in *Rheum tanguticum*. In: *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 42(3), 2011, p.443-446.
- Qing-xia, WU Hai-feng, GUO Jian, NAN Hai-jiang, CHEN Shi-lin, YANG Jun-shan, Xu-dong, Review of Rhubarbs: Chemistry and Pharmacology. In: *Chinese Herbal Medicines*, 5(1), 2013, p.9-32.
- IBRAHIM, E.A., DOHA, H.A. BAKER, F.K. Anti-Inflammatory and Antioxidant Activities of Rhubarb Roots Extract. In: *J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, 39(2), Article No. 17, 2016, p.93-99.
- SINGH, U.P., SINGH, K.P., SINGH, S.P., RAM, V.B. Effect of emodin isolated from *Rhamnus triquetra* on spore germination of some fungi. In: *Fitopatologia Brasileira* 17, 1992, p.420-422.
- XIAOJUN, Yang, XINGXIA, Ma, LIJUN, Yang, DAZHAO, Yu, YIXIN, Qian, HANWEN, Ni. Efficacy of *Rheum officinale* liquid formulation on cucumber powdery mildew. In: *Crop Protection*, 28(12), 2009, p.1031-1035.
- KEINATH, A.P., Du BOSE, V.B. Controlling powdery mildew on cucurbit rootstock seedlings in the greenhouse with fungicides and biofungicides. In: *Crop Protection*, 42, 2012, p.338-344.
- STEPHAN, D., SCHMITT, A., MARTINS, S. Evaluation of biocontrol preparations and plant extracts for the control of *Phytophthora infestans* on potato leaves. In: *European Journal of Plant Pathology*. Volume 112. Issue 3, 2005, p.235-246.
- GODARDA, S., SLACANINB, I., VIRETA, O., GINDROA, K., Induction of defense mechanisms in grapevine leaves by emodin- and anthraquinone-rich plant extracts and their conferred resistance to downy mildew. In: *Plant Physiology and Biochemistry*. Vol. 47. Issue 9, 2009, p.827-837.
- MAURYAA, S., RASHMI, S. & SINGHC, U.P. Antifungal activity of etanolic extract of Archu (*Rheum emodi*) on powdery mildew (*Erysiphe cichoracearum*) and its role in the induction of resistance in balsam (*Impatiens balsamania*)». In: *Archives Of Phytopathology And Plant Protection*. Volume 43. Issue 16, 2010, p.1589-1595.

CZU: 663.252.1: 663.326

TEHNOLOGIE PROVIZORIE DE VALORIFICARE A DROJDIILOR SOLIDE DE VIN CA ÎNGRĂȘĂMÂNT LA VIȚA-DE-VIE PE ROD

Andrei SIURIS

Institutul de Pedologie, Agrochimie și Protecție a Solului „Nicolae Dimo”

Drojdiile de vin solide se formează după presarea drojdiilor lichide. Se constată că ele sunt niște îngrășăminte concentrate ce pot justifica economic transportarea lor la distanțe mari, de peste 10 km, de la fabricile vinicole. În comparație cu gunoiul de grajd convențional, drojdiile de vin solide conțin de 2,7 ori mai mult azot, de 1,6 ori mai mult fosfor, de 2,4 ori mai mult potasiu și de 2,7 ori mai multă substanță organică.

Cuvinte-cheie: *îngrășămintă, fertilitate, sol, viță-de-vie, drojzii de vin.*

PROVISIONAL TECHNOLOGY FOR UTILIZATION OF SOLID YEASTS AS FERTILISER IN VINEYARDS

Solid wine yeast is formed by pressing the liquid yeast. It is found that they are concentrated fertilizers that can economically justify their transport over long distances, more than 10 km from the winery. Compared to conventional manure, dry yeast contains 2.7 times more nitrogen, 1.6 times more phosphorus, 2.4 times more potassium and 2.7 times more organic substances.

Keywords: *fertiliser, fertility, soil, vineyards, yeast.*

Introducere

Actualmente, la fabricile de vin la scara țării se acumulează ca materiale reziduale cca 20 000 tone de drojzii de vin anual. Ele conțin elemente primare foarte necesare pentru nutriția plantelor agricole și fertilitatea solului, care insistent se cer recuperate [1]. Aceste deșeuri se acumulează și se deversează fără oarecare norme, ceea ce provoacă un impact poluant grav asupra mediului, solului și apelor de suprafață [2, 3]. Cercetări pe plan internațional în ceea ce privește însușirile și valorificarea drojdiilor de vin sau lichidarea lor ecologică argumentată prezintă o problemă stringentă. În acest context, se impune soluționarea problemei privind acest deșeu prin valorificarea lui în agricultură. În așa mod, vor fi rezolvate parțial două mari probleme: prima – ecologică, prin diminuarea poluării mediului, și a doua – sporirea fertilității solului.

În cadrul acestei lucrări se urmărește determinarea potențialului fertilizant al drojdiilor de vin solide și descrierea unei tehnologii provizorii prin care se realizează valorificarea acestora sub formă de îngrășămant bioecologic, cu efecte benefice asupra plantelor, solului, produselor finite, mediului cu o rentabilitate economic superioară.

Material și metode

Ca material de studiu a servit deșeu de la fabricile vinicole – drojdiile de vin solide. Tehnologia provizorie de valorificare ca îngrășămant a drojdiilor solide a fost descrisă în baza cercetărilor efectuate la Stațiunea tehnologico-experimentală „Codru” din municipiul Chișinău în perioada anilor 2011-2016.

Rezultate și discuții

a. Caracteristica drojdiilor de vin solide

Se caracterizează cu un mediu acid. Valoarea medie a pH-lui este de 3,5 unități. Umiditatea variază de la 42 la 59%, alcătuind în medie 48%. Compoziția chimică demonstrează că drojdiile de vin solide constituie o sursă importantă de materie organică pentru sol și de elemente primare pentru plantele agricole. Conținutul de substanțe organice, calculat de la masa cu umiditate naturală, este în medie de 47%. Dintre elementele primare predomină potasiul total alcătuind în medie 2,5%, apoi urmează azotul total (1,5%) și fosforul total (0,70%). În medie, o tonă de drojzii de vin solide cu umiditate naturală conține 47 kg NPK, cu un raport între aceste elemente 1:0,5:1,7 ce corespunde aproximativ necesităților nutritive ale principalelor plante cultivate.

b. Influența drojdiilor de vin solide asupra fertilității solului

Conținutul de materie organică în sol. Datele medii pe șase ani (2011-2016) au demonstrat că administrarea unor doze de drojzii de vin (13 și 26 t/ha), echivalente cu 100 și 200 kg N/ha anual, conduce la majorarea

semnificativă a conținutului de materie organică în stratul 0-30 cm de sol (Tab.1). Sporul materiei organice în medie pe șase ani a constituit, respectiv, 0,23 și 0,37%, sau 6118 și 9842 kg/ha.

Tabelul 1

Influența drojdiilor solide asupra conținutului de materie organică în stratul 0-30 cm de cernoziom cambic, % de la masa solului

Varianta experienței	Media aritmetică pe șase ani	Sporul față de martor	
		%	kg/ha
1. Martor	3,99	-	-
2. Drojdii de vin (N ₁₀₀), 13 t/ha anual	4,22	0,23	6118
3. Drojdii de vin (N ₂₀₀), 26 t/ha anual	4,36	0,37	9842
DL 0,5 %	0,17	-	-
S _x , %	5,1	-	-

Azotul mineral. Influența deșeurilor de la producerea băuturilor alcoolice asupra conținutului de azot mineral în stratul arat al cernoziomului cambic este prezentată în Tabelul 2, fiind scos în evidență faptul că:

✓ Fertilizarea cu drojdii de vin în doză ce conține 100 și 200 kg N/ha a condus la majorarea semnificativă a conținutului de azot mineral. În timp de șase ani (2011-2016) valoarea medie a conținutului de azot mineral față de martor a crescut cu 3,0-4,0 mg/kg.

Tabelul 2

Influența drojdiilor solide asupra conținutului de azot mineral în stratul 0-30 cm de cernoziom cambic, mg N-NO₃+N-NH₄/kg sol

Varianta experienței	În medie pe șase ani		
	Valoarea medie	Diferența valorii medii față de martor	
		mg/kg	kg/ha
1. Martor	4,13	-	-
2. Drojdii de vin (N ₁₀₀), 13 t/ha anual	7,08	3,0	6,8
3. Drojdii de vin (N ₂₀₀), 26 t/ha anual	8,17	4,0	9,0
DL 0,5 %	1,2	-	-
S _x , %	5,1	-	-

Fosforul și potasiul accesibil. În Tabelul 3 sunt prezentate datele ce reliefează efectele fertilizării drojdiilor solide asupra fosforului accesibil în stratul arat al cernoziomului cambic. Aceste date denotă că:

✓ Fertilizarea cu drojdii de vin în doză de 13 și 26 t/ha (echivalent cu N₁₀₀ și N₂₀₀) a condus la majorarea statistic semnificativă a conținutului de fosfor accesibil. În timp de șase ani valoarea medie a conținutului de fosfor accesibil față de martor a crescut cu 0,62 – 1,00 mg/100 g (16,4 – 27,0 kg/ha).

Tabelul 3

Influența drojdiilor solide asupra conținutului de fosfor accesibil în stratul 0-30 cm de cernoziom cambic, mg P₂O₅/100 g sol

Varianta experienței	În medie pe șase ani		
	Valoarea medie	Diferența valorii medii față de martor	
		mg/kg	kg/ha
1. Martor	2,17	-	-
2. Drojdii de vin (N ₁₀₀), 13 t/ha anual	2,79	0,62	16,4
3. Drojdii de vin (N ₂₀₀), 26 t/ha anual	3,17	1,00	27,0
DL 0,5 %	0,15	-	-
S _x , %	8,9	-	-

În ceea ce privește conținutul de potasiu accesibil, sporuri asigurate statistic față de martor la variantele fertilizate cu drojdii de vin în doză de 13 și 26 t/ha și cu borhot de cereale în doză de 47 m³/ha diferențele în raport cu martorul n-au fost semnificative (Tab.4).

Tabelul 4

**Influența drojdiilor solide asupra conținutului de potasiu accesibil
în stratul 0-30 cm de cernoziom cambic, mg K₂O/100 g sol**

Varianta experienței	În medie pe șase ani		
	Valoarea medie	Diferența valorii medii față de martor	
		mg/kg	kg/ha
1. Martor	28	-	-
2. Drojdii de vin (N ₁₀₀), 13 t/ha anual	36	8	183
3. Drojdii de vin (N ₂₀₀), 26 t/ha anual	40	12	274
DL 0,5 %	6,7	-	-
Sx, %	9,1	-	-

Compoziția ionică a extractului apos. Aplicarea dozelor de drojdii de vin (13 și 26 t/ha, echivalent cu N₁₀₀ și N₂₀₀) timp de șase ani nu a modificat esențial conținutul de săruri solubile, reacția solului, dar nici compoziția extractului apos (Tab.5). A rămas constantă compoziția sărurilor solubile, aceasta fiind determinată de prezența bicarbonatului.

Tabelul 5

**Compoziția ionică a extractului apos din cernoziomul cambic la aplicarea deșeurilor vinicole.
Stațiunea tehnologică-experimentală „Codru”, 2016 (anul șase de experimentare)**

Varianta experienței	Reziduu uscat, %	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
			me/100 g sol						
1. Martor	0,027	7,3	0,38	0,09	0,28	0,39	0,23	0,05	0,09
2. Drojdii de vin (N ₁₀₀), 13 t/ha anual	0,031	7,0	0,25	0,08	0,21	0,28	0,20	0,05	0,02
3. Drojdii de vin (N ₂₀₀), 26 t/ha anual	0,030	7,0	0,19	0,08	0,24	0,24	0,21	0,05	0,02

c. Productivitatea viței-de-vie

Rezultatele cercetărilor efectuate pe parcursul a șase ani cu aplicarea deșeurilor vinicole la cultivarea viței-de-vie demonstrează că ele acționează benefic asupra productivității plantelor (Tab.6). Aplicarea drojdiilor de vin în doză de 13-26 t/ha anual a asigurat un spor semnificativ de recoltă de struguri în medie pe șase ani de 1,4-2,3 t/ha, cu 15-25% mai mult în comparație cu martorul nefertilizat (9,3 t/ha).

Tabelul 6

Influența drojdiilor de vin solide asupra recoltei de struguri Sauvignon, t/ha, 2011-2016

Varianta experienței	În medie pe șase ani		
	Recolta, t/ha	Sporul de recoltă	
		t	%
1. Martor	9,3	-	-
2. Drojdii de vin, 13 t/ha	10,7	1,4	15
3. Drojdii de vin, 26 t/ha	11,6	2,3	25
DL 0,5 %	0,85	-	-
Sx, %	14,8	-	-

d. Tehnologie de valorificare a drojdiilor de vin solide

Perioada și condițiile de administrare a drojdiilor de vin solide. Perioada de încorporare a drojdiilor de vin solide este primăvara, înainte de începutul vegetației. De la fabricile vinicole drojdiile de vin solide se transportă în câmp și se distribuie în plantațiile viticole cu ajutorul mașinilor de aplicat îngrășăminte organice solide: 1-IITY-4 (MT3-80), POY-5 (MT3-80), POY-6 (MT3-80), (Tab.7).

Tabelul 7

Caracteristicile tehnice ale mașinilor de împrăștiat îngrășăminte organice solide

Indice	1-ИТУ-4	POY-5	POY-6
Lucrează în agregat cu tractorul	MT3-80	MT3-80	MT3-80
Capacitatea de încărcare, t	4	5	6
Viteza maximă, km/h:			
la distribuirea îngrășămintelor	10	12	12
la transportarea îngrășămintelor	25	25	25
Înălțimea de încărcare, cm:			
cu coloane standarde	165	166	175
cu coloane adăugite	200	183	190
Doze de distribuire, t/ha	10-60	10-60	10-60
Productivitatea cu transportarea la 3 km, t/ha	7,1	3,2	10,2

Dozarea drojdiilor de vin solide. Doza de aplicare a drojdiilor de vin solide se calculează în baza conținutului de azot total, care nu trebuie să depășească 170 kg N/ha pentru un sezon. Ea se calculează după formula:

$$D = 170 : 10N = 17 : N,$$

unde: D – doza de drojzii solide cu umiditate naturală, t/ha;

170 – doza maximal admisibilă de azot aplicată într-o repriză, kg N/ha;

N – conținutul de azot total în drojdiile solide, % N din masa cu umiditate naturală;

10 – factorul de recalculare a drojdiilor solide din kilograme în tone.

De exemplu, la aplicarea drojdiilor de vin solide cu un conținut de 1,0% azot doza îngrășământului va fi de 17 t/ha (17:1,0).

Determinarea fâșiei de distribuire a drojdiilor solide de vin. Știind doza de aplicare și masa drojdiilor de vin solide încărcată în mașină se calculează suprafața pe care trebuie distribuite ultimele după formula:

$$S = 10000 \times M : D,$$

unde: S – suprafața parcelei, m²;

M – masa îngrășământului în mașină, t;

D – doza îngrășământului, t/ha;

10000 – coeficient de recalculare a terenului din hectare în metri pătrați.

Spre exemplu, doza de aplicare a drojdiilor solide este de 17 t/ha, în mașină MBY-2000 se încarcă câte 2 t, atunci o încărcătură trebuie distribuită pe 333 m² (10000 x 2 : 60). Pe rândurile viței-de-vie se fixează până unde mașina trebuie să ajungă cu distribuirea drojdiilor lichide dintr-o încărcătură.

Tehnica distribuirii drojdiilor solide de vin. Înainte de distribuirea drojdiilor de vin solide mașina de distribuire a îngrășămintelor organice solide se reglează la norma calculată și se verifică pe teren prima și a doua încărcătură. Următoarea mașină începe a distribui drojdiile solide din locul unde precedentă a terminat încărcătura. Între capetele fâșiilor dintre mașini nu trebuie să rămână goluri sau suprapuneri de drojzii solide pe o distanță mai mare de 1 m.

Încorporarea preparatorie a drojdiilor solide de vin. Încorporarea drojdiilor de vin solide se efectuează fără întârziere. Îndată după distribuirea lor solul fertilizat se afânează prin cultivare (ИПВН-1,5 în agregat cu tractoarele T-54 B, T-74, DT-75, T-70B) sau prin discuri (MT3-82 + ВДТН-2,2). Acest procedeu asigură minimalizarea pierderilor de amoniac din drojdiile solide și obținerea unei încorporări mai uniforme în masa solului.

Eficacitatea economică a aplicării drojdiilor solide de vin. Cheltuielile pentru aplicarea drojdiilor de vin solide reies din cheltuielile pentru motorină (74%), amortizarea mașinii (17%) și salariul mecanizatorului (9%). Pentru o încărcătură a mașinii POY-6 cheltuielile alcătuiesc 202 lei/t la distanța de 3 km în doză de 13 t/ha. (Ghid de utilizare a îngrășămintelor organice. – Ch.: Pontos, 2012, p.64). Având datele despre costul sporului de producție de la drojdiile de vin solide și despre cheltuielile pentru aplicarea lor, prin diferență pot fi analizate, din punct de vedere economic, activitățile de valorificare a ultimelor (Tab.8).

Tabelul 8

Eficacitatea economică a aplicării drojdiilor de vin solide la vița-de-vie pe rod ca îngrășământ în doză de 13 t/ha

Specificarea indicatorilor și unitatea de măsură	Mărimea
1. Sporul recoltei de struguri în patru ani de la 13 t/ha drojdi de vin solide, kg	5600
2. Valoarea sporului total pe patru ani (5600 kg · 4,00 lei/kg), lei	22400
3. Cheltuieli totale pe patru ani (202 lei/t · 13t · 4 ani), lei	10500
4. Venitul net (22400 - 10500), lei/ha	11900
5. Venitul specific pe 1 leu cheltuit (11896:10504), lei	1,13
6. Rentabilitatea cheltuielilor (11896:10504), %	113

Notă: prețul de aplicare a drojdiilor de vin solide – 202 lei (încărcarea – 30 lei + transportarea la 3 km – 129 lei + împărștirea – 43 lei)(Ghid de utilizare a îngrășămintelor organice. – Ch.: Pontos, 2012, p.64); 1 kg struguri de soiul Sauvignon costă 4,0 lei.

Concluzii

1. Drojdiile de vin solide posedă în medie 48,0% apă, 47,0% substanțe organice. În medie, o tonă de drojdi de vin solide cu umiditate naturală conține 47 kg NPK cu un raport între elemente de 1:0,5:1,7.

2. Administrarea drojdiilor de vin solide pe cernoziom cambic timp de șase ani a condus la o creștere a conținutului de humus cu 0,23-0,37%. S-a constatat o sporire semnificativă a fosforului mobil (0,62-1,00 mg/100 g sol) și a potasiului schimbabil (8-12 mg/100 g sol). Dozele de 13-26 t/ha de drojdi solide nu au modificat reacția solului, dar nici compoziția extractului apos.

3. Încorporarea drojdiilor solide pe cernoziom cambic a asigurat un spor la recolta de struguri în medie pe șase ani de 1,4-2,3 t/ha.

4. Drojdiile de vin solide, cu variatele elemente nutritive și imensa cantitate de materie organică ce o conțin, trebuie să fie incluse în circuitul agricol prin folosirea lor ca îngrășământ organic concentrat.

Referințe:

1. PLĂMĂDEALĂ, V., BOUNEGRU, T., SIURIS, A. Indicii agrochimici și potențialul fertilizator al deșeurilor provenite din sectorul zootehnic privat, gospodăria comunală și industria vinicolă. În: *Știința agricolă*, 2013, nr.2, p.12-16.
2. DUCA, Gh., ȚUGUI, T. *Managementul deșeurilor*. Chișinău: AȘM, 2006. 248 p.
3. DUCA, Gh. *Produce vinicole secundare*. Chișinău: Știința, 2011. 342 p.

Prezentat la 03.10.2017

CZU: 581.19: 635.72: 581.135.51

РАЗНООБРАЗИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ У ГИБРИДНОГО ПОТОМСТВА РОДА *MENTHA*

Елена ПЕЛЯХ, Василий ЧОБАНУ

Молдавский государственный университет

Представлены результаты по отдаленной гибридизации представителей рода *Mentha*, приводятся данные о компонентном составе эфирного масла родительских видов, экотипов, хеморас и полученных гибридов, а также о значительных отличиях биосинтетических способностей гибридов различных комбинаций скрещивания.

Ключевые слова: мята, гибриды, эфирные масла, состав компонентов.

DIVERSITATEA COMPOZIȚIEI ULEIURILOR ETERICE LA HIBRIZII DESCENDENȚI DIN GENUL *MENTHA*

În urma încrucișărilor diferitelor specii, ecotipuri și populații naturale de mentă din diferite zone geografice au fost obținuți un șir de hibrizi cu caractere economic valoroase. Natura despiciării depinde de caracteristicile genotipice ale speciei. Descendențele generative obținute în rezultatul încrucișării de mentă se caracterizează printr-o variabilitate mai vastă a caracteristicilor morfologice și chimice comparativ cu descendența obținută în rezultatul autopolenizării formei materne. Studiul a dezvăluit hibrizi promițători cu un conținut ridicat de ulei eteric și componente esențiale.

Cuvinte-cheie: mentă, hibrizi, uleiuri eterice, compoziție chimică.

THE DIVERSITY OF THE COMPONENT COMPOSITION OF THE ESSENTIAL OIL IN THE HYBRID PROGENY IN THE GENUS *MENTHA*

New hybrids of mint were obtained as a result of distinct hybridization and complicated selection in Laboratory of Plant Biochemistry of Moldavian State University. In crossing were involved species, ecotypes, chemical rasas and natural populations from different geographical regions as a parental forms. The character of divergence depend on the origin of hybrids and on their genotypical specificities. Comparative studies of strains of mint revealed advantage some of hybrid thanks to high yield of oil, great amount of carvon, linalool, mentol etc.

Keywords: mint, hybrids, essential oils, chemical composition .

Введение

Гибридизация является основным источником формообразовательных процессов и одним из важнейших факторов эволюции, вызывая существенные изменения в наследственной структуре растений, особенно при отдаленных скрещиваниях [1]. Изучение химической изменчивости и ее закономерностей позволяет решить ряд важнейших теоретических и практических задач. В практической селекции мяты рассматривались в основном как источник ментольного масла, однако следует учитывать и их способность синтезировать широкий спектр биологически активных веществ – терпеноидов. Многолетнее изучение нами полиморфного и полихимического рода *Mentha* позволило накопить обширный экспериментальный материал об особенностях биосинтеза терпеноидов у дикорастущих видов, экотипов мяты, семянцев от самоопыления и гибридов различных комбинаций скрещивания [2,3].

Материалы и методы

Пары для скрещивания подбирались с учётом компонентного состава эфирного масла. Растения выращивались на Биологической станции университета, в дальнейшем изучались их биологические особенности, биохимические характеристики. Компонентный состав эфирного масла определялся методами, принятыми для изучения терпеноидов [4]. По типу биосинтеза и накопления основного компонента в эфирном масле мяты подразделяются на три основных группы. Первая и вторая группы синтезируют терпеноиды с кислородной функцией при 2-ом (карвон) или 3-ем (ментол) атоме углерода p-ментанового цикла, третья группа мят синтезируют ациклические компоненты (линалоол).

Таблица 1

Характеристика видов мяты, вовлеченных в скрещивания

Наименование вида	Выход эфирного масла, %	Содержание основного компонента, %	Место произрастания
<i>M. sachalinensis</i> (Briq.)Kudo	3,0	Ментол, до 80%	Россия, о.Сахалин
<i>M.arvensis</i> L.	0,5	Геранилацетат 25 Гераниол, 37	Россия, Поволжье
<i>M.arvensis</i> L.	1,5	Цитронеллилацетат, 30 Цитронеллол, 18	Канада
<i>M.arvensis</i> L.	1,7	Гераниол 27 Геранилацетат, 46	Россия, Дальний Восток
<i>M.arvensis</i> L.	До 2,0	Ментол до 65	Молдова
<i>M.Roylena</i> Benth.	0,8	Кетоокиси, до 50	Узбекистан
<i>M.incana</i> Willd			
<i>M.longifolia</i> (L.)Huds	0,8	Ментол, 42 Ментон, 20	Молдова
<i>M.longifolia</i> v. <i>caucasica</i> (Briq.)Gandg.	2,0	Линалоол, до 75	Северный Кавказ
<i>M. spicata</i> L.	1,8	Карвон, до 65	Молдова
<i>M.spicata</i> L.	1,5	Линалоол, до 70	Молдова
<i>M.spicata</i> L.	1,2	Карвон, до 60	Украина
<i>M.spicata</i> L.	1,8	Кетоокиси, до 45	Россия
<i>M. x verticillata</i> L.	1,7	Ментол, до 75	Молдова
<i>M. x verticillata</i> L.	1,1	Линалоол, до 60 Карвон, 10	Украина

Результаты и обсуждение

По данным физико-химического анализа эфирного масла гибриды характеризуются широчайшей амплитудой изменчивости по интенсивности маслообразования, компонентному составу эфирного масла и количественному их соотношению. Для каждой комбинации скрещивания отмечался и различный характер наследования морфологических признаков. При этом в подавляющем большинстве случаев доминировали либо материнские признаки, либо смешение признаков исходных форм. Только в случае скрещивания *M.sachalinensis* (Briq.)Kudo x *M. arvensis* var. *haplocalix* ((Briq) *M. sachalinensis* (Briq.)Kudo x *M. incana* L. наблюдалось явное доминирование морфологии опылителей. Однако некоторые исследователи считают мяту сахалинскую и просточашечную островным и материковым экотипами мяты полевой, т.е. фактически мы наблюдаем внутривидовое скрещивание, тем более, что биогенез идет по одному типу, и в эфирном масле обеих форм накапливаются терпеноиды группы ментола. При скрещивании форм мяты с различным типом биосинтеза терпеноидов характер расщепления и наследования признаков оказывается различным [5].

Так, при скрещивании мяты сахалинской с мятой кавказской, синтезирующей ациклические терпеноиды, получено наибольшее разнообразие по качественному составу эфирного масла и количественным соотношениям компонентов в нем. При этом количественные изменения настолько значительны, что стираются не только межвидовые, но и межродовые отличия. Так, были получены гибриды, накапливающие такое большое содержание монотерпеновых углеводов, которое более характерно для хвойных пород [6].

Установлено, что в результате межвидовой гибридизации появляются хеморасы, которые подразделяются на две группы. Первую составляют хеморасы, образованные в результате перекомбинирования морфологических и химических признаков. Вторая группа представлена хеморасами, возникшими в результате появления у гибридного потомства новых химических веществ, не свойственных родительским формам, при сохранении морфологических признаков одного из родителей.

Было установлено, что если в скрещивании участвуют растения с одинаковым составом терпеноидов, то в потомстве изменчивость направлена в сторону ослабления маслообразования. Компонентный состав при этом не изменяется. Изменчивость затрагивает лишь количественные соотношения компонентов, иногда весьма значительно. Если же у родительских форм различный компонентный состав эфирного масла, то и наследование признаков будет иным, в зависимости от особенностей обмена веществ у родительских растений. При этом гибридные растения зачастую в значительном количестве синтезируют новообразования, т.е. соединения, которые отсутствовали у родительских форм.

Многочисленные хеморасы, обнаруживаемые у дикорастущих видов мяты, указывают на гибридное их происхождение. При этом при сохранении морфологических признаков определенного вида компонентный состав эфирного масла может быть разнообразным: в частности, это относится к мяте мутовчатой (*M. x verticillata* L.), которая предположительно является результатом скрещивания мяты водяной (*M. aquatica* L.) и мяты полевой (*M. arvensis* L.). Эфирное масло, получаемое из мяты, произрастающей в Польше и в Украине, характеризуется низким содержанием карвона (до 19%) и высоким линалоола (до 60%) и цинеола (до 20%) [7]. А *M. verticillata* L. из Молдовы (район Яргары) накапливает в эфирном масле ментол (до 70%).

В промышленной посадке (*M. piperita* L.) сорта Краснодарская-2 (Молдова) нами были обнаружены хеморасы мяты (ОН-1 ОН-2), синтезирующие ациклические соединения (цитраль, цитронеллол, гераниол, геранилацетат) и карвон (К-4, К-79) при полном морфологическом соответствии сорту.

Следует отметить, что при различных комбинациях скрещивания в гибридном потомстве появляются растения, синтезирующие карвон, хотя исходные родительские формы зачастую его не синтезировали. В результате скрещивания *M. incana* Willd. (основной компонент – окись пиперитона) с *M. x piperita* L. (основной компонент – ментол), *M. citrata* Ehrh (основной компонент – окись пиперитена) с *M. arvensis* L. (ментол), *M. longifolia* (линалоол и линалилацетат) и *M. sachalinensis* (Briq)Kudo (ментол) нами была получена серия перспективных гибридов с различным составом эфирного масла.

Особый интерес представляет преобладание в маслах у многих гибридов легколетучих монотерпеноидов: лимонена, α - и β -пинена, мирцена, терпинеола, цинеола и других. Эти компоненты редко синтезируются растениями рода *Mentha* в значительных количествах, но являются основными в эфирном масле чайного дерева (*Melaleuca* L.), майорана (*Origanum majorana* L.), различных видов хвойных, которые известны своими терапевтическими свойствами [6].

Почвенно-климатические условия Молдовы весьма благоприятны для возделывания многих эфиромасличных культур. В частности, мята является традиционной сельскохозяйственной культурой в нашей республике и может рассматриваться не только как источник ментола. Наши исследования показали, что ассортимент эфирных масел может быть значительно полнее за счет введения в культуру дикорастущих видов и хеморас, а также гибридов различного происхождения. При этом область их применения может быть также расширена.

Таблица 2

Основные компоненты эфирного масла перспективных гибридов

Комбинация скрещивания*	Углеводороды	Линалоол	Линаллилацетат	Ментол	Кетоокиси	Карвон
M.i x M.p. № 55	3,4	76,6	2,2	-	-	-
M.s. x M.l.sp.cv № 1575	34,0	26,0	0,5	22,3	-	-
M.i. x M.R 11П-310	0,8	1,3	0,3	80,0	0,5	-
M.l. x M.sp. № 120-11	7,0	4,2	1,8	-	-	69,3
M.s x M.l.s.cv La-21	2,9	25,8	51,2	-	-	-

*M.s – *Mentha sachalinensis* (Briq)Kudo, M.p – *M. x piperita* L., M.l.s.cv – *M. longifolia* ssp. *caucasica* (Briq) Gang, M.R. – *M. Royleana* Benth.

Кислородсодержащие производные 2,6-диметилоктана – линалоол, гераниол, нерол, цитронеллол, и их сложные эфиры (линалилацетат, нерилацетат, геранилацетат, цитронеллилацетат) характерны для эфирных масел некоторых субтропических растений и придают им различные оттенки цветочных и фруктовых ароматов. В нашей климатической зоне такие растения, в частности – мяты с таким составом, не встречаются. Поэтому экотипы местных и интродуцированных видов, а также их гибриды, являются, несомненно, перспективными как для практического применения, так и для селекционных работ.

Выводы

Итак, по результатам многочисленных скрещиваний мы пришли к следующим выводам:

1. Межвидовое скрещивание форм мяты вызывает глубокие изменения в обмене веществ у гибридов, что выражается в следующем:
 - а) в утрате частью гибридов способности синтезировать вещества, характерные для родительских форм;
 - б) в появлении у большой группы гибридов способности синтезировать новообразования;
 - в) в способности синтезировать соединения и материнского, и отцовского растения, но в своеобразных количественных соотношениях.
2. Генеративное потомство, полученное в результате межвидового скрещивания, более разнообразно по морфологическим и химическим признакам, чем потомство от самоопыления.
3. Гибриды мяты, синтезирующие разнообразные ароматические вещества, могут представлять значительный практический интерес для парфюмерно-косметической, пищевой промышленности и медицины.

Литература:

1. REITSEMA, R.A. Biogenetic Arrangement of Mint Species. In: *J. Amer. Pharm. Ass.*, 1956, vol.VII, p.4.
2. ЧОБАНУ, В., ПЕЛЯХ, Е., ПИСОВА, М. Сравнительное изучение хеморас *Mentha arvensis* L. În: *Anale științifice ale USM*. Chișinău, 2003, p.124-127.
3. ПЕЛЯХ, Е., ПИСОВА, М., ЧОБАНУ, В. Сравнительное изучение хеморас *M.longifolia* (L.)Huds. În: *Studia Universitatis. Revista științifică a USM.Seria „Științe ale naturii”*, 2007, nr.1, p.92-96.
4. ПЕЛЯХ, Е.М., ЧОБАНУ, В.И., АРХИП, Л.А. Экотипы и хеморасы мяты как источник натуральных душистых веществ. В: *Вестник Ярославского регионального отделения РАЕН*, 2013, т.7, №2, с.90-93.
5. SHIMIZU, S. *Report for TEAK*. Japan Toyama Univer., 2003.
6. RUMINSKA, A. *Rosliny lecznicze*. Warszawa, Pan.Wyd. Naukowe,1973,p.168-228.
7. KRUGER, H., ZEIGER, B., SHULZ, H. Comparison of tea oil and majoram oil. In: *29-th International Simposium of Essential Oils*. Francfurt am Main, 1998, p.3-19.

Prezentat la 30.10.2017

CZU: 597(597): 502

COMPOSITION OF VALUABLE FISH, INVASIVE SPECIES AND DANGEROUS FISH FOR HUMAN IN GIANH RIVER BASIN

Ho Anh TUAN

Vinh University, Nghe An province, Vietnam

Over time of analysis, we have identified 93 fish species belong to 81 genera, 43 families of 13 orders of valuable fishes, invasive fishes and dangerous fish for human in Gianh river basin in Quang Binh - North Central of Vietnam. Therein there were 5 species in this region being considered in the Red Book to be protected. Have 36 species is level Not Evaluated; 15 species is level Data Deficient; 37 species is level Least Concern; 3 species is level Near Threatened; 1 species is level Vulnerable; 1 species is level Endangered in this region being considered in The rare fish species in the IUCN Red List of Threatened Species. There are 84 species of fish having economic value, 4 invasive species and 26 dangerous fish for human.

Keywords: *ichthyofauna, valuable economic fish, invasive species, rare fish species, dangerous fish.*

SPECII DE PEȘTI VALOROȘI, SPECII INVAZIVE DE PEȘTI ȘI SPECII DE PEȘTI POTENȚIAL PERICULOȘI PENTRU OM ÎN BAZINUL RÂULUI GIANG

Pe parcursul analizei, în bazinul fluviului Gianh din Quang Binh (Centrul de Nord al Vietnamului) noi am identificat 93 specii de pești din cadrul a 81 genuri, 43 familii cuprinse în 13 ordine de pești valoroși, pești invazivi și pești potențial periculoși pentru om. În această regiune sunt 5 specii care se consideră ca fiind înregistrate în Cartea Roșie a Vietnamului pentru a fi protejate. Tot aici sunt 26 specii încă neevaluate (NE), 15 specii despre care există date insuficiente (DD), 37 specii nepericlitare (LC), 3 specii aproape amenințate cu dispariția (NT), 1 specie vulnerabilă, 1 specie pereclitată care în Lista Roșie Internațională (IUCN) sunt considerate specii rare de pești. Sunt 84 specii de pești care au valoare economică, 4 specii invazive și 26 specii potențial periculoase pentru om.

Cuvinte-cheie: *ichtiofaună, pește economic valoros, specii invazive, specii de pești rare, pește periculos.*

Introduction

Quang Binh province is a province along Vietnam's north-central coast. The province has an area of 51500 km² and population about 857.818 inhabitants. The province is bordered by the Laotian Khammouane province to the west, the North Pacific Ocean to the east, Ha Tinh province to the north and Quang Tri province to the south. Gianh river basin of Quang Binh province. The Gianh river is 158 km long and the basin area approximately 4680 km². It is derived from the coastal area of the Co Pi mountain which is 2.017 m height and belongs to Truong Son range. It flows through the territory of Minh Hoa, Tuyen Hoa, Quang Trach districts. In addition to the main line, there is a tributary river called the Con river (Son river) in the south with many underground rivers and caves originate in Thuong Trach commune, Bo Trach district and flows through the Phong Nha - Ke Bang National Park then confluence with the main stream in Quang Thuan commune, Quang Trach district and reach into the East Sea at Gianh River Estuary. Local inhabitants living in both sides of the basin are almost ethnic minority. They have low education, poverty and misery. Their daily food was supported from surrounding natural resources and self-service. In natural resources, fish sources play an important role for local people's lives. By that view, we study this project "Composition of valuable fishes, invasive fishes and dangerous fish for human in Gianh river basin."

Material and methods

Fish specimens were collected mainly from fishing men in these survey regions. Fishing tools are fishnets, rackets, casting – net, multi size fishing – rods and also professional tools of fish men such as: fishing basket, fishing traps, etc. Some other specimens was bought from local people. All samples were given full information in field trip diary, sampling notes, taking pictures and fixed with formaline 8 - 10% and reserving with formaline 5% in Animal Laboratory of Department of Biology, Vinh University.

We use the following materials to identification species: Chen Yiyu et al. (1998); Chu Xinluo et al. (1999); Do Thi Nhu Nhung (2007); Freyhof J., F. Herder (2002); Hartel K. E., T. Nakabo (2003); Knapp L. W (1999); Kottelat M (1990); Kottelat M., Freyhof J. (2007); Mai Dinh Yen (1978); Mai Dinh Yen et al. (1992);

Menon A. (1977); Nakabo T (1982, 1983); Nguyen Huu Phung (2001); Nguyen Khac Huong (1991, 2001; 2007); Nguyen Nhat Thi (1991, 2001); Nguyen Van Hao, Ngo Si Van (2001); Nguyen Van Hao (2005); Nguyen Van Luc et al. (2007); Ochiai A. et al. (1955); Prokofiev A. M. (2010); Rainboth J. (1996); Tetsji Nakabo (2002); William P. (1966); Yokogawa K. et al. (2008); Yue Peiqi et al (2000) served as methodological and theoretical scientific basis.

