

STUDIUL ADMINISTRĂRII EXTRACTULUI DIN PLANTE MEDICINALE AUTOHTONE ASUPRA MODIFICĂRILOR INDICILOR HEMATOLOGICI ÎN DEREGLĂRILE IODDEFICITARE

*Aurelia CRIVOI, Elena CHIRIȚA, Iurie BACALOV, Ana MĂRJINEANU,
Tatiana BODRUG, Maria PRODAN, Ilona POZDNEACOVA*

Universitatea de Stat din Moldova

Un factor important pentru biosinteza hormonilor tiroidieni este aportul sporit al ionului de tiocianat (SCN⁻), care se conține în produse alimentare (varză, măceș, ridiche, nuc, floarea-soarelui, mărar). Acțiunea unor extracte din produsele menționate a fost demonstrată în experiențe pe animale de laborator. Orice modificare a statutului endocrin poate induce schimbări și la nivelul sângelui. Extractul din plante medicinale influențează pozitiv asupra stării funcționale a indicilor hematologici în hipotiroză prin ameliorarea lor la etapele inițiale ale dereglărilor ioddeficitare. În urma unor cercetări desfășurate în Sudan, unde 85% din copii suferă de gușă, s-a semnalat nivelul scăzut de tirotropină, concentrația mică a iodului în urină pe fondul unei concentrații medii crescute a tiocianatului în urină. Autorii au ajuns la concluzia că incidența crescută a hipotirozei atestată la copiii mai mari de 2 ani este cauza acțiunii combinate a deficitului iodului și a tiocianatului.

Cuvinte-cheie: *plante medicinale, dereglări ioddeficitare, indici hematologici, hemoglobină, leucocite.*

STUDY OF ADMINISTERING ON LOCAL HERBAL EXTRACT OF CHANGES IN HEMATOLOGICAL INDICES IN DISORDERS OF THE THYROID GLAND

An important factor for thyroid hormone biosynthesis is increased intake of thiocyanate ion (SCN⁻), which contains food (cabbage, radish, walnuts, sunflower seeds, dill). The action of extracts of the products mentioned has been demonstrated in experiments on animals. Any change of status may induce endocrine changes to the blood. Herbal extract positive influence on functional status in disturbances improving hematological their initial stages disorders. After some research occurring in Sudan, where 85% of children suffer from goiter, has been reported low levels of thyrotrophic, low concentration of iodine in urine due to a high average concentrations of thiocyanate in urine. The authors concluded that the high incidence of hipotireozei atested in older children 2 years is due to the combined action of iodine deficiency and thiocyanate.

Keywords: *medicinal plants, disturbances, the thyroid gland, metabolism, hematological indices, hemoglobin, leukocytes.*

Introducere

Cercetările experimentale pe iepuri au demonstrat convingător legătura dintre apariția gușei și consumul de varză la animale. Observațiile unor autori denotă că substanțele tireostatice conținute în produsele alimentare pot favoriza dezvoltarea gușei la om. Astfel, de exemplu, în Australia și Tasmania la copiii care consumau lapte de la vacile hrănite cu ciocane de varză apărea gușa. S-a dovedit că conținutul de tiocianat în laptele vacilor hrănite cu varză este de 6 ori mai mare comparativ cu animalele martor care consumau iarbă [3].

Hipotiroidismul a fost evidențiat la bovine, ovine, porcine și câini. Hipotiroidismul și carența în iod la animale sunt legate de metabolismul iodului, evoluează secundar din cauza deficitului primar de iod, fie din cauza dereglării metabolismului animalelor sub efectul factorilor gușogeni. Poate evolua în zone geografice unde se întâlnește gușa endemică la om, consecutiva deficitului în aport de iod sau consecința intervenției factorilor gușogeni [2, 12].

Când cantitatea eritrocitelor scade sub limita normală, vorbim de anemie, iar când numărul globulelor roșii este mai mare, se instalează poliglobulia. Anemia este caracterizată prin oboseală, puls accelerat sau neregulat, dispnee. Reducerea cantității eritrocitelor poate fi o urmare a unei hemoragii, sau a afectării, distrugerii ori producerii lor în cantități insuficiente în organism. Când cantitatea de hemoglobină funcțională este redusă, se poate spune că apare anemia. În stabilirea unei anemii, pe lângă numărul de eritrocite, se mai efectuează analiza hematocritului. Conform unor date bibliografice [7], micșorarea numărului de eritrocite în sânge se atestă la creșterea efortului fizic, stres, inaniție, intoxicație, deficit de fier, vitamine și proteine.

Pe durata experimentului au fost: estimate efectul și influența extractului din plante medicinale autohtone asupra indicilor eritrocitari și hemoglobinei în hipotiroză; determinate modificările trombocitare în dereglările ioddeficitare și pe fondalul administrării extractului din plante autohtone; efectuată analiza formulei leucocitare în hipofuncția glandei tiroide pe fondalul administrării fitopreparatului; determinată glicemia la administrarea extractului din plante medicinale pe fondalul hipotirozei [4].

Material și metode

Modificările indicilor hematologici în dereglările ioddeficitare au fost studiate pe fondalul administrării extractului din plante medicinale autohtone:

- ✓ Sânzienă – (*Galium verum*)
- ✓ Nucul – (*Juglans regia*)
- ✓ Coadă șoricelului – (*Achillea millefolium*)
- ✓ Măcieș – (*Rosa canina*).

Prepararea infuziei: 30 g amestec mărunțit la 800 ml de apă clocotită, se lasă la infuzat timp de o oră, apoi se strecoară și se administrează de trei ori pe zi.

Studiile experimentale au fost efectuate pe șobolani albi de laborator cu masa corporală 220-250 g divizați în 4 loturi: unul de control (martor) și trei experimentale.

Modelul hipotiroidismului s-a obținut prin administrarea tiocianatului – 20 mg/100g.

Rezultate și discuții

Au fost efectuate cercetări în ceea ce privește modificările indicilor eritrocitari, formula leucocitară, indicii trombocitari, viteza de sedimentare a hematilor (VSH) și nivelul glicemiei în hipotiroză pe fondalul administrării extractului din plante medicinale.

Rezultatele experiențelor efectuate pe șobolani albi de laborator au demonstrat că administrarea tiocianatului de potasiu (KSCN), în cantitate de 20 mg/100g, duce la o micșorare a numărului de globule roșii, care au un rol important în asigurarea echilibrului acido-bazic. Această proprietate se datorează, pe de-o parte, globinei care are un caracter bazic, iar, pe de altă parte, membranei, care este selectiv permeabilă pentru anioni și pentru protonul de hidrogen. Majoritatea eritrocitelor îmbătrânite sunt distruse la nivelul celulelor sistemului reticulo-endotelial din splină, ficat și măduva osoasă, care au capacitatea de a le recunoaște și fagocita în câteva minute.

Eritrocitele în sânge în comparație cu lotul martor

În cercetările proprii, diminuarea numărului de eritrocite este determinată, probabil, de reacția organismului la disfuncția endocrină, inclusiv de factorul stresant. Rezultatele experimentelor efectuate pe șobolani albi de laborator au evidențiat că administrarea extractului din plante produce o creștere a numărului de globule roșii în sânge în comparație cu lotul cu hipotiroză experimentală.

Tabelul 1

Influența extractului din plante medicinale asupra indicilor eritrocitari și hemoglobinei în hipotiroză (* - P > 0,05; ** - P < 0,05)

Indicii	Martor	Tiocianat	Plante medicinale	Plante medicinale + tiocianat
Numărul (n)	10	10	10	10
Eritrocite ($\times 10^{12}$ e/l)	6,76 \pm 0,36	6,32 \pm 0,27*	7,04 \pm 0,41*	6,54 \pm 0,35*
Hemoglobina (g/l)	131,3 \pm 6,4	112,1 \pm 4,7**	143,3 \pm 7,1**	121,5 \pm 5,4**
Concentrația hemoglobinei în eritrocite (g/dl)	51,42 \pm 3,5	45,15 \pm 1,9**	47,82 \pm 2,7**	47,55 \pm 2,5**
Hematocritul (%)	25,82 \pm 1,86	21,42 \pm 1,35**	23,73 \pm 1,61*	22,34 \pm 1,43**

Diminuarea nivelului de hemoglobină se exprimă prin scăderea conținutului de eritrocite. Astfel, în cercetările experimentale norma hemoglobinei este determinată de lotul martor, a cărui valoare constituie 131,3 \pm 6,4 g/l, față de lotul cu tiocianat de K – 112,0 \pm 4,7 g/l. Sub influența extractului din plante se constată o creștere a conținutului de hemoglobină, atingând cifra de 143,3 \pm 7,1 g/l, iar în lotul mixt constituie 121,5 \pm 5,4 g/l. În cazul administrării tiocianatului de potasiu în doză de 20 mg/100g m.c. se observă o scădere a cantității de hemoglobină în sânge în comparație cu lotul martor.

Hipocromia apare când concentrația medie a hemoglobinei scade sub 30%. Pot apărea însă anemii cu tulburări în sinteza hemoglobinei și în carențe vitaminice (C, B, PP), în blocarea sintezei de hemoglobină (infecții cronice, mixedem etc). Unii cercetători consideră că dereglarea eritropoezei stă la baza anemiilor provocate

de infecții cronice, disfuncții renale, insuficiențe ale sistemului endocrin, deficitul proteic [13]. În unele cazuri anemiile pot fi cauzate de micșorarea producției de eritropoetină – hormon eliberat de rinichi, cu rol stimulator asupra eritropoezei.

Astfel, ca stimulator eritropoetic acționează și extractul cercetat, evidențiindu-se normalizarea ei în lotul mixt, unde concentrația atinge $47,55 \pm 2,5$ g/dl în comparație cu lotul cu hipotirioză $45,15 \pm 1,9$ g/dl și cel unde s-a administrat doar extract $47,82 \pm 2,7$ g/dl.

În cadrul cercetărilor a fost analizat și hematocritul, care reprezintă o exprimare procentuală a volumului eritrocitelor din totalul volumului de sânge luat în calcul.

Hematocritul crește în deshidratare (transpirații excesive, diaree, vărsături, caniculă), febră, poliglobulie (creșterea patologică exagerată a numărului de eritrocite). Hematocritul scade în anemii, hemoragii, hiperhidratare [16].

Analizele hematocritului în lotul cu tiocianat atestă valoarea de 21,42%, comparativ cu martorul – 25,82%, dar în lotul administrat cu extract din plante nivelul hematocritului atinge valoarea de 23,73%. Valoarea hematocritului la lotul în care a fost administrat extractul spirulin – CrZnI – a atestat o creștere a nivelului lui (22,34%) comparativ cu lotul injectat cu tiocianat de potasiu (KSCN), ceea ce atestă o influență benefică a extractului cercetat asupra eritropoezei.