List of Orders and Families is sorted by William N. Eschmeyer and Jon David Fong 2015. Genera of subfamilies and species of genera is sorted by a to z [33, 35].

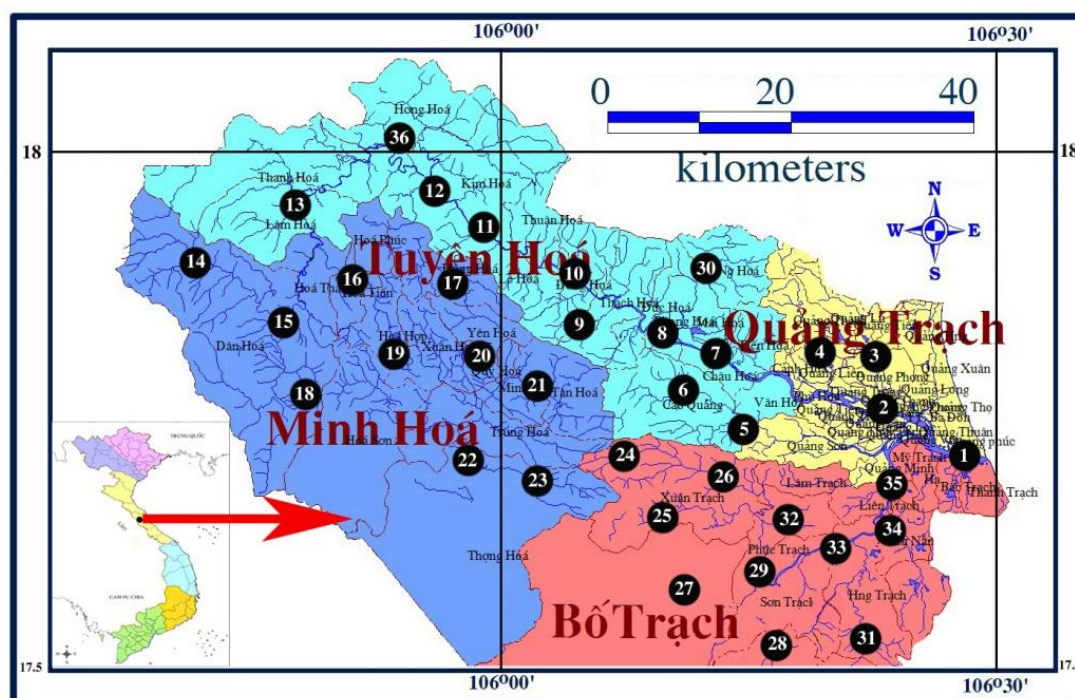


Fig.1. Map of fish sampling in Gianh river basin.

Results and discussion

We conducted 12 field surveys in 2003 - 2011 at 36 study sites, collected 5699 specimens and analyzed 1882 specimens. Over time of analysis, we have identified 93 fish species belong to 81 genera, 43 families of 13 orders of valuable fishes, invasive fishes and dangerous fish for human in Gianh river basin in Quang Binh - North Central of Vietnam (Table 1).

Table 1

Composition of fish species having economic value, invasive and species created a danger to humans in Gianh river basin

N ^o	Science name	RB	IUCN	EV	DH
I.	ORDER RAJIFORMES				
(1).	FAMILY RAJIDAE				
1.	<i>Dasyatis sinensis</i> (Steindachner, 1892)		DD		*
II.	ORDER OSTEOGLOSSIFORMES				
(2).	FAMILY NOTOPTERIDAE				
2.	<i>Notopterus notopterus</i> (Pallas, 1769)		LC	*	
III.	ORDER ANGUILLIFORMES				
(3).	FAMILY ANGUILLIDAE				
3.	<i>Anguilla marmorata</i> Quoy & Gaimard, 1824	VU	LC	*	
IV.	ORDER CLUPEIFORMES				
(4).	FAMILY CLUPEIDAE				
4.	<i>Clupanodon thrissa</i> (Linnaeus, 1758)	EN	NE	*	
5.	<i>Konosirus punctatus</i> (Tem. & Sch., 1846)	VU	NE	*	
6.	<i>Sardinella albella</i> (Valenciennes, 1847)		LC	*	

N ^o	Science name	RB	IUCN	EV	DH
V.	ORDER CYPRINIFORMES				
(5).	FAMILY CYPRINIDAE				
7.	<i>Hemiculter leucisculus</i> (Basilewsky, 1855)		LC	*	
8.	<i>Carassioides acuminatus</i> (Richardson, 1846)		LC	*	
9.	<i>Carassius auratus</i> (Linnaeus, 1785)		LC	*	
10.	<i>Cyprinus carpio</i> Linnaeus, 1758		VU	*	+
11.	<i>Cirrhinus molitorella</i> (Valenciennes, 1844)		NT	*	
12.	<i>Garra imberba</i> Garman, 1912		DD	*	
13.	<i>Osteochilus salsburyi</i> Nichols & Pope, 1927		LC	*	
14.	<i>Ctenopharyngodon idella</i> (Val., 1844)		NE	*	+
15.	<i>Squaliobarbus curriculus</i> (Richardson, 1846)		DD	*	
16.	<i>Hypophthalmichthys molitrix</i> (Valenciennes, 1844)		NT	*	+
17.	<i>Hemibarbus umbrifer</i> (Lin, 1931)		LC	*	
18.	<i>Microphysogobio kachekensis</i> (Oshima, 1926)		LC	*	
19.	<i>Hypsibarbus annamensis</i> (Pel. & Che., 1936)	VU	DD	*	
20.	<i>Hypsibarbus macrosquamatus</i> (Mai, 1978)		DD	*	
21.	<i>Nicholsicypris dorsohorizontalis</i> Ng. & Do., 1969		NE	*	
22.	<i>Neolissochilus benasi</i> (Pellegrin & Chevey, 1936)		DD	*	
23.	<i>Onychostoma gerlachi</i> (Peters, 1881)		NT	*	
24.	<i>Opsariichthys bidens</i> Günther, 1873		LC	*	
25.	<i>Paraspinibarbus macracanthus</i> (Pel. & Che., 1936)		DD	*	
26.	<i>Poropuntius solitus</i> Kottelat, 2000		EN	*	
27.	<i>Spinibarbus denticulatus</i> (Oshima, 1926)		LC	*	
28.	<i>Spinibarbus hollandi</i> Oshima, 1919		DD	*	
(6).	FAMILY COBITIDAE				
29.	<i>Cobitis laoensis</i> (Sauvage, 1878)		LC	*	
30.	<i>Misgurnus anguillicaulatus</i> (Cantor, 1842)		NE	*	
31.	<i>Misgurnus mizolepis</i> Günther, 1888		NE	*	
(7).	FAMILY NEMACHEILIDAE				
32.	<i>Schistura hingi</i> (Herre, 1934)		LC	*	
33.	<i>Schistura pervagata</i> Kottelat, 1998		LC	*	
34.	<i>Tracacichthys taeniatus</i> (Pel. & Che., 1936)		NE	*	
VI.	ORDER SILURIFORMES				
(8).	FAMILY BAGRIDAE				
35.	<i>Mystus gulio</i> (Hamilton, 1822)		LC		*
36.	<i>Hemibagrus centralus</i> Mai, 1978		DD	*	*
37.	<i>Tachysurus virgatus</i> (Oshima, 1926)		DD	*	*
(9).	FAMILY SILURIDAE				
38.	<i>Silurus asotus</i> Linnaeus, 1758		LC	*	*
39.	<i>Pterocryptis cochinchinensis</i> (Val., 1840)		LC	*	*
(10).	FAMILY CLARIIDAE				
40.	<i>Clarias fuscus</i> (Linnaeus, 1758)		LC	*	*
(11).	FAMILY PLOTOSIDAE				
41.	<i>Plotosus lineatus</i> (Thunberg nãm 1787)		NE	*	*
VII.	ORDER AULOPIFORMES				
(12).	FAMILY SYNODONTIDAE				
42.	<i>Saurida elongata</i> (Tem. & Sch., 1846)		NE	*	
VIII.	ORDER BELONIFORMES				
(13).	FAMILY BELONIDAE				
43.	<i>Strongylura strongylura</i> (van Hasselt, 1823)		NE	*	*
IX.	ORDER SYNBRANCHIFORMES				
(14).	FAMILY SYNBRANCHIDAE				
44.	<i>Monopterus albus</i> (Zuiew, 1793)		LC	*	
(15).	FAMILY MASTACEMBELIDAE				

N ^o	Science name	RB	IUCN	EV	DH
45.	<i>Mastacembelus armatus</i> (Lacepède, 1800)		LC	*	*
46.	<i>Sinobdella sinensis</i> (Bleeker, 1870)		LC	*	*
X.	ORDER SCORPAENIFORMES				
(16).	FAMILY TETRAROGIDAE				
47.	<i>Paracentropogon rubripinnis</i> (Tem. & Sch., 1843)		NE		*
(17).	FAMILY SYNANCEIIDAE				
48.	<i>Minous pusillus</i> (Tem. & Sch., 1843)		NE		*
(18).	FAMILY PLATYCEPHALIDAE				
49.	<i>Platycephalus indicus</i> (Linnaeus, 1758)		DD	*	*
50.	<i>Rogadius serratus</i> (Cuvier, 1829)		NE	*	*
51.	<i>Sorsogona tuberculata</i> (Cuvier, 1829)		NE	*	*
XI.	ORDER PERCIFORMES				
(19).	FAMILY PERCICHTHYIDAE				
52.	<i>Coreoperca whiteheadi</i> Boulenger, 1900		LC	*	
(20).	FAMILY LATIDAE				
53.	<i>Lates calcarifer</i> (Bloch, 1790)		NE	*	
(21).	FAMILY SERRANIDAE				
54.	<i>Epinephelus awoara</i> (Tem. & Sch., 1842)		DD	*	
55.	<i>Epinephelus longispinis</i> (Kner, 1864)		LC	*	
(22).	FAMILY TERAPONTIDAE				
56.	<i>Terapon jarbua</i> (Forsskål, 1775)		LC	*	*
57.	<i>Pelates sexlineatus</i> (Quoy & Gaimard, 1825)		LC	*	*
(23).	FAMILY SILLAGINIDAE				
58.	<i>Sillago maculata</i> Quoy & Gaimard, 1824		NE	*	
59.	<i>Sillago sihama</i> (Forsskål, 1775)		NE	*	
(24).	FAMILY CARANGIDAE				
60.	<i>Carangoides praeustus</i> (Bennett, 1830)		NE	*	
61.	<i>Selaroides leptolepis</i> (Cuvier, 1833)		NE	*	
62.	<i>Scomberoides lysan</i> (Forsskål, 1775)		NE		*
(25).	FAMILY LUTJANIDAE				
63.	<i>Lutjanus fulviflamma</i> (Forsskål, 1775)		NE	*	
64.	<i>Lutjanus russellii</i> (Bleeker, 1849)		NE	*	
(26).	FAMILY GERREIDAE				
65.	<i>Gerres limbatus</i> Cuvier, 1830		LC	*	
66.	<i>Gerres filamentosus</i> Cuvier, 1829		LC	*	
(27).	FAMILY HAEMULIDAE				
67.	<i>Pomadasyus maculatus</i> (Bloch, 1793)		LC	*	
(28).	FAMILY SCIAENIDAE				
68.	<i>Argyrosomus pawak</i> Lin, 1940		NE	*	
(29).	FAMILY DREPANEIDAE				
69.	<i>Drepane punctata</i> (Linnaeus, 1758)		NE	*	
(30).	FAMILY MUGILIDAE				
70.	<i>Liza affinis</i> (Günther, 1861)		NE	*	
(31).	FAMILY CICHLIDAE				
71.	<i>Oreochromis niloticus</i> (Linnaeus, 1758)		NE	*	+
(32).	FAMILY CALLIONYMIDAE				
72.	<i>Callionymus curvicornis</i> Valenciennes, 1837		NE	*	*
73.	<i>Callionymus pleurostictus</i> Fricke, 1982		NE		*
(33).	FAMILY ODONTOBUTIDAE				
74.	<i>Sineleotris chalmersi</i> Nichols & Pope, 1927		LC	*	
75.	<i>Sineleotris namxamensis</i> Chen & Kottelat, 2004		DD	*	
(34).	FAMILY ELEOTRIDAE				
76.	<i>Bostrychus sinensis</i> Lacepède, 1801	CR	LC	*	
(35).	FAMILY GOBIIDAE				

N ^o	Science name	RB	IUCN	EV	DH
77.	<i>Oxyurichthys tentacularis</i> (Valenciennes, 1837)		NE	*	
78.	<i>Rhinogobius leavelli</i> (Herre, 1935)		LC	*	
79.	<i>Tridentiger trionocephalus</i> (Gill, 1859)		NE	*	
80.	<i>Papuligobius uniporus</i> Chen & Kottelat, 2003		DD	*	
81.	<i>Pseudapocryptes elongatus</i> (Cuvier, 1816)		LC	*	
82.	<i>Glossogobius giuris</i> (Hamilton, 1822)		LC	*	
(36).	FAMILY SCATOPHAGIDAE				
83.	<i>Scatophagus argus</i> (Linnaeus, 1766)		LC	*	*
(37).	FAMILY SIGANIDAE				
84.	<i>Siganus canaliculatus</i> (Park, 1797)		NE	*	
85.	<i>Siganus punctatissimus</i> Fowler & Bean, 1929		NE		*
(38).	FAMILY SPHYRAENIDAE				
86.	<i>Sphyraena pinguis</i> Günther, 1874		NE	*	
(39).	FAMILY ANABANTIDAE				
87.	<i>Anabas testudineus</i> (Bloch, 1792)		DD	*	*
(40).	FAMILY CHANNIDAE				
88.	<i>Channa striata</i> (Bloch, 1793)		LC	*	
89.	<i>Channa gachua</i> (Hamilton, 1822)		LC	*	
XII.	ORDER PLEURONECTIFORMES				
(41).	FAMILY SOLEIDAE				
90.	<i>Aseraggodes xenicus</i> (Matsubara & Ochiai, 1963)		NE	*	
91.	<i>Solea ovata</i> Richardson, 1846		NE	*	
XIII.	ORDER TETRAODONTIFORMES				
(42).	FAMILY TRIACANTHIDAE				
92.	<i>Triacanthus biaculeatus</i> (Bloch, 1786)		NE		*
(43).	FAMILY TETRAODONTIDAE				
93.	<i>Lagocephalus sceleratus</i> (Gmelin, 1789)		LC		*
Total			93	84	26

Notes of table 1.: (N^o) Number the order; (RB) Species in the Vietnam Red Book 2007; (IUCN) Species in the IUCN Red List of Threatened Species; (EV) Species with precious economic values; (IS) Invasive species; (DH) Dangerous fish for human; (NE) Not Evaluated; (DD) Data Deficient; (LC) Least Concern; (NT) Near Threatened; (VU) Vulnerable; (EN) Endangered; (CR) Critically Endangered.

According to Vietnam Red Animals [14] and base of composition of valuable fishes, invasive fishes and dangerous fish for human in Gianh river basin (Table 1). There were 5 species in this region being considered in the Red Book to be protected: *Anguilla marmorata* Quoy & Gaimard, 1824, *Konosirus punctatus* (Tem. & Sch., 1846), *Hypsibarbus annamensis* (Pel. & Che., 1936) is level Vulnerable; *Clupanodon thrissa* (Linnaeus, 1758) is level Endangered; *Bostrychus sinensis* Lacepède, 1801 is level Critically Endangered. In five species in the Gianh river basin recorded in the Vietnam Red Book (2007), there are two species: *Anguilla marmorata*, *Clupanodon thrissa* that were caught in our field studies with large output. Moreover these 2 species are frequently used by people and have high price, so we put them into the list of species having economic value in Gianh River Basin. 3 species: *Hypsibarbus annamensis*, *Konosirus punctatus*, *Bostrychus sinensis* we only caught 1 to 2 times during our field study with low output. Therefore, the managers of natural resources should build more closely regulations to protect these species.

According to the rare fish species in the IUCN Red List of Threatened Species [34] and base of composition of valuable fishes, invasive fishes and dangerous fish for human in Gianh river basin (Table 1). There are 36 species is level Not Evaluated; 15 species is level Data Deficient; 37 species is level Least Concern; 3 species is level Near Threatened; 1 species is level Vulnerable; 1 species is level Endangered in this region being considered in The rare fish species in the IUCN Red List of Threatened Species

According to the method of determining fish species with economic value of the Mai Dinh Yen [10]. Fish species of economic value are fish having large output, with high prices and frequently used by people. We identified in the Gianh river basin there are 84 species of economic value. List of economic species are shown in column 5 Table 1. These species we encountered at all times of fieldwork with large output, and are

frequently used, sold, exchanged, served food to tourists in Phong Nha - Ke Bang National Park. Thus we consider these 84 species of fish having economic value in Gianh River Basin. Currently, people living on both sides of the basin of Gianh river have successfully raised some fish species, which have high economic value such as *Cyprinus carpio* Linnaeus, 1758; *Cirrhinus molitorella* (Valenciennes, 1844); *Ctenopharyngodon idella* (Val., 1844); *Hypophthalmichthys molitrix* (Valenciennes, 1844); *Clarias fuscus* (Linnaeus, 1758); *Monopterus albus* (Zuiew, 1793); *Oreochromis niloticus* (Linnaeus, 1758).

According to Nguyen Van Hao [23]. Ichthyofauna of the Gianh river basin from Vietnam have 4 invasive species: *Cyprinus carpio* Linnaeus, 1758; *Ctenopharyngodon idella* (Val., 1844); *Hypophthalmichthys molitrix* (Valenciennes, 1844); *Oreochromis niloticus* (Linnaeus, 1758). But in this 4 species Kottelat said that *Hypophthalmichthys molitrix* (Valenciennes, 1844) is indigenous.

According to the Chu Xinluo [2]; Hartel [6]; Knapp [7]; Nguyen Van Hao [23]; Rainboth J. Walter [28]; Tetsji Nakabo [29]; William P. D. [30] and our research shows that. In Gianh river basin have only 1 species *Lagocephalus sceleratus* secrete toxins endanger to humans. Similar to other puffer fishes, the silver-cheeked toadfish is extremely poisonous if eaten because it contains tetrodotoxin in its ovaries and to a lesser extent its skin, muscles and liver, which protects it from voracious predators. It becomes toxic as it eats bacteria that contain the toxin. This deadly substance causes paralysis of voluntary muscles, which may cause its victims to stop breathing or induce heart failure.

Some parts of fish (e.g. Spines of dorsal; spines of pectoral; spines of anal; preopercular spines; preocular spines; lacrimal spines; preorbital spines ...) can hurt effectively such as bleeding, inflaming, frostbiting, smarting, etc. or attack terribly to human including 25 species below: *Dasyatis sinensis*, *Mystus gulio*, *Hemibagrus centralus*, *Tachysurus virgatus*, *Silurus asotus*, *Pterocryptis cochinchinensis*, *Clarias fuscus*, *Plotosus lineatus*, *Strongylura strongylura*, *Mastacembelus armatus*, *Sinobdella sinensis*, *Paracentropogon rubripinnis*, *Minous pusillus*, *Platycephalus indicus*, *Rogadius serratus*, *Sorsogona tuberculata*, *Terapon jarbua*, *Pelates sexlineatus*, *Scomberoides lysan*, *Callionymus curvicornis*, *Callionymus pleurostictus*, *Scatophagus argus*, *Siganus punctatissimus*, *Anabas testudineus*, *Triacanthus biaculeatus*.

Conclusion

Over time of analysis, we have identified 93 fish species belong to 81 genera, 43 families of 13 orders of valuable fishes, invasive fishes and dangerous fish for human in Gianh river basin in Quang Binh - North Central of Vietnam. Therein there were 5 species in this region being considered in the Red Book to be protected. Have 36 species is level Not Evaluated; 15 species is level Data Deficient; 37 species is level Least Concern; 3 species is level Near Threatened; 1 species is level Vulnerable; 1 species is level Endangered in this region being considered in The rare fish species in the IUCN Red List of Threatened Species. There are 84 species of fish having economic value, 4 invasive species and 26 dangerous fish for human.

References:

1. Chen Yiyu et al. *Fauna Sinica. Osteichthyes Cypriniformes II*. Fresh China: Science pres Beijing.1998, p.532. (In Chinese)
2. Chu Xinluo et al. *Fauna Sinica. Osteichthyes Siluriformes*. China: Science pres Beijing, 1999. (In Chinese)
3. Do Thi Nhu Nhung. *Fauna of Vietnam. Sea fish. Order Perciformes*. Scienc and Techniques Publishing House, 2007, vol.17. (In Vietnamese)
4. FREYHOF, J.D. SEROV, D.V. Nemacheiline loaches from Central Vietnam with descriptions of a new genus and 14 new species (Cypriniformes: *Balitoridae*). In: *Ichthyol. Explor. Freshwat.*, 2001, no.12 (2), p.133-191.
5. FREYHOF, J., HERDER, F. Review of the paradise fishes of the genus *Macropodus* in Vietnam, with description of two species from Vietnam and southern China (Perciformes: *Osphronemidae*). In: *Ichthyol. Explor. Freshwat.*, 2002, no.13 (2). p.147-167.
6. HARTEL, K.E., NAKABO, T. *Callionymidae. Dragonets. FAO species identification guide for fishery purposes*, 2003, p.1775-1776.
7. KNAPP, L.W. *Platycephalidae. Flatheads. FAO species identification guide for fishery purposes*. Rome, 1999, vol.4, p.2385-2421.
8. KOTTELAT, M. *Indochinese nemacheilines. A revision of nemacheiline loaches (Pisces: Cypriniformes) of Thailand, Burma, Laos, Cambodia and southern Viet Nam*. Verlag Dr. Friedrich Pfeil, München, Germany, 1990. 262 p.
9. KOTTELAT, M. Diagnosis of a new genus and 64 new species of fishes from Laos (Teleostei: *Cyprinidae*, *Balitoridae*, *Bagridae*, *Syngnathidae*, *Chaudhuriidae* and *Tetraodontidae*). In: *J. South Asian Nat. Hist.*, 2000, no.5(1), p.37-82.
10. MAI DINH YEN. *The economic freshwater fishes of North Vietnam*. Hanoi: Science and Techniques Publishing House, 1969. (In Vietnamese)

11. MAI DINH YEN. *Identification of freshwater fishes of northern Vietnam*. Hanoi: Science & Techniques Publishing House, 1978. 339 p. (In Vietnamese)
12. MAI DINH YEN et al. *Identification of freshwater fishes of southern Vietnam*. Hanoi: Science & Techniques Publishing House, 1992. (In Vietnamese)
13. MENON, A.G.K. *A Systematic Monograph of the Tongue Soles of the Genus Cynoglossus Hamilton - Buchanan (Pisces: Cynoglossidae)*. Smithsonian Contribution to zoology. Smithsonian institution press. City of Washington, 1977, no.238.140 p.
14. Ministry of Science and Technology. *Vietnam Red Book (Part Animals)*. Hanoi: Science and Techniques Publishing House, 2007, p.7-21. (In Vietnamese)
15. NAKABO T. Revision of genera of the Dragonets (Pisces: *Callionymidae*). In: *Publ. Seto Mar. Bioi. Lab.*, 1982, XXVII (1/3), p.77-131.
16. NAKABO, T. Revision of the Dragonets (Pisces: *Callionymidae*) found in the waters of Japan. In: *Publ. Seto Mar. Bioi. Lab.*, 1983, XXVII (4/6), p.193-259.
17. NGUYEN HUU PHUNG. *Fauna of Vietnam. Marine fish*. Vol.12. Hanoi: Science and Techniques Publishing House, 2001. (In Vietnamese)
18. NGUYEN KHAC HUONG. *Sea fish in Vietnam*. Hanoi: Science and Techniques Publishing House, 1991. Vol.II, no.1,2,3. (In Vietnamese)
19. NGUYEN KHAC HUONG. *Fauna of Vietnam*. Vol.10. Hanoi: Science and Techniques Publishing House, 2001. (In Vietnamese)
20. NGUYEN KHAC HUONG. *Fauna of Vietnam*. Vol.20. *Sea fish*. Hanoi: Scienc and Technics Publishing House, 2007. (In Vietnamese)
21. NGUYEN NHAT THI. *Sea fish in Vietnam – Osteichthyes in Gulf of Tonkin*. Hanoi: Science and Techniques Publishing House, 1991. (In Vietnamese)
22. NGUYEN NHAT THI. *Fauna of Vietnam. Suborder Gobioidi*. Hanoi: Science and techniques publishing house, 2001. (In Vietnamese)
23. NGUYEN VAN HAO. *Freshwater fishes of Vietnam*. Vol.2,3. Hanoi: Agriculture Publishing House, 2005. (In Vietnamese)
24. NGUYEN VAN HAO, NGO SY VAN. *Freshwater fishes of Vietnam*. Vol.1. *Family Cyprinidae*. Agriculture Publishing House, 2001. (In Vietnamese)
25. NGUYEN VAN LUC et al.. *Fauna of Vietnam. Sea fish. Order Perciformes*. Vol.19. Hanoi: Science and Techniques Publishing House, 2007. (In Vietnamese)
26. OCHIAI, A., ARAGA, C., NAKAJIMA. A revision of the Dragonets referable to genus *Callionymus* found in the waters of Japan. In: *Publ. Seto Mar. Biol. Lab.*, 1955, vol.(1). p.95-132.
27. PROKOFIEV, A.M. Morphological Classification of Loaches (Nemacheilinae). Pleiades Publishing. In: *Journal of Ichthyology*, 2010, vol.50, no.10, p.827-913.
28. RAINBOTH, J. WALTER. *Fishes of the Cambodian Mekong*. University of Wisconsin Oshkosh. U.S.A. 1996. 265 p.
29. TETSJI NAKABO. *Fishes of Japan*. Printed in Japan. 2002. 1749 p.
30. WILLIAM, P.D. *Revision of the Dragonets (Pisces: Callionymidae) of the western Atlantic*. Institute of Marine Science, University of Miami. 1966. p.834-862.
31. YOKOGAWA, K., ENDO, H., SAKAJI, H. *Cynoglossus ochiaii*, a new tongue sole from Japan (Pleuronectiformes: *Cynoglossidae*). In: *Bull. Natl. Mus. Nat. Sci. Ser. A. Supl.*, 2008, no.2, p.115-127.
32. YUE PEIQI et al. *Fauna Sinica: Osteichthyes Cypriniformes II*. China: Science Press Beijing (Chinese). 2000. 661 p. (In Chinese)
33. <http://www.fishbase.org/search.php>
34. <http://www.iucnredlist.org/>
35. <http://researcharchive.calacademy.org/research/ichthyology/catalog/SpeciesByFamily.asp>

Prezentat la 30.08.2017

CZU: 541.183:547.625:66.065.2

ÎNLĂTURAREA COLORANTULUI PORTOCALIU ACTIV ȘI A ACIDULUI 2, 2-DIHDROXIMETIL PROPIONIC PRIN METODE DE CONCENTRARE, LA PRIMA ETAPĂ, URMATE DE OXIDARE ȘI ADSORBȚIE

*Maria GONȚA, Vera MATVEEVICI,
Viorica IAMBARȚEV, Larisa MOCANU, Gheorghe DUCA **

Universitatea de Stat din Moldova

**Academia de Științe a Moldovei*

A fost studiat procesul de diminuare a concentrației emolientului, acidul 2,2-dihidroximetil propionic (DMPA), în prezența colorantului textil portocaliu activ (PA).

S-a constatat că efectul înlăturării componentelor din amestecul de colorant și emolient se mărește la aplicarea metodei de electroflotare sau electroflotocoagulare, iar la aplicarea metodei de coagulare efectul înlăturării se micșorează. La fel, s-a stabilit că sistemele cu concentrații mici de colorant PA (100,0 mg/l) și emolient (20,0-80,0 mg/L) se epurează prin combinarea metodei de electroflotocoagulare și adsorbție. Odată cu mărirea concentrației compușilor organici, este necesară combinarea metodelor de electroflotocoagulare și oxidare.

Cuvinte-cheie: *electroflotare, coagulare, electroflotocoagulare, oxidare catalitică, agent de emoliere, polialcool, colorant activ.*

REMOVING ACTIVE ORANGE DYE AND 2, 2-DI-HYDROXYMETHYL PROPIONIC ACID USING CONCENTRATION METHODS IN THE FIRST STAGE FOLLOWED BY OXIDATION AND ADSORPTION

It has been studied the process of diminishing the concentration of emollient 2,2-dihydroxymethyl propionic acid (DMPA) in the presence of the active orange textile dye (AP).

It has been found that the effect of removing the organic components of the dye and thickeners mixture is increased by applying the electrofloating or electrofloatocoagulation method and the removal effect decreases when is applied the coagulation method.

Also, it was found that the simulated systems which are low concentrations of dye AP (100,0 mg/L) and the concentrations of the thickener are up 20,0 to 80,0 mg/L) shall be treated by the combination of the electrofloatocoagulation and adsorption methods. If it is increasing the concentration of organic compounds, they are purified by a combination of electrofloatocoagulation and oxidation methods.

Keywords: *electrofloatation, coagulation or electrofloatocoagulation, catalytic oxidation, adsorption, thickener, polyalcohol, textile dyes.*

Introducere

Emolienții sunt substanțe auxiliare textile, utilizate pentru a se conferi țesăturii un aspect mai plăcut, pentru a facilita alunecarea fibrelor sau firelor. Anume ei permit produselor textile să-și mențină moliciunea și împiedică dezvoltarea sarcinilor electrostatice în timpul purtării. Pot fi folosiți drept auxiliari pentru corectarea influențelor negative ale reticularii sau ale altor procese de finisare.

Unul dintre emolienții utilizați în industria textilă este acidul 2,2-dihidroximetil propionic (DMPA). În procesul de colorare a țesăturilor acești compuși, împreună cu coloranții, rămân în apele reziduale textile [1].

Metodele tradiționale, ca, de exemplu, filtrarea, flocularea, coagularea, oxidarea catalitică, adsorbția pe cărbune activ, tratamentul chimic utilizând ozonul, apa oxigenată și iradierea cu radiație ultravioletă transformă o mare parte din poluanții din apele uzate în deșeuri secundare, cu toxicitate medie sau ridicată [2-6].

Metodele de oxidare avansată, care duc la degradarea compușilor organici cu o structură complexă în compuși mai simpli sau la oxidarea lor până la dioxid de carbon și apă, pot fi aplicate pentru sistemele și apele reziduale mai diluate (concentrația compușilor organici fiind de 150-200 mgO/l după valoarea CCO-Cr) [2-5,7,8], iar cele mai concentrate, cum sunt apele reziduale textile, pot fi epurate numai după o concentrare a lor prin coagulare, flotare sau filtrare. În rezultatul acestor procese are loc decolorarea apelor reziduale cu 90,0-95,0%, iar concentrația compușilor organici, după valoarea CCO-Cr, se micșorează cu 50,0-65,0% [1,7].

Următoarele etape ce se aplică în funcție de concentrația remanentă a compușilor organici după prima etapă de tratare sunt sau oxidarea catalitică cu peroxidul de hidrogen, sau adsorbția pe cărbunii activi.

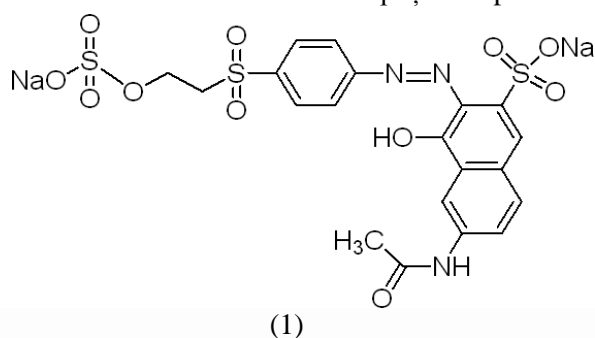
Metoda de coagulare și electrocoagulare se aplică cu succes pentru înlăturarea coloranților. Pot fi înlăturate până la 65,0-70,0% de compuși organici – coloranți și substanțe auxiliare textile și până la 97,0% de particule suspendate și insolubile [4-6]. Însă, în apele reziduale textile sunt prezenți și emolienții care duc la modificarea particulelor asociate de coloranți; astfel, înlăturarea lor împreună cu coloranții prin aplicarea metodelor de concentrare sau oxidare devine mai dificilă și prezintă atât interes teoretic, cât și practic.

Cu acest scop a fost studiat procesul diminuării concentrației compușilor organici din soluțiile-model ce conțin colorantul portocaliu activ (PA) și emolient (acidul 2,2-dihidroximetil propionic – DMPA) prin combinarea metodelor de concentrare (electroflotare, coagulare sau electroflotocoagulare), oxidare catalitică cu peroxidul de hidrogen în prezența ionilor de fier (II), urmată de adsorbția pe cărbune activ. Procesul de înlăturare a fost studiat în funcție de concentrația colorantului, emolientului, ionilor de aluminiu, timpul de electroflotare și timpul de reacție la oxidarea catalitică, precum și adsorbția lor, ulterioară, pe cărbune activ.

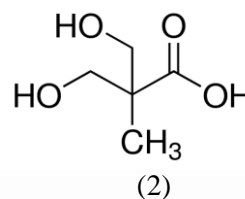
Material și metode

Cercetările au fost efectuate pe sisteme--model cu concentrația colorantului de 100,0-200,0 mg/L, deoarece intervalul concentrațiilor remanente în apele reziduale poate ajunge până la 200,0- 250,0 mg/L.

Au fost studiate soluțiile-model care conțineau colorantul portocaliu activ (PA) și agent de emolierie. Structurile chimice ale acestor compuși sunt prezentate mai jos.



(1)
Colorant Portocaliu activ 16 (PA) (1)



(2)
Agent de emolierie, acid 2,2- dihidroximetil propionic (DMPA) M=134,1g/mol (2)

Concentrația remanentă a compușilor organici din sistemul PA-DMPA a fost determinată după valoarea CCO-Cr, conform metodei descrise în [9].

Pentru realizarea **procesului de electroflotare** au fost modelate soluții cu volumul de 500,0 mL. Fiecare soluție conține colorant activ cu concentrația 100,0-200,0 mg/L și emolient cu concentrația de la 20,0-80,0 mg/L. Procesul de electroflotare a fost realizat în celula cu electrozi insolubili (celula de electroflotare cu anodul de carbon, catodul din plasă de fier inoxidabil) la trecerea curentului electric cu intensitatea de 0,4-0,6 A. În timpul procesului are loc concentrarea particulelor cu ajutorul gazelor electrolitice, sub formă de spumă, la suprafața lichidului. După înlăturarea spumei, soluțiile se filtrează, iar filtrantul se supune, ulterior, altor procese fizico-chimice. Se determină concentrația sumară a substanțelor organice remanente, după valoarea CCO-Cr.

Pregătirea soluțiilor pentru **procesul de coagulare** este similar procesului de electroflotare, însă pentru o coagulare eficientă este necesară o doză optimă de sulfat de aluminiu de 0,1M și ajustarea pH-ului. După ajustarea valorii pH, probele se sedimentează timp de o oră, apoi se filtrează. Se determină concentrația sumară a substanțelor organice remanente, după valoarea CCO-Cr.

Procesul de **electroflotocoagulare** este combinarea procesului de electroflotare cu cel de coagulare.

Oxidarea catalitică cu reagentul Fenton, în studiul dat, este folosită ca metodă intermediară, cu scopul de a mărunți particulele de colorant și emolient, care n-au fost înlăturate prin metodele de concentrare. Filtratul se oxidează catalitic cu peroxid de hidrogen cu $[H_2O_2]=3 \times 10^{-3} M$ în prezența ionilor de fier (II), $[Fe^{2+}]=3 \times 10^{-4} M$, la valoarea pH-ului de 2,0-2,5 într-un interval de timp de 10-60 min. La fel, se determină concentrația sumară a substanțelor organice remanente, după valoarea CCO-Cr.

Procesul de adsorbție pe cărbune activ finalizează ciclul de metode. Compușii organici remanenti rezultați din procesul de electroflotare, coagulare, electroflotocoagulare sau oxidare se adsorb pe suprafața cărbu-

nelui de tip BAU-1. Un volum de 100,0 mL de soluție se amestecă cu 5,0 g de cărbune. După o oră, soluțiile se filtrează și se determină concentrația remanentă a compușilor organici prin metoda CCO-Cr.

În baza rezultatelor obținute după determinarea CCO-Cr se calculează efectul de înlăturare (E.înlăt.,%) conform relației:

$$E.\text{înlăt.},(\%) = (\text{CCO-Cr}_0 - \text{CCO-Cr}_{\text{rem.}} / \text{CCO-Cr}_0) \times 100\%$$

Rezultate și discuții

A fost studiată epurarea sistemelor model PA-DMPA prin combinarea metodelor de concentrare (electroflotare, coagulare sau electroflotocoagulare) cu adsorbția pe cărbune activ sau combinarea metodei de oxidare catalitică și de adsorbție pe cărbune activ.

În rezultatul cercetărilor științifice, s-a constatat că efectul diminuării concentrației compușilor organici din soluțiile studiate depinde de timpul de electroflotare, de concentrația emolientului și a colorantului (Tab.1). Compușii organici remanenti, după procesul de electroflotare, practic nu se adsorb de către cărbunii activi, iar concentrația lor remanentă este cu mult mai mare decât cea admisibilă și soluțiile date nu se epurează.