Tabelul 2

Influența extractului din plante medicinale asupra VSH în dereglările ioddeficitare
(* - $P > 0,05$; ** - $P < 0,05$)

Indicii	Martor	Tiocianat	Plante medicinale	Plante medicinale + tiocianat
Numărul (n)	10	10	10	10
VSH (mm/oră)	$2,77 \pm 0,43$	$10,62 \pm 3,22^{**}$	$2,57 \pm 0,27^*$	$5,73 \pm 1,03^{**}$

Un VSH prea mare poate fi semnul unui proces inflamator, al unei infecții, al unui proces tumoral, al unor afecțiuni reumatoide, al unor modificări cantitative sau calitative ale globulelor roșii. Un VSH prea mic poate fi semnul unei hepatite epidemice, al unor modificări cantitative sau calitative ale globulelor roșii, al apariției ciclului menstrual, al unei sarcini, al unei parazitoze digestive, al unei alergii [15].

Cercetând VSH-ul în lotul administrat cu tiocianat de K se observă modificări, valoarea fiind de $10,62 \pm 3,22$ mm/h față de lotul martor – $2,77 \pm 0,43$ mm/h. Rezultatele experiențelor efectuate pe șobolani albi de laborator arată că administrarea tiocianatului produce o creștere a VSH-ului în sânge în comparație cu lotul martor, iar extractul cercetat pe fondalul hipotiriozei atestă o normalizare a acestui indice – $5,73 \pm 1,03$ mm/h.

Este cunoscut faptul că VSH depinde de raportul dintre albuminele și globulinele din plasma sangvină. Albuminele împiedică aglutinarea și sedimentarea eritrocitelor, iar globulinele și fibrinogenul produc efecte opuse. În afară de factorul proteic, asupra VSH influențează viscozitatea sângelui și numărul total de eritrocite [14].

În experimentul nostru majorarea VSH, în paralel cu diminuarea numărului total de eritrocite în sânge, este cauza apariției dezechilibrului dintre albuminele și globulinele din plasmă și a viscozității scăzute a sângelui la șobolani. Putem menționa că în cazul dat se produce dereglarea sintezei proteinelor plasmatică, iar administrarea extractului cercetat menține acest indice aproape de normă.

Leucocitele sunt prezente în sânge în proporții relativ stabile, care pot varia doar în funcție de afecțiunile organismului. De exemplu, o infecție poate provoca creșterea concentrației de neutrofile pentru a proteja organismul împotriva bacteriilor. În cazul alergiilor, crește numărul eozinofilelor ce eliberează anumite chimicale (antihistamine) pentru a minimiza efectul alergic. Limfocitele pot fi stimulate să producă imunoglobuline (anticorpi), iar în anumite stadii ale bolilor (precum este leucemia) se multiplică rapid globulele albe anormale și imature, crescând numărul de leucocite. Proprietățile fizice ale leucocitelor, precum volumul, conductivitatea și granularitatea se pot schimba din cauza prezenței celulelor imature sau a leucocitelor maligne la leucemie [20].

În cadrul cercetărilor noastre s-a stabilit că în lotul cu hipotirioză numărul de leucocite atinge valoarea de $11,61 \pm 1,73 \times 10^9$ l/l față de lotul martor, ce constituie $7,43 \pm 0,80 \times 10^9$ l/l. Numărul majorat de leucocite la etapele inițiale demonstrează lupta organismului pentru menținerea homeostazei în cadrul patologiei. În cazul administrării extractului din plante pe fondalul hipotiriozei numărul de leucocite se restabilește atingând va-

loarea de $8,77 \pm 0,94 \times 10^9$ l/l în comparație cu șobolanii injectați cu tiocianat de potasiu, la care s-a observat o creștere pronunțată a leucocitelor.

După cum se observă din rezultatele experimentului, administrarea soluției de tiocianat de potasiu șobolanilor albi de laborator determină apariția leucocitozei puternic pronunțate pe fondul anemiei.

Tabelul 3

Influența extractului din plante medicinale asupra formulei leucocitare în hipotirioză (* - $P > 0,05$; ** - $P < 0,05$)

Indicii	Martor	Tiocianat	Plante medicinale	Plante medicinale + tiocianat
Numărul (n)	10	10	10	10
Leucocite ($\times 10^9$ l/l)	$7,43 \pm 0,8$	$11,61 \pm 1,73^{**}$	$7,48 \pm 0,8^*$	$8,77 \pm 0,94^*$
Limfocite ($\times 10^9$ ly/l)	$5,07 \pm 0,45$	$7,16 \pm 0,81^{**}$	$4,72 \pm 0,44^*$	$5,78 \pm 0,62^*$
Monocite ($\times 10^9$ mo/l)	$1,48 \pm 0,15$	$2,32 \pm 0,23^{**}$	$1,53 \pm 0,17^*$	$2,11 \pm 0,25^{**}$
Granulocite ($\times 10^9$ gr/l)	$1,12 \pm 0,11$	$2,67 \pm 0,31^{**}$	$1,46 \pm 0,17^*$	$1,72 \pm 0,22^*$

Leucocitele îndeplinesc funcția de apărare a organismului contra diferitelor substanțe străine. Este cunoscut faptul că numărul crescut de leucocite în sânge poate fi rezultatul acțiunii unui șir de factori, printre care și intoxicarea organismului, ceea ce de fapt are loc în cazul dat. Este cunoscut că diferitele tipuri de leucocite se găsesc în sângele normal într-o anumită proporție, care rămâne neschimbată atât timp cât funcționarea organismului este normală. Repartizarea diferitelor categorii de leucocite în sânge se numește *formulă leucocitară* sau *leucogramă*, care se poate da procentual sau în cifre absolute [19].

Granulocitele sunt leucocitele polinucleare, iar numărul lor reprezintă 70% din totalul leucocitelor din sângele circulant [22]. Leucocitele polinucleare pot fi de mai multe feluri:

- ✓ neutrofile – au durată de viață de 6 ore în sânge, după care trec în țesuturi și au o medie de viață de 4 zile. Sunt cele mai mobile leucocite, au un chimiotactism pozitiv față de focarele inflamatoare, atracția fiind provocată de toxinele care se formează la acest nivel. Au proprietatea de a imobiliza și aglutina bacteriile, această acțiune se produce înainte de a începe fagocitoza. Ele produc și enzime, care distrug cheagurile de fibrină ce se pot forma în sânge sau leza țesuturile din jurul focarelor de infecție izolându-le de restul organismului. În cazul infecțiilor grave neutrofilele pot fi omorâte, când îngerează un număr mare de bacterii, din îngrămădirea acestor celule moarte și din alte celule moarte se formează puroi. Neutrofilele au prioritatea fagocit și distrug prin digerare germeni virulenți, precum și resturile celulare și microbiene. Pot fi considerate ca adevărați apărători ai organismului [18];
- ✓ eozinofile – se mai numesc și acidofile, numărul lor crește în boli parazitare și alergice. Au proprietăți fagocitare reduse;
- ✓ bazofile – sunt cele mai puțin numeroase dintre leucocite – în proporție de 0,5%, conțin heparină și histamină (rol în anticoagulare, substanțe vasodilatatoare); numărul lor crește în stadiile tardive ale infecțiilor. Datorită numărului mic al acestora se crede ca au importanță mică, dar s-a demonstrat că degranularea lor rapidă poate avea consecințe grave. Proprietățile fagocitare ale acestora sunt foarte reduse [25].

Conținutul de granulocite în lotul administrat cu tiocianat de K atestă o creștere a lor, atingând valoarea de $2,67 \pm 0,31 \times 10^9$ l față de lotul martor – $1,12 \pm 0,11 \times 10^9$ l, iar în lotul la care s-a administrat extractul din plante pe fondalul hipotiriozei granulocitele ating valoarea de $1,72 \pm 0,22 \times 10^9$ l, deci are loc o ameliorare a numărului de granulocite față de lotul cu hipotirioză.

Monocitele reprezintă 4-8% din numărul total de leucocite. Ele au rolul să fagociteze resturi celulare și microbiene, diferite particule străine, lipsite de viață. Nu fagocitează germeni virulenți și mai au rolul de a elabora anticorpi [17]. Un număr crescut de monocite poate indica: inflamație cronică, boala autoimună, infecții, parazitoză, sarcoidoză, neoplazii (leucemii).

Investigațiile experimentale pun în evidență că nivelul conținutului de monocite crește până la $2,32 \pm 0,23 \times 10^9$ l în lotul cu tiocianat, în comparație cu martorul – $1,48 \pm 0,15 \times 10^9$ l. La administrarea extractului cercetat numărul de monocite se restabilește, în comparație cu șobolanii cu hipotirioză.

Limfocitele au un rol foarte important în apărarea organismului, prin faptul că ele produc substanțe numite globuline ce servesc la sinteza anticorpilor – substanțe cu rol determinant în producerea imunității [24].

În investigațiile noastre am determinat și conținutul de limfocite în loturile experimentale. Conținutul crescut de limfocite s-a înregistrat în lotul cu hipotirioză – $7,16 \pm 0,81 \times 10^9/l$ în raport cu martorul – $5,07 \pm 0,45 \times 10^9/l$. În lotul unde s-a administrat extractul din plante pe fondul hipotiriozei nivelul limfocitelor atinge valoarea de $5,78 \pm 0,62 \times 10^9/l$.

Trombocitele îndeplinesc un rol activ în procesul de coagulare a sângelui, în retracția cheagurilor formate și în alte fenomene specifice hemostazei. Trombocitele sunt implicate în mecanismele hemostazei, încă din primele momente ale sângerărilor participarea lor este esențială. Ele își exercită funcția antihemoragică pe mai multe căi: transportă mediatorii ai coagulării și agregării, aderă la suprafețele rugoase, determină vasoconstricția locală, atrag, fixează și concentrează factorii și mediatorii din mediul extern, după ce aderă la locul lezat, prin agregare, rezultă trombul plachetar (trombusul alb), care astupă leziunea ca un dop sau un tampon mecanic [21].

Numărul trombocitelor scade în cazul: unor afecțiuni ca anemia hemolitică, dereglări metabolice, hepatită, leucemie, prezența unor anticorpi care distrug trombocitele sau a unor toxine bacteriene trombolitice, cum sunt verotoxinele produse de către unele tulpini agresive de *Escherichia Coli*, coagulare intravasculară diseminată. Când numărul de trombocite scade sub nivelul normei trombocitopenie, crește riscul apariției unor hemoragii, la leziuni minore, interne sau externe [23].

Numărul trombocitelor crește, mai mult sau mai puțin, în caz de deshidratare, în stres, în urma unor traumatisme, la sfârșitul perioadei menstruale, în timpul travaliului, în hemoragii, în timpul sau în urma unor intervenții chirurgicale. De asemenea, valoarea crescută apare în unele stări deteriorate ale organismului, ca: infecții, anemia feriprivă, anumite cancere, reumatism, inflamații, leucemie mieloidă cronică, posthemoragie. Valoarea prea ridicată a numărului de trombocite (trombocitoză), dacă se menține mai mult timp, conduce la apariția de trombusuri albe spontane, cu posibile consecințe grave (tromboză, tromboflebită, infarct, accidente cerebrale) [26].

Tablul 4

Influența extractului din plante medicinale asupra indicilor trombocitari în hipotirioză (* - $P > 0,05$; ** - $P < 0,05$)

Indicii	Martor	Tiocianat	Plante medicinale	Plante medicinale + tiocianat
Numărul (n)	10	10	10	10
Trombocite ($\times 10^9$ t/l)	$298,5 \pm 14,2$	$266,5 \pm 11,3^{**}$	$293,7 \pm 13,6^*$	$278,9 \pm 12,8^{**}$
Trombocrit (%)	$0,154 \pm 0,032$	$0,194 \pm 0,041^{**}$	$0,152 \pm 0,031^*$	$0,183 \pm 0,039^{**}$
Volumul mediu al trombocitelor (fl)	$6,85 \pm 0,77$	$6,66 \pm 0,63^{**}$	$6,85 \pm 0,77^*$	$6,78 \pm 0,72^{**}$
Distribuția plachetară medie (fl)	$9,05 \pm 0,97$	$10,39 \pm 1,57^{**}$	$8,85 \pm 0,86^{**}$	$9,71 \pm 1,23^*$

În urma cercetărilor noastre s-a stabilit că în lotul cu tiocianat numărul de trombocite scade atingând valoarea de $266,5 \pm 11,3 \times 10^9$ t/l față de lotul martor, ce constituie $298,5 \pm 14,2 \times 10^9$ t/l. Rezultatele obținute ne permit să stabilim că în cazul administrării extractului din plante pe fondul hipotiriozei conținutul de trombocite în sânge crește față de lotul cu tiocianat, ceea ce încă o dată dovedește influența benefică a extractului cercetat.

Conform datelor științifice analizate și în urma cercetărilor efectuate am observat că glucoza are o importanță deosebită pentru om, fiind principala sursă de energie.

Creierul, al doilea consumator de glucoză și, implicit, de calorii după mușchi, utilizează exclusiv această glucidă ca sursă energetică. Glucoza care ajunge în tubul digestiv poate să provină direct din alimentele care o conțin sau din oligoglucidele și poliglucidele prezente în hrană. Ficatul utilizează glucoza în special pentru sintetizarea glicogenului. Țesuturile folosesc glucoza din sânge în cazul hiperglicemiei postprandiale (concentrația glucozei din sânge are o valoare mai crescută imediat după mese, fără ca acest lucru să indice vreo tulburare fiziologică). Mușchii striati (scheletici), în general, folosesc glicogenul ca sursă de energie [9].

Glucoza, în cantități moderate, alcalinizează sângele. Deoarece intră în componentele unor anticorpi, în mod indirect, ea întărește imunitatea [11].

Tabelul 5

Nivelul glucozei în hipotirioză pe fondul administrării extractului din plante medicinale
(* - $P > 0,05$; ** - $P < 0,05$)

Indicii	Martor	Tiocianat	Plante medicinale	Plante medicinale + tiocianat
Numărul (n)	10	10	10	10
Glucoza (mmol/l)	4,41 ± 0,14	5,62 ± 0,32**	4,58 ± 0,17*	5,06 ± 0,21**

Potrivit datelor din literatură [10], putem constata 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. Iar rezultatele experiențelor efectuate de Iu.Bacalov pe șobolanii albi de laborator au demonstrat că, în cazul acumulării excesive a tiocianatului de potasiu în organism, conținutul glucozei în sânge treptat se mărește și după 40 de zile de administrare a tiocianatului de potasiu, în doză de 20 mg/100g, determină creșterea conținutului de glucoză în sânge cu 59% în comparație cu lotul martor [5].

Conform rezultatelor obținute, se observă unele deosebiri în conținutul de glucoză în sânge. Astfel, la șobolanii cărora li s-a administrat tiocianat de K acesta este de $5,62 \pm 0,32$ mmol/l, iar în lotul mixt – de $5,06 \pm 0,21$ mmol/l în comparație cu martorul, la care concentrația de glucoză este de $4,41 \pm 0,14$ mmol/l. Aceste date denotă că tiocianatul influențează parțial nivelul glicemiei la șobolanii albi de laborator, provocând un început de hiperglicemie.

Hipotiroidismul are la bază deficitul îndelungat și pronunțat al acțiunii specifice a hormonului tiroid în organism, împreună cu scăderea intensității metabolismului energetic și cu acumularea produselor metabolismului. Hipotiroidismul poate afecta semnificativ nivelul de glucoză din sânge, dar nu se observă modificări ale metabolismului glucozei. Totuși, absorbția intestinală a glucozei poate fi micșorată la anumiți pacienți, cauzând hipoglicemie [8].

Perioada de înjumătățire a insulinei este mărită, pe când sensibilitatea la insulină poate fi nemodificată sau micșorată, astfel încât în cele mai multe cazuri glucoza este menținută în limitele normei. Acțiunea hiperglicemică a hormonilor tiroidieni se datorează creșterii absorbției glucozei în tractul gastrointestinal, reglării sensibilității la insulină, efectelor sinergice cu catecolaminele și stimulării gluconeogenezei [6].

Glucoza este agentul insulinotrop cel mai important din cadrul organismului; ea joacă un rol important în sistemul glucoză-insulină. Dereglarea lui în organism produce aport crescut al glicemiei. Astfel, nivelul crescut al glicemiei a fost observat și în cercetările noastre, unde 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.

Concluzii

1. Secreția în exces a hormonilor unor glande (în cazul dat – a tiroidei) produce începutul unei hiperglicemii. Efectele hormonilor stimulează absorbția intestinală a glucozei, generează glicoliza și gluconeogeneza.
2. Hormonii tiroidieni potențază efectele insulinei de creștere a captării și metabolizării glucozei. Dozele mici de hormoni tiroidieni stimulează sinteza de glicogen, iar dozele mari induc glicogeneza.
3. Folosirea extractului din plante medicinale influențează pozitiv asupra stării funcționale a indicilor hematologici în hipotirioză prin ameliorarea lor la etapele inițiale ale dereglărilor ioddeficitare.

Bibliografie:

1. AGHINI-LOMBARDI, F., ANTONANGELI, L., PINCHERA, A. Iodine deficiency in Europe: national report on iodine status in West-Central European countries. In: *Journal of Endocrinological Investigation*, 2003, p.19-62.
2. ANESTIADI, Z., FEDAȘ, V., ZOTA, L. Contemporary diagnosis of thyroid pathology. Diagnosis and treatment in thyroid pathology osteoporosys. In: *The national symposium of endocrinology and the XII symposium of clinical endocrinology*, Iași, 1998, p.266-267.

3. ANESTIADI, Z., DARCIUC, L. Cu privire la epidemiologia afecțiunilor glandei tiroide în Republica Moldova. În: *Materialele Conferinței științifice a colaboratorilor și studenților USMF „N.Testemițanu”*. Zilele universității. Chișinău, 1998, p.190.
4. BACALOV, Iu., CRIVOI, A. *Fitoterapia în dereglările metabolismului glucidic*. Chișinău: CEP USM, p.46-89.
5. BACALOV, Iu., CRIVOI, A., ENACHI, T., GHERMAN, I. Starea funcțională a tiroidei în diabetul alloxanic la administrarea extraselor din ARCTIUM IV. În: *Revistă de Etnografie, Științe ale naturii și Muzeologie* (Chișinău), 2006, nr.4(17), p.34.
6. BISTRICEANU, M. *Endocrinologie clinică*. Ediția a doua. Craiova: Editura de Sud, 2000, p.47.
7. CIRCO, E. *Principiile de diagnostic și tratament în endocrinologie*. Constanța: Muntenia, 1999, p.12-13.
8. CORLĂTEANU, A. Metoda experimentală de studiere a influenței sistemului nervos vegetativ asupra activității glandei tiroide. În: *Anale Științifice ale Universității de Stat de Medicină și Farmacie „Nicolae Testemițanu”*. Vol.1. *Probleme medico-biologice*, Ediția VI. Chișinău: CEP, 2005, p.170-174.
9. CRIVOI, A., BACALOV, Iu., ENACHI, T. *Diabetul alloxanic (experimental):* Îndrumar instructiv-metodic pentru studenți. Chișinău: CEP USM, 2013, p.47.
10. Crivoi, A., Așevschi, V. *Fiziologia Omului: Ghid metodic*. Chișinău, CEP ULIM, 2010, p.36.
11. CRIVOI, A., BACALOV, Iu., COJOCARI, L. *Homologia, sănătatea și folosirea rațională a rezervelor funcționale:* Îndrumar instructiv-metodic. Chișinău: CEP USM, 2009, p.32-38.
12. CRIVOI, A., BACALOV, Iu., CHIRIȚA, E. și al. *Sistemul endocrin*. Chișinău: CEP USM, 2011, p.67-69.
13. HOLBAN, R. *Sângele și glandele endocrine*. București: Editura Academiei Populare Române, 2001, p.20-29.
14. MELNIC, B. *Factorii determinanți ai sănătății omului*. Chișinău: CE USM, 2001, p.4-18.
15. MILCU, Șt., LUPULESCU, A., SĂHLEANU, V., HOLBAN, R. *Fiziopatologia experimentală a glandei tiroide*. București: Editura Academiei Republicii Populare Române, 1993, p.9-15.
16. NANU, M., VITCU, A. *Starea de nutriție și statusul iodului la școlari cu vârsta de 6-7 ani* (raport). IOMC/MS/UNICEF, vol. III, România, 2005, p.43-44.
17. ZBRANCA, E. Gușa endemică: Situația în România și pe glob. În: *Revista Romană de Endocrinologie și Metabolism*, 2003, vol.2, nr.4, p.2-3.
18. БРОНШТЕЙН, М.Э. Морфологические варианты заболеваний щитовидной железы. В: *Проблемы эндокринологии*, 1991, № 2, с.6-10.
19. ГАЛЬПЕРИНА, Г. *Лечение болезней щитовидной железы*. Москва: РИПОЛ классик, 2007, с.6-12.
20. ГЕРАСИМОВ, Г.А. и др. *Йододефицитные заболевания в России*. Москва: Медицина, 2002, с.78-80.
21. КОВАЛЬСКИЙ, В.В., КАТАЛЫМОВ, М.В. *Биологическая роль йода*. Москва: Колос, 1972, с.90-98.
22. МАШКОВСКИЙ, М.Д. *Лекарственные средства: Пособие по фармакотерапии для врачей*. Издание одиннадцатое стереотипное. Москва: Медицина, 1988, с.547-548.
23. МОХНАЧ, В.О. *Йод и проблемы жизни*. Ленинград: Наука, 1987, с.32-36.
24. ТУРАКУЛОВ, Я.Х. Обмен йода и тиреоидные гормоны в норме и при патологии. В: *Проблемы эндокринологии*, 1986, т.32, №5, с.78-85.
25. ШАХТАРИН, В.В. Новые подходы к количественной оценке метаболизма трийодтиронина организма. В: *Проблемы эндокринологии*, 2000, т.46, №1, с.34-37.
26. ШТЕНБЕРГ, А.И., ОКОРОКОВА, Ю.И. *Значение фактора питания в развитии эндемического зоба*. Москва: Медицина, 1968, с.56-67.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului Instituțional 11.817.04.18F