Tabelul 1

Electroflotarea sistemului PA–DMPA în funcție de timp; [PA]₀=200,0 mg/L și [DMPA]₀=60,0 mg/L, I=0,4 A, t_{cam.}=25°C, CCO-Cr₀=175,0 mgO/L

t.electrof., min	Electroflotare		Adsorbție pe cărbune activ	
	CCO-Cr _{rem.} , mgO/L	E.înlăt., %	CCO-Cr _{rem.} , mgO/L	E.înlăt., %
5	30,0	82,9	34,4	80,4
10	27,5	84,9	31,9	81,8
15	27,5	84,9	33,1	81,1
20	30,0	82,9	34,4	80,4

Pentru sistemul PA–DMPA s-a stabilit că timpul optim de electroflotare este de 10 min, efectul de înlăturare fiind de 84,9%.

După ce a fost determinat timpul optim, a fost realizată electroflotarea sistemului în funcție de concentrația emolientului și a colorantului activ (Tab.2). Conform valorilor CCO-Cr, se observă că rata de înlăturare depinde de valorile concentrației agentului de emolierie și depinde nesemnificativ de concentrația colorantului.

Tabelul 2

Diminuarea concentrației sistemului PA – DMPA la electroflotarea, urmată de adsorbția pe cărbune activ; I=0,4 A, t.electrof.=10 min, t_{cam.}=25°C

[DMPA] ₀ , mg/l	CCO-Cr ₀ mgO/l	Electroflotare		Adsorbție pe cărbune activ	
		CCO-Cr _{rem.} , mgO/l	E.înlăt., %	CCO-Cr _{rem.} , mgO/l	E.înlăt., %
[PA]₀= 100,0 mg/L					
20,0	70,0	18,8	73,2	21,9	68,8
40,0	80,0	20,6	74,2	25,0	68,8
60,0	100,0	22,5	77,5	26,3	73,8
80,0	120,0	25,0	79,2	28,8	76,0
[PA]₀= 200,0 mg/L					
20,0	150,0	36,3	75,8	37,5	75,0
40,0	165,0	37,5	77,3	37,5	77,3
60,0	175,0	38,8	77,9	38,1	78,2
80,0	200,0	40,6	79,7	38,1	80,9

S-a constatat că efectul de înlăturare crește proporțional cu creșterea concentrației emolientului din sistemul PA-DMPA, când colorantul are valoarea 100,0 mg/L. Cu mărirea în continuare a concentrației colorantului, efectul, practic, nu se schimbă după procesul de electroflotare, însă crește cu 4,0-10,0% după procesul de adsorbție. Aceasta se explică prin faptul că emolientului se unește cu colorantul prin partea hidrofobă, iar partea hidrofilă a lui este îndreptată spre apă. Despre proprietățile și dimensiunile diferite ale particulelor asociate de colorant și emolient, care sunt determinate în mare măsură de raportul concentrațiilor acestora, indică și mărimea efectului de adsorbție al acestor particule de către cărbunii activi (Fig.1).

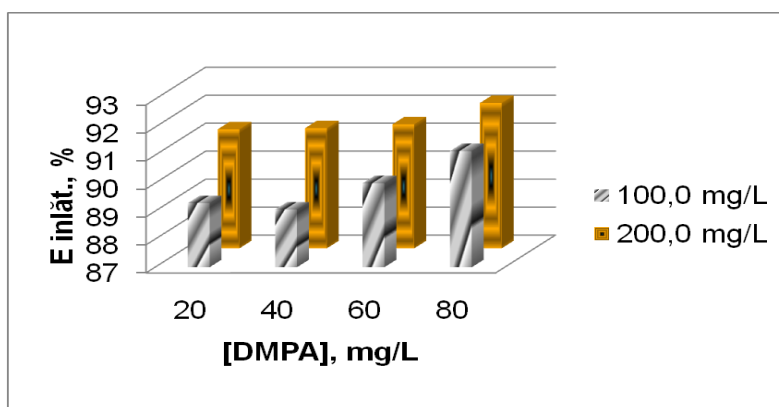


Fig.1. Dependenta efectului de înlăturare la electroflotare în funcție de concentrația inițială a emolientului și a colorantului; $I=0,4$ A, $t_{\text{electrof.}}=10$ min, $t_{\text{cam.}}=25^{\circ}\text{C}$

Pentru mărirea efectului de adsorbție a compușilor remanenți, procesul de electroflotare a fost urmat de oxidare cu reagentul Fenton. S-a efectuat oxidarea ulterioară a acestor soluții cu reagentul Fenton. În rezultatul oxidării gradul de mineralizare al componentelor s-a mărit și, ca rezultat, s-a mărit efectul de adsorbție pe cărbune activ al compușilor degradați până la 97,5-97,9% față de 84,6%; astfel, constatăm că soluțiile se epurează până la CMA (Fig.2).

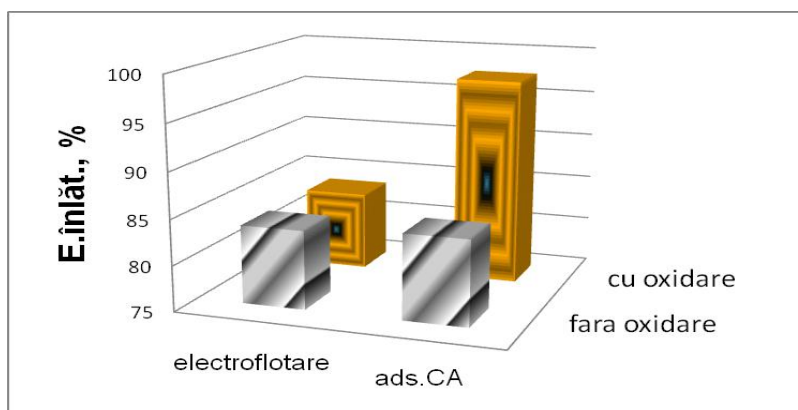


Fig.2. Influența procesului de oxidare, după electroflotare, asupra ratei de adsorbție; $[\text{PA}]_0=200,0$ mg/L și $[\text{DMPA}]_0=60,0$, $I=0,4$ A, $t_{\text{electrof.}}=10$ min, $t_{\text{cam.}}=25^{\circ}\text{C}$

Prin urmare, soluțiile care conțin amestec de colorant PA și emolient DMPA pot fi epurate prin combinarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică cu reagentul Fenton și adsorbție pe cărbune activ.

În continuare a fost studiat procesul diminuării concentrației amestecului de colorant și emolient din soluțiile model, care conțin colorant activ PA și acid 2,2-dioxidimetil propionic la tratarea lor cu coagulantul de aluminiu în funcție de valoarea pH-ului, concentrația ionilor de aluminiu, concentrația emolientului și a colorantului.

Eficiența procesului de coagulare depinde de valoarea pH-ului (Fig.3) și de cantitatea de coagulant într-un volum de soluție (Fig.4).

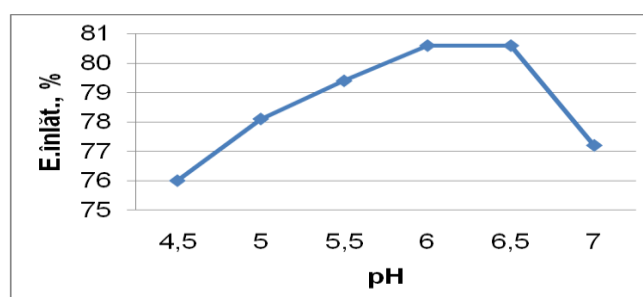


Fig.3. Determinarea pH-ului optim de coagulare pentru sistemul PA-DMPA;
 $[PA]_0=200,0$ mg/L și $[DMPA]_0=60,0$, $[Al^{3+}]_0=21,6$ mg/L, $t_{cam.}=25^\circ C$

Din Figura 3 rezultă că valoarea optimă a pH-ului de coagulare, pentru sistemul ce conține colorant și emolient, este de 6,0-6,5. La valori mai mari de pH, în mediul neutru, scade eficiența de înlăturare.

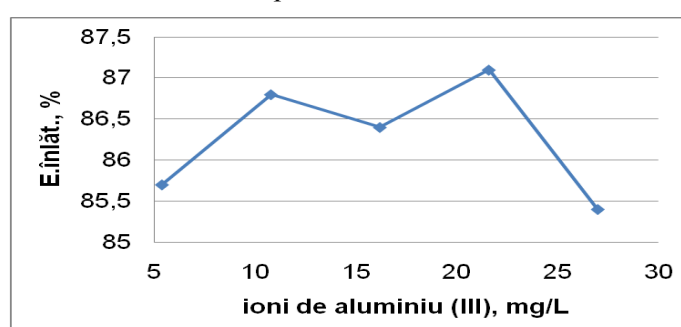


Fig.4. Determinarea cantității optime de coagulant pentru sistemul PA-DMPA;
 $[PA]_0=200,0$ mg/L și $[DMPA]_0=60,0$, $pH=6,0-6,5$, $t_{cam.}=25^\circ C$

Din rezultate prezentate în Figura 4 rezultă că efectul de înlăturare a compușilor organici cu ajutorul coagulantului de aluminiu depinde de concentrația ionilor de aluminiu și trece prin maximum la concentrația ionilor $[Al^{3+}]$ de 21,6 mg/L pentru amestecul de colorant PA și emolient. Aceasta se explică prin faptul că, pe de o parte, particulele asociate de colorant activ PA sunt modificate de emolient și au dimensiuni mai mici, iar, pe de altă parte, ele își pierd parțial sarcina electrică, fiindcă emolientul disociază puțin și ele se coagulează mai greu. Acest proces depinde și de concentrația colorantului și a emolientului, fiindcă ultimul se alipește de particulele de colorant cu partea hidrofobă, care depinde de structura ei, și cu partea hidrofilă, care este îndreptată spre apă și duce la o alipire diferită a particulelor coloidale ale hidroxidului de aluminiu.

Tabelul 3

Diminuarea concentrației sistemului PA– DMPA prin coagulare, urmată de adsorbția pe cărbune activ; $pH=6,0-6,5$, $[Al^{3+}]_0=10,8$ mg/L, $t_{cam.}=25^\circ C$

$[DMPA]_0$, mg/L	CCO-Cr ₀ , mgO/L	Coagulare		Adsorbție pe cărbune activ	
		CCO-Cr _{rem.} , mgO/L	E.înlăt., %	CCO-Cr _{rem.} , mgO/L	E.înlăt., %
$[PA]_0=100,0$ mg/L					
20,0	70,0	6,3	91,0	3,4	94,6
40,0	80,0	7,5	90,6	6,3	92,2
60,0	100,0	9,4	90,6	7,5	92,5
80,0	120,0	10,6	91,2	8,8	92,7
$[PA]_0=200,0$ mg/L					
20,0	150,0	16,3	89,2	6,9	95,4
40,0	165,0	20,0	87,9	17,5	89,4
60,0	175,0	21,9	87,5	31,3	82,2
80,0	200,0	23,1	88,4	33,8	83,11

Din datele prezentate în Tabelul 3 rezultă că efectul de înlăturare a amestecului de colorant PA și emolient se micșorează cu mărirea concentrației colorantului și se schimbă neesențial la schimbarea concentrației emolientului, deoarece se schimbă raportul dintre concentrațiile colorantului și emolientului și, ca rezultat, dimensiunile particulelor asociate se coagulează diferit.

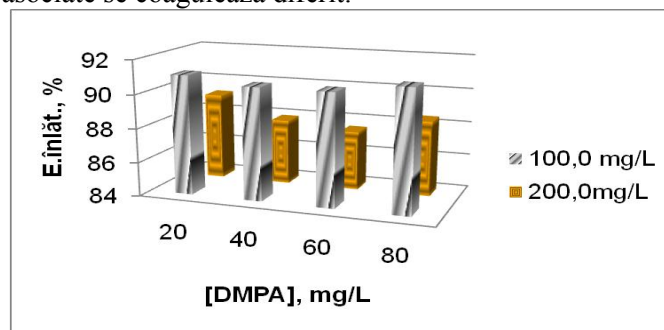


Fig.5. Dependența efectului de înlăturare la coagulare, în funcție de concentrația inițială a emolientului și a colorantului; pH=6,0-6,5, $[Al^{3+}]_0=10,8$ mg/L, $t_{cam.}=25^\circ C$

Datorită efectului mai mare de înlăturare a amestecului de colorant PA și emolient din soluțiile cu concentrația colorantului de 100,0 mg/L, concentrația compușilor remanenți este mai mică și ei sunt adsorbiți de către cărbunii activi, iar sistemele cu concentrația colorantului mai mare (200,0 mg/L) și a emolientului de 40,0-80,0 mg/L nu se pot epura prin combinarea metodelor de coagulare și adsorbție (Fig.5).

Pentru mărirea efectului de adsorbție al compușilor organici remanenți după procesul de coagulare s-a efectuat procesul de oxidare cu peroxid de hidrogen, catalizat de ionii de fier (II). În rezultatul cercetărilor s-a constatat că oxidarea colorantului PA și a emolientului duce la o micșorare a concentrației compușilor degradați și soluțiile se epurează până la concentrația maximă admisibilă (Tab.4).

Tabelul 4

Influența procesului de oxidare, după coagulare, asupra ratei de adsorbție;
 $[PA]_0=200,0$ mg/L, pH=6,0-6,5, $[Al^{3+}]_0=10,8$ mg/L, $t_{cam.}=25^\circ C$

[DMPA] ₀ , mg/L	CCO-Cr ₀ , mgO/L	Coagulare		Oxidare după coagulare		Adsorbție pe cărbune activ	
		CCO-Cr _{rem.} , mgO/L	E.înlăt., %	CCO-Cr _{rem.} , mgO/L	E.înlăt., %	CCO-Cr _{rem.} , mgO/L	E.înlăt., %
20,0	150,0	16,3	89,2	3,8	97,5	3,1	97,9
40,0	165,0	20,0	87,9	8,8	94,7	4,4	97,4
60,0	175,0	21,9	87,5	11,3	93,6	5,6	96,8
80,0	200,0	23,1	88,4	15,0	92,5	7,5	96,3

Prin urmare, s-a obținut că efectul de înlăturare a compușilor organici din soluțiile care conțin amestec de colorant activ PA și emolient pot fi epurate prin combinarea metodei de coagulare, oxidare catalitică și adsorbție pe cărbunii activi.

Amestecul de colorant activ PA și acid 2,2-dioxidimetil propionic poate fi înlăturat și la tratarea concomitentă cu coagulantul de aluminiu și electroflotarea complexilor formați în funcție de timpul electroflotării (Tab.5), de concentrația ionilor de aluminiu (Tab.6), de concentrația emolientului și a colorantului (Tab.7).

Tabelul 5

Electroflotocoagularea sistemului PA-DMPA în funcție de timp; $[PA]_0=200,0$ mg/L și $[DMPA]_0=60,0$, pH=6,0-6,5, $[Al^{3+}]_0=5,4$ mg/L, I=0,4 A, CCO-Cr₀=175,0 mgO/L, $t_{cam.}=25^\circ C$

t.electrof., min	Electroflotocoagulare		Adsorbție pe cărbune activ	
	CCO-Cr _{rem.} , mgO/L	E.înlăt., %	CCO-Cr _{rem.} , mgO/L	E.înlăt., %
5	15,6	91,2	11,9	93,8
10	14,4	92,4	10,0	94,3
15	14,4	92,4	10,6	93,9

Din datele prezentate în Tabelul 5 rezultă că procesul de electroflotocoagulare a sistemului model PA-DMAP depinde neesențial de timpul de electroflotare, în limitele 5-15 minute. S-a stabilit că timpul optim de electroflotare este de 10 minute. De aceea, în continuare a fost studiat procesul de înlăturare a acestui amestec în funcție de concentrația ionilor de aluminiu (Tab.6) la acest timp.

Tabelul 6

Electroflotocoagularea sistemului PA-DMPA în funcție de pH-ul de coagulare; $[PA]_0=200,0$ mg/L, $[DMPA]_0=60,0$, pH=6,0-6,5, I=0,4 A, t.electrof.=10 min, CCO-Cr₀=175,0 mgO/L, t.cam.=25°C

$[Al^{3+}]_0$, mg/L	Electroflotocoagulare		Adsorbție pe cărbune activ	
	CCOCr _{rem.} ,mgO/L	E.înlăt., %	CCO-Cr _{rem.} ,mgO/L	E.înlăt., %
5,4	14,4	92,4	10,0	94,3
8,1	13,8	92,1	10,0	94,3
10,8	11,9	93,2	9,4	94,6
16,1	13,1	92,5	10,0	94,3
21,6	13,8	92,1	10,6	93,9

Din datele prezentate în Tab.6, rezultă că efectul înlăturării amestecului de colorant activ PA și emolient depinde de concentrația ionilor de aluminiu, iar odată cu mărirea concentrației lor, efectul se mărește până la o valoare optimă de 93,2%, la concentrația ionilor de aluminiu de 10,8 mg/L, apoi din nou, se micșorează. Aceasta se explică prin faptul, că atunci când se îndeplinește condiția de egalitate a sarcinilor electrice, particulele se neutralizează maxim și se electroflorează mai complet, ceea ce duce și la o epurare mai bună a soluției. La o coagulare optimă, concentrația compușilor organici este mai mică și ei deja au o adsorbție mai mare, iar în rezultat se obține o concentrație remanentă a compușilor organici mai mică.

Efectul de înlăturare a amestecului de colorant și agent de emolierie depinde, atât de concentrația emolientului, cât și de concentrația colorantului textil (Tab.7), prin aplicarea metodei de electroflotocoagulare și adsorbție pe cărbune activ.

Tabelul 7

Diminuarea concentrației sistemului PA– DMPA prin electroflotocoagulare, urmată de adsorbția pe cărbune activ; $[Al^{3+}]_0=10,8$ mg/L, pH=6,0-6,5, I=0,4 A, t.electrof.=10 min., t.cam.=25°C

$[DMPA]_0$, mg/L	CCO-Cr ₀ , mgO/L	Electroflocoagulare		Adsorbție pe cărbune activ	
		CCOCr _{rem.} , mgO/L	E.înlăt., %	CCO-Cr _{rem.} , mgO/L	E.înlăt., %
$[PA]_0= 100,0$ mg/L					
20,0	70,0	7,5	89,3	6,9	90,2
40,0	80,0	8,8	89,0	7,5	90,6
60,0	100,0	10,0	90,0	8,1	91,9
80,0	120,0	10,6	91,2	8,8	92,7
$[PA]_0= 200,0$ mg/L					
20,0	150,0	13,1	91,3	9,4	93,8
40,0	165,0	14,4	91,3	10,0	93,9
60,0	175,0	15,0	91,4	9,4	94,6
80,0	200,0	15,6	92,2	9,4	95,3

Din datele prezentate în Tabelul 7 rezultă că efectul înlăturării amestecului de colorant PA și emolient se mărește cu mărirea concentrației emolientului de la 20,0 până la 80,0 mg/L și a colorantului de la 100,0 până la 200,0 mg/L, iar concentrația remanentă a compușilor organici se micșorează prin combinarea metodei de electroflotocoagulare și adsorbție până la normele sanitare numai pentru soluțiile cu concentrația colorantului PA de 100,0 mg/L și a emolientului de 20,0-80,0 mg/L. Odată cu mărirea concentrației colorantului până la 200,0 mg/L se mărește și efectul de înlăturare față de sistemele cu concentrația colorantului de două ori mai mică, însă crește concentrația remanentă a compușilor organici, care se adsorb parțial pe cărbunii activi și soluțiile deja nu se mai epurează prin combinarea metodelor de electroflotocoagulare și adsorbție.

De aceea, în continuare a fost studiat procesul de înlăturare a compușilor organici din soluțiile model, care conțin amestec de colorant și emolient prin combinarea metodelor de electroflotocoagulare, oxidare catalitică cu reagentul Fenton și adsorbție pe cărbune activ (Tab.8).

Tabelul 8

Influența procesului de oxidare, după coagulare, asupra ratei de adsorbție;
 $[PA]_0=200,0$ mg/L, pH=6,0-6,5, $[Al^{3+}]_0=10,8$ mg/L, I=0,4 A, t.electrof.=10 min, t.cam.=25°C

[DMPA] ₀ , mg/L	CCO-Cr ₀ , mgO/L	Electroflotocoagulare		Oxidare după electroflotocoagulare		Adsorbție pe cărbune activ	
		CCO-Cr _{rem.} , mgO/L	E.înlăt., %	CCO-Cr _{rem.} , mgO/L	E.înlăt., %	CCO-Cr _{rem.} , mgO/L	E.înlăt., %
20,0	150,0	13,1	91,3	6,3	95,8	1,9	98,8
40,0	165,0	14,4	91,3	7,5	95,5	2,5	98,5
60,0	175,0	15,0	91,4	8,8	95,0	3,9	97,9
80,0	200,0	15,6	92,2	8,8	95,6	3,1	98,4

Rezultatele prezentate în Tabelul 8 arată că procesul de oxidare a compușilor organici din soluțiile model (colorantul PA și emolientul DMPA) micșorează până la normele sanitare concentrația remanentă a poluanților. La fel, rezultă că efectul înlăturării amestecului de colorant PA și emolient prin aplicarea metodelor de electroflotocoagulare și oxidare catalitică depinde neesențial de concentrația emolientului.

Din cele menționate mai sus rezultă că concentrația componentelor organici se micșorează la prima etapă de tratare a soluțiilor, în rezultatul concentrării lor cu ajutorul gazelor electrolitice în procesul electroflotării, sau la coagularea lor cu coagulantul de aluminiu și sedimentarea sub formă de precipitat, sau la coagularea lor cu coagulantul de aluminiu și electroflotarea particulelor formate cu ajutorul gazelor electrolitice (procesul de electroflotocoagulare). La a doua etapă de epurare a soluțiilor, concentrația remanentă a compușilor organici se micșorează prin aplicarea metodei de adsorbție pe cărbunii activi (Tab.9).

Tabelul 9

**Diminuarea concentrației compușilor nebiodegradabili din sistemul PA-DMPA
 prin aplicarea diferitelor metode de concentrare la prima etapă;**
 $[PA]_0=200,0$ mg/L, $[DMPA]_0=60,0$, CCO-Cr₀=175,0 mgO/L, t.cam.=25°C

Metode de concentrare la prima etapă	Adsorbție pe cărbune activ			
	CCO-Cr _{rem.} , mgO/L	E.înlăt., %	CCO-Cr _{rem.} , mgO/L	E.înlăt., %
Electroflotare	38,8	77,9	38,1	78,2
Coagulare	22,5	87,1	22,5	87,3
Electroflotocoagulare	14,4	91,8	10,6	93,9

Din Tabelul 9 se observă că metodele de concentrare a compușilor organici din sistemele studiate au rezultate diferite. Gazele electrolitice sunt capabile să elimine doar 77,0-78,0%, după care urmează procesul de coagulare, unde cantitatea ionilor de aluminiu este de două ori mai mare decât cantitatea de coagulant utilizat la procesul de electroflotocoagulare. Astfel, se mărește efectul de înlăturare cu vreo 10,0% față de precedentul și, respectiv, scade concentrația compușilor remanenți din sistemele PA-DMPA. Procesul de adsorbție care este utilizat la a doua etapă de epurare duce la o epurare de 94,0%.

În Figura 6 observăm același principiu de epurare, deși concentrația colorantului este de 200,0 mg/L (Tab.9), însă concentrația agentului de emolierie crește de la 20,0 mg/L până la 80,0 mg/L. Astfel, se observă o stabilitate a proceselor de epurare care nu sunt influențate de concentrația emolientului.

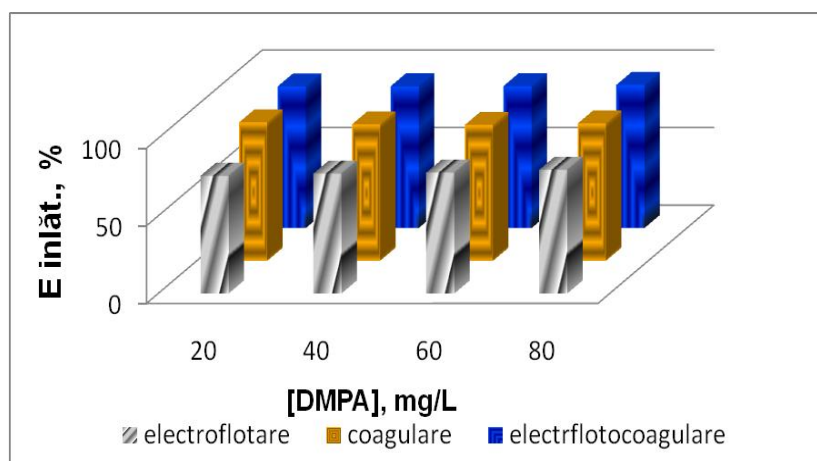


Fig.6. Dependența ratei de epurare a sistemului PA-DMPA în funcție de metodele de concentrare aplicate la prima etapă; $[PA]_0=200,0$ mg/L, $t_{cam.}=25^\circ C$

Reieșind din datele expuse mai sus, metodele de concentrare pot fi aranjate după gradul de eficacitate în următorul șir: electroflotare < coagulare < electroflotocoagulare, concluzionând că metoda de electroflotocoagulare este cea mai eficientă, iar odată aplicată pe sistemul ce urmează a fi epurat are o eficacitate de 92,0%.

Pentru epurarea soluțiilor până la normele admisibile (maxim 6,5 mgO/L), s-a efectuat combinarea metodelor de concentrare cu oxidarea catalitică, urmată de adsorbția pe cărbune activ (Tab.10).

Tabelul 10

Diminuarea concentrației compușilor nebiodegradabili din sistemul PA-DMPA prin aplicarea diferitelor metode de concentrare la prima etapă; $[PA]_0=200,0$ mg/L, $[DMPA]_0=60,0$, $CCO-Cr_0=175,0$ mgO/L, $t_{cam.}=25^\circ C$

Metode de concentrare la prima etapă			Oxidare Fenton		Adsorbție pe cărbune activ	
	CCO-Cr _{rem.} , mgO/L	E.înlăt., %	CCO-Cr _{rem.} , mgO/L	E.înlăt., %	CCO-Cr _{rem.} , mgO/L	E.înlăt., %
Electroflotare	28,8	83,6	22,5	87,1	4,4	97,5
Coagulare	15,0	91,4	8,8	95,0	3,8	97,9
Electroflotocoagulare	21,9	87,5	11,3	93,6	5,6	96,8

Dacă după procesele de concentrare (electroflotare, coagulare sau electroflotocoagulare) aplicate pe sistemele ce conțin colorant activ, PA și agent de emolier, DMPA se realizează procesul de oxidare catalitică cu peroxid de hidrogen catalizat de ionii de fier (II), atunci concentrația compușilor organici remanenți se micșorează, are loc procesul de oxidare/ mineralizare și ei degradează în componenți care au mase moleculare mult mai mici decât după prima etapă și sunt mai eficient adsorbiți de către cărbunii activi. În acest caz, soluțiile se epurează sau prin combinarea metodei de electroflotocoagulare (cu o economisire de coagulant de 20,0-25,0%) și oxidare sau prin combinarea metodelor de electroflotare sau coagulare, oxidare și adsorbție pe cărbunii activi.

Concluzii

Sistemele PA-DMPA care au în compoziția lor concentrații mai mici de colorant activ PA (100,0 mg/L) se epurează prin combinarea metodelor de electroflotocoagulare și de adsorbție. Odată cu mărirea concentrației compușilor organici din soluție, 200,0 mg/L de colorant PA, nu mai sunt suficiente doar două etape. Epurarea sistemului are loc prin combinarea metodelor de electroflotocoagulare și oxidare catalitică, astfel încât eficiența este de 97,0-98,0%.

Referințe:

1. КИСЕЛЁВ, А.М. Экологические аспекты процессов отделки текстильных материалов. В: *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, т. XLVI, 2002, №1, с.301-331.
2. TRIVEDI, KUNAL, N., BORICHA, ARVIND, B., BAJAJ, HARI, C., JASRA, RAKSH, V. Adsorption of remazol brilliant blue r dye from water by polyaluminum chloride. In: *Journal Chemistry*, vol.2, no2, 2009, p.379-385.
3. PHALAKORNKULE, C., POLGUMHANG, S., TONGDAUNG, W. *Performance of an Electrocoagulation Process in Treating Direct Dye: Batch and Continuous Up flow Processes*. World Academy of Science, Engineering and Technology, 57, 2009, p.112-125.
4. HORREAKIS, F., AZIZI, A., YOOCAULI, A., BENHAMMOU, A., PONCE, A. Treatment of textile dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. In: *Desalination*, no235, 2009, p.330-339.
5. AHMAD, A.L., PUASA, S.W. Reactive dyes decolourization from an aqueous solution by combined coagulation/micellar – enhanced ultra filtration process. In: *Chemical Engineering Journal*, 2007, no132, p.257-265.
6. MOH FAIQUN NI'AM, FADIL OTHMAN, JOHAN SOHAILI and ZULFA FAUZIA. Removal of COD and turbidity to improve wastewater quality using electrocoagulation technique. In: *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2007, vol.11, no1, p.198-205.
7. PERKOWSKI, J., KOS, L. Decolouration of Model Dye house Wastewater with Advanced Oxidation Processes. In: *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, July - September 2003, vol.11, no.3, p.42-49.
8. SUDARJANTO, G., KELLER-LEHMANN, B., KELLER, J. Photo-oxidation of a reactive azo-dye from the textile industry using UV/H₂O₂ technology process optimization and kinetics. In: *Journal of Wastewater Environment Technology*, vol.3, no1, 2005, p.1-7.
9. ЛУРЬЕ, Л. *Унифицированные методы анализа вод*. Москва, 1968. 350 с.

Prezentat la 21.06.2017

CZU: 621.359.7:546.72

**PARAMETRII FIZICO-CHIMICI CARE INFLUENȚEAZĂ
RATA DE OXIDARE/MINERALIZARE A SĂRII DE NATRIU A ACIDULUI
LIGNOSULFONIC CU REAGENTUL FENTON**

*Larisa MOCANU, Maria GONȚA, Gheorghe DUCA**

Universitatea de Stat din Moldova

**Academia de Științe a Moldovei*

Sarea de natriu a acidului lignosulfonic (LSNa) este un agent de dispersie utilizat pe larg în procesul de vopsire a fibrelor și a țesăturilor. Concentrația inițială a dispersantului LSNa în baia de vopsire este de 2000,0 -5000,0 mg/L. Deoarece sarea de natriu a acidului lignosulfonic are o structură complexă și o masă moleculară mare, înlăturarea lui s-a realizat prin metoda de oxidare cu reagentul Fenton.

Au fost stabilite condițiile optime de oxidare catalitică. Pentru o eficiență sporită Astfel, s-a stabilit că valoarea optimă de pH este de 2,5. Experimental a fost determinat raportul dintre oxidant și reducător, astfel pentru a oxida/mineraliza 60,0 mg/L de dispersant este necesar ca raportul dintre peroxidul de hidrogen și ionii de fier (II) să fie de 1:3,5. În aceste condiții, efectul de oxidare/mineralizare este, în medie, de 82,0%. Pentru o eficiență mai mare este necesar ca oxidarea cu reagentul Fenton să fie urmată de procesul de adsorbție pe cărbune activ.

Cuvinte-cheie: agent de dispersie textil, reagentul Fenton, peroxid de hidrogen, ioni de fier (II).

**PARAMETRES AFFECTING THE OXIDATION/MINERALIZATION RATE
OF LIGNOSULFONIC ACID SODIUM SALT USING FENTON'S REAGENT**

Lignosulfonic acid sodium salt is a dispersing agent has used in the process of dyeing fibers and fabrics widely. The initial concentration of the dispersing agent is 2000,0-5000,0 mg/L in the dyeing bath. Whereas lignosulfonic acid sodium salt has a complex structure and a high molecular weight, its removal was achieved by the Fenton reagent oxidation method.

The optimum catalytic oxidation conditions have been established. It has been determined that the optimal value of pH is 2.5 as a result of the research. Also experimentally, it determined oxidizing and reducing ratio so as to oxidise/mineralise 60,0 mg L of dispersing agent is necessary that the ratio of hydrogen peroxide and iron ions (II) is 1: 3,5.

Under these conditions, the oxidation/ mineralization effect is on average 82.0%. For greater efficiency, oxidation with the Fenton reagent should be followed by the activated carbon adsorption process.

Keywords: dispersing agent, Fenton's reagent, Fenton's reagent, hydrogen peroxyde, iron ions (II).

Introducere

Controlul proprietăților coloidale și stabilitatea particulelor disperse sunt foarte importante în producerea dispersiilor de înaltă calitate pe bază de apă sau pe bază de solvenți. Dispersanții joacă un rol important în îmbunătățirea performanțelor finale în mai multe domenii industriale, dar în mod special, în industria textilă, în special la etapa de vopsire atât a fibrelor, cât și a țesăturilor. Stabilitatea agenților de dispersie depinde de natura și varietatea lor, la fel și de interacțiunile lor reciproce, astfel asigurându-se un produs de bună calitate [1].

Coloranții textili sunt puțin solubili în apă și, prin urmare, necesită prezența unor agenți de dispersie, care îmbunătățesc solubilitatea lor. Contribuția acestor agenți este producerea unor bariere energetice care mențin dispersiile în starea lor metastabilă, evitând astfel coalescența particulelor dispersate [2]. Mecanismul de eliberare a colorantului din pseudo-faza micelară influențează sorbția de către fibră, adică prin contact direct între miclele și suprafața țesăturii sau prin adsorbția unei singure molecule din faza apoasă continuă, dar este încă o chestiune de discuție.

De exemplu, vopsirea poliesterului necesită utilizarea aditivilor, cum ar fi agenții de dispersie, pentru a crește proprietățile de stabilitate, solubilitate, nivelare și rezistență la dispersie.

Cu toate acestea, dispersanții pot provoca pete pe țesături și pot avea un efect negativ asupra absorbției coloranților. Astfel, ei sunt evacuați împreună cu resturile de coloranți în efluentul textil, crescând semnificativ valorile chimice și biologice ale consumului de oxigen (CCO și CBO) și provocând probleme mediului ambiant, din cauza cantităților mari [3].

Unii agenți de dispersie sunt extrem de toxici și greu biodegradabili. Din acest motiv, există un mare interes în depășirea problemelor de mediu asociate acestor agenți de dispersie.

Alegerea procesului adecvat pentru depoluarea apei de acești auxiliari trebuie să se facă ținându-se cont de caracteristicile efluentului textil (concentrația poluanților, matricea de impurificare, pH etc.), precum și de aspectele economice. Procesele de oxidare avansată sunt recomandate pentru apele reziduale cu o încărcare de până la aproximativ 5,0 g consum chimic de oxigen (CCO) [4].

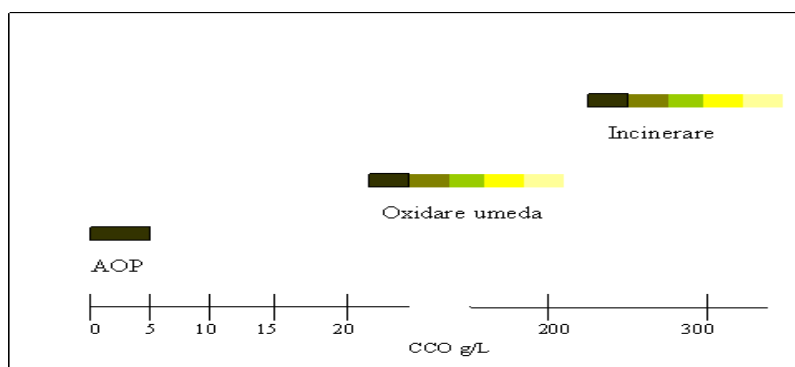


Fig.1. Fezabilitatea aplicării proceselor de depoluare oxidativă a apelor în funcție de valoarea CCO.

Procesele de oxidare avansate a poluanților (AOP) sunt capabile să asigure un grad crescut de oxidare, realizând uneori chiar mineralizarea completă a poluanților organici prin transformarea lor în produși finali de oxidare: CO_2 și H_2O , precum și mici cantități de HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . Tehnologiile de oxidare avansată, cum ar fi: ozonizare la valori ridicate ale pH-ului ($>8,5$), procedee care utilizează cuplul $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, procedee fotochimice care au loc în prezența agenților oxidativi puternici ca H_2O_2 și O_3 (de ex.: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ și O_3/UV ; $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), procedee catalitice în sistem omogen sau eterogen, procedee fotocatalitice (de ex.: Foto-Fenton; UV/TiO_2) se bazează pe generarea unor radicali liberi cu un înalt potențial de oxidare, cum sunt radicalii hidroxil [5].

Procesele de oxidare chimică sau fotochimică pot să conducă la degradarea oxidativă a poluanților refractari prin oxidarea convențională cu HClO . Aceste tehnici sunt studiate pentru eliminarea din ape a unor poluanți ca: hidrocarburi halogenate (tricloroetan, tricloroetilenă), compuși aromatici (benzen, toluen, etil benzen, xilen), derivați fenolici (clorofenoli, nitrofenoli), detergenți, pesticide etc. [6].

Pe lângă eliminarea compușilor organici, sunt eliminați și compușii anorganici ce conțin sulf, sulfuri, sulfiții și tiosulfatii sau cei pe bază de azot: cianuri și azotiți care afectează buna desfășurare a proceselor biologice de depoluare [7].

Aplicarea corespunzătoare a procedeelelor de oxidare avansată permit o mineralizare a poluanților de la nivel de sute de ppm la mai puțin de 5,0 ppb.

Deoarece literatura de specialitate nu oferă prea multe studii despre oxidarea compușilor de dispersie (LSNa), în acest scop au fost studiați parametri fizico-chimici care influențează procesul de oxidare/mineralizare cu utilizarea reagentului Fenton.

Oxidarea chimică cu reagentul Fenton se desfășoară la valori de temperatură și presiune apropiate de cele ambientale și care implică generarea de radicali hidroxil într-o cantitate suficientă pentru a realiza o purificare eficientă a apei [8].