Prezentat la 18.12.2014

EVALUAREA PROCESELOR METABOLICE ÎN DEREGLĂRILE IODDEFICITARE PE FONDALUL ADMINISTRĂRII FITOPREPARATELOR AUTOHTONE

*Aurelia CRIVOI, Iurie BACALOV, Elena CHIRIȚA, Ana MĂRJINEANU, Irina BACALOV,
Iulian PARA, Lidia COJOCARI*, Galina CERNEI, Ion GHERMAN*

Universitatea de Stat din Moldova

**Universitatea de Stat din Tiraspol*

În Republica Moldova patologia glandei tiroide ocupă locul II în rândul patologiilor endocrine și deține o pondere de 32% din numărul total al bolnavilor endocrini (conform datelor din anul 2006). În perioada 2000-2006 numărul bolnavilor cu patologia glandei tiroide a crescut de două ori. Hipotiroidia primară clinică ocupă o pondere de 5-6% din populația feminină și 1-2% din populația masculină. Femeile suferă de hipotiroidie de 10 ori mai des decât bărbații. Perioada de pubertate și vârsta de 50-80 de ani sunt două puncte maxime în apariția acestei patologii. Aceste persoane se tratează printr-o terapie combinată, de fiecare dată personalizată, pentru că cauzele hipotiroidiei pot fi diferite. În urma studiului literaturii de specialitate putem menționa că hormonii tiroidieni au o influență majoră asupra metabolismelor intermediare în diverse stări patologice. Majoritatea bolilor tiroidiene sunt asociate cu defecte nu numai ale homogenezii, secreției, transportului sau degradării hormonilor tiroidieni, dar și cu defecte la nivelul metabolismelor lipidic, proteic, glucidic, hidromineral.

Cuvinte-cheie: *glandă tiroidă, metabolism, plante medicinale, dereglări ioddeficitare, patologii, hormoni, glucoză.*

EVALUATION OF THE PROCESSES METABOLIC IN THYROID DISORDERS ON THE BACKGROUND ADMINISTERING LOCAL PHYTOPREPARATION

Thyroid pathology in Moldova ranks second among endocrine pathologies and accounts for 32% of all endocrine patients (as of 2006). In 2000-2006 the number of patients with thyroid pathology increased twice. Clinical primary hypothyroidism deals accounted for 6.5% of the female population and 1.2% of the male population. The women suffer from hypothyroidism 10 times more often than men. Two points maximum occurrence of this pathology are puberty and the age of 50-80 years. These people are treated by a combination therapy, custom each time, for different causes may be hypothyroidism. The research literature we can mention that thyroid hormones have a major influence on intermediary metabolism in various pathological conditions. Most thyroid diseases are associated with defects not only of homogenizes, secretion, transport or degradation of thyroid hormones, and defects in the metabolism of lipid, protein, carbohydrate, hydro mineral.

Keywords: *the thyroid gland, metabolism, medicinal plants, disturbances, pathologies, hormones, glucose.*

Introducere

Aproximativ 85% din populația Republicii Moldova locuiește în regiuni cu carență de iod, aportul natural al iodului fiind de 40-60 μg/zi, pe când aportul necesar recomandat de Consiliul de Control al Patologiilor Ioddeficitare și UNICEF constituie 150 μg/zi pentru adulți și 200 μg/zi pentru femeile gravide [19].

În cazul insuficienței de iod hipotiroidia se tratează cu preparate care conțin această substanță. Dar sunt și cazuri când hipotiroidia este cauzată de glanda hipofiză (în urma traumelor sau hemoragiilor craniene) care își reduce producția de hormoni tireotropi, destinați stimulării sintezei hormonilor tiroidieni, precum și creșterii și proliferării celulelor tiroidiene. În acest caz, pe lângă preparatele care conțin iod, se administrează și preparate tiroidiene, pentru a reface producția de hormoni tiroidieni proprii [6].

Un factor important pentru biosinteza hormonilor tiroidieni este aportul sporit al ionului de tiocianat, care se conține în produse alimentare (varză, ridiche, floarea-soarelui, mărar etc.) Tiocianatul are proprietatea de a micșora sinteza intratiroidiană a hormonilor. S-a dovedit că conținutul de tiocianat în laptele vacilor hrănite cu varză este de 6 ori mai mare comparativ cu animalele martor care consumau iarbă. În zonele cu deficit de iod, conținutul sporit de tiocianat în organism poate fi un factor real de provocare sau agravare a hipotiroidismului și gușei. Se cunosc un șir de factori care contribuie la restabilirea stării fiziologice normale a organismului [2].

Există remedii homeopatice excelente atât pentru pacienții care suferă de hipotiroidie, cât și pentru cei suferinzi de hipertiroidie. Remediile homeopatice sunt preparate dintr-o varietate foarte mare de substanțe din natură, cum ar fi plantele, mineralele, substanțele chimice și extractele animale, fiind diluate și dinamizate foarte mult. Selectarea remediei homeopate se va face pe baza tuturor simptomelor pacientului, incluzând simptomele fizice, mentale și emoționale, dar și istoricul bolii și antecedentele heredocolaterale. Remediile

homeopatice stimulează sistemul imunitar și hormonal să-și regăsească echilibrul și oferă vindecare de lungă durată, nu doar palierea temporară a simptomelor [12].

În tratamentul hipotiroidelor și al complicațiilor acestora fitoterapia ocupă un loc deosebit. Printre avantajele fitoterapiei se numără accesibilitatea (plantele sunt ușor de procurat și ieftine), acțiunea blândă și lipsa efectelor adverse, tratarea bolnavului ca întreg (plantele au efecte fizico- și psihoemoționale și echilibrează organismul la toate nivelurile) [4].

Tratamentul cu plante medicinale dă rezultate bune în afecțiunile ușoare funcționale sau în stadiile incipiente ale bolilor. În bolile cronice, în care a apărut deja afectarea organică, fitoterapia are un rol adjuvant și poate contribui la o parțială reversibilitate a simptomelor sau leziunilor. Deci, tratamentul cu plante medicinale este binevenit în tratarea dereglărilor funcției glandei tiroide, datorită conținutului bogat de vitamine și substanțelor biologice active [5].

Metabolismul glucidic în hipotiroză suferă modificări, reducându-se glicoliza aerobă și termogeneza. Reabsorbția totală a glucozei din urina primară în capilarele canaliculilor renale are loc numai dacă nivelul ei în sânge nu întrece valoarea de 180-200 mg%. În caz contrar, absorbția glucozei este parțială și, ca urmare, apare glucozuria. Se știe că tubul renal nu poate reabsorbi mai mult de 350 mg de glucoză pe minut, ceea ce reprezintă gradul maxim de concentrație a urinei [11].

Fluxul renal, filtrarea glomerulară și transportul tubular maxim de glucoză, creatină și alte substanțe apar crescute în prezența hormonilor tiroidieni. Excesul de hormoni tiroidieni stimulează degradarea insulinei și împiedică secreția acesteia, ceea ce ar explica modificările curbei de toleranță la glucoză, observate în tirotoxicoză. Curba hiperglicemiei este aplatisată, normală sau de tip scădere a toleranței la glucoză în funcție de asocierea afectării β insulare. În aceste cazuri apare uneori glicozuria, iar dacă preexistă diabet, aceasta se agravează. Modificările sunt însoțite în cea mai mare măsură de descreșterea sintezei glicogenului. În cazul hipotirozei procesele sunt contrare celor ale tirotoxicozei, se stopează degradarea insulinei și are loc o eliminare suficientă a acestui hormon pentru organism, ceea ce deseori nu permite apariția glucozei în urină [3,20].

În cadrul cercetărilor a fost studiată sinteza datelor bibliografice privind evaluarea proceselor metabolice în dereglările ioddeficitare pe fondalul administrării fitopreparatelor autohtone.

Material și metode

A fost studiat experimental complexul din următoarele plante medicinale:

- ✓ Sânzienă – (*Galium verum*)
- ✓ Nucul – (*Juglans regia*)
- ✓ Coada șoricelului – (*Achillea millefolium*)
- ✓ Măcieș – (*Rosa canina*).

Complexul a fost elaborat în baza substanțelor bioactive din componența sa.

Galium verum – planta înflorită conține iridoide, între care asperulozida, monotropeozida, palustrozida; taninuri, cumarine, acizi polyfenol carboxilici; acizi organici, inclusiv acidul citric; enzime, flavonoizi, substanțe minerale. Preparatele din sânzienă sunt recomandate în boli cutanate (răni, furuncule, pecingine, acnee), boli ale sistemului nervos (nevroze, epilepsie, isterie, insomnie), boli digestive (icter, calculoză biliară), boli renale (elimină calculii, nisipul și deșeurile toxice din rinichi), boli cardiace, afecțiuni ale glandei tiroide și ale coardelor vocale, dureri reumatice, boli de metabolism (obezitate, anemie) [17].

Juglans regia – frunzele conțin taninuri, urme de ulei volatil, inozitol, iod, iuglonă, substanțe amare, pectine, flavonoizi, acizi galic, elagic, cafeic, paracumaric, vitamina C. Pericarpul conține taninuri catehice, alfa- și betahidroiuiglone, vitamina C, acizi malic și citric, leucoantociani, naftochinone. Miezul fructului conține acid linoleic, glucide, săruri minerale (Zn, Cu), vitaminele A, B₁, B₂, B₅, PP. În medicina naturistă frunzele și pericarpul se administrează intern în tratarea diabetului zaharat, hipertensiunii arteriale, diareii, eczemelor. Infuzia din frunze de nuc, precum și tinctura din cojile verzi de nucă, stimulează producerea hormonilor tiroidieni, fiind folosită în caz de hipotiroidism [10].

Achillea millefolium – conține 3-4% taninuri condensate și hidrolizabile, 0,3-1,4% ulei esențial format în special din linalol, borneol, camfor, betacariofilene, 1,8% cineol și sesquiterpene lactonice compuse în special din guaianoilide, un proazulen (achillicina), achillină, leucodină, germacranolide, flavonoide – în special apigenină, luteolină, izorhamnetină și nitozid; aminoacizi (alanină, histidină, leucină și lizină), acizi grași (linoleic, palmilic și oleic), acizi fenolici – în special cafeic și salicilic, vitamine (acid folic și acid ascorbic), alcaloizi și baze alcaloidice (achiceine, achilleine, betaine și colină), alkane, polyacetilene, saponine, steroli, zaharuri

și cumarine. Se mai conțin substanțe anorganice cu elemente chimice Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Ni, Si, Ca. Această compoziție chimică atât de complexă explică de ce acțiunea farmacodinamică este foarte variată: antipiretică, diaforetică, antiinflamatoare, spasmolitică, tonic amară și digestivă (părțile aeriene ale plantei), hemostatică, hipotensivă și emenagogă. Acțiunea antiinflamatorie și antispastică este datorată extractelor apoase din inflorescențe și conținutul în flavonoide. De asemenea, a fost confirmată și acțiunea coleretică, precum și cea antimicrobiană. Datorită conținutului în camazulene al inflorescenței se recomandă în inflamații, ca antiseptic, ca protector împotriva iradițiilor și ca epitelizant. Părțile aeriene ale plantei se recomandă în anorexii, ca tonic amar și imunostimulant [8].

Rosa canina – fructele de măcieș conțin vitaminele C, B₂, K, PP, provitamina A, zaharuri (14-26%), acizii malic și citric, pectine (25%), taninuri, uleiuri volatile, dextrină, vanilină, lecitină, săruri de K, Ca, Fe, Mg. Se utilizează ca vitaminizant, astringent și anti-diareic. Datorită conținutului în vitamina C, produsul este important pentru funcționarea normală a tuturor glandelor cu secreție internă, a ficatului, cordului, creierului. Componenta principală a pulpei pseudofructelor de măcieș este acidul L-ascorbic. Vitamina C este o substanță absolut necesară și indispensabilă în declanșarea normală a celor mai importante procese biologice: sinteza hormonilor corticosuprarenali, transformarea acidului folic în acid folic și a transferinei în feritină. Un alt rol important îi revine în metabolizarea și eliminarea medicamentelor luate în plus. Tot ea contribuie la sinteza noradrenalinei și a substanțelor intracelulare, cum este, de exemplu, colagenul, matricea osoasă și dentară. De asemenea, vitamina C are un rol important în răspunsul imunitar la stres și la infecțiile bacteriene și virale. Datorită conținutului ridicat în acid ascorbic și acid dehidroascorbic, preparatele pe bază de pseudofructe de măcieș joacă un rol important în oxireducerile biologice și în respirația celulară. Datorită vitaminelor A, B₁, B₂, PP, ele au proprietatea de a scădea permeabilitatea și fragilitatea capilarelor. Au, de asemenea, și acțiune diuretică și se recomandă și în afecțiunile hepatice și renale [14].

Obținerea extractelor din plante medicinale:

În cadrul cercetării experimentale ca metodă de extracție a fost utilizată infuzia din *Galium verum*, *Juglans regia*, *Achillea millefolium*, *Rosa canina*.

Prepararea infuziei: 30 g amestec mărunțit la 800 ml apă clocotită, se lasă la infuzat timp de o oră, apoi se strecoară și se administrează de trei ori pe zi.

Studiile experimentale s-au efectuat pe șobolani albi de laborator cu masa corporală 220-250 g divizați în 4 loturi: unul de control (martor) și trei experimentale.

Modelul hipotiroidismului s-a obținut prin administrarea tiocianatului – 20 mg/100g.

Rezultate și discuții

La animalele supuse experimentului nu se observă glucoză în urină, ceea ce denotă că tiocianatul nu a afectat pancreasul și nu s-a dereglat procesul de absorbție a glucozei, nu s-a depășit pragul de eliminare renală (mai mult de 180-200 mg/l) și nu se elimină în urină.

Tabelul 1

Rezultatele determinării prezenței glucozuriei la administrarea plantelor medicinale în dereglările ioddeficitare (la a 40-a zi)

Nr. crt.	Martor	Tiocianat	Plante medicinale	Plante medicinale + tiocianat
1	--	--	--	--
2	--	--	--	--
3	--	+	--	--
4	--	--	--	--
5	--	+	--	+
6	--	+	--	--
7	--	--	--	--
8	--	--	--	--
9	--	--	--	--
10	--	--	--	--

+ prezența glucozei
-- lipsa glucozei

Absorbția glucozei în urină poate fi explicată și prin faptul că tiocianatul influențează parțial nivelul de glucoză în sânge, provocând un început de hiperglicemie, iar pentru apariția glucozei în urină trebuie să fie dereglări mai severe ale metabolismului glucidic.

Un surplus sau un deficit de hormoni tiroidieni poate induce modificări ale metabolismelor intermediare intratiroidiene. În această direcție, studii analitice care priveau dozările de proteine, de ARN, de fosfor din ADN sau fosfor lipidic, efectuate pe glanda tiroidă normală și în diverse stări patologice, au arătat modificări cantitative, în multe cazuri cu semnificație statistică. Astfel, conținutul în proteine al glandei tiroide și în adenomul tiroidian, exprimat per unitate/greutate, este scăzut, iar în tiroidita Hashimoto este crescut față de valorile normale [9].

Metabolismul proteic este afectat de hormonii tiroidieni atât în sensul intensificării proceselor catabolice de degradare și uzură, cât și a celor anabolice, de sinteză, creștere și dezvoltare. Când tiroxina sau triiodtironina sunt administrate experimental, sinteza proteică apare crescută la nivelul tuturor țesuturilor [13].

Tabulul 2

Rezultatele determinării prezenței proteinuriei la administrarea plantelor medicinale în dereglările ioddeficitare (la a 40-a zi)

Nr. crt.	Martor	Tiocianat	Plante medicinale	Plante medicinale + tiocianat
1	--	+	--	--
2	--	--	--	--
3	--	+	--	--
4	--	--	--	--
5	--	+	--	+
6	--	++	--	--
7	--	+	--	--
8	--	--	--	--
9	--	+	--	+
10	--	--	--	--

+ prezența proteinei

-- lipsa proteinei

Apariția proteinuriei în hipotiroidismul modelat indică începutul unor procese patologice, care în câțiva ani duc la insuficiență renală. Are loc reducerea treptată a sintezei și catabolismului proteic. Patogeneza acestui fenomen în hipotiroză nu este pe deplin elucidată, dar s-au expus păreri că ar fi implicată în aceste alterări morfologice, biochimice și hemodinamice. Originea proteinuriei ioddeficitare se pare că este în strânsă legătură cu nivelurile glicemiei.

La lotul cu hipotireoză experimentală se observă prezența proteinuriei care este mai accentuată în a 40-a zi a experimentului, pe când la lotul mixt se observă tendința extractului din plante medicinale de a normaliza conținutul de proteine în urină.

Cetonuria reprezintă acumularea cantităților excesive de corpi cetonici în sânge. Prin corpi cetonici se subînțelege acidul acetoacetic, produsul său de reducere, acidul hidroxibutiric și acetona. Acumularea în exces a corpiilor cetonici apare ca o consecință a unei catabolizări defectuoase a acizilor grași, fie ca o nevoie stringentă a organismului de a sintetiza glucoză pe baza resturilor de lipide.

Tabulul 3

Rezultatele determinării prezenței cetonuriei la administrarea plantelor medicinale în dereglările ioddeficitare (la a 40-a zi)

Nr. crt.	Martor	Alloxan tiocianat	Plante medicinale	Plante medicinale + tiocianat
1	--	--	--	--
2	--	+	--	--
3	--	+	--	+
4	--	--	--	--
5	--	++	--	+
6	--	--	--	--

7	--	--	--	--
8	--	--	--	--
9	--	+	--	--
10	--	--	--	--

-- lipsa corpurilor cetonici

+ prezența corpurilor cetonici

Corpuri cetonice iau naștere aproape exclusiv la nivelul ficatului și pot fi catabolizate practic de toate țesuturile, mai ales de mușchiul cardiac, cu excepția celulelor hepatice. Atât metabolismul glucidic, cât și al lipidelor și proteinelor decurge cu formare de acetil CoA, care se metabolizează ulterior până la CO₂ și apă, în ciclul Krebs sau folosită la sinteza acizilor grași cu lanțuri lungi. Cetonuria apare în rezultatul depășirii concentrației sanguine a corpurilor cetonice ai aparatului renal de reabsorbție [15]. Principala substanță care se opune formării corpurilor cetonice în organismul uman este insulina. Ținem să remarcăm că în literatură acest indice ca criteriu al prezenței hipotiroidismului aproape că nu se studiază, dar rareori se menționează prezența sau lipsa cetonuriei la șobolanii cu dereglări ale sintezei hormonilor tiroidieni. Cetonuria a fost depistată la puțini șobolani, însă cazurile existente sunt în lotul cu tiocianat și în lotul cu tiocianat+SNCM-4, ceea ce demonstrează că deficitul de hormoni tiroidieni afectează într-o oarecare măsură metabolismul lipidelor.

Prezența în unele cazuri a corpurilor cetonice în urină atestă afectarea metabolismului de sinteză a insulinei, ceea ce ar permite apariția cetonuriei în hipotiroidism. În urma datelor obținute putem menționa că în lotul mixt, unde se administrează plante medicinale pe fondalul hipotirozei, are loc ameliorarea situației, fiind prezentă o reacție slab pozitivă a corpurilor cetonice, ceea ce nu putem spune despre lotul cu tiocianat, unde este prezentă o reacție pozitivă, stabilindu-se reducerea metabolismului lipidic și agravarea funcțiilor vitale ale altor metabolisme și sisteme vitale.

Disfuncția tiroidiană atrage după sine și modificări la nivelul metabolismului mineral. În ceea ce privește acțiunea tiroidei asupra metabolismului fosfocalcic, părerile cercetătorilor nu sunt unanime. Mecanismul prin care în tiriotoxicoză apar modificări ale structurii osoase și ale metabolismului Ca și P nu este stabilit. Nu se știe precis dacă aceste efecte sunt directe sau se pot pune în legătură cu activitatea paratiroidei. În insuficiență tiroidiană cu deficit de T₄ se observă creșterea absorbției intestinale a Ca și încetinirea schimburilor osoase, fenomene corectate parțial la administrarea de T₄. În unele cazuri de tiriotoxicoză se constată valori crescute ale calcemiei, defect corijabil prin terapie cu glicocorticoizi. Valorile ridicate ale Ca în sânge sunt însoțite de creșterea turnoverului acestuia la nivelul oaselor [16]. Faptul că la animale neparatiroidectomizate apare în plus hiperfosfotemia denotă că în hipertiroidie creșterea reabsorbției la nivelul osului este independentă de glandele paratiroide. Hipercalcemia pare a fi rezultatul resorbției crescute la nivelul osului. În general, tiriotoxicoză este însoțită de creșterea excreției Ca și P atât prin urină, cât și prin fecale. Aceste eliminări rapide pot duce la decalcifieri osoase, fenomen observat uneori în tiriotoxicoză.