Oxidarea catalitică a apelor reziduale cu peroxid de hidrogen este frecvent utilizată în procesul de depoluare a efluenților, alături de săruri ale metalelor tranzitionale, în special, sărurile feroase (sistem Fenton) sau ferice (sistem „Fenton-like”). Procedeele care utilizează catalizatori solizi au fost mai puțin studiate [9].

Reagentul Fenton este susceptibil să degradeze complet contaminanții din efluenții textili și să-i transforme în compuși inofensivi, cum ar fi CO_2 , H_2O , și în săruri anorganice. În acest proces se generează radicali OH în mediul acid, prin reacția dintre H_2O_2 și săruri feroase, în calitate de catalizator. La fel, reacția Fenton este cunoscută a fi foarte eficientă în îndepărtarea multor substanțe periculoase din apele reziduale, cum ar fi acizii humici, compușii fenolici, coloranții textili și erbicidele. La fel, au fost publicate mai multe lucrări cu privire la aplicarea procesului Fenton pentru efluenții din industria detergenților, a produselor cosmetice, celulozii și hârtiei [10].

Eficacitatea reactivului Fenton este dependentă, pe lângă alți factori, și de valoarea pH-ului, de concentrația peroxidului hidrogen și a catalizatorului. La valorile pH-ului mai mari de 4,0, ionii de Fe (II) încep să precipite sub formă de hidroxid de fier $\text{Fe}(\text{OH})_3$, iar la descompunerea H_2O_2 se formează oxigen și apă [11]; în plus, la pH ridicat sporește formarea hidroxocomplecșilor de Fe (II) care micșorează concentrația de ioni de Fe (II) din sistem [12]. Pentru condiții mai acide, regenerarea Fe (II) prin reacția dintre Fe (III) cu peroxid de hidrogen este inhibată [13]. Prin urmare, pH-ul optim este 2,5-3,0 și este cea mai potrivită valoare de operare pentru acest proces de tratare [14]. Concentrația optimă de peroxid de hidrogen depinde de natura contaminanților specifici; cu toate acestea, este în general mai mare decât cantitatea stoichiometrică necesară din punct de vedere teoretic pentru îndepărtarea completă a poluantului din efluentul inițial, deoarece o parte din H_2O_2 se descompune în apă și oxigen prin mecanisme neradicale [15]. Creșterea concentrațiilor ridicate de ioni de fier (II) duce la creșterea concentrației radicalilor hidroxil într-o perioadă scurtă de timp, cu toate acestea, ionii de Fe (II) însuși poate fi un absorbant de radicali hidroxil. În general, mecanismul reacției Fenton urmează două etape: o primă etapă caracterizată printr-o degradare rapidă ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) urmată de una mai lentă ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) [16].

Printre factorii care influențează aplicabilitatea procesului Fenton pentru apele uzate industriale sunt: consumul ridicat de substanțe chimice (până la 50,-80,0 ppm ioni de Fe în soluție), dependența de pH (eficiență în domeniul pH 2-4), costul ridicat al H_2O_2 , generarea de nămoluri de Fe, necesitatea post-tratamentului, necesitatea neutralizării probei tratate înainte de eliminarea și descompunerea H_2O_2 [17].

În aceste condiții se propune stabilirea pH-ului de oxidare, timpului de reacție, concentrației optime de oxidant și reducător, eficienței catalizatorilor.

Material și metode

Cercetările de laborator au fost efectuate pe sisteme model ce conțin sare de sodiu a acidului lignosulfonic (LSNa), pur pentru analiză; distribuitor Aldrich SRL.

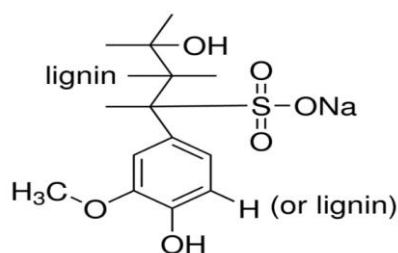


Fig.2. Sare de sodiu a acidului lignosulfonic, 70,0%.

Concentrația agentului de dispersie în sistemele modelate variază în limitele 10,0–80,0 mg/L, deoarece aceste valori se regăsesc în efluenții textili.

Determinarea compușilor remanenți s-a realizat prin metoda de oxidare cu bicromat de potasiu, CCO-Cr.

Principiul metodei este bazat pe oxidarea substanțelor organice din apă, în mediul acid, cu bicromat de potasiu, prin încălzirea probelor la 150°C, în eprubete cu dop rodat. Măsurarea soluțiilor la 600 nm și raportarea la etaloane de ftalat de potasiu, prelucrate asemănător, a permis determinarea consumului chimic de oxigen (mgO/L).

Concentrația remanentă a agentului de dispersie a fost determinată după valoarea CCO-Cr, conform metodei prezentate în [18].

$$E.\text{oxid./min.}(\%) = (\text{CCO}_0 - \text{CCO}_{\text{rem.}}) / \text{CCO}_0 \cdot 100\%$$

Rezultate și discuții

Principali parametri care influențează oxidarea LSNa cu reagentul Fenton sunt: pH-ul, temperatura, concentrația agentului oxidant și a sării de fier.

Influența pH-ului asupra efectului de oxidare/mineralizare a sistemului modelat ce conține LSNa

Conform studiilor de specialitate, una dintre condițiile principale ale procesului de oxidare este valoarea pH-ului și timpul de reacție. Descompunerea catalitică a H_2O_2 , prin intermediul sărurilor de fier (proces de tip Fenton), necesită un pH foarte scăzut, dând naștere la radicali OH [19]. Astfel, pH-ul optim pentru reacția Fenton este de aproximativ 3, indiferent de substratul țintă [20, 21]. În cercetările experimentale au fost

utilizate 6 valori de pH, pentru a determina cu exactitate pH-ul optim de oxidare. Potrivit datelor din Figura 3, valoarea maximă a ratei de oxidare/mineralizare este de 66,7% pentru procesul de oxidare/mineralizare și de 83,7 % după procesul de adsorbție consecutivă pe cărbune activ. Rezultate maxime au fost obținute în mediul puternic acid, la pH-ul egal cu 2,5, concentrația ionilor de Fe^{2+} fiind de 118,8 mg/L și $\text{H}_2\text{O}_2=102,0$ mg/L, concentrația dispersantului – 60,0 mg/L și timpul de reacție – 10 minute.

La valori mai mici de 2,5, eficiența procesului scade cu 10,0% la oxidare și cu 3,0% la adsorbție. Din literatură se cunoaște că la valori ale pH-lui mai mici de 2,5 crește numărul de H^+ și scade stabilitatea compusului. La fel, la pH foarte scăzut este prezent un complex al ionilor Fe, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, care reacționează cu H_2O_2 din soluție. Aceasta reduce cantitatea de Fe^{2+} prezentă în soluție [22]. În plus, la pH foarte scăzut H_2O_2 formează ioni stabili de oxoniu $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$, care sunt mai puțin reactivi comparativ cu radicalii OH, reducându-și eficiența în oxidarea poluanților.

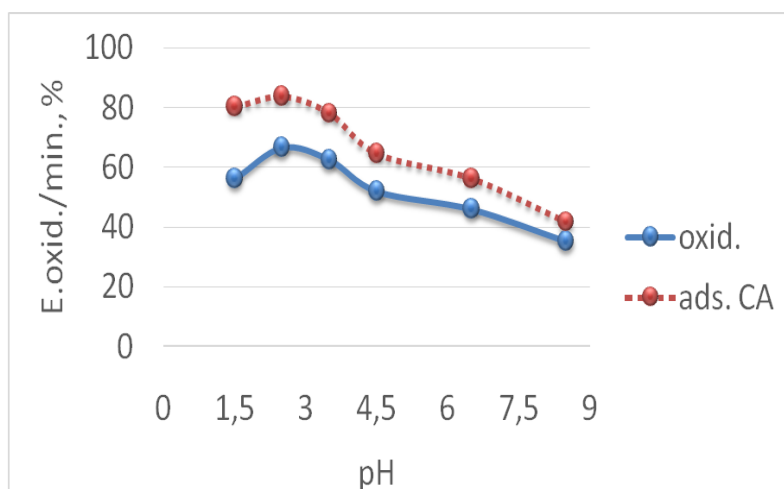


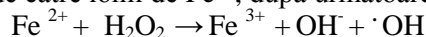
Fig.3. Rata de oxidare /mineralizare (E.oxid./min.,%) a dispersantului în funcție de valoarea pH-ului (concentrația lui este de 60,0 mg/L, $\text{Fe}^{2+}=118,8$ mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2=102,0$ mg/L, timpul de reacție – 10 min.) oxid. – procesul de oxidare catalitică, ads.CA – procesul de adsorbție pe cărbune activ după oxidarea catalitică.

La valori de pH mai mari de 2,5 ionii de Fe^{2+} trec în ioni de Fe^{3+} , care, la rândul lor, formează $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Acest compus reacționează lent cu H_2O_2 [19] și poate diminua eficiența sistemului Fenton, deoarece prezența ionilor Fe^{3+} reduce cantitatea de radicali OH, care sunt generați de peroxidul de hidrogen. În Figura 3, eficiența, atât la oxidare, cât și cea de adsorbție pe cărbune activ, scade odată cu creșterea valorilor pH-ului. De exemplu, la valoarea pH-ului de 8,5 oxidarea/mineralizarea are loc doar 31,2%, iar după adsorbție pe cărbune activ se atinge 46,1%. Aceste valori vin să confirme că pH-ul mediului de reacție nu poate fi mai mare de 4, deoarece peste această valoare, ionii de fier poate precipita sub formă de hidroxid feric.

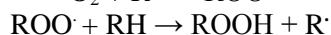
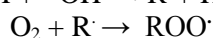
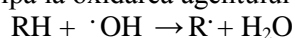
Influența concentrației peroxidului de hidrogen asupra efectului de oxidare/mineralizare a sistemului modelat, LSNa

Procesul de oxidare a LSNa este un proces de mineralizare, iar în prezența reagentului Fenton, are loc generarea de radicali OH. Ei sunt oxidanți puternici și neselectivi, care acționează foarte rapid cu cei mai mulți compuși organici. În rezultat se formează un număr mare de intermediari de reacție, care ulterior pot fi complet mineralizați [23]. H_2O_2 este printre cei mai utilizați oxidanți: a) datorită proprietăților sale puternic oxidante în apele reziduale textile; b) fiindcă radicalii hidroxid care se formează la descompunerea ei au cel mai mare potențial standard de oxidare (2,8 mV).

Unul dintre cele mai simple moduri de generare a radicalilor OH este folosirea sistemului $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. În sistemul studiat care conține LSNa, radicalii OH se formează prin descompunerea catalitică destul de rapidă a peroxidului de hidrogen catalizat de către ionii de Fe^{2+} , după următoarele reacții:



La rândul lor, acești radicali OH participă la oxidarea agentului de dispersie RH.



După finisarea procesului de oxidare a dispersantului are loc regenerarea fierului, Fe^{3+} se reduce la Fe^{2+} de către H_2O_2 și $\text{HOO}\cdot$, $\text{Fe}^{3+} + \text{HOO}\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$.

Concentrațiile de lucru ale peroxidului de hidrogen utilizate pentru oxidarea LSNa au fost de 34,0, 102,0 și 170,0 mg/L, conform Figurii 4. Din rezultatele experimentale constatăm că pentru oxidarea agentului de dispersie, (LSNa) cu concentrația de 60,0mg/L, sunt necesare 34,0 mg/L de H_2O_2 și 118,8 mg/L de ioni de Fe (II), proveniți din sarea Mohr, în mediul acid (pH de 2,5). La aceste condiții, efectul de oxidare/mineralizare este de 81,2%.

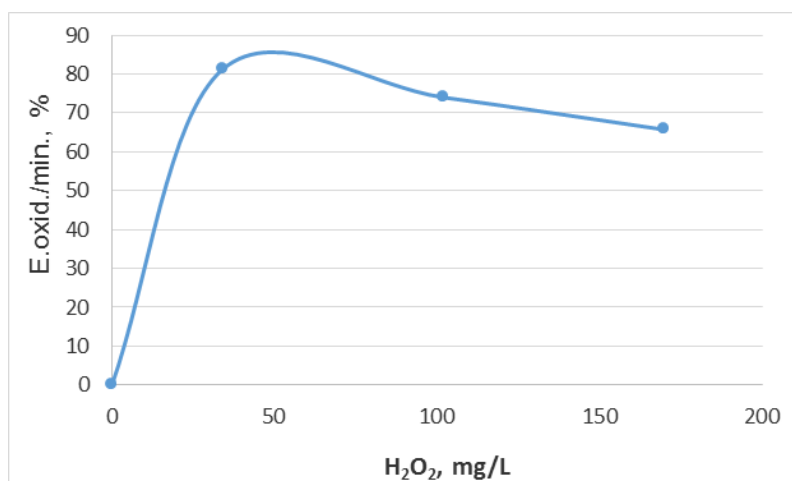


Fig.4. Rata de oxidare /mineralizare (E.oxid./min.,%) a dispersantului la variația concentrației de oxidant (concentrația LSNa este de 60,0 mg/L, concentrația ionilor Fe (II)= 118,8 mg/L, pH=2,5, timpul de reacție – 10 min.).

La mărirea dozei de apă oxigenată, același sistem are o rată de eficiență mai scăzută. Când peroxidul are concentrația de 102,0 mg/L, efectul de oxidare/mineralizare este de 74,0%, iar creșterea, în continuare, a dozei de oxidant de 1,5 ori duce la scăderea efectului cu 8,3% față de valorarea maximă. Din literatura de specialitate se cunoaște că dozele mari de H_2O_2 produc o cantitate mai mare de radicali OH, însă, atunci când este în exces, peroxidul de hidrogen posedă o capacitate de absorbție radicalică și se formează radicali hidroperoxil (HO_2^*), astfel, concentrația de H_2O_2 se micșorează și scade eficiența tratamentului [24]. Ca rezultat, doza necesară de H_2O_2 care trebuie utilizată depinde de cantitatea de compuși organici, însă este recomandat să se utilizeze un exces față de cantitatea stoechiometrică pentru a compensa cantitatea de peroxid de hidrogen care se descompune în apă și oxigen și, de asemenea, cea consumată în paralel.

Eficiența procesului de oxidare depinde și de concentrația catalizatorului.

Influența concentrației ionilor de Fe (II) asupra efectului de oxidare/mineralizare a LSNa

Ionii de Fe (II) sunt ușor solubili, reacționează eficient în procesul de degradare. Oxidarea diferitor compuși organici cu reagentul Fenton a fost studiată extensiv de către cercetătorii din domeniu, deoarece produce intermediari chimici cu activitate oxidantă ridicată.

Catalizatorul, la fel ca și oxidantul, are un rol important în procesul Fenton. În Figura 5 s-a studiat rata de oxidare/ mineralizare în funcție de variația ionilor de fier (II) (39,6, 118,8 și 198,0 mg/L), iar concentrația oxidantului (H_2O_2) s-a menținut stabilă de 102,0 mg/L.

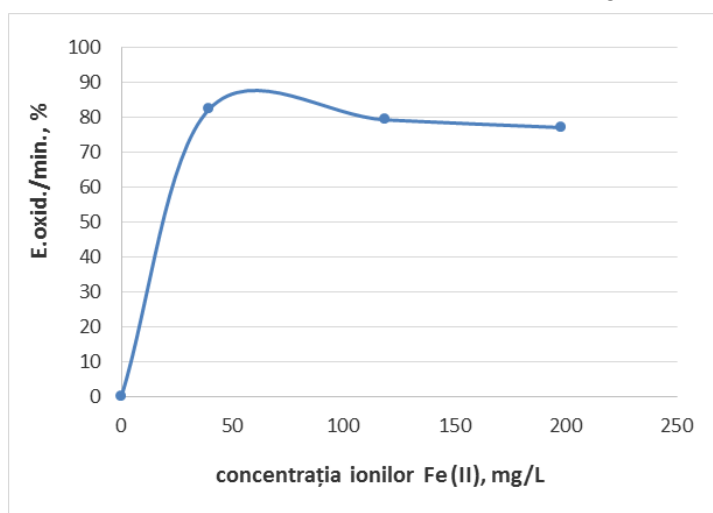


Fig.5. Rata de oxidare /mineralizare (E.oxid./min.,%) a dispersantului în funcție de concentrația fierului (concentrația LSNa – 60,0 mg/L, concentrația peroxidului de hidrogen – 102,0 mg/L, pH=2,5, timpul de reacție – 10 min.).

Conform rezultatelor prezentate în figura 5, E.min./oxid. scade odată cu creșterea concentrației catalizatorului (mai mare de 39,6 mg/L) în sistemul studiat. Astfel, când concentrația ionilor de Fe^{2+} este de 39,6 mg/L, rata de oxidare/mineralizare este cea mai mare (82,3%), iar la valoarea de 198,0 mg/L a ionilor de Fe (II) rata se micșorează cu 5,0%. Excesul de fier (II) duce la micșorarea efectului de oxidare/mineralizare, deoarece el se consumă la descompunerea apei oxigenate.

Creșterea concentrației de H_2O_2 și Fe^{2+} până la un nivel optim conduce la o oxidare mai avansată a poluanților, dar trebuie avut în vedere și aspectul economic.

Influența cantității de dispersant, LSNa asupra efectului de oxidare/mineralizare

Conform Figurii 6, cercetările experimentale au fost efectuate la diferite concentrații ale agentului de dispersie: 10,0, 20, 40,0, 60,0 și 80,0 mg/L. La concentrații de 0-10,0 mg/L, efectul de oxidare/mineralizare este aproape nul. Însă, la creșterea valorilor, se mărește esențial și rata de oxidare/mineralizare. Când dispersantul are concentrația de 80,0 mg/L, efectul este de 75,0%. Astfel, rezultă că concentrația dispersantului în efluent este direct proporțională cu rata de oxidare/mineralizare.

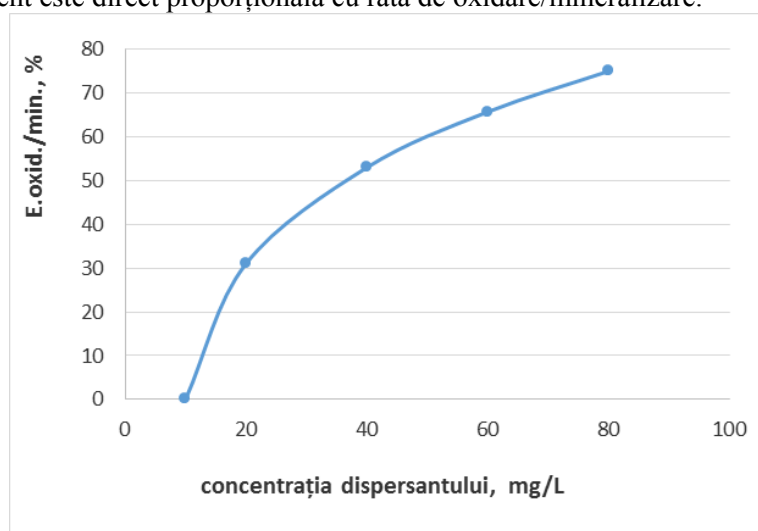


Fig.6. Rata de oxidare /mineralizare (E.oxid./min.,%) la variația concentrației inițiale a dispersantului (concentrația peroxidului de hidrogen este de 102,0 mg/L, concentrația ionilor Fe (II)= 118,8 mg/L, pH=2,5, timpul de reacție – 10 min.)

Multe studii au raportat că concentrația inițială de poluanți are un efect semnificativ asupra degradării eficiente a sistemelor. Creșterea concentrației de poluanți organici sporește în mod semnificativ coliziunea dintre contaminații organici și radicalii OH, ceea ce mărește eficiența degradării.

Rata de oxidare/mineralizare a dispersantului LSNa în dependență de timpul de reacție

Procesul de oxidare depinde de timpul de reacție, conform datelor din Figura 7. În primul minut de reacție se oxidează mai mult de $\frac{3}{4}$ din compușii organici oxidabili. Însă, odată cu creșterea timpului de reacție, efectul de mineralizare crește neesențial. Timpul necesar pentru procesul de oxidare a LSNa cu reagentul Fenton este cuprins între 1 minut și 60 de minute. La terminarea reacției de oxidare, ionii de Fe^{2+} care s-a transformat în Fe^{3+} precipită sub formă de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Precipitatul este îndepărtat prin centrifugare sau filtrare.

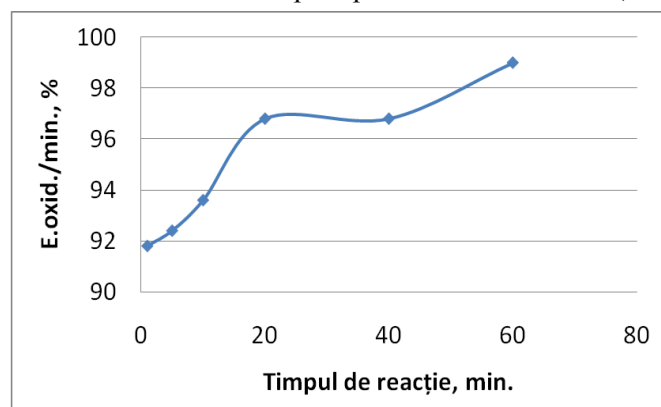


Fig.7. Rata de oxidare/mineralizare (E.oxid./min.,%) a dispersantului după timpul de reacție (concentrația LSNa este de 60,0 mg/L, concentrația peroxidului de hidrogen – 102,0 mg/L, concentrația ionilor Fe (II)= 118,8 mg/L, pH=2,5).

Este cunoscut faptul ca raportul H_2O_2 : *poluant organic*: *catalizator* (Fe^{2+}) influențează semnificativ performanțele procesului de oxidare catalitică, raportul optim fiind în funcție de poluantul care este supus degradării. Astfel, pentru sarea de natriu a acidului lignosulfonic s-a găsit un raport optim de 1:1,8:3,5.

Oxidarea catalitică cu reagentul Fenton are mai multe avantaje, cum ar fi eficiența ridicată, aplicabilitatea simplă, funcționarea la temperatura camerei, presiunea atmosferică normală și are capacitatea de a oxida diferite clase de poluanți în același timp. Cu toate acestea, principalul dezavantaj este generarea nămolurilor de fier fieros care necesită separarea și eliminarea și/sau refolosirea. Un dezavantaj este și prezența ionilor Fe^{3+} , Fe^{2+} în efluent, însă acest dezavantaj poate fi înlăturat la etapa de corectare a pH-ului.

Concluzii

- Rata de oxidare/mineralizare a agentului de dispersie (sarea de natriu a acidului lignosulfonic) depinde de valoarea pH-ului și este maximă la valoarea de 2,5.
- Raportul optim dintre oxidant și reducător este de 1:3,5.
- Dispersantul cu concentrația inițială de 60,0 mg/L este oxidat/mineralizat, în medie, cu rata de 82,0%.
- Pentru o eficiență mai mare de 82,0% este necesar de a fi aplicat procedeul de adsorbție pe cărbune activ.

Referințe:

1. CHRYSAVGI, T.H., KOSOLIA, EVI MARIA VARKA. Effect of surfactants as dispersing agent on the properties of micro emulsified inkjet for polyester fibers. In: *Journal springer*, 2010.
2. ZAHARIA, C., SUTEU, D., MURESAN, A., MURESAN, R., POPESCU A. Textile wastewater treatment by homogenous oxidation with hydrogen peroxide. In: *Environmental Engineering and Management Journal*, 2009, vol.8, no.6, p.1359-1369.
3. GHARANJIG, K., SADR DADRAS, F., SADEGHI-KIAKHANI, M., TAFAGHODI, S. Stability of Dye Dispersions in the Presence of Various Surface Active Agents and Additives. In: *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2013, no34, p.381-388.
4. CHUNLI ZHENG, LING ZHAO, XIAOBAL ZHOU, ZHIMIN FU and AN LI. Treatment Technology for Organic Wastewaters. In: *Journal Water Treatment*, Chapter 11, 2016, p.249-285.
5. ARCHINA BUTHIYAPPAN, ABDUL RAMAN ABDUL AZIZ and WAN MOHD ASHRI WAN DAUD. Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents. In: *Rev. Chem. Eng.*, 2015; AOP.
6. ANJALI YADAV, SUPARNA MUKHERJI, ANURAG GARG. *Removal of Chemical Oxygen Demand and Color from Simulated Textile Wastewater Using a Combination of Chemical/ Physicochemical Processes*. Industrial & Engineering Chemistry Research Industry Engineering Chemistry Results, July 2013.
7. WALLING, C, KATO, S. The oxidation of alcohols by Fenton's reagent. The effect of copper ion. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, no93, p.4275-428.
8. BAUTISTA, P., MOHEDANO, A.F., CASAS, J.A., ZAZO, J.A. and RODRIGUEZ, J.J. An Overview of the Application of Fenton Oxidation to Industrial Wastewaters Treatment. In: *J. Chem. Technol. Biotechnology*, 2008, no83, p.1323-1338.
9. OKAWA, K., SUZUKI, K., TAKESHITA, T., NAKANO, K. Degradation of chemical substances using wet peroxide oxidation under mild conditions. In: *Journal of Hazardous Materials*, 2005, no127, p.68-72.
10. ROSSI, ANDRÉ FERNANDES. *Fenton's process applied to wastewaters treatment heterogeneous and homogeneous catalytic operation modes*. DEQ – FCTUC Coimbra, 2014.
11. SZPYRKOWICZ, L., JUZZOLINO, C., KAUL, S.N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. In: *Wat. Res.*, 2001, no35, p.2129-2136.
12. BENÍTEZ, F.J., ACERO, J.L., REAL, F.J., RUBIO, F J. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. In: *Wat. Res.* 2001, no35, p.1338-1343.
13. PIGNATELLO, J.J.; HUANG, L.Q. Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran contaminants in 2,4,5-T by photoassisted iron-catalyzed hydrogen peroxide. In: *Wat. Res.*, 1993, no27, p.1731-1736.
14. NEYENS, E., BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. In: *J. Hazard. Mater.*, B98, 2003, p.33-50.
15. SOUTHWORTH, B.A., VOELKER, B.M. Hydroxyl radical production via the photo-Fenton reaction in the presence of fulvic acid 37. In: *Environ. Sci. Technol.*, 2003, p.1130-1136.
16. RAMIREZ, J.H.; COSTA, C.A.; MADEIRA, L.M. Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent. In: *Catal. Today*, 2005, no107-108, p.68-76.

17. ZAVISKA, F., DROGUI, P., MERCIER, G., BLAIS, J.F. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels. En: *Revue des sciences de l'eau/journal of water science*, 2009, vol.22, no4, p.535-564.
18. SURPĂȚEANU, M., ZAHARIA, C. *ABC metode de analiză a calității factorilor de mediu*. Iași, 2002.
19. BABUPONNUSAMI, A., MUTHUKUMAR, K. Treatment of phenol-containing wastewater by photoelectro-Fenton method using supported nanoscale zero-valent iron. In: *Environ Sci. Pollut. Res. Int.*, 2013, no20, p.1596-1605.
20. BAGAL, M.V., GOGATE, P.R. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitations and Fenton chemistry: a review. In: *Ultrasonic Sonochemistry*, 2014, no21, p.1-14.
21. KUŠIĆ, H., LONČARIĆ, BOŽIĆ, KOPRIVANAC, N. Fenton type processes for minimization of organic content in colored wastewaters. Part I: Processes optimization. In: *Dyes Pigments*, 2007, no74, p.380-387.
22. NAVARRO, R.R., ICHIKAWA, H, TATSUMI, K. Ferrite formation from Photo-Fenton treated wastewater. In: *Chemosphere*, 2010, no80, p.404-409.
23. LEDAKOWICZ, S., BILIŃSKA, L., ŻYŁŁA, R. Application of Fenton's reagent in the textile wastewater treatment under industrial conditions. In: *Ecological Chemistry Engineerings*, 2012, no19(2), p.163-174.
24. CORTEZ, S., TEIXEIRA, P., OLIVEIRA, R. and MOTTA, M. Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes pre-treatments. In: *Journal of Environmental Management*, 2011, no92, p.749-755.

Prezentat la 20.10.2017

CZU: 547.4:541.6

SCHIMBĂRILE STRUCTURALE ÎN MOLECULELE DE TIP AH_3 ÎN PROCESELE REDOX INDUSE DE PSEUDOEFECTUL JAHN-TELLER

Iolanta BALAN

Institutul de Chimie al AȘM

Pseudoefectul Jahn-Teller (PEJT) este folosit pentru raționalizarea modificărilor structurale ale moleculelor de amoniac NH_3 și de metil CH_3 în procesele redox prin analizarea modificărilor în simetria și decalajul energetic dintre stările electronice fundamentale și excitate care controlează cuplarea lor PEJT de-a lungul coordonatei de deformare. Valorile numerice ale constantelor de cuplare vibronică au fost estimate prin intermediul adaptării soluțiilor ecuațiilor seculare la profilurile energetice calculate *ab initio*. Se arată că oxidarea moleculei NH_3 prin îndepărtarea unui electron de pe ultimul orbital molecular ocupat (HOMO) duce la suprimarea PEJT și la restabilirea configurației nucleare planare. Reducerea moleculei CH_3 mărește PEJT, ducând la piramidalizarea sa.

Cuvinte-cheie: pseudoefectul Jahn-Teller, procese redox, distorsiuni structurale, parametrii vibronici de cuplaj, stări excitate, amoniac, metil.

STRUCTURAL CHANGES IN AH_3 TYPE MOLECULES IN THE REDOX PROCESS INDUCED BY PSEUDO JAHN-TELLER EFFECT

The Pseudo Jahn-Teller Effect (PJTE) is used to rationalize structural changes in the redox processes of NH_3 and CH_3 molecules by means of analyzing the changes in their symmetry and energy gaps between the ground and lowest excited electronic states that control their PJTE coupling along the distortion coordinates. The numerical values of the vibronic coupling constants were estimated by means of fitting the solutions of the secular equations to the *ab initio* calculated energy profiles. It is shown that oxidation of NH_3 molecule by removing an electron from the high occupied molecular orbital (HOMO) leads to the suppression of the PJTE and to restoration of planar nuclear configuration. Reduction of CH_3 molecule enhances the PJTE, leading to its pyramidalization.

Keywords: pseudo Jahn-Teller effect, redox processes, distortion, vibronic coupling parameters, excited states, ammonia, carbonyl.

Introducere

Orice perturbare a sistemului molecular (excitație, ionizare, coordonare la complexii metalelor de tranziție, schimbarea sarcinii moleculei în procesele redox etc.) modifică starea electronică a sistemului și, în consecință, poate duce la distorsionarea configurației sale nucleare. Cunoașterea originii deformării prezintă nu doar interes teoretic, deoarece multe dintre proprietățile sistemelor moleculare sunt direct legate de structura lor și poate servi drept instrument pentru crearea compușilor cu proprietăți dorite.

Pe de altă parte, este bine cunoscut faptul că pseudoefectul Jahn-Teller (PEJT) este singura sursă de instabilitate a configurațiilor nucleare de simetrie înaltă și de distorsiuni structurale ale oricărui sistem molecular în stări electronice nedegenerate [1-8]. Prin urmare, instabilitatea sistemului molecular ar trebui căutată în stările electronice care se amestecă puternic la deplasările nucleare, și invers. Dacă există instabilitate, ar trebui să existe stări excitate corespunzătoare care cauzează instabilitatea configurației de referință.

În lucrarea de față PEJT a fost folosit pentru explicarea și raționalizarea schimbărilor structurale ale moleculelor de amoniac și de metil în procesele redox. Este bine cunoscut faptul că molecula de amoniac NH_3 are structură piramidală, iar radicalul de metil CH_3 este planar [9-11]. În cazul formelor lor redox (cationul NH_3^+ și anionul de metil CH_3^-), odată cu schimbarea structurii electronice are loc și modificarea configurației nucleare. Reieșind din aceasta se va arăta că modificarea configurației nucleare a formelor redox are loc din cauza supresiei (în cazul cationului NH_3^+) sau amplificării (în cazul anionului de metil CH_3^-) a PEJT. Pentru a demonstra acest lucru, a fost calculată *ab initio* structura electronică în starea fundamentală în configurația planară de simetrie înaltă. Au fost analizate frecvențele vibraționale imaginare și a fost găsită direcția instabilității lor. Apoi au fost calculate mai multe stări electronice excitate și profilurile lor energetice de-a lungul coordonatelor normale de instabilitate; se stabilește, prin simetrie, acele stări excitate care produc instabilitatea stării fundamentale prin intermediul interacțiunilor PEJT. A fost estimată energia de stabilizare PEJT și au fost calculate matematic constantele vibronice care controlează procesul de instabilitate.

Metode generale și detalii de calcul

În abordarea PEJT [1-3] problema stabilității sau instabilității configurației nucleare a sistemului molecular este redusă la estimarea curburii K_{Γ}^{Γ} a suprafeței energetice a potențialului adiabatic (SEPA) al sistemului molecular în direcția coordonatei de deformare Q_{Γ} a configurației înalt simetrice Q_0 . Expresia exactă pentru K a oricărui sistem molecular în starea $|\Gamma\rangle$ fundamentală sau excitată cu privire la deplasările nucleare Q_{Γ} poate fi obținută din teoria perturbațiilor:

$$K_{\Gamma}^{\Gamma} = K_{0\Gamma}^{\Gamma} + K_{v\Gamma}^{\Gamma}. \quad (1)$$

Primul termen al ecuației (1), $K_{0\Gamma}^{\Gamma}$, se numește constanta primară de forță:

$$K_{0\Gamma}^{\Gamma} = \langle \Gamma | (\partial^2 H / \partial Q_{\Gamma}^2)_0 | \Gamma \rangle, \quad (2)$$

unde H – Hamiltonianul sistemului. S-a demonstrat analitic și s-a confirmat printr-o serie de calcule numerice că pentru orice sistem molecular $K_{0\Gamma}^{\Gamma} \geq 0$.

Al doilea termen al ecuației (1), $K_{v\Gamma}^{\Gamma}$, care este întotdeauna negativ:

$$K_{v\Gamma}^{\Gamma} = 2 \sum_{\Gamma'} |F_{\Gamma}^{\Gamma\Gamma'}|^2 / (E_{\Gamma'} - E_{\Gamma}) \quad (3)$$

prezintă contribuția vibronică în SEPA și ia în considerare reducerea lui K_{Γ}^{Γ} datorită relaxării electronilor. Termenul $F_{\Gamma}^{\Gamma\Gamma'}$ din ecuația (3) este constanta cuplajului vibronic între stările $|\Gamma\rangle$ și $|\Gamma'\rangle$:

$$F_{\Gamma}^{\Gamma\Gamma'} = \langle \Gamma | (\partial H / \partial Q_{\Gamma})_0 | \Gamma' \rangle, \quad (4)$$

unde E_{Γ} și $E_{\Gamma'}$ sunt energiile stărilor multielectronice respective.

Notăm că constanta cuplajului vibronic $F_{\Gamma}^{\Gamma\Gamma'}$ și contribuția vibronică la curbura SEPA $K_{v\Gamma}^{\Gamma}$ sunt nenule numai dacă stările $|\Gamma\rangle$ și $|\Gamma'\rangle$ se supun restricției de simetrie: $\Gamma \otimes \Gamma'$ conține Γ .

Instabilitatea configurației nucleare a sistemului molecular (curbura negativă a SEPA) are loc când:

$$|K_{v\Gamma}^{\Gamma}| \geq K_{0\Gamma}^{\Gamma}. \quad (5)$$

Aceasta înseamnă că instabilitatea structurală și distorsiunea (deformarea) configurației nucleare înalt simetrice a oricărui sistem poliatomic în stare nedegenerată se datorează numai PEJT, adică interacțiunii vibronice a stărilor electronice la deplasările nucleare în direcția distorsiunii.

Calculul direct al elementelor de matrice ale cuplajului vibronic implicate în modelul PEJT este destul de dificil matematic. În lucrarea de față valorile numerice ale parametrilor vibronici ($K_{0\Gamma}^{\Gamma}$ și $F_{\Gamma}^{\Gamma\Gamma'}$) au fost estimate prin fitarea datelor *ab initio* a SEPA moleculelor la formulele generale obținute din teoria vibronică:

$$\varepsilon_0(q_{\Gamma}) = \frac{1}{2} K_{0\Gamma}^{\Gamma} q_{\Gamma}^2 + \frac{\Delta_{\Gamma}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Delta_{\Gamma}^2 + 4 F_{\Gamma}^{\Gamma\Gamma'} q_{\Gamma}^2}. \quad (6)$$

Toate calculele au fost efectuate folosind pachetul de programe GAMESS [12]. Pentru toate moleculele considerate, optimizarea geometriei și analiza frecvenței vibraționale în configurațiile plane de simetrie înaltă și de echilibru au fost efectuate prin metoda *ab initio* SCF. Funcțiile de undă ale stărilor electronice fundamentale și excitate în simetria D_{3h} , precum și curbele potențiale de energie de-a lungul coordonatelor a_2 au fost calculate prin metoda RHF-CI (Configuration Interaction – CI), folosind setul de bază 6-31+G(d,p) [13] augmentat cu funcții difuze 3s pe atomii de azot și de carbon. Spațiul activ în metoda CI pentru sistemele moleculare AH_3 a inclus șase orbitali moleculari ocupați și cinci orbitali moleculari neocupați.

Coordonata de instabilitate PEJT

Studiul efectelor vibronice ale oricărui sistem molecular începe de la configurația nucleară de referință a celei mai înalte simetrii posibile. Pentru molecula de amoniac este simetrie D_{3h} pentru configurația nucleară. În cazul moleculelor AH_3 , configurația nucleară plan-trigonală a simetriei D_{3h} este cea inițială. Sistemele AH_3

cu patru atomi au șase grade de libertate vibraționale, care se transformă conform reprezentărilor ireductibile $1A_1 + 1A_2 + 2E$. Termenul a_1' corespunde deplasării total simetrice și este doar variația lungimii legăturii, păstrându-se simetria D_{3h} . Două deplasări de tip e' reduc simetria de la D_{3h} la C_{2v} , adică transformă triunghiul echilateral într-un triunghi isoscel.