Tabelul 4

Influența extractului din plante medicinale asupra volumului de apă consumată (ml) în evoluția hipotirozei (* - P > 0,05; ** - P < 0,05)

Indicii numărului și volumul apei consumate		Martor	Tiocianat de K ⁺	Plante medicinale	Tiocianat de K ⁺ + Plante medicinale
Numărul (n)		10	10	10	10
Volumul de apă consumată	În prima zi (ml)	17,65±1,41	16,28±1,35*	19,23±1,77**	19,14±1,64**
	În a 15-a zi (ml)	15,72±1,23	23,19±1,84**	17,56±1,44*	21,73±1,65**
	În a 30-a zi (ml)	18,23±1,72	25,84±2,02**	16,92±1,38*	23,02±1,81**
	În a 40-a zi (ml)	16,51±1,37	28,11±2,88**	17,69±1,52*	23,91±1,89**

În hipertiroidie se observă valori coborâte ale Mg plasmatic însoțite de o excreție urinară crescută a sa. Fenomenul are loc invers la hipotiroidieni: scăderea eliminării renale a magneziului este însoțită de creșterea excreției sale prin fecale. Balanța Mg este pozitivă în hipertiroidism și negativă în hipotiroidism. Datele sugerează că defectul are loc la nivelul mecanismului de transport al Mg [18].

În tiriotoxicoză s-a observat și valori scăzute ale conținutului de apă în organism. Deși în general nadremia și kalemia se mențin în limite normale, în hipertiroidism se constată o scădere a K schimbabil, însoțită de tendința spre creștere a sodiului schimbabil. Toate acestea argumentează consumul mărit al cantității de apă la șobolanii cu hipotirioză și demonstrează efectul pozitiv al complexului elaborat în această patologie.

La injectarea perorală a tiocianatului sub formă de suspensie apoasă la unele animale am observat convulsii și diminuarea activităților fiziologice. De la începutul experimentelor ele devin agresive, scade pofta de mâncare, pierd rapid din greutate, părul se rărește de pe toată suprafața corpului. Peste un timp mai îndelungat de administrare a tiocianatului animalele devin mai molatice, urechile în loc de roze devin palide, iar blana li se zburlește. Aceste simptome apar aproximativ la a 20-a zi de la injectarea tiocianatului, fiind precedate de o perioadă de încetinire a schimburilor metabolice și a numeroase procese din organism. Noi am lucrat cu o hipotiroidie de o durată de 40 zile și am înregistrat modificări ale masei corporale, schimbarea aspectului exterior și a comportamentului animalelor, acestea fiind afectate direct – de sinteza hormonilor tiroidieni sau indirect – prin acțiunea asupra altor glande endocrine.

La șobolanii cu hipotiroidism se înregistrează pierderi în greutatea corpului, care este consecința dereglării balanței azotului la nivel intestinal și care rezultă în urma intensificării catabolismului proteinelor tisulare. Diferite date din literatură denotă că tireotoxicoza produce și accelerarea degradării albuminelor serice, fiind o cauză a devierii masei corporale.

Tabelul 5

Influența extractului din plante medicinale asupra masei corporale (g) în evoluția hipotiriozei
(* - $P > 0,05$; ** - $P < 0,05$)

Indicii numărului și masei corporale		Martor	Tiocianat de K ⁺	Plante medicinale	Tiocianat de K ⁺ + Plante medicinale
Numărul (n)		10	10	10	10
Masa corporală a animalelor	În prima zi (g)	223,60±4,03	235,21±5,05**	241,93±1,07**	229,40±4,14*
	În a 15-a zi (g)	224,26±4,23	232,16±5,04**	240,46±1,07**	226,93±4,84*
	În a 30-a zi (g)	226,53±5,02	243,75±5,52**	246,96±1,08**	228,40±5,33*
	În a 40-a zi (g)	233,21±5,41	262,17±5,77**	251,42±1,09**	237,72±5,48*

Astfel, în primele 20 de zile masa corporală este practic proporțională la toate loturile, după care în lotul experimental se observă o scădere a acesteia. În hipotiroidia modelată pe o durată de 40 de zile n-au fost înregistrate scăderi semnificative ale acestui indice în fazele de debut (20 zile), mai târziu evidențiindu-se o scădere a masei corporale.

Investigațiile experimentale pun în evidență o sporire proporțională a masei corporale atât la șobolanii din lotul experimental, cât și la cei din lotul martor. Observările în lotul cu hipotirioză denotă o creștere treptată a greutateii șobolanilor începând cu ziua a 20-a și a 40-a. Prezintă interes rezultatele obținute în lotul mixt, unde masa corporală se menține practic constantă în raport cu martorul pe tot parcursul cercetărilor, ceea ce demonstrează acțiunea pozitivă a extractului din plante medicinale studiat.

Concluzii

- În procesul desfășurării hipotiriozei au de suferit nemijlocit metabolismele proteic, lipidic și mai puțin metabolismul glucidic. Valoarea diagnostică a fiecărui indice studiat este diferită, însă luați împreună aceștia documentează elocvent prezența corelației și influenței hormonilor tiroidieni asupra metabolismelor proteic, lipidic și glucidic la șobolani. Utilizarea în dereglările ioddeficitare a complexului elaborat sub formă de infuzie duce la echilibrarea metabolismului general.
- Hipotiroidia determină modificări ale masei corporale a șobolanilor. Administrarea extractului din plante medicinale autohtone pe fondalul hipotiriozei duce la normalizarea acestui indice.

Bibliografie:

1. ANESTIADI, Z., DARCIUC, L. Cu privire la epidemiologia afecțiunilor glandei tiroide în Republica Moldova. În: *Materialele Conferinței științifice a colaboratorilor și studenților USMF „N.Testemițanu”*. Zilele universității. Chișinău, 1998, p.19-25.
2. BACALOV, I., CRIVOI, A., ENACHI, T., GHERMAN, I. Starea funcțională a tiroidei în diabetul alloxanic la administrarea extractelor din ARCTIUM IV. În: *Revistă de Etnografie, Științe ale Naturii și Muzeologie* (Chișinău), 2006, nr.4(17), p.3-8.
3. CIRCO, E. *Endocrinologie clinică*. Constanța: Muntenia, 1999, p.99-107.
4. CORLĂTEANU, A., DUDNIC, E., GAIDEI, N. Starea morfofuncțională a glandei tiroide a șobolanilor albi la administrarea dozelor toxice de tiocianat. În: *Conferința a X-a științifică internațională cu genericul „Bioetica, Filozofia, Economia și Medicina în strategia de asigurare a securității umane”*. Universitatea de Stat de Medicină și Farmacie „N.Testemițanu”, Chișinău, p.296-299.
5. CORLĂTEANU, A., ȘALARU, V., ISAMOV, I. Influența spirulinei iodate asupra unor indici morfofiziologici ai glandei tiroide. În: *Conferința științifică națională cu participare internațională cu genericul „Creșterea impactului cercetării și dezvoltarea capacității de inovare”*. Chișinău: CEP USM, 2011, p.87-90.
6. CRIVOI, A., SUVEICĂ, L., BACALOV, Iu. și al. Fitoterapia dereglărilor metabolice. În: *Materialele Congresului VI al fiziologilor din Moldova cu participare internațională*. Chișinău: Editura AȘM, 2005, p.39-41.
7. DIACONU, C. Diagnostic și tratament în patologia tiroidiană. În: *Conferințe plenare și comunicări*. Iași, 1995, p.61.
8. DRĂGĂLESCU, A.N. *Plante medicinale din flora spontană*. București, 1995, p.45.
9. DUDNIC, N. *Perspectiva utilizării extractului din Junglas Regia în prevenirea dereglărilor ioddeficitare*. Autoreferatul tezei de doctor în biologie. Chișinău: CEP USM, 2009, p.22-28.
10. FRIPTULEAC, Gr., ȘALARU, I. Probleme de sănătate determinate de factorii de mediu în Republica Moldova. În: *Materialele Conferinței naționale „Sănătatea în relație cu mediul”*. Chișinău, 2001, p.5-11.
11. GAIDEI, N. Impactul extractului din Juglans Regia asupra unor indici fiziologici ai organismului animal. În: *Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Științele Vieții*, 2008, nr.2 (305), p.34-41.
12. ISUDOR, V. *Farmacognozie, fitochimie, fitoterapie*. Vol. III. București: Editura Medicală 2005, p.107-123.
13. WALLACH, J. *Afecțiuni endocrine. În interpretarea testelor de diagnostic*. România: Editura Științelor Medicale, 2001, p.760-763.
14. JERCA, L., UNGUREANU, D. *Biochimia hormonilor*. Iași: Tera noastră, 2001, p.94-102.
15. MOȘIN, V. Patologia glandei tiroide. În: *Cuplul infertil, baze științifice și aspecte clinice*. Chisinau, 2001, p.217-224.
16. NICULESCU, Th.C. *Anatomia și fiziologia omului*. București: Corint, 2007. 423 p.
17. NISTREANU, A. *Farmacognozie*. Chișinău: Tipografia Centrală, 2001, p.49-56.
18. POPOVICI, C. *Cercetări privind fortificarea cu iod a uleiurilor vegetale pentru obținerea produselor alimentare: Autoreferat al tezei de doctor în tehnică*. Chișinău: UTM, 2009, p.12-17.
19. UNICEF. *Deficiența de iod în starea de nutriție în Republica Moldova*. Chișinău: Știința, 2002, p.8-14.
20. ANESTIADI, Z., FEDAȘ, V., ZOTA, L. Contemporary diagnosis of thyroid pathology. Diagnosis and treatment in thyroid pathology osteoporosys. In: *The national symposium of endocrinology and the XII symposium of clinical endocrinology*. Iași, 1998, p.266-267.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului Instituțional 11.817.04.18F

Prezentat la 18.12.2014

METABOLISMUL APEI ÎN DIABETUL EXPERIMENTAL PE FONDALUL ADMINISTRĂRII FITOPREPARATULUI *ARCTIUM IV*

Iurie BACALOV, Irina BACALOV, Aurelia CRIVOI

Universitatea de Stat din Moldova

Actualmente, o atenție sporită se acordă măsurilor profilactice și elaborării metodelor ce asigură regresul și remisia diabetului. Un rol important în rezolvarea acestei probleme au plantele medicinale. Administrarea extractului *Arctium IV* contribuie la normalizarea metabolismului, ceea ce se exprimă prin reducerea simptomelor primare ale acestei patologii. De asemenea, rezultatele investigațiilor au demonstrat lipsa efectelor adverse; deci, acest complex având o acțiune poliglandulară poate fi administrat în dereglările metabolismului glucidic.

Cuvinte-cheie: *diabet, plante medicinale, metabolism, apă, urină, complicații.*

WATER METABOLISM IN EXPERIMENTAL DIABETES IN FUND OF ADMINISTRATION OF PHYTOPREPARATION *ARCTIUM IV*

Currently, major attention is given to preventive measures and the development of methods that ensure regression and remission of diabetes. Herbs have an important role in solving this problem. Administration of extract *Arctium IV* contribute to the normalization of metabolism, which is expressed by reducing the primary symptoms of this disease. Also, the results of investigations showed no adverse effects, therefore this complex has a polyglandular action and can be administered in disorders of carbohydrate metabolism.