Deplasarea simetrizată a_2''

$$Q_{a_2''} = \sqrt{\frac{3m}{M+3m}} z_0 - \sqrt{\frac{M}{3(M+3m)}} (z_1 + z_2 + z_3), \quad (7)$$

corespunde ieșirii din plan a atomului central care transformă configurația nucleară planară inițială D_{3h} în structură piramidală de simetrie C_{3v} (Fig.1). În ecuația (7) M și z_0 – masa și coordonata z a atomului central, m și z_1, z_2, z_3 – masa și coordonatele atomilor de hidrogen.

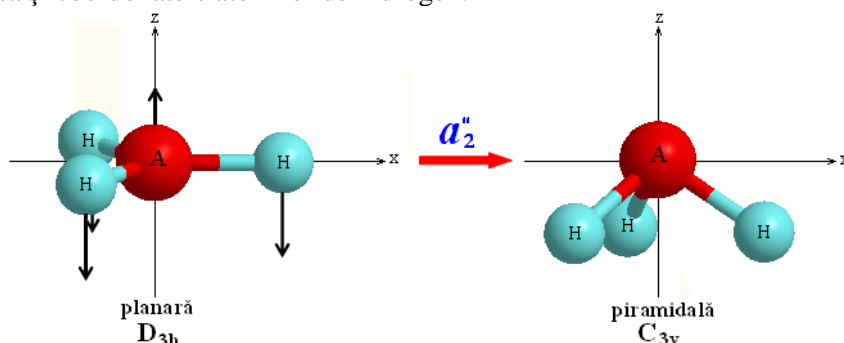


Fig.1. Distorsiunea de tip a_2'' (deplasările atomilor sunt indicate prin săgeți) pentru moleculele AH_3 plane.

Rezultate și discuții

Parametrii geometrici optimizați (lungimea legăturii și unghiul de valență) pentru sistemele NH_3 și CH_3^- în configurațiile planare D_{3h} și de echilibru C_{3v} , precum și frecvența imaginară ($\omega_{\text{imaginară}}$) sunt prezentate în Tabelul 1. Pentru comparație sunt prezentate date experimentale sau calculate extrase din sursa de referință respectivă.

Tabelul 1

Parametrii geometrici optimizați și frecvența imaginară pentru sistemele AH_3 ($A=N, C$) în configurațiile D_{3h} și C_{3v}

	NH_3			CH_3^-		
	D_{3h}	C_{3v}		D_{3h}	C_{3v}	
	calc.	calc.	exp. [14]	calc.	calc.	calc. [15]
R_{A-H} (Å)	0,987	1,001	1,012	1,070	1,117	1,105
$\angle HAH$ (°)	120	107,6	106,7	120	103,114	108,7
d (Å) ^a	-	0,364	0,38	-	0,477	0,52
$\omega_{\text{imaginară}}$ (cm^{-1})	906,97	-	-	871,02	-	-

^a d – ieșirea atomului A din planul atomilor de hidrogen.

Reeșind din datele prezentate în Tabelul 1, valorile parametrilor geometrici pentru molecula NH_3 sunt în bun acord cu datele experimentale; de asemenea, pentru NH_3 comparabile cu valorile experimentale sunt bariera de inversie 5,48 kcal/mol (valoarea experimentală este 5,8 kcal/mol [14]) și momentul dipol 1,859 Debye (valoarea experimentală este 1,482 Debye [14]). Pentru anionul CH_3^- bariera de inversie calculată este de 5,03 kcal/mol. În cazul cationului NH_3^+ în simetria D_{3h} lungimea legăturii N-H este 1,082 Å, fiind cu aproximativ 0,1 Å mai lungă, iar valoarea energiei totale este cu 8,35 eV sau (192,55 kcal/mol) mai înaltă comparativ cu molecula neutră. Date experimentale pentru anionul CH_3^- lipsesc, de aceea pentru comparare au fost folosite datele calculului efectuate de alți cercetători [15] în configurația neplanară cu simetria C_{3v} . Pentru radicalul CH_3 lungimea legăturii C-H în configurația planară este 1,011 Å (valoarea experimentală este 1,079 Å [15]), fiind cu 0,06 Å mai scurtă decât lungimea C-H în anion.

Studiul structurii electronice în configurația nucleară planară D_{3h} arată că starea fundamentală pentru aceste molecule este nedegenerată: ${}^1A_1'$ – moleculele NH_3 și CH_3^- și ${}^2A_2''$ – moleculele NH_3^+ și CH_3 (a se vedea Figura 2). Conform teoriei PEJT, moda distorsiunii anumite a configurației nucleare trebuie să se conțină în produsul stărilor multielectronice implicate în PEJT. În cazul sistemelor AH_3 distorsiunea de tip a_2'' este determinată de interacțiunea vibronică a stărilor A_1' și A_2'' . Astfel, în cazul când starea fundamentală este ${}^M A_1'$ se va lua în considerare starea excitată ${}^M A_2''$, și invers: când starea fundamentală este ${}^M A_2''$ se va lua în considerare starea excitată ${}^M A_1'$ (unde M este multiplicitatea). În Figura 2 este reprezentată diagrama stărilor multielectronice fundamentale și excitate pentru moleculele NH_3 , NH_3^+ , CH_3 și CH_3^- . Stările multielectronice excitate respective se obțin prin excitațiile monoelectronice în spațiul OM de valență activi. Prima stare excitată ${}^1A_2''$ a moleculei de amoniac, formată prin excitația monoelectronică de pe HOMO a_2'' pe orbitalul Rydberg 3s, dă o contribuție K_v negativă mică la curba SEPA [16]. Astfel, se va lua în considerare a doua stare excitată ${}^1A_2''$ formată prin excitația monoelectronică de pe HOMO a_2'' pe orbitalul $4a_1'$, care este un OM de antilegătură N-H (a se vedea Figura 3).

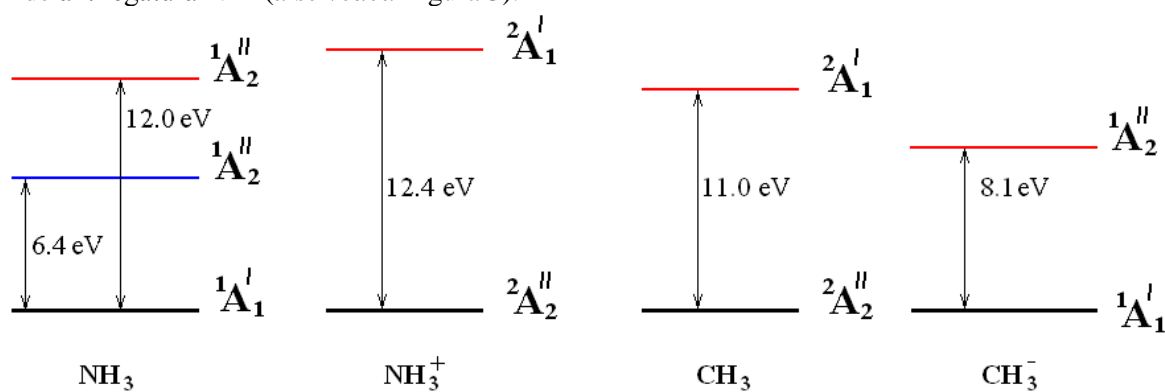


Fig.2. Diagrama stărilor multielectronice fundamentale și excitate pentru moleculele NH_3 , NH_3^+ , CH_3 și CH_3^- .

Din diagrama OM (Figura 3) se observă că ultimul orbital populat (orbitalul HOMO) al moleculei NH_3 este de tip a_2'' ocupat de doi electroni, ceea ce determină starea fundamentală ${}^1A_1'$. Același orbital HOMO de simetria a_2'' al cationului NH_3^+ este populat de un singur electron, iar starea fundamentală va fi ${}^2A_2''$. În cazul moleculelor CH_3 și CH_3^- situațiile sunt similare cu cele ale moleculelor NH_3^+ și NH_3 , respectiv.

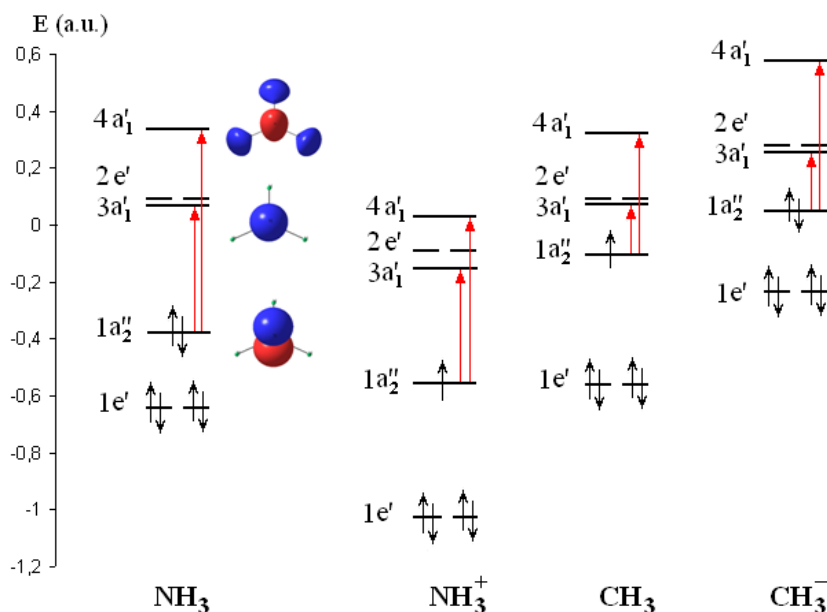


Fig.3. Diagrama energetică a OM pentru moleculele NH_3 , NH_3^+ , CH_3 și CH_3^- . Prin săgeți sunt indicate excitațiile monoelectronice ce produc stările excitate de simetriile respective A_1' și A_2'' .

Orbitalul HOMO de tip a_2'' în molecula CH_3 este populat de un singur electron, starea fundamentală fiind ${}^2A_2''$, iar în cazul anionului CH_3^- același orbital este dublu populat, starea fundamentală fiind ${}^1A_1'$. Astfel, transferul de sarcină de la sau la molecula respectivă schimbă popularea OM, nu și funcțiile OM. În toate cazurile, orbitalul HOMO de tip a_2'' este în totalmente orbitalul $2p_z$ al atomului central de azot sau de carbon. Orbitalul LUMO de tip a_1' este orbitalul Ridberg $3s$ al azotului sau carbonului, iar orbitalul LUMO+2 de tip a_1' este un OM de antilegătură cu componența $\{2s^{\text{N}} - (1s^{\text{H1}} + 1s^{\text{H2}} + 1s^{\text{H3}})\}$.

Secțiunea transversală a SEPA pentru stările multielectronice fundamentală ${}^1A_1'$ și excitată ${}^1A_2''$ pentru molecula NH_3 și a secțiunii transversale pentru starea fundamentală ${}^2A_1'$ pentru cationul NH_3^+ de-a lungul coordonatei de instabilitate este reprezentată în Figura 4.

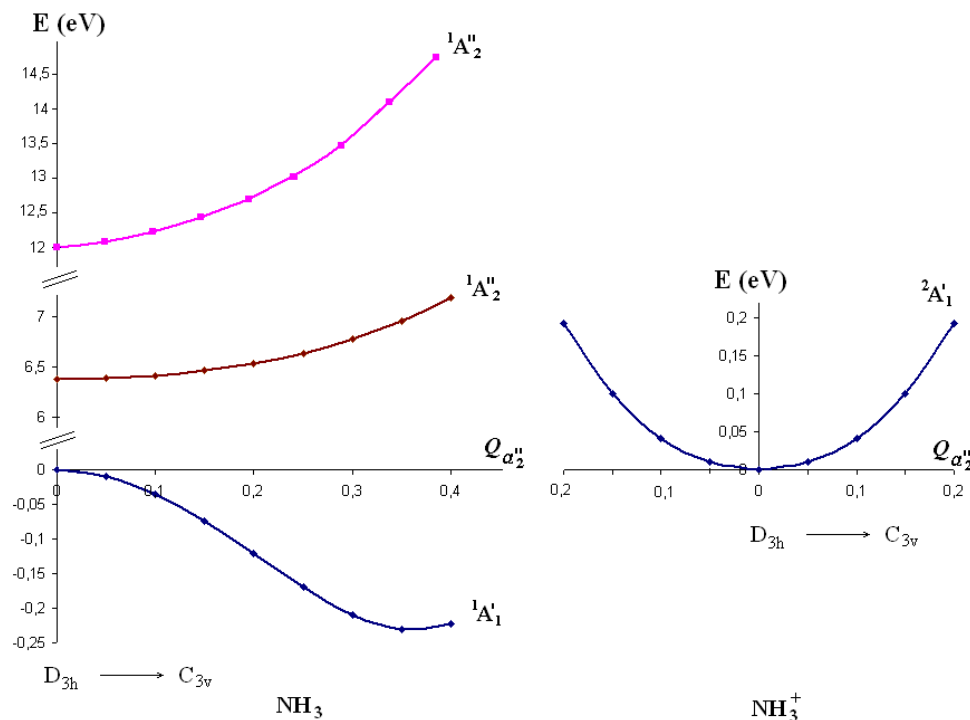


Fig.4. Secțiunea transversală a SEPA a moleculelor NH_3 și NH_3^+ de-a lungul coordonatei de deformare $Q_{a_2''}$.

Prin fitarea curbelor la formulele analice din teoria PEJT (ecuația (6)) se obțin valorile parametrilor vibronici (*a se vedea* Tabelul 2), care cantitativ descriu instabilitatea sistemelor moleculare respective.

Tabelul 2

Parametrii vibronici calculați pentru sistemele moleculare NH_3 , NH_3^+ , CH_3^- și CH_3

	NH_3	NH_3^+	CH_3^-	CH_3
K_0	4,92	7,39	4,70	6,40
F	8,93	8,93	6,86	6,86
Δ	12,01	12,40	8,11	11,00
K_v	-11,88	-5,94	-11,62	-5,81
K	-6,96	1,45	-6,92	0,59

Observăm că pentru molecula NH_3 neutră $K < 0$, adică ea este instabilă cu privire la piramidalizare. Când molecula NH_3 se oxidează, are loc îndepărtarea unui electron de pe orbitalul HOMO de tip a_2'' (orbitalul $2p_z$ al atomului N), ceea ce reduce de două ori contribuția negativă a PEJT la curbura SEPA produsă de stările excitate A_2'' . Într-adevăr, deoarece stările excitate sunt formate prin excitația unui electron, în aproximația OM $F = \sqrt{2}f$, unde f este constanta de cuplare vibronică orbitală [1]:

$$f_2 = \langle a_2'' | (\partial H / \partial Q_{a_2''})_0 | 4a_1' \rangle \quad (8)$$

Pentru molecula NH_3 neutră avem $K_v(\text{NH}_3) \approx -4f^2/\Delta$. Pentru cationul NH_3^+ aceste valori devin egale cu $K_v(\text{NH}_3^+) \approx -2f^2/\Delta$. Adică, pentru NH_3^+ contribuția vibronică $K_v(\text{NH}_3^+)$ la curbura SEPA devine egală cu $-5,94 \text{ eV}/\text{Å}^2$.

În plus, oxidarea mărește și valoarea lui K_0 . Aceasta rezultă din faptul că în aproximația mono-electronică constanta de forță K_0 este egală cu suma elementelor de matrice mono-electronice K_0^{en} și a interacțiunii nucleu-nucleu K_0^{nn} :

$$K_0 = K_0^{\text{en}} + K_0^{\text{nn}} \quad (9)$$

Componentele electron-nucleu și nucleu-nucleu ale K_0 sunt, respectiv:

$$K_0^{\text{en}} = \sum_l^{\text{occ}} n_l k_0(l) = \sum_l^{\text{occ}} n_l \langle l | \sum_\alpha (\partial^2 h(l) / \partial Q^2)_0 | l \rangle,$$

$$K_0^{\text{nn}} = \sum_l^{\text{occ}} \frac{\partial^2}{\partial Q^2} \left(\sum_{\alpha > \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \right)_0, \quad (10)$$

unde: $k_0(l)$ sunt contribuțiile orbitale ale OM ocupați la K_0 , n_l – numărul de ocupație al l -lea OM, $h(l)$ – operatorul Coulomb mono-electronic, Z_α și Z_β – sarcinile nucleelor.

Pentru molecula NH_3 neutră contribuția orbitală a HOMO $k_0(a_2'')$ este negativă și este egală cu $-4/15 q_p \xi_p^3$, dacă nucleul este deplasat de-a lungul axei orbitalului p corespunzător [16]. Aici ξ_p este exponentul Slater al OA p și q_p este popularea OA p . Valoarea calculată pentru OA $2p_z$ a atomului de azot este egală cu $-2,47 \text{ eV}/\text{Å}^2$. Astfel, în comparație cu molecula neutră NH_3 , valoarea lui K_0 pentru cation crește și devine egală cu $K_0(\text{NH}_3^+) = 7,39 \text{ eV}/\text{Å}^2$. Sumând K_0 și K_v a cationului obținem valoarea rezultată a curburii SEPA pentru NH_3^+ , care este pozitivă și egală cu $K = 1,45 \text{ eV}/\text{Å}^2$. Aceasta înseamnă că cationul NH_3^+ este stabil în configurația nucleară cu simetrie înaltă D_{3h} . Calculele numerice și analiza frecvenței vibrațiilor nu indică nicio frecvență imaginară în acest sistem. Prin urmare, oxidarea moleculei NH_3 conduce la slăbirea PEJT și la refacerea configurației nucleare planare. Același efect de supresie a PEJT și de restabilire a configurației planare se observă și în cazul stărilor excitate ale moleculei NH_3 care sunt planare [17].

În cazul radicalului CH_3 și al anionului CH_3^- situația este inversă: forma neutră este stabilă în configurația planară, iar în procesul de reducere odată cu anexarea unui electron configurația planară devine instabilă și devine piramidală. Acest fapt este demonstrat, ca și în cazul amoniului, calitativ – prin forma curbelor dependenței stărilor fundamentale de coordonata de deformare a_2'' și cantitativ – prin valoarea calculată a constantei K : $K(\text{CH}_3) = 0,59 \text{ eV}/\text{Å}^2$ și $K(\text{CH}_3^-) = -6,92 \text{ eV}/\text{Å}^2$. Grupa metil în oarecare compus are configurația piramidală datorită transferului de sarcină orbitală pe p -OA perpendicular planului moleculei, situația devenind similară cu a anionului de metil.

Concluzii

S-a aratat că forța motrice a distorsiunii de tip a_2'' a moleculelor AH_3 și a formelor lor oxidate sau reduce este PEJT. Principala contribuție negativă la curbura SEPA a stărilor fundamentale provine din starea excitată, care este formată prin excitarea unui electron de pe orbitalul HOMO de tip a_2'' către OM neocupat de simetrie corespunzătoare.

A fost analizat modul în care oxidarea și reducerea influențează PEJT rezultând fie distorsiuni suplimentare (CH_3^-), fie restabilirea configurației planare (NH_3^+). S-a aratat că oxidarea moleculei de amoniac conduce la suprimarea PEJT și la restaurarea configurației nucleare planare. Reducerea radicalului de metil are ca rezultat mărirea PEJT, conducând la distorsionarea configurației nucleare planare a carboanionului obținut.

Referințe:

1. BERSUKER, I.B. *The Jahn-Teller Effect*. Cambridge University Press, 2006, p.616.
2. BERSUKER, I.B. *Electronic structure and properties of transition metal compounds*. John Wiley & Sons, USA, 2010. 759 p.
3. GORINCHOY, N.N., BALAN, I., BERSUKER, I.B. Jahn-Teller, pseudo Jahn-Teller, and Renner-Teller effects in systems with fractional charges. In: *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, vol.976, p.113-119. DOI:10.1016/j.comptc.2011.08.013.

4. GORINCHOY, N.N., BERSUKER, I.B. Pseudo Jahn-Teller effect in control and rationalization of chemical transformations in two-dimensional compounds. In: *Journal of Physics: Conf. Series*, 2017, vol.833(1), p.1-11. DOI:10.1088/1742-6596/833/1/012010.
5. ILKHANI, A.R., GORINCHOY, N.N., BERSUKER, I.B. Pseudo Jahn-Teller effect in distortion and restoration of planar configurations of tetra-heterocyclic 1,2-diazetes $C_2N_2E_4$, E = H, F, Cl, Br. In: *Chemical Physics*, 2015, vol.460, p.106-110. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.07.015>.
6. GERU, I., GORINCHOY, N., BALAN, I. Pseudo Jahn-Teller origin of the proton tunneling in Zundel cation containing water cluster. In: *Ukr. J. Phys.*, 2012, vol.57, no.11, p.1149-1155.
7. OGURTSOV, I., GORINCHOY, N., BALAN, I. Vibronic origin of the $H_3\dot{O}$ metastability. In: *J. Mol. Struct.*, 2007, vol.838, p.107-111.
8. OGURTSOV, I.Ya., BALAN, I., GORINCHOY, N.N., MUNTEANU, G. The D_{2h} versus D_{2d} nuclear symmetry competition in the C_nH_4 molecules (n=2,3,4,5). Pseudo Jahn-Teller approach. In: *Annals of West Univ. of Timisoara, Series of Chemistry*, 2003, vol.12, no.3, p. 1233-1242 (RomPhysChem 11, 2-5 september 2003).
9. HERZBERG, G. *Electronic spectra of polyatomic molecules*. D.Van Nostrand Company, Canada, 1966. 745 p.
10. SCHAEFER, H.F. *Applications of electronic structure theory*. New York: Plenum Press, 1977. 453 p.
11. HATANO, Z., NOMURA, T., TANAKA, K. Calculation of Excited states of H_2O and NH_3 by the one-center expansion approximation. In: *International Journal of Quantum Chemistry*, 1978, vol.13, p.207-220.
12. GRANOVSKY, A. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>; SCHMIDT, M.W. et.al. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. In: *J. Comput. Chem.*, 1993, vol.14(11), p.1347-1363; DOI: 10.1002/jcc.540141112.
13. HEHRE, W.J., DITCHFIELD, R., POPLE, J.A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. In: *J. Chem. Phys.*, 1972, vol.56, p.2257-2261.
14. RAUK, A., ALLEN, L.C., CLEMENTI, E. Electronic Structure and Inversion Barrier of Ammonia. In: *The Journal of Chemical Physics*, 1970, vol.52, p.4133-4144. DOI: 10.1063/1.1673621.
15. DIXON, D.A., FELLER, D., PETERSON, K.A. Accurate Calculations of the Electron Affinity and Ionization Potential of the Methyl Radical. In: *J. Phys. Chem. A*, 1997, vol.101, p.9405-9409.
16. BERSUKER, I.B., GORINCIOI, N.N., POLINGER, V.Z. On the origin of dynamic instability of molecular systems. In: *Theoret. Chim. Acta*, 1984, vol.66, p.161-172.
17. HOFFMANN, R. Geometry Changes in Excited States. In: *Pure and Appl. Chem.*, 1970, vol. 24(3), p.567-584.

Prezentat la 23.06.2017

CZU: 543.257.1:546.76

ELECTROD FLUOR-SELECTIV

Mariana DÎRU, Ecaterina VÎLCU

Universitatea de stat din Moldova

A fost preparat un senzor anionic specific, bazat pe pivalatul trinuclear al cromului(III) ca material electroactiv încorporat în membrana PVC plastifiată. Senzorul prezintă răspuns Nernstian (55,78 mV/decadă) în intervalul de concentrație 10^{-1} - 10^{-4} mol/L cu limita de detecție $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L pentru anionul fluorură. Domeniul optim de pH de funcționare a electrodului asamblat este >5 . Senzorul dat are un timp de răspuns de 30-60 s și reproductibilitatea rezultatelor se menține timp de 3 luni. Coeficienții potențiometrici ai selectivității au fost determinați prin metoda soluțiilor separate. A fost realizată aplicarea acestor electrozi la analiza pastei de dinți ce conține fluorură și rezultatele experimentale au fost comparate cu datele de pe prospect.

Cuvinte-cheie: potențiometrie, electrod fluor-selectiv, pivalatul trinuclear al cromului(III).

FLUORIDE-SELECTIVE ELECTRODE

A specific anionic sensor has been prepared, based on trinuclearchromium(III) pivalate as sensing material incorporated into the plasticized PVC-membrane. The sensor exhibited Nernstian response (55,78 mV/decade) in the region between 10^{-1} - 10^{-4} mol/L with a detection limit of $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L for fluoride. The working pH of the electrode was in the 5-6 range. The sensor has a response time 30-60 s and can be used for least 3 month. The potentiometric selectivity coefficients were determined by separate solution method. Application of these electrodes to the analysis of toothpaste containing fluoride has been realized and experimental results have been compared with the data on the prospectus.

Keywords: potentiometry, fluoride-selective electrode, trinuclearchromium(III) pivalate.

Introducere

Fluorul apare în mod natural în toate tipurile de apă. De obicei, apele de suprafață și apele marine au concentrație scăzută de fluor, în timp ce apele subterane pot conține niveluri ridicate de fluor, deoarece sunt în contact cu mai multe minerale anorganice ce conțin acest element. Nivelul scăzut de fluor poate ajuta la prevenirea cariilor dentare, însă cresc șansele de osteoporoză și fracturi. Cu toate acestea, surplusul de fluor în organism conduce la apariția unei boli numite *fluoroză* – dinții bolnavilor se acoperă cu pietre, se distrug și se rod ușor până la gingii, care au colorația maro și/sau corodează dinții permanenți. De exemplu, copiii sub 9 ani nu ar trebui să bea apă care are mai mult de 2 mg/L de fluorură de sodiu pentru a nu depăși doza zilnică admisibilă [1]. În acest context, necesitatea monitorizării / determinării conținutului de fluor în diferite probe este vitală. Metodele actuale de analiză a fluorului sunt: cromatografie ionică [2]; potențiometrie directă cu utilizarea electrodului F⁻ selectiv [3]; spectrofotometrie [4]. Una dintre cele mai avantajoase metode de analiză a fluorului este potențiomtria directă. Aceasta se bazează pe măsurarea cât mai exactă a potențialului de electrod. Funcționarea normală și eficiență a electrozilor ion-selectivi (EIS) este condiționată de anumiți factori, ca: temperatura, natura materialului electroactiv, prezența ionilor interferenți, a agenților tensioactivi neionizați [5]. Astfel, chimia analitică modernă studiază în mod intens asemenea senzori, cunoscând că de buna lor funcționare depinde autenticitatea informațiilor pe care o transmit despre sistemul analitic [6]. În această lucrare ne-am propus să studiem posibilitatea utilizării pivalatului trinuclear al cromului(III) în calitate de material electroactiv pentru electrod F⁻ selectiv cu membrană polimerică.

I. Partea experimentală

I.1. Reactivi și metode de cercetare

Reactivii organici și anorganici de calitate superioară (97,00-99,99%) au fost procurați de la companiile „Sigma-Aldrich”, „Acros Organics” sau „Alfa Aesar”, fiind folosiți în sinteză fără o purificare prealabilă.

Spectroscopia IR. Spectrele IR au fost înregistrate în Laboratorul „Materiale avansate în biofarmaceutică și tehnică” al USM, în domeniul $550 \div 4000 \text{ cm}^{-1}$.

I.2. Metode de sinteză

Sinteza fluorurii de (μ_3 -oxo)-hexa(pivalato)triaquatricrom(III)

O probă de pivalat inițial (anionul pivalat în sfera externă), cu masa de 0,2000 g, a fost dizolvată în 5-8 mL de acetonă, la ea fiind adăugate 0,0135 g de florură de sodiu (NaF). Soluția formată a fost agitată circa 30 de minute la agitatorul magnetic. Produsul de culoare verde a fost separat prin filtrare, spălat cu soluție apoasă alcoolică și recristalizat din acetonă. Randamentul constituie 80%. Pivalatul obținut este solubil în tetrahidrofuran, nitrobenzen, acetonă, alcool; parțial solubil în eter și insolubil în apă.

I.3. Prepararea membranei polimerice și asamblarea electrodului [6]

O probă de clorură de polivinil (PVC) cu masa de 0,300 g se dizolvă prin agitare în tetrahidrofuran și spre sfârșit se adaugă 0,300 g plastifiant (NE)- eterul 2-nitrofenilolitic. După omogenizarea amestecului se adaugă 0,900 g de nitrobenzen, care conține 0,020 g de material electroactiv ($\text{Cr}_3\text{O}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}$) plus 4,4'-bipiridil-0,007g, și se agită bine. Sistemul obținut se toarnă într-o capsulă Petri cu diametrul de 50 mm și se lasă pentru 24 de ore, timp suficient pentru evaporarea tetrahidrofuranului. Raportul de masă a componentelor polimer : plastifiant : nitrobenzen a fost păstrat pentru toate membranele 1:1:3. Partea de masă a ionoforului în membrană nu a depășit 2%. La expirarea acestui timp se formează un film subțire cu grosimea de ~0,5 mm, din care se taie discuri cu diametrul 12 mm, care se încheie cu o soluție de polimer în tetrahidrofuran la capătul tubului polimeric pregătit anterior (tub din PVC). Sensorii confecționați au fost condiționați în soluție de fluorură de sodiu cu concentrația de 0,1 mol/L timp de 24 de ore. Cavitatea tubului suport al fiecărui senzor se umple cu o soluție internă care conține 2,0 mL de NaF ($C = 10^{-1}$; 10^{-2} sau 10^{-3} mol/L) și 0,2 mL de KCl ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L).

I.4. Aparatură și accesorii

Măsurarea tensiunii electromotoare (TEM) pentru soluțiile de F^- cu diferite concentrații s-a efectuat cu ajutorul unui pH-metru-milivoltmetru 3310 JENWAY. Ca electrod de referință a fost utilizat electrodul de Ag/AgCl, iar cel indicator – confecționat în acest studiu. Reprezentarea schematică a celulei electrochimice pentru sistemul dat este:

Ag, AgCl/ KCl_{sat} / soluția analizată/ membrana PVC/ $\text{F}^-(0,100 \text{ mol/L})$, KCl(0,005 mol/L)/ AgCl, Ag

II. Rezultate și discuții

Carboxilații trinucleari ai cromului(III) au fost studiați anterior, de către colaboratorii Facultății de Chimie și Tehnologie Chimică, Departamentul Chimie, în calitate de ionofori pentru electrozi senzitivi la prezența anionilor: perchlorat, nitrat, salicilat, laurilsulfat, perenat, tetrafenilborat, tiocianat [7]. Astfel, a fost demonstrată posibilitatea utilizării acestor combinații coordinative în calitate de material electroactiv pentru electrozi anion-selectivi. Pentru a îndeplini scopul acestei lucrări, în primul rând a fost sintetizat pivalatul trinuclear al cromului(III) cu anionul fluorură în sfera externă. Acest compus a fost studiat prin metoda IR. Din spectru se pot evidenția benzile caracteristice pentru grupele metil $\lambda = 2900 \text{ cm}^{-1}$, carbonil $\lambda = 1605 \text{ cm}^{-1}$.

Electrodul cu membrana PVC plastifiată cu 2-nitrofeniloliteer (NE) și ionofor pivalatul trinuclear al Cr(III) prezintă un răspuns nernstian ($55,778 \text{ mV/pC}$) în intervalul de concentrații $1 \cdot 10^{-1}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ M. Curba este caracteristică electrozilor anion-selectivi, acceptabilă pentru măsuri potențiometrice cu electrozi ion-selectivi la specia cu sarcina -1 și indică limita de detecție $2,0 \cdot 10^{-5}$ M.

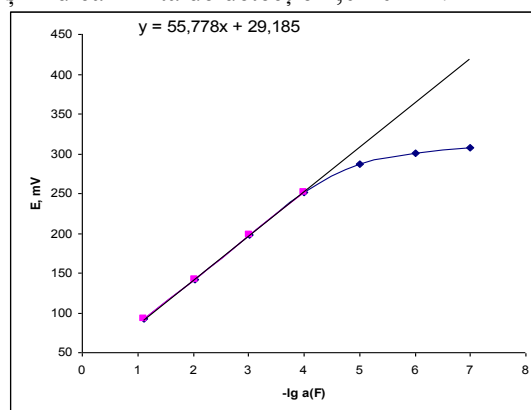


Fig.1. Curba de calibrare a electrodului F^- - selectiv.

Senzorul dat are un timp de răspuns de 30 - 60 s și reproductibilitatea rezultatelor se menține timp de 3 luni. După această perioadă se micșorează valoarea pantei, iar măsurările sunt însoțite de erori mai mari decât cele acceptabile.

Un alt parametru caracteristic al EIS este domeniul optim de pH de funcționare, care reprezintă influența concentrațiilor ionilor de hidrogen din soluții asupra răspunsului senzorului într-un anumit domeniu de pH. Deoarece F⁻ provine de la un acid slab, pentru determinarea domeniului optim de pH de funcționare a electrozului asamblat este necesară diagrama de distribuție a speciilor acestui acid în funcție de pH. Pentru acidul HF cu $K_a=6,3 \cdot 10^{-4}$ ($pK_a=3,2$) se poate trasa următoarea diagramă (Fig.2):

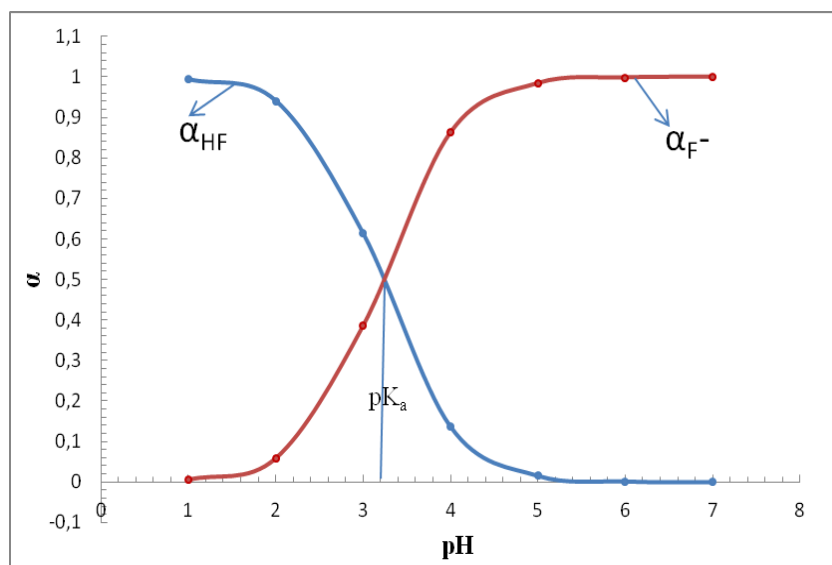


Fig.2. Diagrama de distribuție a speciilor acidului fluorhidric în funcție de pH.

Se observă că la pH mic (sub valoarea 2) specia predominantă în soluție este forma neionizată (HA, adică HF). Pe de altă parte, la valori ale pH-ului peste 5 forma dominantă este cea ionizată (A⁻, adică F⁻). Până la pH = 5 în soluție sunt prezente ambele forme – HF și F⁻. Deoarece electrozului este sensibil doar la specia F⁻, este necesar ca soluțiile analizate să fie caracterizate de pH ≥ 5, ca să excludem prezența formei moleculare.

Selectivitatea EIS este de asemenea un parametru caracteristic al senzorului; el definește capacitatea unui electrod ion-selectiv pentru a distinge ionul primar de alți ioni în aceeași soluție. Astfel, coeficientul de selectivitate exprimă abilitatea electrodului de a răspunde preferențial la ionul primar A, față de interferenții B [8]. Conform ecuației Nernst-Nikolski-Eisenmann, dacă termenul $K_{A,B}^{pot}$ are valoare subunitară, electrozului este selectiv pentru A, iar dacă este supraunitară, electrozului este selectiv față de B.

Ecuația Nikolsky-Eisenman

$$E = constant + \frac{2,303RT}{z_A F} \lg \left[a_A + K_{A,B}^{pot} a_B^{\frac{z_A}{z_B}} + K_{A,C}^{pot} a_C^{\frac{z_A}{z_C}} + \dots \right]$$

E – potențialul unei celule (V) atunci când singurele variabile sunt activități în soluția de testare;

R – constanta gazului egală cu 8,314510 J K⁻¹·mol⁻¹;

T – temperatura absolută (în K);

F – constanta Faraday egală cu 9,6485309 x 10⁴ C·mol⁻¹;

a_A – activitatea ionului, A;

a_B și a_C – activitățile ionilor interferenți, respectiv B și C;

$K_{A,B}^{pot}$ – coeficientul de selectivitate potențiomtric pentru ionul B (interferent) în raport cu ionul principal A (în cazul nostru F⁻);

z_A – numărul de sarcină: un număr întreg cu semnul și mărimea corespunzătoare sarcinii ionului principal, A;

z_B și z_C – numerele de sarcină corespunzătoare sarcinii ionilor de interferență, respectiv B și C.

În această lucrare constantele de selectivitate (Tab.1) au fost calculate prin metoda soluțiilor separate, măsurându-se potențialul în soluție de F^- 0,1 mol/L și ion genant 0,1 mol/L.