Keywords: *diabetes, medicinal herbs, metabolism, water, urine, complications.*

Introducere

În prezent se constată o creștere continuă a numărului de bolnavi cu diabet zaharat, în pofida succeselor obținute de diabetologie. În diferite țări ale lumii morbiditatea diabetului variază între 0,2-8,8%. În legătură cu aceasta, în ultimul timp se acordă o atenție sporită măsurilor profilactice și elaborării metodelor ce asigură regresul și remisia diabetului. De asemenea, se fac investigații asupra unor medicamente mai efective pentru tratamentul acestei maladii. Un rol important în rezolvarea acestei probleme au plantele medicinale [2,3].

Valoarea terapeutică a plantelor are la bază relația dintre structura chimică a principiilor active și acțiunea lor fitoterapeutică pe care o exercită asupra elementelor reactive ale organismului.

Faptul că majoritatea fructelor, legumelor și plantelor medicinale au o compoziție chimică complexă (de la 2-3 compuși până la 30-40 substanțe chimice) explică și proprietățile fitofarmaceutice multiple ale uneia și aceleiași plante [11].

În literatura de specialitate [15,21] sunt aduse numeroase exemple din care reiese că prin practicarea simultană a tratamentului medical și a fitoterapiei pot fi amplificate căile de vindecare a afecțiunilor.

Plantele medicinale conțin un complex de vitamine și microelemente într-o combinație optimală pentru organism, normalizează microflora intestinală, metabolismul, majorează eliminarea din organism a substanțelor toxice și a metaboliților, normalizează activitatea sistemelor nervos și endocrin, măresc metabolismul energetic și capacitatea de muncă [3].

Fitoterapia diabetului zaharat are loc încontinuu fără mari întreruperi. Întrebuințarea îndelungată a fitoterapiei îmbunătățește starea generală a bolnavului, scade glicemia, ceea ce permite a reduce doza preparatelor antidiabetice sau chiar a exclude folosirea lor. Fitoterapia în multe cazuri protejează bolnavii de afecțiunile sistemului cardiovascular, retinopatiei și neuropatiei diabetice, de afectarea rinichilor și ficatului sau îndepărtează apariția lor.

Conform datelor științifice [6], după frecvență, diabetul zaharat este pe primul loc printre cauzele endocrine ale dereglării metabolismului.

Această maladie apare din cauza alterării de insulină sau perturbării acțiunii sale. Acest mozaic clinic prezintă o stare patologică în general gravă [10] prin consecințele sale acute (coma diabetică hiperglicemică cu cetoacidoză, coma hiperosmolară etc.) și cronice care afectează vasele sangvine mici (microangiopatia), arterele mijlocii și mari (macroangiopatia), sistemul nervos etc. Patologia antrenează nu doar dereglarea metabolismului glucidic, ci a tuturor tipurilor de metabolism [5].

La ora actuală fitoterapeuții au acumulat o experiență bogată în tratamentul cu succes al diabetului zaharat. Una dintre principalele direcții, indiferent de tipul de diabet, a fost și rămâne a fi dieta. Regimul alimentar competent dirijat poate preveni evoluția diabetului zaharat, precum și apariția complicațiilor grave.

Meniul bolnavilor de diabet trebuie să conțină în mod obligatoriu alimente de origine vegetală: fructe, legume, derivate ale cerealelor. În dieta bolnavilor de diabet se recomandă de a introduce sălături din frunze de urzică, păpădie, cicoare. În afară de aceasta, un rol important are conținutul de fibre alimentare în plante. Mecanismul acțiunii acestor fibre în organism constă în faptul că reduce apetitul, apare mai rapid simțul sațietății, măresc viteza de mișcare a conținutului prin intestin; pe lângă aceasta, se observă reducerea nivelului de glucoză în sânge. Bolnavul de diabet trebuie să folosească zilnic aproximativ 30 g fibre alimentare. Combătând acidoza, prin efectul alcalinizant pe care îl au, fructele și legumele introduc totodată în organism o cantitate însemnată de vitamine și săruri minerale [9,16]. Astfel de efecte au fost observate și la majoritatea plantelor medicinale.

Există multe date științifice [19,25,27] despre folosirea unui șir de plante medicinale în diabetul zaharat, deoarece spectrul afecțiunilor și complicațiilor din partea diferitelor organe și sisteme este mare.

Plantele medicinale influențează asupra unui șir de glande endocrine exercitând o acțiune poliglandulară. Cu ajutorul plantelor medicinale adaptogene ce acționează activator asupra sistemului endocrin este posibil de a influența asupra reacției nespecifice a organismului și de a coordona metabolismul.

Plantele medicinale au și efect hipoglicemiant. Acești compuși sunt de natură foarte diversă: alcoloizi, glicozide, saponine etc. Prioritatea acestor substanțe față de insulină constă în aceea că nu sunt de natură proteică, nu sunt digerate în tractul digestiv și pot acționa la folosirea lor pe cale orală. În prezent este cunoscut un număr mare de plante cu acțiune hipoglicemiantă: fasole, afine, urzică, porumb, sunătoare, păpădie, pătlăgină, tei etc.

Ca urmare a folosirii plantelor medicinale are loc normalizarea metabolismului și a nivelului de colesterol în sânge, se accelerează eliminarea din organism a metaboliților toxici, ceea ce inhibă evoluția multor patologii. Fitoterapia rațională contribuie la restabilirea metabolismului dereglat, normalizează activitatea sistemului nervos, îmbunătățește circuitul coronar al creierului [18,26].

În organismele vegetale o linie activă a schimbului de substanțe este metabolismul glucidic, care și la animale, și la om ocupă un loc de frunte, întrecând linia de activitate a schimbului proteic și lipidic. În plante metabolismul glucidic este reglat de niște substanțe care încă nu au fost decodificate până la sfârșit, dar unite sub noțiunea comună de „insulină vegetală”. Trebuie să cunoaștem direcțiile principale ale metabolismului în organismele vegetale, deoarece acțiunea hipoglicemică a multor plante este legată de activitatea substanțelor insulinice ce se conțin în ele, care determină activitatea lor hipoglicemică în organismul animal și în cel uman [20].

Reieșind din aceasta, evidențierea unor noi aspecte ale activității fiziologice a extractelor din plante medicinale, studiul unor noi mecanisme biochimice și acțiunea lor asupra organismului sunt actuale și au perspectiva de a lărgi arsenalul de mijloace folosite în tratamentul diferitelor stări patologice.

Material și metode

Studiul experimental a avut loc în cadrul Laboratorului „Ecofiziologie Umană și Animală” al Universității de Stat din Moldova.

Studiile experimentale au fost efectuate pe șobolanii albi de laborator, de ambele sexe, cu masa corporală de 170-220 g. Cercetările au fost montate pe 139 șobolani care au fost împărțiți în grupe de control (una) și experimentale (trei).

Modelul diabetul zaharat s-a obținut prin injectarea alloxanului sub formă de soluție de 5% (200 mg/1kg).

În cadrul cercetărilor noastre ca metodă de extracție am folosit decoctia. Preparatul *Arctium IV* este compus din 55% *Arctium lappa*, 15% *Cichorium intybus*, 15% *Poligonum aviculare*, 15% *Onopordon acanthium*. Decoctul îl obținem în următorul mod: 50 g material mărunțit la 1 l apă se fierbea 20 de minute, se răcea, apoi se filtra.

Rezultate și discuții

Simptomatologia majoră a diabetului clinic are la bază ingestia și secreția de apă. Aceasta cu atât mai mult cu cât medicația antidiabetică produce unele modificări hidroelectrice [4].

Hiperglicemia, caracteristică diabetului decompensat, atrage apa celulară către spațiile extracelulare. Această apă, care nu reușește să normalizeze osmolaritatea mediului extracelular, reușește să scadă concentrația sodiului, după cum arată Katz [citată în 8], până la cifre inferioare valorilor normale. El observă că pentru fiecare creștere a glicemiei cu 100 mg% natremia scade cu 1,6 mEq/l. Sodiul, ca orice alt ion, acționează în organism nu prin cantitatea lui totală, ci prin concentrația sa în lichidele respective. Fenomenul de mai sus creează impresia clinică falsă că în diabet ar exista o alterare primară a metabolismului apei, care se manifestă printr-o diluție a sărurilor dizolvate, o pseudohiponatremie în primul rând. Troil și colab. [citată în 12] au arătat că și hiperproteinemia din cursul mielomului multiplu poate duce la o falsă reducere a concentrațiilor de sodiu și de clor în plasmă, prin creșterea de proteine în sânge. Deci, trebuie subliniat aspectul pseudohiponatremic care se realizează în diabet prin hiperglicemie și hiperproteinemie.

Dar eliminările de apă de la nivelul rinichiului se desfășoară prin mecanisme osmotice și neuro-hormonale.

La omul normal hiperglicemia indusă rapid reduce, după Robertson și colab.(1977) [citată în 14], concentrația de ADH (hormon antidiuretic) în sânge. Se știe că eliminările de apă neosmolară (apă liberă) se află sub influența hormonului antidiuretic, de origine retrohipofizară. El are acțiune diuretică asupra reabsorbției de apă, pe care o favorizează la nivelul porțiunii distale a nefronului. Diureza de diluție, cunoscută și sub numele de diureză de apă, se datorează acestui hormon. Acțiunea lui apare ca fiind foarte importantă din cauza marilor cantități de apă pe care le vehiculează rinichiul într-un sens sau altul [8]. Aceiași autori au constatat că la diabeticul bine controlat ADH se află în limite normale sau este ușor crescut, în timp ce la diabeticii decompensați ADH este net ridicat. Acești autori consideră că factorul care provoacă secreția de ADH în acest din urmă caz este hipovolemia.

Cu toate acestea, alți autori au implicat și alte mecanisme. Astfel I.Davis și C.Davis (1981) [citați în 7] vorbesc despre o „stimulare osmotică specială” prin substanțe dizolvate în plasmă, dar neidentificate – „unidentified plasma solutes”.

În așa fel, intervenția hormonală directă asupra eliminărilor de apă este cu totul secundară, modificările masive de diureză fiind justificate mai ales în variațiile de tip osmotice. Către aceasta conduce observația clinică, conform căreia decompensarea diabetului se soldează cu poliurie, iar echilibrarea lui este urmată imediat de revenirea la normal a diurezei [13].

Timp de 24 de ore la omul sănătos se formează prin glomerulii renali 60-150 l de urină primară. Această cantitate, cu excepția a 1-1,5 l, se reabsoarbe în canaliculii renali [1,24]. Poliuria diabetică este o poliurie osmotice de necesitate, determinată de cantitatea de glucoză care trebuie eliminată și de capacitatea rinichiului de a se concentra.

În diabetul alloxanic diureza atinge valoarea de $20,10 \pm 0,74$ ml/24 ore în comparație cu martorul $7,4 \pm 0,51$ ml/24 ore. Ca urmare are loc deshidratarea organismului și, ca rezultat – setea mărită.

Cantitatea de urină eliminată în 24 de ore la martori atinge valoarea de $7,4 \pm 0,51$ ml/24 ore, cantitatea de apă – $9,8 \pm 0,66$ ml/24ore (Fig.1 și 2).