Tabelul 1

Selectivitatea potențimetrică $-\lg K(F/X)$ a electrodului confecționat

Ionul genant	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Br^-	NO_3^-	BF_4^-	I^-	ClO_4^-	SCN^-
$-\lg K$	3,99	3,04	2,79	2,38	2,28	2,07	1,67	1,27

Din rezultatele prezentate pot fi formulate următoarele concluzii: cu cât $-\lg K$ este mai mic, cu atât interferența este mai mare, de unde rezultă că efecte genante prezintă ionii de SCN^- , ClO_4^- , I^- , BF_4^- , însă mai tolerantă este prezența ionilor de NO_3^- , Br^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . SCN^- prezintă interferențe când concentrația lui este de $\approx 18,6$ ori mai mare decât cea a F^- , iar HCO_3^- când $10^{3,99} = 9772$ ori mai mare.

Astfel, parametrii caracteristici ai senzorului confirmă faptul că pivalatul trinuclear al cromului(III) poate fi utilizat în calitate de ionofor pentru electrod F^- -selectiv, cu membrană PVC.

Senzorul fluor-selectiv confecționat a fost testat ca electrod indicator pentru determinarea conținutului de fluor, prin titrare potențimetrică, într-o probă model – NaF și una reală – pastă de dinți ce conține fluor – „Sensodyne” (proba reală). În calitate de titrant a fost folosită soluția standard de clorură de bariu.

Tabelul 2

Rezultatele determinării conținutului de fluor

	Proba model	Proba reală
$m(F) t$	4158 ppm	1450 ppm
$m(F) ex$	3988 ppm	1386 ppm
ϵ	4,09 %	4,41 %

Eroarea analizelor potențimetrică este mai mică de 5%.

Concluzii

A fost asamblat un nou electrod fluor-selectiv, cu membrană polimerică, ce are ca ionofor pivalatul trinuclear al cromului(III). Senzorul este caracterizat de parametri analitici acceptabili pentru măsurări potențimetrică.

Referințe:

1. GULEA, A. ș.a. *Elementele chimice în viața omului*. Chișinău, ARC, 2007, 96 p.
2. BARGHOUSHI, Z., AMEREIH, S. Spectrophotometric Determination of Fluoride in Groundwater Using Resorcin Blue Complexes. In: *American Journal of Analytical Chemistry*, 2012, no.3, p.651-655.
3. RAJKOVIĆ, M.B., and NOVAKOVIĆ I.D. Determination of fluoride in drinking water and tea infusions using fluoride ion selective electrode. In: *Journal of Agricultural Sciences*, 2007, vol.52, no.2, p.155-168.
4. SARATHCHANDRAPRAKASH, N.K., BALAJI, J., MANRAL, K. A simple Gas Chromatography Method Developed for Fluoride Content Quantification in Oral Hygiene Formulations by Using Capillary Column. In: *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2014, vol.3, Issue 12, p.18269-18273.
5. REVENCO, M., MARTIN, M. Noi materiale electroactive pentru membranele senzorilor potențimetrici. În: *Anale Științifice ale USM. Seria „Științe reale”*, 2006, p.90-97.
6. KEKEDY, L. *Senzori potențimetrici metalici și ion-selectivi*. București, 1973. 189 p.
7. DÎRU, M. *Senzori potențimetrici pe baza pivalaților trinucleari ai cromului(III)*: Autoreferat al tezei de doctor. Chișinău, 2012. 26 p.
8. BUCK, R., LIDNER, E. Recommendation for nomenclature of ion-selective electrodes. In: *Pure & App. Chem.*, 1994, vol.66, no.12, p.2527-2536.

Prezentat la 15.11.2017

CZU: 541.13:661.184.23+553.611.6

STRATUL DUBLU ELECTRIC AL MONTMORILONITULUI.

III. CARACTERISTICILE STRATULUI COMPACT STERN

Vasile RUSU

Institutul de Chimie al AȘM

Analizei au fost supuse caracteristicile stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și a suprafeței laterale ale montmorilonitului. A fost estimată grosimea stratului compact Stern (δ) din datele dimensiunilor ionilor după Marcus. Potrivit calculelor efectuate pentru H-montmorilonit, constanta dielectrică locală ϵ_r^1 în stratul compact este estimată de ordinul $\epsilon_r^1 \approx 7,2$ pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale și de ordinul $\epsilon_r^1 \approx 8,5$ pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței laterale. Potențialul Ψ_0 estimat pentru aceste suprafețe este de același ordin ($-0,083 \div -0,084$ V). Pentru Al- montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, constantele dielectrice locale constituie $\epsilon_r^1 \approx 9$ și $\epsilon_r^1 \approx 12$, corespunzător pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale și a suprafeței laterale. Potențialul Ψ_0 estimat pentru aceste suprafețe ($-0,121 \div -0,117$ V) este în concordanță cu valorile stabilite din modelul Gouy-Chapman. Au fost estimate mărimile capacității electrice a stratului compact Stern pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu, aplicând constantele dielectrice locale ϵ_r^1 determinate și grosimea stratului compact obținută din datele dimensiunilor ionilor după Marcus. Comparând rezultatele obținute pentru H-montmorilonit și pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, se constată creșterea capacității electrice în stratul Stern, pe măsura micșorării grosimii stratului Stern.

Cuvinte-cheie: H-montmorilonit, Al-montmorilonit intercalat, strat dublu electric.

MONTMORILLONITE EDL. III. CHARACTERISTICS OF STERN COMPACT LAYER

It was performed analysis of the characteristics of the electric double layer (EDL) close to the basal surface and edge surface of H-montmorillonite and pillared Al-montmorillonite. The thickness of compact layer (Stern layer) was estimated on the basis of ions dimensions proposed by Marcus. For H-montmorillonite, the dielectric constant for Stern layer is about $\epsilon_r^1 \approx 7,2$ for EDL in the proximity of the basal surface and about $\epsilon_r^1 \approx 8,5$ for EDL in the proximity of the edge surface, while the surface potential Ψ_0 for these surfaces is about $-0,083 \div -0,084$ V. For pillared Al-montmorillonite, the corresponding dielectric constants for these surfaces are $\epsilon_r^1 \approx 9$ and $\epsilon_r^1 \approx 12$, and the the surface potential $-0,121 \div -0,117$ V in accordance with values established from Gouy-Chapman model. The electrical capacity of compact layer was estimated on the basis of established characteristics (δ , ϵ_r^1) and was established the increasing of electrical capacity as the thickness of compact layer is decreasing.

Keywords: H-montmorillonite, pillared Al-montmorillonite, electrical double layer.

Introducere

Structura stratului dublu electric și semnificația unor caracteristici esențiale continuă a fi subiectul discuțiilor timp de peste 100 de ani, cum demonstrează și cele mai recente lucrări în acest domeniu [1-5]. Tradițional, prezența stratului Stern este invocată pentru raționalizarea diferenței dintre potențialul suprafeței în raport cu Zeta-potențialul. De fapt, potențialul suprafeței sistemelor disperse deocamdată nu poate fi măsurat direct, așa că măsurările cantitative ale potențialului stratului Stern și determinarea altor caracteristici în planul extern Helmholtz rămân de asemenea imposibile.

Aplicarea metodei spectroscopiei fotoelectronice cu raze X (XPS) se dovedește a fi foarte perspectivă pentru determinarea potențialului suprafeței nano-particulelor dispersiilor, de exemplu ale silicei (SiO_2) în mediu apos, determinarea influenței diferiților electroliți, stabilirea unor caracteristici importante ale stratului dublu electric [5].

Densitatea de sarcini σ_0 pe suprafața solidului este determinată în [5] din curbele de pH obținute din titrări pH-metrice. Potențialul suprafeței Ψ_0 este determinat la pH-ul 10, aplicând metoda spectroscopiei fotoelectronice cu raze X (XPS). Din rezultatele obținute se constată că grosimea stratului Stern (d_{Stern}) crește linear pe măsura creșterii razei cationilor hidratați (estimate conform Kielland [6]). În toate cazurile, mărimea d_{Stern} estimată depășește raza cationilor hidratați cu cca 2,1-2,7 Å, ceea ce constituie aproximativ grosimea unui strat molecular de apă. Rezultatele confirmă, propriu-zis, viziunea modelului Stern, în care contraionii (*ionii Stern*) sunt localizați în planul la distanța δ de la suprafață, stratul compact incluzând un strat de molecule de apă [5,7].

Aplicarea modelului Gouy-Chapman sau a modelului Stern în cazul mineralelor argiloase, îndeosebi pentru montmorilonit, generează un șir de întrebări, în primul rând legate de interpretarea chimiei suprafeței solidului și privind caracteristicile electrostatice [8]. Pentru modelarea dinamicii potențialului electrostatic la interfața montmorilonit – soluție au fost aplicate diferite modele, dintre care se evidențiază (probabil, ca situații extreme) modelul lamelei izolate de montmorilonit [8] și modelul lamelelor stocate în direcția axei C , având dezvoltată suprafață plată laterală a montmorilonitului [9,10]. Aplicarea acestor modele pentru interpretarea curbelor titrării acido-bazice a montmorilonitului reproduce satisfăcător unele particularități-cheie (capacitatea de tamponare în domeniul de pH acid, lipsa punctului cu efect zero a sării PEZS pentru Na-montmorilonit). Însă, în ansamblu, deocamdată nu pot descrie cantitativ datele experimentale pe întreg intervalul de pH (4,5-9) [8].

Prezenta lucrare este o continuare a studiilor anterioare [11,12], având ca scop analiza caracteristicilor stratului dublu electric în proximitatea suprafeței laterale a H-montmorilonitului și a Al-montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu, estimarea potențialului suprafeței, grosimii stratului compact și a constantei dielectrice în acest strat.

Rezultate și discuții

1. Aplicarea modelului Stern

Conform teoriei Stern (în modelul de bază), zona din apropierea suprafeței solidului în soluție apoasă este constituită din două regiuni: prima prezintă stratul compact Stern, iar a doua este stratul Gouy difuz (Fig.1). Stratul Stern este separat de stratul difuz prin planul extern Helmholtz. În viziunea modelului, contraionii (*ionii Stern*) sunt localizați în planul la distanța δ de la suprafață, stratul compact incluzând un strat de molecule de apă [5,7]. Căderea de potențial de la suprafață în soluție este constituită din căderea ($\Psi_0 - \Psi_\delta$) în stratul compact și căderea potențialului Ψ_δ (din planul la distanța δ de la suprafață) în stratul difuz, în care este localizat restul contraionilor. Căderea de potențial în stratul dublu, funcție de distanța de la suprafață în soluție, este concepută liniară până în planul δ , după care scade exponențial în stratul difuz. Astfel, planul extern Helmholtz corespunde planului la distanța δ de la suprafață, fiind distanța-limită (*closest approach*) la care ionii electrolitului de suport se pot apropia de suprafața solidului. Potențialul zeta ζ corespunde unui plan, localizat în stratul difuz la o distanță $\delta' > \delta$ de la suprafață [13].

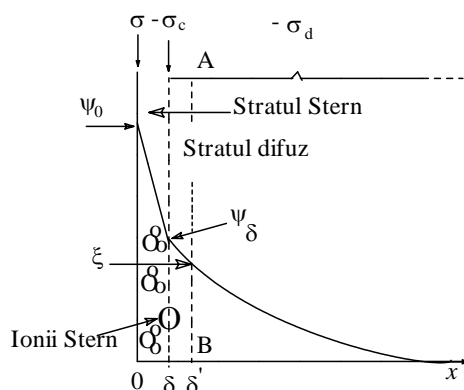


Fig.1. Modelul Stern al stratului dublu electric. Contraionii (*ionii Stern*) sunt localizați în planul la distanța δ de la suprafață, stratul compact incluzând un strat de molecule de apă. Planul AB prezintă potențialul zeta ζ la distanța δ' . Adaptare după [14-16].

Indiferent de modelul conceput al stratului dublu electric, valorile potențialului la suprafața mineralelor argiloase Ψ_0 și ale potențialului Ψ_δ (la hotarul dintre stratul compact și cel difuz) deocamdată nu pot fi măsurate direct. Pentru estimarea potențialului la suprafață, în diferite modele se aplică ecuația Gouy-Chapman, având cunoscută densitatea de sarcini (σ_s) pe suprafața solidului. Relația dintre sarcina suprafeței și potențialul ei în modelul Gouy-Chapman este prezentată (în sistemul de unități SI) în forma [17]:

$$\sigma_s = [8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0.5} \cdot \text{SINH}(zF\Psi_0/2RT) \quad (1)$$

După transformări, pentru temperatura 25°C obținându-se:

$$\sigma_s = 0,1174 \cdot I^{1/2} \cdot \text{SINH}\left(\frac{z\Psi_0 F}{2RT}\right) \quad (1a)$$

Potențialul suprafeței (V) este exprimat în forma:

$$\Psi_0 = \{ASINH(\sigma_s/[8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0,5})\}/[F/(2RT)] \quad (2)$$

După transformări se obține [17]:

$$\Psi_0 = \{ASINH[\sigma_s/(0,1174 \cdot I^{0,5})]\}/19,46 \quad (2a)$$

în care I este tăria ionică (M) sau concentrația molară a electrolitului ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, produsul $I \cdot 10^3$ semnificând per m^3), T – temperatura absolută, ϵ_r – permitivitatea relativă a apei ($\epsilon_r = 78,3$), ϵ_0 – permitivitatea vidului, R – constanta gazelor, F – constanta lui Faraday. Mărimea z este sarcina ionilor determinanți de potențial (pentru ionii determinați de potențial H^+ și OH^- , $z = 1$).

Pentru suprafața laterală a montmorilonitului, densitatea de sarcini $\sigma_{\text{H, Sup. Lat}}$ definește sarcina direct pe suprafață (grupările protonate $\equiv \text{S-OH}_2^+$), obținând potențialul [11]:

$$\Psi_{\text{Lat}} = \frac{ASINH \frac{\sigma_{\text{H, Sup. Lat}}}{0,1174 \sqrt{I}}}{19,46} \quad (3)$$

Principiile delimitării caracteristicilor stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și în proximitatea suprafeței laterale a montmorilonitului (H-montmorilonit, Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu) au fost exemplificate anterior [11,18]. În funcție de cazul analizat, pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale sau în proximitatea suprafeței laterale, din ecuația generală Stern pot fi estimate caracteristicile stratului compact (potențialul Stern Ψ_δ , densitatea de sarcini în stratul compact σ_c), în funcție de energia de adsorbție specifică chimică \emptyset (Tab.1).

Tabelul 1

Caracteristicile stratului compact Stern pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu (electrolit de suport NaCl 0,3 M)

\emptyset , $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	H-montmorilonit				Al-montmorilonit intercalat			
	Suprafața bazală, $N_s = 10 \cdot 10^{18}$ centri per m^2		Suprafața laterală, $N_s = 2,5 \cdot 10^{18}$ centri per m^2		Suprafața bazală, $N_s = 15 \cdot 10^{18}$ centri per m^2		Suprafața laterală, $N_s = 2 \cdot 10^{18}$ centri per m^2	
	Ψ_δ , V	σ_c , $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$	Ψ_δ , V	σ_c , $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$	Ψ_δ , V	σ_c , $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$	Ψ_δ , V	σ_c , $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$
0	-0,0549	0,0734	-0,0719	0,0355	-0,0697	0,194	-0,1007	0,0871
100	-0,0555	0,0720	-0,0722	0,0345	-0,0705	0,1927	-0,1012	0,0852
1000	-0,0606	0,0612	-0,0750	0,0268	-0,0772	0,174	-0,1048	0,0682
2000	-0,0656	0,0497	-0,0775	0,0197	-0,0841	0,152	-0,1080	0,0516
3000	-0,0698	0,0391	-0,0793	0,0141	-0,0904	0,130	-0,1106	0,0381
4000	-0,0733	0,0298	-0,0807	0,0099	-0,0960	0,108	-0,1125	0,0274
5000	-0,0760	0,0222	-0,0816	0,0069	-0,1010	0,087	-0,1140	0,0194
9650	-0,0819	0,0043	-0,0834	0,0011	-0,1135	0,022	-0,1166	0,00329
96500	-0,0832	2,7E-18	-0,0838	6,8E-19	-0,1170	1,5E-17	-0,1170	2E-18

2. Stratul compact

Relația dintre densitatea de sarcini σ_c în stratul compact și potențialul Ψ_δ la hotarul dintre stratul compact și cel difuz ($\sigma_c \div \Psi_\delta$) în cadrul modelului Stern este funcție de energia de adsorbție specifică chimică \emptyset [7,11,19-21]:

$$\sigma_c = z \frac{F}{N_A} N_s \cdot X_0 \cdot \text{EXP}(-(zF \cdot \Psi_\delta + \emptyset)/RT) \quad (4)$$

în care F este constanta lui Faraday, R – constanta gazelor, z – sarcina contraionilor, N_A – numărul Avogadro, mărimea N_s – numărul disponibil de centri de adsorbție, X_0 – fracția molară a solutului. Pentru soluții diluate $X_0 = I/55,5$, I fiind concentrația molară sau tăria ionică.

Relația $\sigma_c \div \Psi_\delta$ pentru stratul dublu electric în proximitatea suprafeței laterale a H-montmorilonitului sau a Al-montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu este liniară pe un segment de valori ale energiei de adsorbție specifică chimică \emptyset , cu o flexiune în care pot fi estimate potențialul Stern Ψ_δ , energia de adsorbție specifică chimică \emptyset și densitatea de sarcini σ_c pentru stratul compact (Fig.2).

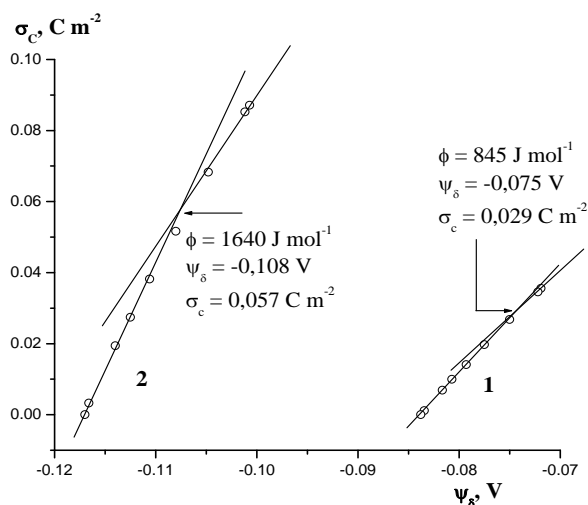


Fig.2. Relația $\sigma_c \div \psi_\delta$ pentru stratul Stern al stratului dublu în proximitatea suprafeței laterale a H-montmorilonitului (1, N_s $2,5 \cdot 10^{18}$ centri per m^2) și a Al-montmorilonitului intercalat (2, N_s $2 \cdot 10^{18}$ centri per m^2). Calcule în punctele de echivalență pe curbele de pH obținute în prezența electrolitului de suport NaCl la tăria ionică 0,3 M.

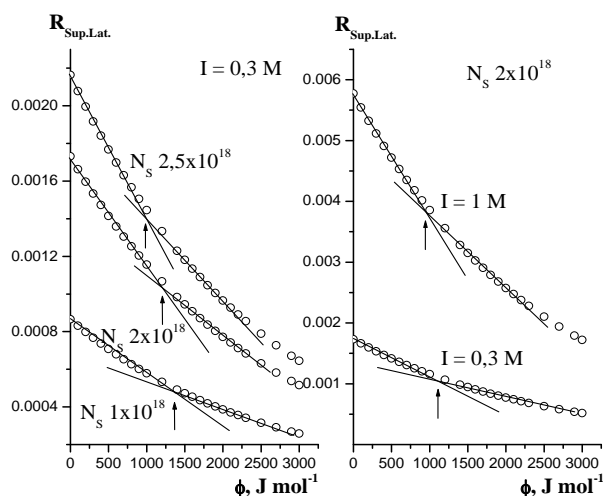


Fig.3. Relația $z \frac{F}{N_A} N_s \cdot X_0 / (\text{EXP}(\phi/RT)) \div \phi$ în ecuația Stern, funcție de densitatea de centri (N_s centri per m^2) pe suprafața laterală a H-montmorilonitului și tăria ionică (I) a electrolitului de suport NaCl.

Din ecuația (4) după transformări se obține:

$$\sigma_c = z \frac{F}{N_A} N_s \cdot X_0 / (\text{EXP}(38,92\psi_\delta) * (\text{EXP}(\phi/RT))) \quad (5)$$

În acest caz, $z = 1$, raportul F/RT constituie $38,92 \text{ V}^{-1}$, iar produsul RT la temperatura de 25°C constituie $2477,57 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (sau $2477,57 \text{ V} \cdot \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$). Pentru soluții diluate $X_0 = 1/55,5$, I fiind concentrația molară sau tăria ionică.

Termenul $R_{\text{Sup.Lat.}}$ prezintă în general expresia $z \frac{F}{N_A} N_s \cdot X_0 / (\text{EXP}(\phi/RT))$ din ecuația (5) pentru stratul compact în proximitatea suprafeței laterale a montmorilonitului, funcție de energia de adsorbție specifică chimică ϕ , pentru numărul disponibil de centri de adsorbție (N_s) și tăria ionică (I) a electrolitului de suport:

$$R_{\text{Sup.Lat.}} = 288,68 \cdot 10^{-23} \cdot N_s \cdot I / (\text{EXP}(\phi/2477,57)) \quad (6)$$

În Figura 3 este prezentată relația $R_{\text{Sup.Lat.}} \div \phi$ în ecuația Stern, funcție de densitatea de centri (N_s centri per m^2) pe suprafața laterală a H-montmorilonitului și de tăria ionică (I) a electrolitului de suport NaCl. Calculele efectuate demonstrează linearitatea relației $R_{\text{Sup.Lat.}} \div \phi$ pe un segment de valori ale energiei de adsorbție specifică chimică ϕ , având o flexiune care, pe măsura majorării densității de centri N_s sau a tăriei ionice (I) a electrolitului de suport, se deplasează spre valori mai mici ale energiei de adsorbție specifică ϕ . În Figura 2 densitatea de centri N_s pe suprafața laterală a H-montmorilonitului este estimată de ordinul $2,5 \cdot 10^{18}$ centri per m^2 , fiind mai înaltă în comparație cu densitatea acestora pe suprafața Al-montmorilonitului intercalat (de ordinul $2 \cdot 10^{18}$ centri per m^2 [11]). În consecință, flexiunea relației $\sigma_c \div \psi_\delta$ pentru H-montmorilonit este deplasată spre valori mai mici ϕ , în concordanță cu predicțiile stabilite din relația $R_{\text{Sup.Lat.}} \div \phi$ (Fig.3).

3. Raza ionilor hidratați și grosimea stratului compact

În modelul de bază Stern contraionii (*ionii Stern*) sunt localizați în planul la distanța δ de la suprafață (Fig.1), stratul compact incluzând un strat de molecule de apă. Grosimea stratului molecular de apă este estimată în intervalul 2,1-2,7 Å [5] sau, mai exact, 2,76 Å [22]. Raza ionilor hidratați este estimată diferit în literatură, de exemplu: după Kielland [6] în [5] sau, de exemplu, după Mitchel [23] în [24], valorile aplicate pentru unii cationi variază destul de mult.

Marcus [22] prezintă calcule mai recente pentru o listă de ioni mult mai largă. În modelul aplicat ionii hidratați, având raza r și sfera de hidratare de grosimea Δr , conțin un număr n de molecule de apă estimat din relația:

$$n = A \cdot |z|/r \quad (7)$$

în care A este parametru de optimizare a modelului, egal cu 0,36 nm.

Volumul unei molecule de apă, având diametrul $d = 0,276$ nm, constituie $\pi d^3/6$, iar pentru întreg numărul n de molecule de apă în ionii hidratați volumul este $n \cdot \pi d^3/6$, ceea ce corespunde volumului sferei de hidratare de grosimea Δr , care înconjoară ionul cu raza r :

$$n \cdot \pi d^3/6 = (4\pi/3)[(r + \Delta r)^3 - r^3] \quad (8)$$

În ansamblu, modelul aplicat de Marcus [22] caracterizează ionii, utilizând sarcina z , raza ionilor r și grosimea sferei de hidratare Δr , fără însă o diferențiere a cationilor și anionilor, care au aceeași rază și sarcină absolută, cum se prezintă în relația (7).

În viziunea modelului Stern, contraionii (*ionii Stern*) sunt localizați în planul la distanța δ de la suprafață, stratul compact incluzând un strat de molecule de apă (Fig.1). În calculele efectuate de Marcus [22] diametrul moleculei de apă este estimat de ordinul $d = 0,276$ nm, mărime ce poate fi considerată ca grosime a stratului molecular de apă inclus în stratul compact în modelul Stern. Raza ionilor hidratați ($r + \Delta r$) este estimată din volumul sferei de hidratare de grosimea Δr , care înconjoară ionul cu raza r . Astfel, grosimea (nm) stratului compact Stern constituie:

$$d_{\text{Stern}} = \delta = r + \Delta r + 0,276 \quad (9)$$

4. Estimarea caracteristicilor stratului compact

Pentru potențiale nu prea mari (pentru electroliți binari 1-1 și potențialul $\Psi_0 < 100$ mV la temperatura de cameră), gradientul de potențial ($d\Psi/dx$) în stratul compact, de grosimea δ , este apropiat mărimei raportului $(\Psi_0 - \Psi_\delta)/\delta$ și densitatea de sarcini pentru acest strat poate fi aproximată în modul următor [7,19,21]:

$$\sigma_c \approx (\varepsilon^I/4\pi\delta) \cdot (\Psi_0 - \Psi_\delta) \quad (10)$$

În sistemul de unități SI, produsul $I \cdot 10^3$ semnifică per m^3 și densitatea de sarcini în stratul compact este exprimată în forma:

$$\sigma_c \approx (\varepsilon^I/4\pi\delta) \cdot (\Psi_0 - \Psi_\delta) \cdot I \cdot 10^3 \quad (10a)$$

Constanta dielectrică ε^I este definită din produsul constantei dielectrice locale ε_r^I (în stratul compact) și permitivității vidului ε_0 ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) [17]:

$$\varepsilon^I = \varepsilon_r^I \cdot \varepsilon_0 \quad (11)$$

Constanta dielectrică locală ε_r^I în stratul compact se consideră a fi mult mai mică decât mărimea permitivității relative a mediului ε_r – în volumul soluției (pentru apă, $\varepsilon_r = 78,3$ la 25°C) [19,21,25]. Analiza dinamicii constantei dielectrice indică o mărime practic constantă, din volumul soluției până la distanța de $\sim 5 \text{ \AA}$ până la centrul ionului în stratul compact, iar la distanțe mai mici constanta dielectrică scade brusc până la valori 3-6 [26]. În cazul aplicării modelului Stern pentru argile sau (hidr)oxizi, permitivitatea relativă a apei în stratul compact (stratul Stern) este considerată de ordinul $\varepsilon_r^I = 3-6$ [20,24,27-29] sau de ordinul $\varepsilon_r^I = 4$ [30-32]. În modelările matematice [33-36], constanta dielectrică a mediului în proximitatea solidului este considerată de ordinul $\sim 0,1 \cdot \varepsilon_r$ – a apei sau $\varepsilon_r^I \approx 7,83$.

Grosimea stratului de apă, care direct poate fi influențată în câmpul suprafeței mineralelor argiloase sau (hidr)oxizilor, se consideră destul de mică, de ordinul a 1-2 [20,33,34-36] până la 3-4 [37] straturi de apă. În cazul aplicării modelului Stern, grosimea stratului compact pentru minerale argiloase este considerată de ordinul a două monostraturi de apă, sau $\delta \approx 5 \text{ \AA}$ [20].

O variantă deosebită de calculare a potențialului Ψ_0 la suprafața solidului este aplicarea ecuației (10a) linearizată în mod special. După transformări obținându-se:

$$\sigma_c \approx (\varepsilon^I/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3 \cdot \Psi_0 - (\varepsilon^I/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3 \cdot \Psi_\delta \quad (12)$$

sau

$$\sigma_c/\Psi_\delta \approx (\varepsilon^I/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3 \cdot \Psi_0/\Psi_\delta - (\varepsilon^I/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3 \quad (12a)$$

Caracteristicile stratului compact (potențialul Stern Ψ_δ , densitatea de sarcini în stratul compact σ_c) pot fi estimate din ecuația generală Stern, în funcție de energia de adsorbție specifică chimică \emptyset (de exemplu, în intervalul $0 - 96500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, Tab.1). Relația $-\sigma_c/\Psi_\delta \div -1/\Psi_\delta$ în stratul compact prezintă ecuația (12a) linearizată în coordonatele $Y = -\sigma_c/\Psi_\delta$ și $X = -1/\Psi_\delta$, având intersecția cu ordonata determinată din expresia $A = -(\varepsilon^I/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3$ și panta $B = -(\varepsilon^I/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3 \cdot \Psi_0$:

$$Y = A + B \cdot X \quad (13)$$

Din valoarea B obținută pentru ecuația (13) potențialul Ψ_0 la suprafață constituie:

$$\Psi_0 = -B \cdot 4\pi \cdot \frac{\delta}{\varepsilon_r^1 \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{I \cdot 10^3} \quad (14)$$

Constanta dielectrică locală, ε_r^1 , în stratul compact și grosimea stratului compact, δ , pot fi estimate din valoarea intersecției cu ordonata (A) obținută pentru ecuația (13):

$$\varepsilon_r^1 = -A \cdot 4\pi \cdot \frac{\delta}{\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{I \cdot 10^3} \quad (15)$$

și

$$\delta = \frac{-\varepsilon_r^1 \varepsilon_0 \cdot I \cdot 10^3}{A \cdot 4\pi} \quad (16)$$

Raportul dintre constanta dielectrică ε^1 și grosimea stratului compact δ poate fi estimat aplicând expresia (17), funcție de potențialele ψ_0 și Ψ_δ :

$$\varepsilon^1/\delta \approx \sigma_c \frac{4\pi}{(\psi_0 - \Psi_\delta) \cdot I \cdot 10^3} \quad (17)$$

În Tabelul 2 sunt prezentate dimensiunile unor ioni și grosimea stratului compact Stern estimată conform expresiei (9) din datele după Marcus [22]. Aplicarea acestor date pentru H-montmorilonit, având grosimea stratului compact $\delta = 0,606$ nm, permite estimarea potențialului suprafeței Ψ_0 din expresia (14) și a constantei dielectrice locale ε_r^1 din expresia (15). Situația este mai complicată în cazul Al-montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu. Natura oligomerilor intercalați în spațiul interlamelar al montmorilonitului rămâne discutabilă [11]. În procesul calcinării se produce dehidratarea/dehidroxilarea oligomerilor cu formarea oxidului de aluminiu în spațiul interlamelar al mineralului. În mediu apos, îndeosebi în procesul titrării alcalimetrice în prezența electrolitului de suport NaCl, contraionii (*ionii Stern*) în stratul dublu electric pot fi considerați ionii de sodiu. În acest caz, datele din Tabelul 2 permit estimarea grosimii stratului compact ($\delta = 0,494$ nm), a potențialului suprafeței Ψ_0 și a constantei dielectrice locale ε_r^1 din expresiile corespunzătoare. De asemenea, datele din Tabelul 2 pot fi aplicate pentru calcule în cazul adsorbanților obținuți prin intercalare competitivă (de exemplu, amestec de soluții oligomerice Al(III):Cu(II), [38]).

Tabelul 2

Raza ionilor (r, nm), grosimea sferei de hidratare (Δr , nm), raza ionilor hidratați ($r + \Delta r$, nm) și grosimea stratului Stern ($d_{\text{Stern}} = \delta$, nm) estimată din datele după Marcus [22]

Ionii	r	Δr	$r + \Delta r$	$d_{\text{Stern}} (\delta)$
H ⁺	0,030	0,300	0,330	0,606
Na ⁺	0,102	0,116	0,218	0,494
Al ³⁺	0,053	0,324	0,377	0,653
Cu ²⁺	0,073	0,224	0,297	0,573

În Figura 4 este prezentată relația $-\sigma_c/\Psi_\delta \div -1/\Psi_\delta$ în stratul compact, obținută pentru stratul dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și a suprafeței laterale pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu. În toate cazurile, relația $-\sigma_c/\Psi_\delta \div -1/\Psi_\delta$ este liniară, ceea ce permite estimarea potențialului suprafeței Ψ_0 din expresia (14) și a constantei dielectrice locale ε_r^1 din expresia (15). Grosimea stratului compact Stern a fost estimată din datele după Marcus [22] (Tab.2).

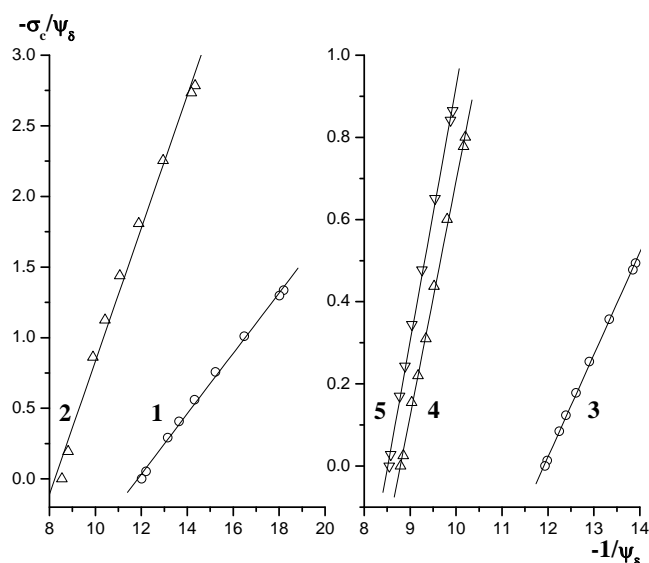


Fig.4. Relația $-\sigma_e/\Psi_\delta \div -1/\Psi_\delta$ în startul compact Stern, obținută pentru energia de adsorbție specifică chimică \emptyset în intervalul $0 - 96500 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calcule pentru stratul dublu electric în proximitatea suprafeței bazale (1,2) și a suprafeței laterale (3,4,5) pentru H-montmorilonit (1,3) și Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu (2,4,5).

Din calculele efectuate pentru H-montmorilonit (Tab.3), constanta dielectrică locală ϵ_r^I în stratul compact este estimată de ordinul $\epsilon_r^I \approx 7,2$ pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale și de ordinul $\epsilon_r^I \approx 8,5$ pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței laterale. În ambele cazuri, potențialul suprafeței Ψ_0 , estimat din expresia (14) constituie $-0,084 \text{ V}$. Potențialul Ψ_0 estimat pentru aceste suprafețe din modelul Gouy-Chapman (expresiile 2 și 3) este de același ordin ($-0,083 \div -0,084 \text{ V}$, Tab.3).

Tabelul 3

Caracteristicile stratului compact Stern pentru H-montmorilonit (H-mont) și Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu (Al-mont)

Mostre	Y = A + B·X Y = $-\sigma_e/\Psi_\delta$, X = $-1/\Psi_\delta$, A = $-(\epsilon^I/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3$, B = $-(\epsilon^I/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3 \cdot \Psi_0$						Ecuția Gouy-Chapman
	A	B	ϵ_r^I	$\delta, \text{Å}$	$C_s, \text{mF}\cdot\text{m}^{-2}$	Ψ_0, V	$\Psi_0^{\text{Gouy}}, \text{V}$
H-mont	Suprafața bazală						
	-2,53	0,21	7,2	6,06	8,4	-0,084	-0,083
	Suprafața laterală, în punctul de echivalență pe curba de pH (pH _e)						
	-2,97	0,25	8,5	6,06	9,9	-0,084	-0,084
Al-mont	Suprafața bazală						
	-3,87	0,47	9	4,94	12,8	-0,121	-0,117
	Suprafața laterală, în punctul de echivalență pe curba de pH (pH _e)						
	-5,28	0,62	12	4,94	17,1	-0,117	-0,117

Pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, constantele dielectrice locale constituie $\epsilon_r^I \approx 9$ și $\epsilon_r^I \approx 12$, corespunzător pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale și a suprafeței laterale (Tab.3). Potențialul Ψ_0 estimat pentru aceste suprafețe ($-0,121 \div -0,117 \text{ V}$) este în concordanță cu valorile stabilite din modelul Gouy-Chapman ($-0,117 \text{ V}$). Ecuția (10a) este valabilă pentru potențiale nu prea mari ($\Psi_0 < 100 \text{ mV}$), ceea ce va influența expresia (14) și variabilitatea potențialului determinat.

5. Simplificarea modelului Stern

În linii generale, planul potențialului zeta ζ este localizat foarte aproape de planul extern Helmholtz în modelul Stern (Fig.1), așa că potențialul zeta ζ practic este egal sau mai mic decât potențialul Ψ_δ (în planul la

distanța δ de la suprafață), în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport [13]. La o tărie ionică joasă căderea de potențial, în funcție de distanța de la suprafață în volumul soluției, este mică și potențialele sunt apropiate, $\zeta \approx \Psi_\delta$. În cazul tăriei ionice mai mari, căderea de potențial este mai mare și relația potențialelor va fi $|\zeta| \leq |\Psi_\delta|$. În mod similar sunt interpretate relațiile dintre densitățile de sarcini în aceste plane.

În modelările [5] se acceptă o variantă simplificată a modelului Stern [39], admitând că potențialul în planul la distanța δ de la suprafață corespunde potențialului zeta ζ ($\delta' = \delta$ și $\Psi_\delta = \zeta$). Potențialul la suprafața solidului (ψ_0) prezintă suma căderii de potențial în stratul Stern ($\Delta\Psi_{\text{Stern}}$) și potențialul stratului difuz, care este potențialul zeta ζ [39]:

$$\psi_0 = \Delta\Psi_{\text{Stern}} + \zeta \quad (18)$$

Stratul compact Stern este conceput ca un condensator plat, în hotarele suprafața solidului – planul extern Helmholtz, iar relația dintre căderea de potențial ($\Psi_0 - \Psi_\delta = \Delta\Psi_{\text{Stern}}$) în stratul Stern și densitatea de sarcini σ_0 pe suprafața solidului este admisă în [5] conform expresiei (4):

$$\Delta\Psi_{\text{Stern}} = \sigma_0 \cdot (d_{\text{Stern}} / \epsilon \epsilon_0) \quad (19)$$

în care ϵ este permitivitatea apei (acceptată în [5] de ordinul $\epsilon = 43,0$), iar ϵ_0 – permitivitatea vidului ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$).

După transformări, potențialul la suprafața solidului este determinat din relația (20):

$$\Psi_0 = \sigma_0 \cdot (d_{\text{Stern}} / \epsilon \epsilon_0) + \Psi_\delta \quad (20)$$

Grosimea stratului Stern (d_{Stern}), estimată în [5], este de ordinul razei ionilor hidratați (localizați în planul extern Helmholtz la distanța δ de la suprafața solidului) plus grosimea unui strat molecular de apă. În modelările [5] raza ionilor hidratați este estimată conform Kielland [6], iar grosimea stratului molecular de apă este estimată de ordinul 2,1-2,7 Å.

Ecuatia (20) pentru potențialul la suprafața solidului (ψ_0) în această variantă [5] diferă principial de potențialul determinat din relația (10) pentru stratul compact în modelul de bază Stern. În primul rând, în modelul de bază Stern se aplică densitatea de sarcini în stratul compact (σ_c , de exemplu ecuația (4)); de asemenea, în acest model se aplică constanta dielectrică locală ϵ_r^1 (în stratul compact, de exemplu ecuația (10)), spre deosebire de permitivitatea apei acceptată în varianta [5] de ordinul $\epsilon = 43,0$.

Expresia (19) acceptată în [5] rezultă din îmbinarea expresiilor pentru capacitatea electrică a condensatorului plat în diferite modele. În modelul Gouy-Chapman capacitatea integrală prezintă raportul densității de sarcini σ_0 la suprafața solidului și potențialul Ψ_0 la suprafață [7]:

$$C = \sigma_0 / \Psi_0 \quad (21)$$

În modelul *modificat* Gouy-Chapmann [40-42] capacitatea electrică C în stratul Stern este prezentată ca o mărime constantă, de ordinul:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0}{h} \quad (22)$$

în care h este distanța-limită (*closest approach*) la care ionii electrolitului de suport se pot apropia de suprafața solidului.

Din îmbinarea expresiilor (21) și (22) rezultă relația (19). Având cunoscută grosimea stratului Stern (d_{Stern}), capacitatea electrică a stratului Stern este estimată în [5] aplicând relația (22). De fapt, prezentarea capacității electrice în forma relației (22) este caracteristică modelului Helmholtz pentru un electrod plat [43].

În cadrul modelului Stern, capacitatea electrică a stratului compact Stern, C_s , este aproximată (pentru potențiale nu prea mari) conform expresiei [17]:

$$C_s \approx \epsilon^1 / 4\pi\delta \quad (23)$$

în care constanta dielectrică, ϵ^1 , este definită din produsul constantei dielectrice locale ϵ_r^1 (în stratul compact) și permitivității vidului ϵ_0 (expresia (11)).

În Tabelul 3 sunt prezentate mărimile capacității electrice a stratului compact Stern, C_s , estimate conform relației (23) pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu, aplicând constantele dielectrice locale ϵ_r^1 determinate din expresia (15) și grosimea stratului compact estimată conform expresiei (9) din datele după Marcus (Tab.2). Rezultatele obținute pentru H-montmorilonit prezintă valori apropiate celor estimate din modelări pentru montmorilonite din diferite localități [41]. De asemenea, com-

parând rezultatele obținute pentru H-montmorilonit și pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, se constată creșterea capacității electrice în stratul Stern, pe măsura micșorării razei cationilor hidratați (grosimii stratului Stern), cum rezultă și din studiile nano-particulelor dispersiilor, de exemplu ale silicei (SiO_2) în mediu apos [5].

Concluzii

1. A fost estimată grosimea stratului compact Stern din datele dimensiunilor ionilor după Marcus. Aplicarea acestor date pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu permite estimarea potențialului suprafeței Ψ_0 și a constantei dielectrice locale ϵ_r^I în stratul compact.

2. Din calculele efectuate pentru H-montmorilonit, constanta dielectrică locală ϵ_r^I în stratul compact este estimată de ordinul $\epsilon_r^I \approx 7,2$ pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale și de ordinul $\epsilon_r^I \approx 8,5$ pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței laterale. Potențialul Ψ_0 estimat pentru aceste suprafețe este de același ordin ($-0,083 \div -0,084$ V).

3. Pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, constantele dielectrice locale constituie $\epsilon_r^I \approx 9$ și $\epsilon_r^I \approx 12$, corespunzător pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale și a suprafeței laterale. Potențialul Ψ_0 estimat pentru aceste suprafețe ($-0,121 \div -0,117$ V) este în concordanță cu valorile stabilite din modelul Gouy-Chapman.

4. Au fost estimate mărimile capacității electrice a stratului compact Stern pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, aplicând constantele dielectrice locale ϵ_r^I determinate și grosimea stratului compact obținută din datele dimensiunilor ionilor după Marcus. Comparând rezultatele obținute pentru H-montmorilonit și pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, se constată creșterea capacității electrice în stratul Stern, pe măsura micșorării grosimii stratului Stern.

Referințe:

- LIANG, X., MA, Y., YUAN, J., WRIGHT, A.L., LI, H. Soil particle surface electrochemical property effects on abundance of ammonia-oxidizing bacteria and ammonia-oxidizing archaea, NH_4^+ activity, and net nitrification in an acid soil. In: *Soil Biol. and Bioch.*, 2011, vol.43, p.2215-2221.
- LI, H., QING, C.L., WEI, S.Q., JIANG, X.J. An approach to the method for determination of surface potential on solid/liquid interface: theory. In: *J. of Coll. and Interface Sci.*, 2004, vol.275, p.172-176.
- HOU, J., LI, H., ZHU, H., WU, L. Determination of clay surface potential: a more reliable approach. In: *Soil Science Society of America Journal*, 2009, vol.73, p.1658-1663.
- LIU, X., YANG, G., LI, H., TIAN, R., LI, R., DING, W., YUAN, R. A theoretical exploration of the influencing factors for surface potential. In: *Chin. Phys. B.*, 2015, vol.24, no.6, p.068202-1.
- BROWN, M.A., ABBAS, Z., KLEIBERT, A., GREEN, R.G., GOEL, A., MAY, S., SQUIRES, T.M. Determination of Surface Potential and Electrical Double-Layer Structure at the Aqueous Electrolyte-Nanoparticle Interface. In: *Physical Review*, 2016, X 6, p.011007-011019.
- KIELAND, J. Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, vol.59, p.1675.
- OVERBEEK, J.Th.G. Chapter IV Electrochemistry of double layer. Chapter VI Colloidal particle interaction. In: *Colloid Science*. Edited by H. R. Kruyt. Volume I. Irreversible systems. Elsevier, 1952.
- BOURG, I.C., SPOSITO, G., BOURG, A.C.M. Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite. In: *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, vol.312, no.2, p.297-310.
- KRAEPIEL, A.M.L., KELLER, K., MOREL, F.M.M. On the Acid Base Chemistry of Permanently Charged Minerals. In: *Environ. Sci. Technol.*, 1998, vol.32, p.2829-2838.
- KRAEPIEL, A.M.L., KELLER, K., MOREL, F.M.M. A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, vol.210, p.43-54.
- RUSU, V. Stratul dublu electric al montmorilonitului. I. Influența intercalării cu oligomeri de aluminiu. În: *Studia Universitatis Moldaviae. Revistă științifică a Universității de Stat din Moldova. Seria Științe reale și ale naturii*, 2016, nr.6(96), p.204-213.
- RUSU, V. Stratul dublu electric al montmorilonitului. II. Analize comparative ale modelelor. În: *Studia Universitatis Moldaviae. Revistă științifică a Universității de Stat din Moldova. Seria Științe reale și ale naturii*, 2017, nr.1(101), p.108-117.
- DELGADO, A.V., GONZALEZ-CABALLERO F., HUNTER, R.J., KOOPAL, L.K., LYKLEMA, J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. In: *J. of Coll. and Interf. Sci.*, 2007, p.194-224.
- GOLDBERG, S., DAVIS, J.A., HEM, J.D. The Surface Chemistry of Aluminum Oxides and Hydroxides. In: *The Environmental Chemistry of Aluminum*. Second Edition. Edited by Garrison Sposito. CRC Press. Inc. 1996, p.271-331.

15. WESTALL, J.C. Reactions at the Oxide-Solution Interface: Chemical and Electrostatic Models. In: *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. ACS symposium series. 1986, vol.323, p.54-78.
16. GOLDBERG, S. Adsorption Models Incorporated into Chemical Equilibrium Models. In: *Soil Science Society of America, American Society of Agronomy*, 1995, p.75-95.
17. STUMM, W., MORGAN, J.J. *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*. Third edition. John Wiley and Sons, Inc., 1996.
18. RUSU, V. Caracteristicile stratului dublu electric în proximitatea suprafeței laterale a montmorilonitului. În: *Studia Universitatis Moldaviae. Revistă științifică a Universității de Stat din Moldova. Seria Științe reale și ale naturii*, 2015, nr.6(86), p.156-167.
19. ADAMSON, A.W. *Physical chemistry of surfaces*. Third edition, John Wiley and Sons, Inc., 1976.
20. van OLPHEN, H. *An introduction to Clay Colloid Chemistry*. Wiley-Interscience, NY, 1963.
21. ADAMSON, A., GAST, A. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th Ed. John Wiley and Sons, Inc. 1997.
22. MARCUS, Y. Thermodynamics of Solvation of Ions. Part 5. Gibbs Free Energy of Hydration at 298.15 K. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, vol.87(18), p.2995-2999.
23. MITCHEL, J.K. *Fundamentals of soil behaviour*. New York: John Wiley, 1976, 422 p.
24. SRIDHARAN, A., SATYAMURTY, P.V. Potential-distance relationships of clay-water systems considering the Stern theory. In: *Clays and Clay Minerals*, 1996, vol.44, no.4, p.479-484.
25. STUMM, W., MORGAN, J.J. *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing. Chemical equilibria in natural waters*. John Wiley and Sons, Inc., 1970.
26. BOLT, G.H. *Physico-chemical properties of the electric double layer on planar surfaces*. Ph.D. Thesis. Cornell University, 1954.
27. GUNNARSSON, M., ABBAS, Z., AHLBERG, E., GOBOM, S., NORDHOLM, S. Corrected Debye-Huckel analysis of surface complexation. II. A Theory of Surface Charging. In: *J. Colloid and Interface Sci.*, 2002, vol.249, p.52-61.
28. BOCKRIS, M.J., HKAN, S.U.M. *Surface Electrochemistry. A Molecular Approach*. Plenum Press, London. 1993.
29. HUNTER, R.J. *Foundations of Colloidal Science*. Second ed. Oxford: Oxford Univ. Press, 2001.
30. NELSON, S.M., HUANG, H.H., SUTTON, L.E. Dielectric study of water, ethanol and acetone adsorbed on kaolinite. In: *Trans. Faraday Soc.*, 1969, vol.65, p.225-243.
31. HOEKSTRA, P., DOYLE, W.T. Dielectric relaxation of surface adsorbed water. In: *J. Colloid Interface Sci.*, 1971, vol.36, p.513-521.
32. HALL, P.G., ROSE, M.A. Dielectric properties of water adsorbed by kaolinite clays. In: *J. Chem. Soc. Faraday.*, 1978, vol.174, p.1221-1233.
33. OUTHWAITE, C.W. A preliminary treatment of solute and solvent interactions in the diffuse part of the electric double layer. In: *Can. J. Chem.*, 1981, vol.59, p.1854-1859.
34. LEVINE, S. Adsorption isotherms in the electric double layer and the discreteness of charge effect. In: *J. Colloid Interface Sci.*, 1971, vol.37, p.619-634.
35. ROBINSON, K., LEVINE, S. The discreteness-of-charge effect at charged aqueous interfaces: III. Smoothly varying dielectric constant in inner region at mercury interface. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1973, vol.47, p.395-411.
36. HELMY, A.K., NATALE, I.M. Effect of the dielectric constant on the double layer on clays. In: *Clays and Clay Minerals*, 1985, vol.33, no.4, p.329-332.
37. GIESE, JR. R.F., COSTANZO, P.M. Behavior of Water on the Surface of Kaolin Minerals. In: *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. James A. Davis, Kim F. Hayes (Eds). ACS symposium series, vol.323. American Chemical Society, Washington, DC, 1986, p.37-53.
38. RUSU, V., MAFTULEAC, A., PETUHOV, O. Caracteristici sorbționale-structurale ale montmorilonitului intercalat convențional și competitiv cu oligomeri de aluminiu. În: *Studia Universitatis. Seria Științe reale și ale naturii*, 2012, nr.6(56), p.87-95.
39. LYKLEMA, J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*. Vol.II. San Diego: Academic Press, 1995.
40. TOURNASSAT, C., STEEFEL, C.I., BOURG, I.C., BERGAYA, F. Surface Properties of Clay Minerals. Ch.1, p.5-32. In: *Developments in Clay Sciences. Natural and Engineered Clay Barriers*. Volume 6. Tournassat C., Steefel C.I., Bourg I.C., Bergaya F. (Eds). 2015. Elsevier Ltd.
41. AVENA, M.J. Acid-Base Behavior of Clay Surfaces in Aqueous Media. In: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Third Edition, 2015, p.28-57.
42. SPOSITO, G. Diffuse ions swarm near smectite particles. In: *CMC Workshop Lectures, Clay-Water interface and its rheological implications*. Guven N., Polastro R.M (Eds.). The Clay Mineral Society. Boulder, 1992, vol.4, p.127-155.
43. WANG, H., PILON, L. Accurate Simulations of Electric Double Layer Capacitance of Ultramicroelectrodes. In: *J. Phys. Chem.*, 2011, vol.115, p.16711-16719.

CZU: 541.49:546.56:547.497

SINTEZA, STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE COMPUȘILOR COORDINATIVI AI CUPRULUI(II) CU DERIVAȚII TIOSEMICARBAZONEI 8-FORMILCHINOLINEI

Elena STRATULAT, Sergiu ȘOVA, Viorel PRISACARI*,
Ana DIZDARI*, Ion CORJA, Aurel PUI**, Oleg PALAMARCIUC

Universitatea de Stat din Moldova

*Universitatea de Stat de Medicină și Farmacie „Nicolae Testemițanu”

**Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

În acest studiu este descrisă sinteza și analiza cristalografică a compusului coordinativ al cuprului(II) cu tiosemicarbazona 8-formilchinolinei. În soluții diluate la temperatura camerei, reactivii organici reacționează cu ionii de cupru(II) formând compuși de culoare galbenă, cu raportul de combinare metal:ligand = 1:1. Compusul coordinativ al cuprului(II) cu 4-feniltiosemicarbazona 8-formilchinolinei este caracterizat spectral printr-un maxim de absorbție localizat la $\lambda = 390$ nm. Curba de calibrare are un caracter liniar în domeniul de concentrații ale cuprului $2,5 \cdot 10^{-6} \div 4 \cdot 10^{-5}$ M. 4-feniltiosemicarbazona 8-formilchinolinei a fost propusă în calitate de reactiv pentru determinarea spectrofotometrică a cuprului. Metoda de determinare cantitativă a cuprului este binevenită în cazul când randamentul reacțiilor de formare a compușilor coordinativi cu liganzi organici este mic. Compusul [CuLAc] manifestă activitate antibacteriană față de bacteriile *Staphylococcus aureus* (tulpina 209-P), *Enterococcus faecalis* și *Proteus vulgaris*.

Cuvinte-cheie: compus coordinativ, cupru(II), tiosemicarbazona, activitate biologică, proprietăți optice.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COPPER(II) COORDINATION COMPOUNDS WITH 8-FORMYLQUINOLINE THIOSEMICARBAZONE DERIVATIVES

In this study we show the synthesis and crystallographic investigation of Cu(II) coordination compounds with 8-formylquinoline thiosemicarbazone. In dilute solutions the copper ions react with organic reagents at room temperature to form 1:1 = metal:ligand yellow coloured complexes. Complex of copper(II) with 8-formylquinoline 4-phenylthiosemicarbazone in aqueous ethanol solution is characterized by a maximum absorption located at $\lambda = 390$ nm. The calibration curve has a linear character in the range of copper concentrations $2.5 \cdot 10^{-6} \div 4 \cdot 10^{-5}$ M. The 8-formylquinoline 4-phenylthiosemicarbazone is proposed for the spectrophotometric determination of copper(II) ions in solution. The method has been successfully applied for the determination of copper when the yield of coordination reactions with organic ligands is small. Compound [CuLAc] exhibiting antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* (strain 209-P), *Enterococcus faecalis* and *Proteus vulgaris* bacteria.

Keywords: coordination compound, copper(II), thiosemicarbazones, biological activity, optical properties.

Introducere

Studiul surselor bibliografice consacrate tiosemicarbazonei 8-formilchinolinei și derivaților ei confirmă încă o dată interesul larg față de această clasă de reactivi organici și compușii coordinativi cu elementele de tranziție formați. În plan de generalizare este bine conturat comportamentul acestor compuși în calitate de liganzi tridentati, care formează cu metalele legături chimice, folosind setul de atomi N, N, S sau N, N, N. Efectul de coordinare amplifică proprietățile acido-bazice ale liganzilor. Deși au fost semnalate cazuri de coordinare a ambelor forme posibile (moleculară și ionică), tendința de deprotonare este favorizată atât de coordinare, cât și de natura substituentului din fragmentul tiosemicarbazidic; când ligandul este coordonat în stare moleculară este preferată forma tionică [1-4]. Raportul molar de combinare M : L depinde de natura metalului și, parțial, de cea a substituenților. Pentru cupru (ionul cel mai detaliat cercetat în acest aspect), se cristalizează tendințe de formare a compușilor cu raportul molar de combinare 1:1. Geometria acestor combinații este diversă, dar mai des se întâlnește configurația tetragonal-piramidală, cu aranjarea în planul bazal al ligandului tridentat. În ultimul timp s-a constatat că compușii cuprului cu liganzi derivați ai tiosemicarbazidei posedă proprietăți antineoplastice, bacteriostatice, antivirale și fungice [5-9].

Material și metode

Reactivii chimici de puritate înaltă (97-99,9%) utilizați au fost procurați de la companiile „Acros Organics”, „Alfa Aesar” și „Sigma Aldrich”, fiind folosiți pentru sinteze și studiu fără o purificare prealabilă. Sinteza tiosemicarbazonei 8-formilchinolinei a fost efectuată conform metodei descrise în [3].

Prepararea soluțiilor de lucru

Soluția sării de cupru a fost preparată prin dizolvarea probelor cântărite de nitrat de cupru(II) în apă distilată. Soluția a fost standardizată ulterior utilizând metoda titrării iodometrice [10]. Soluția inițială de ligand 4-feniltiosemicarbazona 8-formilchinolinei, cu concentrația $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, a fost pregătită din probă cântărită prin dizolvarea reactivului în alcool etilic. Concentrația constantă a ionilor de hidrogen la studiul proceselor de formare a compușilor coordinativi în soluție a fost asigurată prin adăugarea unei soluții tampon $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ cu $\text{pH}=6$ [11].

Analiza cu raze X

Monocristale de culoare verde aceforme pentru studii de difracție cu raze X au fost obținute prin evaporarea lentă a soluției etanolice.

Măsurătorile de difracție pe monocristal au fost efectuate utilizând un difractomeru de tip XCALIBUR CCD echipat cu o sursă de raze X Mo-K α . Monocristalul a fost fixat la o distanță de 40 mm față de detector colectând 388 de cadre fiecare, având timpul de expoziție 5 s, iar incrementul $\omega = 1^\circ$. Procedeele de determinare a parametrilor celulei elementare, precum și integrarea datelor experimentale, au fost efectuate cu ajutorul pachetului de programe CrysAlis de la Oxford Diffraction. Modelul structurii cristaline a fost stabilit prin metoda directă folosind pachetul de programe Olex 2 [12], metoda SHELXS fitată prin SHELXL-91 în varianta "full-matrix" pe bază de F_o^2 [13]. Deplasările termice ale tuturor atomilor, cu excepția atomilor de hidrogen, au fost fitate în baza modelului anizotrop. Atomii de hidrogen au fost aranjați în poziții fixe formând o geometrie rigidă cu atomii de carbon față de care sunt legați prin legături chimice. Atomii de hidrogen aparținând atomilor de azot au fost poziționați în rezultatul analizei Fourier în concordanță cu tipul de hibridizare și parametrii legăturilor de hidrogen corespunzătoare. Datele cristalografice sunt prezentate în Tabelele 1 și 2.

Tabelul 1**Parametrii cristalografici și detaliile de fitare a structurii compusului [CuLAC]**

Formula Empirică	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{CuN}_4\text{O}_2\text{S}$
M_r	351.87
Temperatura/K	173.00(10)
Sistemul cristalin	triclinic
Grupul spațial	P-1
$a/\text{Å}$	8.2633(6)
$b/\text{Å}$	10.0489(6)
$c/\text{Å}$	10.2125(6)
$\alpha/^\circ$	93.816(5)
$\beta/^\circ$	111.929(6)
$\gamma/^\circ$	113.831(6)
$V/\text{Å}^3$	695.57(8)
Z	2
$D_{\text{calc}}/\text{mg}/\text{mm}^3$	1.680
μ/mm^{-1}	1.729
Dimensiunea cristalului/ mm^3	$0.10 \times 0.20 \times 0.40$
$\theta_{\text{min}}, \theta_{\text{max}}(^\circ)$	4.44 - 52.74
Reflexe colectate	5741
Reflexe asimetrice	2839 [$R_{\text{int}} = 0.0323$]
Date/restraints/parametri	2839/0/191
$R_1^a(I > 2\sigma(I))$	0.0349
wR_2^b (toate datele)	0.0777
GOF ^c	1.035
Largest diff. peak/hole/ $e \text{ Å}^{-3}$	0.40/-0.39

Tabelul 2

Valorile lungimilor legăturilor (Å) și a unghiurilor (°) în compusul [CuLAc]

Legături	Valoarea (Å)	Unghiuri	Valoarea (°)
Cu1-N1	2.023(2)	N1-Cu1-S1	164.17(6)
Cu1-N2	1.9639(19)	N2-Cu1-N1	92.44(9)
Cu1-O1	1.9704(16)	N2-Cu1-O1	165.48(8)
Cu1-S1	2.2482(8)	N2-Cu1-S1	86.03(7)
N2-N3	1.381(3)	O1-Cu1-N1	92.48(8)
C7-C6	1.391(4)	O1-Cu1-S1	92.86(6)
C7-N1	1.339(3)	C7-N1-C8	117.7(2)
C6-C5	1.360(4)	C7-N1-Cu1	116.12(18)
C5-C9	1.416(3)	C8-N1-Cu1	125.25(15)
C9-C8	1.407(4)	C10-N2-Cu1	124.38(17)
C9-C4	1.416(4)	C10-N2-N3	114.84(19)
C8-C1	1.442(3)	N3-N2-Cu1	120.27(17)
C8-N1	1.382(3)	C11-N3-N2	114.29(19)
C1-C2	1.390(4)	C12-O1-Cu1	104.64(15)
C1-C10	1.441(4)	C11-S1-Cu1	94.81(10)
C2-C3	1.397(4)	N1-C7-C6	123.8(3)
C3-C4	1.368(3)	C5-C6-C7	119.5(2)
C10-N2	1.293(3)	C6-C5-C9	119.1(3)
C11-N3	1.323(3)	C5-C9-C4	120.7(3)
C11-N4	1.331(3)	C8-C9-C5	118.7(2)
C11-S1	1.743(2)	C8-C9-C4	120.6(2)
C12-C13	1.500(3)	C9-C8-C1	118.8(2)
C12-O1	1.286(3)	N1-C8-C9	121.2(2)
C12-O2	1.239(3)	N1-C8-C1	120.0(2)
		C2-C1-C8	117.9(2)
		C2-C1-C10	115.9(2)
		C10-C1-C8	126.1(2)
		C1-C2-C3	122.8(2)
		C4-C3-C2	119.6(3)
		C3-C4-C9	120.2(3)
		N2-C10-C1	127.3(2)
		N3-C11-N4	117.3(2)
		N3-C11-S1	124.37(19)
		N4-C11-S1	118.4(2)
		O1-C12-C13	117.3(2)
		O2-C12-C13	120.2(2)
		O2-C12-O1	122.6(2)

Studiul spectrofotometric

Spectrele electronice de absorbție au fost înregistrate la spectrofotometrul Cary 300 UV-Vis, în domeniul 200-600 nm, și utilizate cuve de cuarț cu l=1 cm.

*Procedee de sinteză***[CuLAc]**

Cantități echimolare de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,200 g) și tiosemicarbazonă a 8-formilchinolinei (0,230 g) se dizolvă separat în amestecul format din 8 ml soluție CH_3COOH cu concentrația molară 0,1 mol/l și 10 ml etanol. Compusul coordinativ se obține prin amestecarea soluțiilor fierbinți (50-60°C). Cristalele formate după

12 ore, de culoare verde aceforme, se filtrează, se spală cu apă acidulată cu CH_3COOH , cu cantități mici de etanol și eter dietilic.

Pentru $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{CuN}_4\text{O}_2\text{S}$ s-a calculat, %: Cu 18.06; C 44.37; H 3.44; N 15.92; S 9.11

S-a determinat, %: Cu – 18.02; C – 44.25; H – 3.22; N – 15.75; S – 9.02.

Metode de testare a proprietăților antibacteriene

În calitate de test-microbieni pentru experimentele *in vitro* au fost folosite microorganismele gram-pozitive și gram-negative. Din grupa microbilor gram-pozitivi au fost incluși *Staphylococcus aureus* tulpina (209-P) și *Enterococcus faecalis*. Grupa microbilor gram-negativi folosiți este alcătuită din tulpinile *Escherichia coli* (t. ATCC 25922), *Proteus vulgaris* (t. HX 19222) și *Pseudomonas aeruginosa* (t. ATCC 27853). Pentru însămânțare a fost folosită cultura microorganismelor indicate crescută pe geloză peptonată timp de 18 ore, spălată cu soluție izotonică de clorură de sodiu. Doza de însămânțare a constituit 500000 de corpi microbieni la 1 ml de mediu nutritiv. După amestecarea inoculatelor de culturi bacteriene cu soluțiile substanței cercetate, tuburile au fost termostatate timp de 24 și 48 de ore la temperatura 37°C . Pentru control au fost folosite mediile nutritive însămânțate cu aceleași tulpini fără substanța studiată. Evaluarea s-a efectuat vizual conform metodei descrise în [14].

Toxicitatea acută (DL_{50}) a fost determinată conform metodei descrise în [15]. Pentru experiment au fost selectați șobolani albi cu masa corporală ~200 g (5 masculi și 5 femele). Suspensia obținută în rezultatul amestecării substanței date cu apă distilată s-a administrat șobolanilor „per os”, cu ajutorul seringii de 5 ml, câte 3 ml, în doză totală de 1000 mg/kg. Animalele s-au aflat sub observație pe parcursul a 14 zile. Au fost notate starea generală a animalelor, particularitățile de comportament, intensitatea și caracterul activității motorii, frecvența și intensitatea respirației, starea învelișului pielos, culoarea mucoaselor vizibile, caracterul alimentației și alți indicatori.

Rezultate și discuții

Rezultatul analizei cu raze X pe monocristal pentru compusul coordinativ obținut la interacțiunea acetatului de cupru(II) cu tiosemicarbazona 8-formilchinolinei a arătat că compusul are o structură cristalină moleculară formată din unități coordinative neutre $[\text{CuLAc}]$, unde L^- reprezintă forma anionică a tiosemicarbazonei 8-formilchinolinei. Atomul de cupru are o coordinare plan-pătrată N_2OS ușor distorsionată. Suma unghiurilor de valență pe lângă atomul de Cu este egală cu 333.81° . Tiosemicarbazona 8-formilchinolinei se manifestă ca un ligand tridentat în stare monodeprotonată. Sfera de coordinare a atomului de cupru se completează prin coordonarea anionului acetat. Având în vedere distanța interatomică Cu1-O1 egală cu $1.970(2)$ Å și separarea atomului O2 la o distanță de $2.602(2)$ Å față de atomul de cupru, se poate concluziona că anionul de acetat acționează ca un ligand monodentat. Totodată, atomul O2 participă în calitate de acceptor la formarea unei legături de hidrogen intermoleculare, în care gruparea NH_2 îndeplinește funcția de donator.

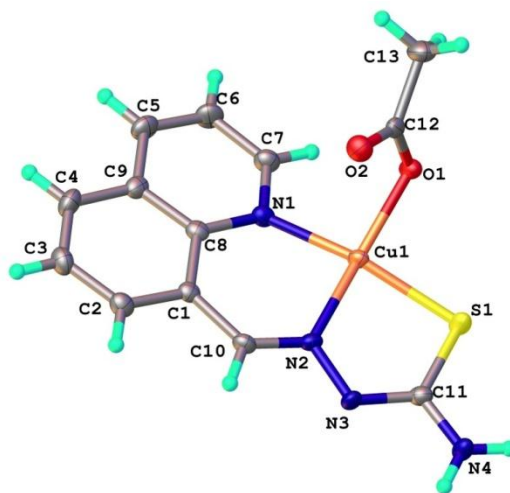


Fig.1. Structura moleculară a compusului $[\text{CuLAc}]$.

Această interacțiune, cumulată cu o altă legătură intermoleculară de hidrogen N-H...N, conduce la asocierea moleculelor [CuLAc] în rețeaua cristalină cu formarea unor benzi supramoleculare orientate paralel cu direcția cristalografică (001), după cum este prezentat în Figura 2. Parametrii legăturilor de hidrogen: N4-H...N3 [N4-H 0.88 Å, H...N3 2.16 Å, N4...N3(1 - x, 1 - y, 2 - z) 3.024(3) Å, N4-H...N3 166.7°]; : N4-H...O2 [N4-H 0.88 Å, H...O2 2.19 Å, N4...O2(-1 + x, y, z) 2.934(3) Å, N4-H...O2 142.0°].

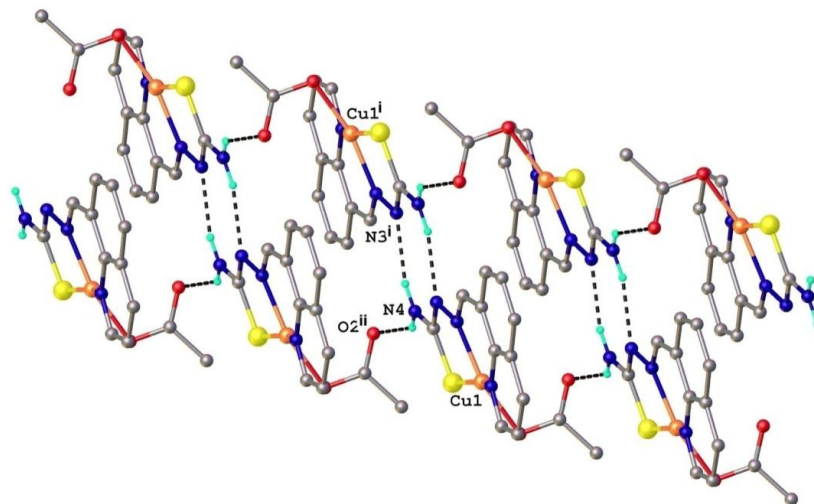


Fig.2. Formarea benzilor supramoleculare în structura cristalină.

Pentru elucidarea aplicării reacției de formare a compușilor complecși ai cuprului cu tiosemicarbazona 8-formilchinolinei și derivații ei în chimia analitică, a fost studiat comportamentul lor în soluție.

Analiza dependenței absorbanței sistemului Cu^{2+} +HQATSC de pH-ul soluției relatează că în domeniul de $\text{pH} > 5,5$ valoarea absorbanței variază cu schimbarea pH-ului, atinge maximumul și rămâne constantă pentru un domeniu de $\text{pH} > 5,5$ (Fig.3).

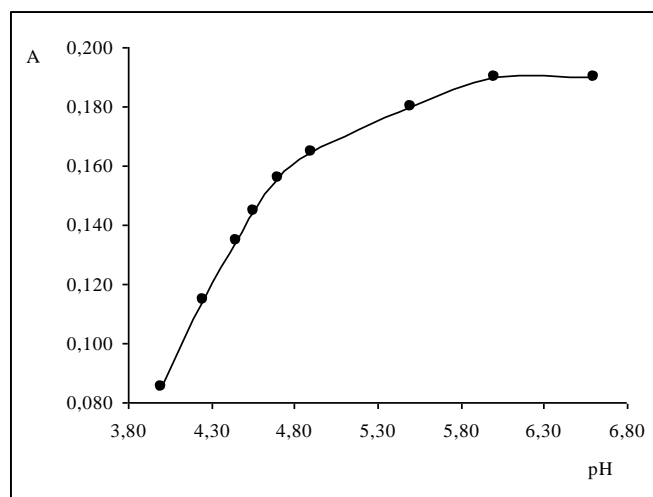
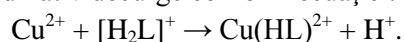


Fig.3. Variația $A=f(\text{pH})$, $\lambda=390 \text{ nm}$, $C(\text{Cu}^{2+})=1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C(\text{HQATSC})=1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Reprezentarea grafică $\lg \frac{A}{A_0 - A} = f(\text{pH})$ este o dreaptă, cu panta aproape de unitate (Fig.4). Aceasta

confirmă faptul că reacția de formare a compusului coordinativ este însoțită de eliberarea unui proton. Dat fiind faptul că în acest domeniu de pH reactivul organic există în forma $[\text{H}_2\text{L}]^+$, este rezonabil să se admită că reacția de formare a compusului coordinativ decurge conform ecuației:



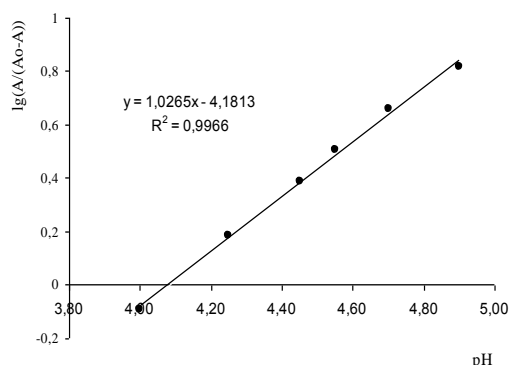


Fig.4. Variația $\lg(A/(A_0-A))=f(\text{pH})$, $\lambda=390 \text{ nm}$, $C(\text{Cu}^{2+})=1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C(\text{HQATSC})=1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

În Tabelul 3 sunt prezentați parametrii procesului de formare a compușilor coordinativi ai cuprului cu derivații tiosemicarbazonei 8-formilchinolinei. Din studiul realizat este evident că substituenții din poziția 4 a fragmentului tiosemicarbazidic influențează comportamentul reactivului prin modificarea unor parametri, lăsând neschimbat raportul de combinare și domeniul optim de formare.

Tabelul 3

Parametrii de formare și de stabilitate ai compușilor coordinativi ai cuprului

Parametrul	Ligandul			
	HQATSC	EtHQATSC	PhHQATSC	HQASC
λ_{max} , nm (necoordinat)	330	325	340	320
λ_{max} , nm (compus coordinativ)	390	390	390	360
Raport de combinare	1:1	1:1	1:1	1:1
ϵ , $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	10400	12250	15470	6600
pH optimal	5,8 – 6,8	5,5 – 7,0	5,5 – 6,5	5,6 – 6,5
$\lg\beta$ (condițional)	6,64	6,56	6,02	5,69

Analiza acestor date relatează despre păstrarea în toate cazurile a unui raport molar de combinare constant. Prezența substituenților, indiferent de natura lor, sporește absorbanta molară a compușilor. În cazul 4-fenil derivatului, intensitatea colorației compușilor coordinativi crește de 1,5 ori. Chiar dacă componența compusului format de semicarbazona 8-formilchinolinei cu cupru rămâne cea observată pentru tio-analog, absorbivitatea molară și stabilitatea scad vădit (Tab.3).

Formarea compușilor colorați cu o absorbantă relativ mare înzestreaază reactivii studiați cu proprietăți prețioase pentru a fi testați în calitate de reactivi spectrofotometrici pentru determinarea conținutului cuprului. Mai atractivă pare a fi 4-feniltiosemicarbazona 8-formilchinolinei.

Banda de la 340 nm caracteristică reactivului organic 4-feniltiosemicarbazona 8-formilchinolinei își reduce intensitatea și apare o bandă nouă, maximumul căreia se poziționează la 390 nm. Înregistrarea spectrului în varianta diferențială (PhHQATSC+Cu)/PhHQATSC la aceleași valori de pH conduce la separarea componente compusului coordinativ (Fig.5). La această lungime de undă reactivul organic nu posedă absorbantă, fapt ce simplifică studiul spectrofotometrică a procesului de formare a compușilor coordinativi cu aplicare în chimia analitică.

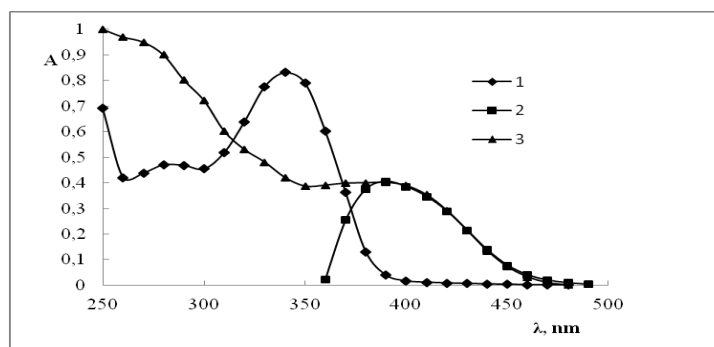


Fig.5. Spectrele de absorbție a ligandului PhHQATSC (3) și a complexului (1,2).

Determinarea conținutului de cupru în compușii coordinativi

O probă cântărită de compus coordinativ, care conține nu mai mult de 5 mg de cupru, se tratează cu 0,5-1 ml de acid sulfuric concentrat și cu 1-2 ml de soluție concentrată de peroxid de hidrogen într-un balon Kjeldahl. După mineralizare proba se transferă cantitativ într-un balon cotat de 250 ml și se aduce până la cotă cu apă distilată. Un volum de 5 ml din această soluție se trece într-un balon de 25 ml, se adaugă 5 ml de alcool etilic, 5 ml de soluție de PhHQATSC de $1,6 \cdot 10^{-4}$ mol/l, 5 ml de soluție tampon cu pH = 6 și se aduce până la cotă. Se măsoară absorbanta în cuve de 1 cm la lungimea de undă 390 nm, folosind soluția de comparație preparată conform prescripțiilor de mai sus, fără a se adăuga cupru. Concentrația soluției finale se determină din curba de calibrare (Fig.6).

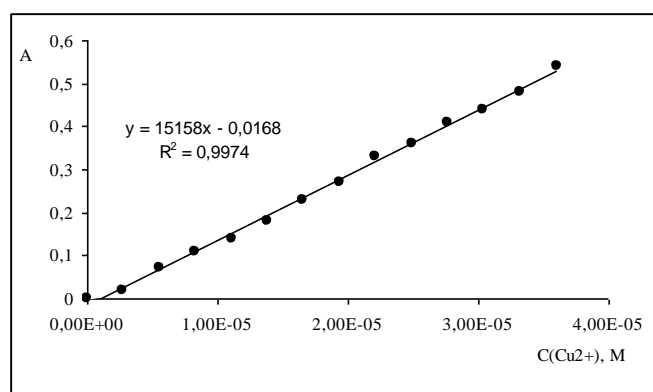


Fig.6. Curba de calibrare $C_{const}(\text{PhHQATSC})=1,6 \cdot 10^{-4}\text{M}$, pH=6, $\lambda=390\text{nm}$.

Pentru testare a fost analizat conținutul cuprului în 3 probe separate de bis(saliciliden)-S-metilizotiosemicarbazidatul de cupru, recristalizat din cloroform. Rezultatele analizei sunt prezentate în Tabelul 4. Rezultatul mediu găsit este $(16,94 \pm 0,10) \%$.

Tabelul 4

Rezultatele analizei cuprului în probe de bis(saliciliden)-S-metilizotiosemicarbazidatul de cupru

$m_{\text{probei}}, \text{g}$	$m(\text{Cu})_{\text{găsit}}, \text{mg}$	$\omega(\text{Cu})_{\text{calculat}}, \%$	$\omega(\text{Cu})_{\text{găsit}}, \%$
0,0124	2,10	17,00	16,93
	2,12		17,10
	2,10		16,93
0,0175	3,01		17,20
	2,96		16,91
	2,94		16,80
0,0143	2,41		16,85
	2,40		16,78
	2,43		16,99

(16,94 ± 0,10)

Pentru controlul veridicității rezultatelor înregistrate a fost folosită metoda adaosurilor, pornind de la o soluție standard, care conținea 1000 ppm de cupru. Folosind acest standard, a fost pregătită o soluție de lucru cu concentrația 10 ppm ($C=1,5738 \cdot 10^{-4}$ M). În balonul cotat cu capacitatea de 25 ml se adaugă 1 ml de soluție cu concentrație necunoscută, 1 ml de soluție 4-PhHQATSC ($C=4 \cdot 10^{-3}$ M) și se aduce la cotă cu soluție tampon acetat pH=6. Concentrația C_x se determină folosind curba de calibrare. În al doilea balon cotat cu capacitatea de 25 ml se adaugă 3 ml de soluție de lucru ($C=1,5738 \cdot 10^{-4}$ M), 1 ml de soluție cu concentrație necunoscută, 1 ml de soluție 4-PhHQATSC ($C=4 \cdot 10^{-3}$ M) și se aduce la cotă cu soluție tampon acetat pH=6. Se măsoară absorbantele A_x și A_{x+st} și se determină concentrația de control C_{st} . O selecție de date experimentale este prezentată în Tabelul 5.

Tabelul 5

Rezultatele determinării veridicității analizelor conținutului de cupru prin metoda recuperării

A_x	$C_x \cdot 10^5, M$	A_{x+st}	$m_{introdus} \cdot 10^{-2}, mg$	$m_{găsit} \cdot 10^{-2}, mg$	R, %
0,3	2,0927	0,58	3,000	3,097	103,23
0,32	2,2249	0,62		3,313	110,44
0,42	2,8855	0,69		2,947	98,23
0,44	3,0176	0,70		2,831	94,37
0,24	1,6964	0,51		3,013	101,03
0,12	0,9037	0,37		2,991	99,70

Testarea biologică a compusului [CuLAc]

Furacilina este cunoscută în calitate de substanță cu proprietăți antimicrobiene [16]. Dezavantajul furacilinei constă în faptul că întrebuințarea ei este limitată, deoarece manifestă o activitate antibacteriană insuficientă. În calitate de cea mai apropiată soluție servesc compușii coordinați ai cuprului (II) tiosemicarbazona 8-formilchinolinei cu formula generală CuHLX, unde X este ionul clorură, nitrat sau perclorat [17]. Neajunsul compușilor sus-menționați este toxicitatea lor sporită.

Cea mai înaltă activitate antibacteriană a compusului acetato-(8-formilchinolintio-semicarbazono) cupru(II) se manifestă față de *Enterococcus faecalis*. Acțiunea lui bacteriostatică și bactericidă prevalează acțiunea furacilinei de 8 ori (CMI constituie 4,68 $\mu g/ml$; CMB-9,37 $\mu g/ml$) (Tab.6). Față de *Staphylococcus aureus* (tulpina 209-P) activitatea bacteriostatică a substanței prevalează acțiunea furacilinei de 2 ori și constituie 9,37 $\mu g/ml$, iar activitatea bactericidă de 4 ori (CMB – 9,37 $\mu g/ml$). Concentrația minimă de inhibiție și concentrația minimă bactericidă față de *Proteus vulgaris* constituie 75 $\mu g/ml$, ceea ce demonstrează că acțiunea bacteriostatică a substanței prevalează acțiunea furacilinei de 2 ori, acțiunea bactericidă – de 4 ori. Activitatea bacteriostatică și bactericidă a substanței față de *Pseudomonas aeruginosa* este la nivelul activității furacilinei (Tab.6).

Tabelul 6

Concentrația minimă de inhibare (CMI) și concentrația minimă bactericidă (CMB) a compusului coordinațiv acetato-(8-formilchinolintio-semicarbazono) cupru(II) față de microorganisme-teste ($\mu g/ml$)

Microorganismele gram-pozitive				Microorganismele gram-negative					
<i>Staphylococcus aureus</i> (t. 209-P)		<i>Enterococcus faecalis</i>		<i>Escherichia coli</i> (t. ATCC 25922)		<i>Proteus vulgaris</i> (t. HX 19222)		<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (t. ATCC 27853)	
CMI	CMB	CMI	CMB	CMI	CMB	CMI	CMB	CMI	CMB
9,37	9,37	4,68	9,37	75	75	75	75	300	300

Studiul toxicității compusului coordinațiv a arătat că pe parcursul perioadei de observație atât în grupul animalelor supuse experimentului, cât și în grupul de control decese nu au fost observate. Lipsa deceselor demonstrează lipsa toxicității substanței cercetate pentru șobolani la o administrare unică de 1000 mg/kg (Tab.7). În rezultatul supravegherii semne de intoxicație n-au fost observate. Doza medie a letalității (DL_{50}) la administrarea perorală a substanței cercetate pe șobolani albi e mai mare de 1000 mg/kg. Astfel, substanța cercetată se referă la substanțe cu toxicitate joasă (ГОСТ 12.1.007-76).

Tabelul 7

Titarea DL_{50}

Doza, mg/kg	Numărul animalelor experimentale	Zilele de observație														Numărul animalelor decedate	Letalitatea (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
1000	*5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0
1000	**5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0

*-femelă; ** - mascul

Concluzii

Tiosemicarbazona 8-formilchinolinei formează cu acetatul de cupru(II) un compus coordinativ în care ligandul este tridentat și coordonează cu setul de atomi donori N,N,S. Raportul molar de combinare metal-ligand este 1:1. Coordinarea influențează atât comportamentul atomului central, cât și cel al ligandului.

Metoda de determinare cantitativă a cuprului, propusă în prezenta lucrare, este binevenită în cazul când randamentul reacțiilor de formare a compușilor coordinativi cu liganzi organici este mic sau când cantitatea de substanță disponibilă este prea mică pentru a efectua analize clasice, iar tehnici sofisticate cu limită mică de detecție nu sunt în dotarea laboratoarelor. Compusul coordinativ studiat manifestă activitate bacteriostatică și bactericidă înaltă față de bacteriile *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris* și *Pseudomonas aeruginosa* și depășește de 2-8 ori activitatea antibacteriană a furacilinei, utilizată în medicină. Acest compus nu este toxic.

Referințe:

- CASAS J.S., GARCIA-TASENDE M.S., SORDO J. Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. A structural review. In: *Coord. Chem.Rev.*, 2000, vol.209, p.197-261.
- WEST D.X., CHIKATE R.C., SONAWANE P. Thiosemicarbazone complexes of copper (II): structural and biological studies. In: *Coord. Chem.Rev.*, 1993, vol.123(1,2), p.49-71.
- BOUROSH, P.N., REVENKO, M.D., STRATULAT, E.F., WICHER, B., GDANIEC, M., KORZHA, I.D. Synthesis and structure of new copper(II) coordination compounds with 8-quinoline aldehyde semicarbazones and thiosemicarbazones. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, vol.59, no.6, p.545-557.
- REVENKO, M.D., BOUROSH, P.N., STRATULAT, E.F., GDANIEC, M., LIPKOWSKI, YA., KORZHA, I.D., SIMONOV, YU.A. Synthesis and structure of copper(II) coordination compounds with 8-quinolinecarboxaldehyde thio- and 4-phenylthiosemicarbazones. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, vol.55, no.9, p.1387-1397.
- BROWN J.N., AGRAWAL K.C. Crystal and molecular structure of α -(N)-heterocyclic Carboxaldehyde Thiosemicarbazones. I. Structure of 2-formyl- 4-phenylpyridine Thiosemicarbazone Dimethylformamide. In: *Acta. Cryst.*, 1977, vol.B33, p.980-984.
- GARG B.S., JAIN V.K. Analytical Application of Thiosemicarbazones and Semicarbazones. In: *Microchem. J.*, 1988, vol.38, p.144-169.
- LIBERTA A.E., WEST D.X. Antifungal and antitumor activity of heterocyclic thiosemicarbazones and their metal complexes: current status. In: *BioMetals.*, 1992, vol.5, p.121-126.
- WEST, D.X. et al. Copper(II) complexes of 6-methyl-2-formylpyridine ⁴N-substituted thiosemicarbazones. In: *Trans. Metal Chem.*, 1994, vol.19(2), p.195-200.
- ELO H. et al. Antimicrobial activity of two antitumor agents and ribonucleotide reductase inhibitors, pyridine-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone and the acetate form of its copper(II) chelate. In: *Zeitschrift fur Naturforschung – Section C Journal of Biosciences*, 2007, vol.62(7-8), p.498-506.
- REVENCO, M., SÎRGI, I., CHETRUȘ, P. *Titrimetrie*. Chișinău, 1998, p.233-237.
- ЛЮРЬЕ, Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*. Москва: Химия, 1988. 238 с.
- DOLOMANOV, O.V., BOURHIS, L.J., GILDEA, R.J., J.HOWARD, A.K., PUSCHMANN, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, In: *J. Appl. Cryst.*, 2009, no42, p.339.
- SHELDRICK, G.M. SHELXS. In: *Acta Cryst.* A64, 2008, p.112.
- Методические рекомендации по определению чувствительности стрептококков к антибиотикам*. Москва, 1985, с.6-8.
- ПЕРШИН, Г.Н. Методы экспериментальной химиотерапии. Москва: Медицина, 1971, с.100-106, 318-320, 509.
- МАШКОВСКИЙ, М.Д. *Лекарственные средства*. Часть 2. Кишинэу, 1990, с.264.
- REVENKO, M.D., PRISACARI, V., DIZDARI, A., STRATULAT, E., CORJA, I., PROCA, L. Synthesis, antibacterial, and antifungal activities of 8-quinolinealdehyde chalcogensemicarbazones and their copper(II) complexes. In: *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2011, vol.45, no6, p.351-354.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului Instituțional 11.817.04.18F.

Prezentat la 10.11.2017

CZU: 543.3:502

OPTIMIZAREA DETERMINĂRII CAPACITĂȚII DE INHIBIȚIE A APELOR NATURALE

Vladislav BLONCHI, Viorica GLADCHI

Universitatea de Stat din Moldova

În lucrare sunt prezentate rezultatele studiului multianual ce țin de optimizarea determinării capacității de inhibiție, obținute în urma prelucrării statistice a datelor empirice din perioada anilor 2008-2017. În rezultatul prelucrării statistice a datelor multianuale, a fost propusă valoarea medie a vitezei de decolorare a indicatorului PNDMA în apă distilată, care optimizează calcularea capacității de inhibiție a apelor.

Cuvinte-cheie: capacitate de inhibiție, serie statistică, distribuție normală Gauss, distribuție normală Student, limite de siguranță.

OPTIMIZE DETERMINATION OF NATURAL WATER INHIBITION CAPACITY

This paper contain the results of multi-annual study on the optimization of inhibition capacity determination, obtained after statistical processing of empirical data from 2008-2017. Thereafter of statistical processing of multi-annual data, it was proposed the average value of fading speed of PNDMA indicator in distilled water, that optimize computation of the inhibition capacity of waters.

Keywords: inhibitory capacity, statistical series, normal Gaussian distribution, normal Student distribution, safety limits.

Introducere

Apele naturale posedă capacitatea de autopurificare, prin care se înțelege ansamblul proceselor hidrodinamice, fizice, chimice și biologice care contribuie la micșorarea sau înlăturarea substanțelor nocive din mediu și la restabilirea parametrilor fizico-chimici inițiali. Procesele chimice de autopurificare se limitează la transformarea poluanților ca rezultat al hidrolizei, oxidării sau fotolizei [1].

Intensitatea proceselor de autopurificare radicalică a apelor naturale poate fi evaluată cu ajutorul parametrelui *capacitatea de inhibiție*, care precede la determinarea indirectă a concentrației staționare de radicali OH și presupune utilizarea „capcanei” de radicali – a colorantului N,N-dimetil-4-nitrozodimetilanilina (PNDMA). Determinarea practică a acestui parametru necesită timp relativ îndelungat, îndeosebi în cazul în care concomitent se analizează mai multe probe de apă.

Prelucrarea statistică a datelor empirice existente, obținute în perioada anilor 2008-2017, oferă posibilitatea de a micșora durata determinărilor, precum și de a efectua experimentul în aceleași condiții, grație duratei mai scurte de timp, ceea ce permite ulterior compararea mai obiectivă a rezultatelor obținute.

Material și metode

Datele empirice la determinarea parametrului *capacitatea de inhibiție* a probelor de apă din diferite obiecte acvatice ale bazinului hidrografic al Nistrului au fost obținute în perioada anilor 2008-2017, în cadrul Laboratorului „Chimie Ecologică” al Universității de Stat din Moldova.

Capacitatea de inhibiție se calculează conform metodologiei descrise în [1], reieșind din vitezele de destrucție fotochimică a colorantului PNDMA în apa distilată și în apa naturală. Destrucția se realizează ca rezultat al interacțiunii colorantului cu radicalii OH, care sunt generați la fotoliza peroxidului de hidrogen adăugat în sistem. În calitate de sursă de raze UV se folosește lampa policromatică DRT-400, care se caracterizează cu spectrul efectiv de emisie cuprins între 240 și 440 nm. Concentrația PNDMA în sistem a fost determinată spectrofotometric la lungimea de undă de 440 nm, apoi a fost calculată viteza inițială de decolorare a colorantului în diverse sisteme studiate.

Seria de date obținute empiric a fost prelucrată statistic după următorul algoritm:

- 1) au fost calculați parametrii statistici: media (\bar{x}), mediana (x_{med}), dispersia (S^2) și abaterea standard (S) [2];
- 2) a fost stabilită distribuția normală Gauss, care reprezintă dependența grafică a vitezei de decolorare a PNDMA funcție de frecvența apariției valorilor în serie [2];

3) au fost stabilite gradele de libertate, conform relației:

$$f = n - 1 ,$$

unde n – numărul de valori în serie;

4) a fost ales nivelul de încredere (P sau α);

5) au fost interpretați parametrii statistici: media (\bar{x}), dispersia (S^2), abaterea standard (S), în scopul argumentării posibilității de a utiliza valoarea obținută pe post de constantă în formula de calcul a capacității de inhibiție;

6) a fost aplicat testul Student, limitele de siguranță a seriei de date fiind calculate după formula:

$$A = \bar{x} \pm \delta , \text{ iar } \delta = t_{p,f} \frac{S}{\sqrt{n}} ,$$

unde: δ – limitele de siguranță;

\bar{x} – media seriei de date;

S – abaterea standard;

n – numărul de valori în serie;

$t_{p,f}$ – coeficientul Student tabelar.

Rezultate și discuții

Viteza de decolorare fotochimică a PNDMA în apa distilată variază într-un interval foarte îngust, de aceea de fiecare dată s-a lucrat respectând aceleași concentrații de PNDMA și peroxid de hidrogen și a fost folosită aceeași apă distilată, preparată conform standardelor de calitate. Analiza rezultatelor denotă posibilitatea optimizării metodicii de determinare a capacității de inhibiție, care constă în omiterea determinării practice a vitezei de decolorare a PNDMA în apa distilată ($W_{a.d.}$), utilizând în calcule valoarea medie multianuală a acestui parametru.

Seria de date obținute pe parcursul cercetărilor obiectelor acvatice ale bazinului hidrografic al Nistrului conține 37 de valori ale vitezelor de decolorare a PNDMA în apă distilată ($W_{a.d.}$) (a se vedea Tabelul), toate fiind numeric cuprinse în limitele unui ordin – 10^{-8} M/s. Pentru simplitatea efectuării calculelor a fost omis ordinul valorilor (10^{-8}).

Tabel

Vitezele de decolorare a colorantului PNDMA în perioada studiului multianual și unii parametri statistici (media (\bar{x}), dispersia (S^2) și abaterea standard (S))

Nr.	$W_{a.d.} \cdot 10^8, \text{ M/s}$	Parametrii statistici
1	2,73	$\bar{x} = 4,34$
2	3,01	
3	3,09	
4	3,13	
5	2,89	
6	6,36	
7	7,93	
8	7,06	
9	6,40	
10	6,37	
11	6,08	
12	5,92	
13	5,74	
14	5,83	
15	5,92	
16	4,95	
17	4,25	
18	5,55	
19	3,40	
20	6,59	
		$S^2 = 2,96$

21	5,94
22	5,04
23	4,22
24	3,21
25	4,77
26	4,72
27	4,31
28	2,94
29	3,80
30	3,68
31	2,09
32	2,22
33	2,00
34	2,02
35	2,39
36	1,97
37	1,66

$S = 1,72$

Inițial a fost stabilită distribuția normală Gauss, deoarece seria statistică conține mai mult de 20 de valori [2].

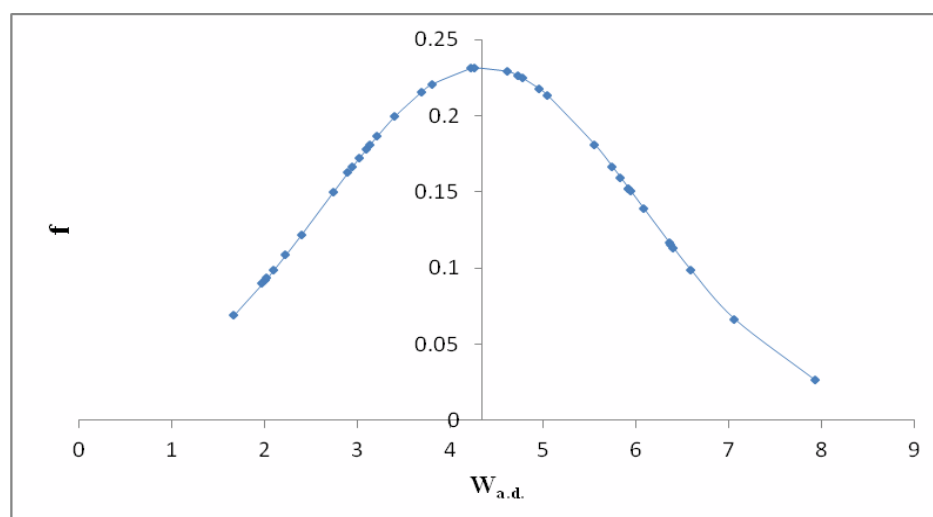


Fig.1. Distribuția normală Gauss a seriei de date.

Rezultatul obținut confirmă distribuția normală, care în cazul curbei Gauss trebuie să fie sub forma unui clopot simetric, în care vârful trece prin media șirului. *Distribuția t* sau *distribuția normală Student* (conform căreia în cazul seriilor de date, în care $f > 20$, distribuția tinde spre normalitate, adică $t_{p,f}$ tinde spre 2, conform coeficientului Student tabelar) încă o dată confirmă normalitatea seriei de date [2].

După ce a fost stabilit că seria de date este normal distribuită, au fost determinate gradele de libertate (f), fiind egale cu 36, și nivelul de încredere ales (P), care este egal cu 95% (ceea ce reprezintă un nivel la care cel mai des se operează în prelucrarea statistică și care presupune că în intervalul $\pm 2S$ se vor include 95% din toate valorile, iar probabilitatea că rezultatul obținut nu se va cuprinde în acest interval constituie 5% ($\alpha=0,05$)) [2].

Valorile parametrilor statistici determinați ($\bar{x} = 4,34$, $x_{med} = 4,25$), care caracterizează tendința de centrare a seriei de date, au demonstrat că seria este moderat centrată: media și mediana sunt apropiate ca valoare. Parametrii $S^2 (2,96)$, $S (1,72)$, ce caracterizează tendința de împrăștiere, la fel au confirmat că seria este moderat centrată. Acest fapt satisface cerințele prelucrării statistice, deoarece datele sunt foarte mici (de ordinul 10^{-8}), iar, conform curbei Gauss, acestea sunt distribuite normal (se respectă forma de clopot cu un singur vârf).

Așadar, în baza parametrilor statistici calculați, a fost stabilit că poate fi omisă determinarea practică a vitezei de decolorare a PNDMA în apa distilată și în calcul poate fi folosită valoarea medie multianuală a acestui parametru. Cu ajutorul testului Student au fost determinate limitele de siguranță ($\delta = 2,03 * \frac{1,72}{\sqrt{37}} = 0,57$) și valoarea respectivă a vitezei ($W_{a.d.} = (4,34 \pm 0,57) \cdot 10^{-8}$ M/s).

Concluzii

1. În baza rezultatelor cercetărilor hidrochimice ale obiectelor acvatice ale bazinului hidrografic al râului Nistru privind determinarea parametrului *capacitatea de inhibiție* și în urma prelucrării statistice a seriei de date s-a reușit de a optimiza determinarea acestui parametru prin utilizarea valorii medii a vitezei de decolorare a PNDMA în apă distilată ($W_{a.d.}$), ceea ce va contribui la reducerea timpului de efectuare a experimentului și va permite efectuarea acestuia în aceleași condiții.

2. Valoarea vitezei de decolorare a PNDMA în apă distilată ($W_{a.d.}$), obținută în urma prelucrării statistice, propusă în calitate de constantă, constituie $(4,34 \pm 0,57) * 10^{-8}$ M/s, iar mărimea limitelor de siguranță ($\pm 0,57$) este acceptabilă, din motiv că valorile vitezei de decolorare sunt foarte mici, de ordinul 10^{-8} M/s.

Referințe:

1. DUCA, Gh., GLADCHI, V., GOREACEVA, N. *Lucrări practice la chimia apelor naturale*. Chișinău: CEP USM, 2007, p.102-106.
2. ВАСИЛЬЕВ, В. *Аналитическая химия. Часть I. Гравиметрический и титриметрический методы анализа*. Москва: Высшая школа, 1989, с.122-143.

Notă: *Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului Instituțional „Elaborarea procedeeleor de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili și compoziția, autopurificarea chimică, posibilități de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de Jos”, din cadrul direcției strategice 50.07 „Materiale, tehnologii și produse inovative”, înscris în Registrul de Stat al proiectelor din sfera științei și inovării cu cifrul 15.817.02.35A.*

Prezentat la 03.10.2017

CZU: 543.8:543.3(282.247.314)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ БИХРОМАТНОЙ И ПЕРМАНГАНАТНОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОД ДНЕСТРА И ЕГО ПРИТОКОВ

Нелли ГОРЯЧЕВА, Виорика ГЛАДКИЙ, Елена БУНДУКИ

Молдавский государственный университет

Представлены результаты статистической обработки показателей окисляемости вод Днестра и его притоков; выявлена корреляционная зависимость бихроматной и перманганатной окисляемости; определена форма уравнений связи; была установлена надежность уровня коэффициента определения.

Ключевые слова: бихроматная окисляемость, перманганатная окисляемость, коэффициенты парной корреляции, уровень надежности.

STUDIUL CORELĂRII OXIDABILITĂȚII BICROMATICE ȘI PERMANGANATICE A APELOR NISTRULUI ȘI AFLUENȚILOR SĂI

Sunt prezentate rezultatele prelucrării statistice a indicilor oxidabilității bicromatice și permanganatice a apelor Nistrului și afluenților săi. A fost stabilită corelarea dintre oxidabilitatea bicromatică și oxidabilitatea permanganatică, obținută relația matematică a acestora și determinată dispersia și abaterea standard.

Cuvinte-cheie: oxidabilitate bicromatică, oxidabilitate permanganatică, ecuație de regresie, nivel de încredere.

INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF BICHROMATE AND PERMANGANATE OXIDITY OF THE WATER OF THE DNESTER AND THEIR TRIBUTARIES

The work contains the results of statistical processing of indicators of the oxidizability of waters of the Dniester and tributaries. The revealed correlation dependence of dichromate oxidizability on the permanganate one is presented, the tightness of the bond, the form of the coupling equations, the level reliability of coefficient of determination.

Keywords: bichromate oxidity, permanganate oxidity, statistical series, safety limits.

Введение

Перманганатная (ПО) и бихроматная (БО) окисляемость являются косвенными показателями количественного содержания органических веществ. В мировой гидрохимической практике они применяются для оценки качества природных вод.

Использование при анализе воды в качестве окислителя $K_2Cr_2O_7$ позволяет определить содержание общего (валового) количества органических веществ. При применении в качестве окислителя $KMnO_4$ происходит окисление лишь части растворенных органических веществ, состоящих, в основном, из гуминовых фракций.

Анализ вод бихроматным методом сопряжен с применением токсичных и канцерогенных реактивов, включающих соединения ртути и хрома, являющихся загрязнителями среды и представляющих определённую опасность для исполнителей анализов. Этим вызваны требования экологов, призывающих к запрещению с 2017 г. метода бихроматной окисляемости вод и замене его альтернативными способами определения общего содержания органических веществ [1].

На первом этапе, до разработки надёжного аналитического метода, в качестве альтернативного может быть использован известный в гидрохимии расчетный способ определения прогнозных величин по уравнениям связи между компонентами водной среды [2].

Учитывая тот факт, что количество органических веществ (ОВ), определяемое перманганатным методом, составляет лишь часть (25-40%) от их общего количества в природных водах, определяемого при окислении бихроматом, логично предположить наличие взаимосвязи между показателями ПО/БО. Её выявление позволит находить по известному значению одного из показателей неизвестную величину другого.

Цель исследования – изучить взаимосвязь бихроматной окисляемости и перманганатного индекса вод Днестра и его притоков, определить уровни её значимости, вид регрессионных уравнений связи.

Материал и методы исследования

Материалом служила гидрохимическая база данных многолетних полевых наблюдений 2009-2016 гг. за качеством вод Днестра в створах выше/ниже впадения Реута и Икеля, на притоках Реут и Икель в замыкающих (устьевых) створах, вод Быка, аккумулярованных в водохранилищах – Гидигичском (Бык-Днестр) и Данчены (Ишновец-Бык-Днестр).

Для обработки гидрохимического материала использованы методы математической статистики [3, 4]. Данные перманганатной и бихроматной окисляемости вод, являющиеся парными составляющими, предварительно сгруппированы по створам в вариационные ряды. Из них исключались непарные показатели. Выборки по створам отнесены к выборкам малым, число парных вариантов в них составляло менее 30 ($n < 30$). Для вод Днестра, Реута и Икеля объемы выборок равнялись 21 – 24 парным вариантам, для аккумулярованных вод Ишновца и Быка – 8-10. Расчеты производились для условий малых выборок [3].

Для выполнения корреляционно-регрессионного анализа использовался табличный процессор EXCEL [4].

Значение перманганатной окисляемости (ПО) принималось за независимое переменное, величина бихроматной окисляемости (БО) являлась зависимой переменной, другими словами, бихроматная окисляемость являлась функцией перманганатного индекса: $BO = f(ПО)$.

Статистическая обработка материала включала определение следующих показателей:

- объем выборки по створам – число парных вариантов (n);
- среднее арифметическое значение коррелирующих показателей каждой выборки – $M_x = \sum X / n - 1$, $M_y = \sum Y / n - 1$;
- среднеквадратическое отклонение средних значений показателей (δ);
- стандартные ошибки средних арифметических величин (m), $m_x = \delta / \sqrt{n - 1}$, $m_y = \delta / \sqrt{n - 1}$;
- значимость и достоверность (t_M) средних арифметических значений каждой выборки в сравнении с табличными значениями t_{st} по критерию Стьюдента для числа степеней свободы $n - 1$;
- значения коэффициентов парной корреляции (r), их ошибки (m_r), уровни значимости и вероятности (t_r), $m_r = \pm \sqrt{(1 - r^2) / (n - 2)}$; $t_r = r \cdot \sqrt{n - 2} / (1 - r^2)$, сравнение со стандартными значениями t_{st} по Стьюденту для числа степеней свободы при малой выборке $n - 2$;
- вид уравнений регрессии.

Результаты исследования

По результатам исследований 2009 – 2016 гг. количество органического вещества, окисляемого перманганатом, составляло в водах Днестра и его притоков в среднем 27-37% от его валового содержания, определяемого по бихроматной окисляемости.

Статистическая обработка гидрохимических данных выявила изменчивость окисляемости вод по створам. Средние показатели перманганатной окисляемости вод Днестра варьировали от $5,44 \pm 0,76$ мг_О/л до $6,18 \pm 1,08$ мг_О/л, вод его притоков – в диапазоне $9,41 \pm 1,15$ мг_О/л – $11,2 \pm 1,68$ мг_О/л.

Бихроматная окисляемость вод днестровского потока изменялась по створам в направлении от Дубоссар к Вадул-луй-Водэ от $14,74 \pm 1,73$ мг_О/л до $22,8 \pm 2,88$ мг_О/л, повышаясь в его притоках до $30,0 \pm 9,92$ мг_О/л – $34,96 \pm 7,39$ мг_О/л.

Соотношения среднеарифметических показателей ПО и БО с ошибками средних (M/m) превосходили допустимую величину 1,96. Показатели критерия достоверности выборочных средних – $t_{набл}$, превышали табличные стандартные критерии достоверности Стьюдента t_{st} для уровня значимости 0,05. Иными словами, в водах каждого из изученных створов $M/m > 1,96 > t_{st}$, что позволяет говорить о том, что полученные расчетные средние значения показателей ПО и БО достоверны. Они подтверждаются 95% уровнем надежности (Табл.1).

Принятый уровень значимости 0,05 является приемлемым и достаточным для доказательства предположительной взаимосвязи типов окисляемости вод; граница уровня ошибки в этом случае составляет 5%.

Таблица 1

Статистический анализ величин перманганатной и бихроматной окисляемости вод Днестра и его притоков

Створ	Объем выборки, n	Перманганатная окисляемость, мгО/л				Бихроматная окисляемость, мгО/л			
		Среднее арифметическое, $M \pm m_x$	Станд. откл., δ	Критерий дост., $t_{наб}$	Уровень вероятности t_{st} при $\alpha=0,05$	Среднее арифметическое, $M \pm m_x$	Станд. откл., δ	Критерий дост., $t_{наб}$	Уровень вероятности t_{st} при $\alpha=0,05$
Днестр ниже Дуб. плотины	24	5,44±0,76	3,67	7,16	2,069	14,74±1,73	8,30	8,52	2,069
Днестр ниже устья Реута	22	6,32±1,01	4,61	6,06	2,080	22,84±2,88	13,20	7,92	2,080
Днестр ниже устья Икеля	24	5,72±1,09	5,21	5,25	2,069	18,76±2,90	13,91	6,47	2,069
Устье р.Реут	24	1,2±1,68	8,05	6,62	2,069	33,2±3,31	15,90	10,03	2,069
Устье р.Икель	21	9,73± 1,13	5,13	8,18	2,086	32,37±2,90	9,34	14,89	2,086
Данчены, р.Ишновец	10	10,8± 2,75	8,26	3,93	2,262	34,96±7,39	22,07	4,73	2,262
Гидигич, р.Бык	10	14,3± 3,58	10,73	3,94	2,365	40,0±11,32	33,97	3,02	2,262

В результате регрессионного анализа выявлена линейная зависимость ПО/БО для вод Днестра и его притоков. Теснота связи для вод Днестра, Ишновца и Быка характеризовалась как сильная с коэффициентами корреляции 0,71-0,84. Теснота связи ПО/БО для вод Реута и Икеля определялась как средняя, с коэффициентами корреляции $r=0,69$. Определен вид уравнений связи, который соответствовал линейной аппроксимации (Табл.2).

Таблица 2

Результаты регрессионного анализа, проверка на достоверность уравнений связи $BO = f(PO)$

Створ	Вид уравнения связи	Коэффициент парной корреляции, r	Ошибка r, m_r	Достоверность $t_{наб}$	Критерий достоверности по Стьюденту t_{st}	Уровень надежности
Днестр ниже Дуб.плотины	$BO=1,616 \cdot PO+5,95$	0,71	±0,14	4,71	2,074	95%
Днестр ниже устья Реута	$BO=2,12 \cdot PO+9,44$	0,74	±0,14	4,93	2,086	95%
Днестр ниже устья Икеля	$BO=2,02 \cdot PO+7,17$	0,76	±0,14	5,50	2,075	95%
Устье р. Реут	$BO=1,36 \cdot PO+18,33$	0,69	±0,14	4,49	2,075	95%
Устье р. Икель	$BO=1,78 \cdot PO+15,07$	0,69	±0,17	4,17	2,093	95%
Данчены, р.Ишновец	$BO=2,014 \cdot PO+13,1$	0,75	±0,24	3,20	2,306	95%
Гидигич, р. Бык	$BO=2,64 \cdot PO+2,24$	0,84	±0,26	4,41	2,306	95%

Для проверки надежности коэффициентов корреляции, определяющих их статистическую достоверность, выполнялись расчеты значений $t_{\text{набл}}$ для многолетних данных с использованием формулы для малых выборок, которые сравнивались со стандартными критериями достоверности $t_{\text{ст}}$ по таблице Стьюдента.

Расчеты показали, что эмпирические значения $t_{\text{набл}}$ превышали значения критериев достоверности по Стьюденту для уровня значимости $\alpha=0,05$, $t_{\text{набл}} > t_{\text{ст}}$ (Табл.2). Это позволяет считать полученные коэффициенты корреляции и уравнения связи ПО/БО статистически достоверными. Они могут быть использованы при проведении дальнейших гидрохимических исследований на Днестре в створах ниже впадения Реута и Икеля, на устьевых створах водотоков – Реут, Икель, на водоемах – Данчены и Гидигичском. Полученные уравнения связи дают возможность заменить трудоемкое аналитическое определение бихроматной окисляемости безошибочными прогнозными расчетами БО по показателю перманганатного индекса, подставляя в уравнения связи эмпирические значения ПО. Уровень надежности расчетного метода – 95% , уровень ошибки – 5%.

Выводы

Изучена взаимосвязь бихроматной окисляемости и перманганатного индекса вод Днестра и его притоков. Определены коэффициенты линейной корреляции, вид регрессионных уравнений связи, их достоверность и уровни надежности. Полученные уравнения связи могут быть использованы для прогнозных значений величин бихроматной окисляемости.

Литература:

1. VANADIR, M., KOLB, M., TEICHGRABER, B. Mercury and dichromate free determination of chemical oxygen demand (COD). Abstract Book. In: *The 6th International Conference Ecological&Environmental chemistry*, march 2-3, 2017. Moldova. Chișinău, p.146.
2. ГОРЯЧЕВА, Н., ЖУРБА, М., ЛЕВИТАНСКАЯ, П. Гидрохимический режим малых водотоков региона МССР (Том I). В: *УкрНИИГиМ, № 02850014176*. Минск, 1985. 150 с.
3. www.statistica.ru/theor.
4. КОКШАРОВА, Т.Е., ЦЫДЫПОВ, Ц. *Методические указания по математической обработке результатов исследования с использованием табличного процессора EXCEL*. Улан-Удэ, 2002. 20 с.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului Instituțional „Elaborarea procedeeilor de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili și compoziția, autopurificarea chimică, posibilități de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de jos”, din cadrul direcției strategice 50.07 „Materiale, tehnologii și produse inovative”, înscris în Registrul de stat al proiectelor din sfera științei și inovării cu cifrul 15.817.02.35A

Prezentat la 03.10.2017