În lotul unde a fost administrat alloxan volumul urinei eliminate atinge $20,10 \pm 0,74$ ml/24ore, iar volumul apei utilizate – $25,70 \pm 1,22$ ml/24ore (Fig.1 și 2).

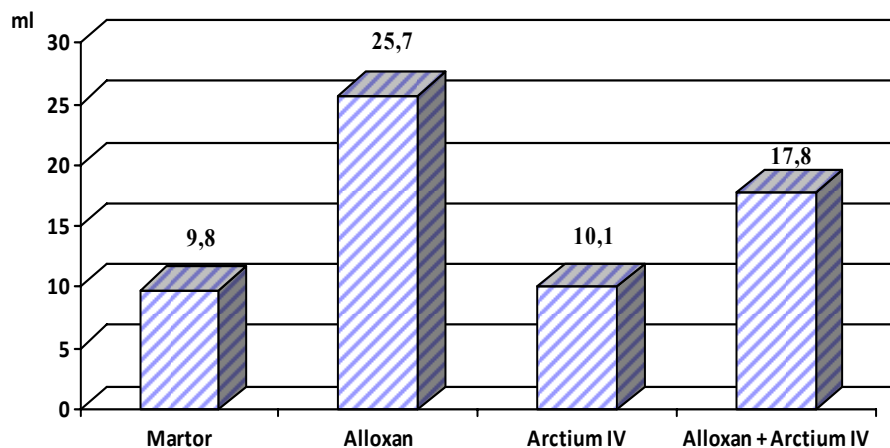


Fig.1. Volumul apei folosite (ml/24 ore) la administrarea *Arctium IV* pe fondalul diabetului experimental la a 8-a zi.

Setea mărită în diabetul zaharat este de origine secundară. Ea este legată cu deshidratarea intensă a organismului și, deci, cu inhibarea funcției glandelor salivare; ca urmare, mucoasa faringelui și cavitatea bucală sunt uscate, crește concentrația de NaCl, de uree, glucoză etc. în sânge. Polidipsia este practic consecința pierderilor de lichide prin poliurie.

În cercetările noastre în primele zile nu se observă diferențe mari în volumul apei și urinei între grupa mar-tor și cea căreia i-a fost administrat alloxan, dar deja la a 3-a – a 4-a zi se observă poliuria și crește volumul apei utilizate, majorându-se de 2-3 ori spre sfârșitul experiențelor.

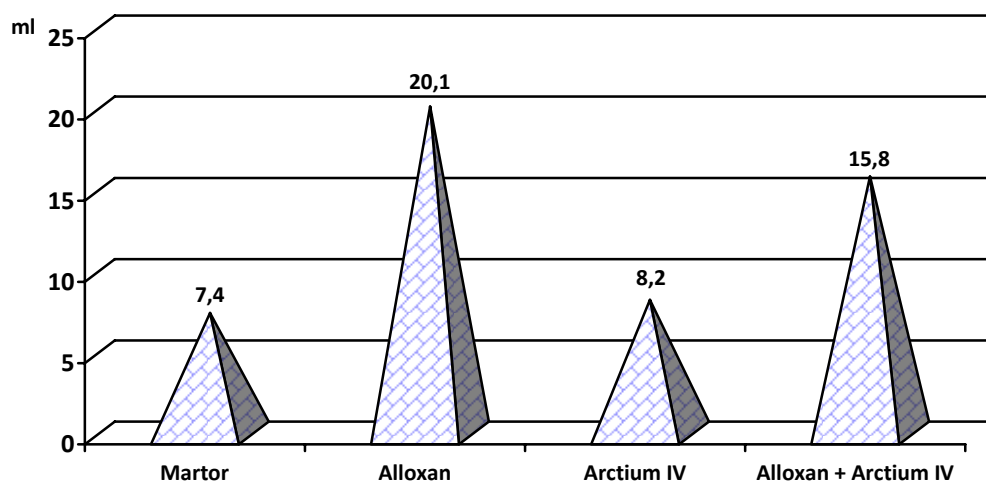


Fig.2. Volumul urinei eliminate (ml/24 ore) la administrarea *Arctium IV* pe fondalul diabetului experimental la a 8-a zi.

Însă, în lotul unde a fost administrat extract din plante medicinale cantitatea de apă băută se reduce cu 31% în comparație cu lotul diabet experimental, respectiv și cantitatea de urină cu 22%. Aceasta demonstrează efectul hipoglicemiant al extractului cercetat și posibila lui utilizare în tratamentul hiperglicemiilor de natură diabetogenă.

Poliuria apare, de regulă, după ce glucozuria a atins 30-40%. Un rinichi sănătos, și aceasta de obicei la începutul maladiei, poate realiza concentrații mai mari de glucoză (80-90%) înainte de a recurge la poliurie [22]. Alteori, rinichiul pierzând puterea de concentrație „capitulează” mai repede. Astfel, după ce a atins concentrația de 20-30% sau, uneori, la concentrații mai mici, nu mai poate elimina glucoza, recurgând la poliurie. Aceasta ajunge până la 3-4 l pe zi. Cantități mai mari, de 5-6 l/zi, se întâlnesc destul de frecvent în diabetul decompensat [17]. Cifra maximală menționată în literatură a fost de 20 l pe zi.

Hiperglicemia și creșterea pierderilor de lichid duc la majorarea osmolarității sângelui. Volumul circular de sânge se micșorează, cu micșorarea tensiunii sangvine în vasele renale și ale creierului apare colapsul; în rezultat, are loc dereglarea funcției rinichilor.

Concluzie

Diabetul alloxanic experimental se caracterizează prin dereglarea tuturor tipurilor de metabolism. Administrarea extractelor din *Arctium IV* contribuie la normalizarea lor, ce se exprimă prin reducerea simptomelor primare. Rezultatele investigațiilor au demonstrat lipsa efectelor adverse. Deci, acest complex având o acțiune poliglandulară poate fi administrat în perioada inițială a dereglărilor metabolismului glucidic.

Bibliografie:

1. BACALOV, Iu., CRIVOI, A., ENACHI, T. *Diabetul alloxanic (experimental)*. Chișinău: CEP USM, 2006. 37 p.
2. BACALOV, Iu., CRIVOI, A. *Fitoterapia dereglărilor metabolismului glucidic*. Chișinău: CEP USM, 2009. 107 p.
3. CORNEA, V. *Natura hrănește și tratează*. Galați: HYPATYA, 1996. 32 p.
4. DUMITRESCU, C., PERCIUN, R. *Diabetul zaharat*. București, 1999. 192 p.
5. IONESCU, B., DUMITRESCU, C. *Tratamentul bolilor endocrine*. București: Editura Medicală, 1990, p.59-81.

6. IONESCU-TÎRGOVIȘTE, C., DĂNCIULESCU, R., BÂMEA, A. et al. Heterogenitatea etiopatogenetică a diabetului zaharat insulino-dependent. În: *Al VI-lea Congres Național de Endocrinologie*. București, 13-16 noiembrie, 1996, p.21-24.
7. NICOLESCU, E. *Fiziologia glandelor endocrine*. București: Carol Davila, 1995, p.87-105.
8. PIEPTEA, R. *Diabetul zaharat în clinica medicală*. București: ARSR, 1989, p.133-137.
9. ȘERBANESCU-BERAR, I. *Alimentația în diabetul zaharat*. București-Chișinău: Editura Tehnică, 1992. 186 p.
10. ȘERBANV, V. *Progrese în diabetologie*. Timișoara: Editura de Vest, 1991. 352 p.
11. TREBEN, M. Alimentația sănătoasă cu plante. București, 1996, p.17-26.
12. BECKER, K. *Principles and Practice of Endocrinology and Metabolism*. 2nd ed. Philadelphia: Lippincott co., 1995, p.137.
13. CARLIN BRUCE, W. *Metabolism*, 1988, vol.37, no.2, Suppl.1, p.19-21.
14. JOSLIN, Js. *Diabetes Mellitus* / Ed by C. Ronald Kahn and Gordon C. Weir, 13-th ed. Lea Febiger, a Waverly Company, 1992.
15. АКОНОВ, И.З. *Важнейшие отечественные лекарственные растения и их применение*. Ташкент: Медицина, 1990. 444 с.
16. КЛЕЩОВ, Д. *Новейший настольный и незаменимый русский народный травник-лечебник от всевозможных болезней*. Москва, 1912, с.50-51.
17. КНЯЗЕВ, Ю.А., НИКБЕРГ, И.И. *Сахарный диабет*. Москва: Медицина, 1989, с.6-19.
18. ЛАДЫНИНА, Е.А., МОРОЗОВА, Р.С. *Фитотерапия*. Ленинград: Медицина, 1990. 304 с.
19. НИКОЛАЙЧУК, Л.В. Лечение сахарного диабета растениями. Минск: Современное слово, 1997. 256 с.
20. НИКОЛАЙЧУК, Л.В., ЖИГАР, М.П. *Целебные растения*. Харьков: Прапор, 1991. 238 с.
21. НОСАЛЬ, М.А. *Лекарственные растения и способы их применения в народе*. Минск, 1997. 336 с.
22. СОЛУН, М.Н. *Сахарный диабет*. Саратов, 1990, с.29-41.
23. СОРОКИНА, А.А., КУКСА, В.П., УГЛИЦКИХ, А.К. *Фитотерапия сахарного диабета у детей*. Москва, 2002, с.3-9.
24. СУНЦОВ, Ю.И. *Что важно знать о сахарном диабете*. Москва, 1990, с.15-26.
25. ТРИЗИНА, А.А. *Растения – жизнь и здоровье*. Тула, 1992. 192 с.
26. ЧИКОВ, П.С. *Лекарственные растения*. Москва: Агропромиздат, 1989. 428 с.
27. ШУКЮРОВ, Д.З. *Лекарственные растения Азербайджана используемые при сахарном диабете*. Баку, 1981, с.6-11.

Prezentat la 30.10.2014

**INTERRELAȚIA PANCREAS ENDOCRIN – CORTICOSUPRARENALĂ
ÎN DIABETUL EXPERIMENTAL PE FONDALUL ADMINISTRĂRII
SPIRULINEI CRESCUTE PE APE REZIDUALE DE LA COMPLEXELE DE BOVINE**

Irina BACALOV

Universitatea de Stat din Moldova

Scopul propus în prezentul articol este de a cerceta influența spirulinei crescute pe ape reziduale de la bovine asupra sistemului pancreas endocrin-corticosuprarenale în diabetul experimental.

Folosirea plantelor medicinale în diabetul zaharat este mai efektivă dacă are loc în paralel cu cursul de bază al tratamentului și este îndreptată nu atât spre scăderea glucozei în sânge, cât spre tratarea diferitelor complicații ce apar în diabet.

Cuvinte-cheie: fitoterapie, diabet, insulină, corticosuprarenale, glucoză, spirulină.

INTERRELATION BETWEEN ENDOCRIN PANCREAS AND ADRENOCORTICAL IN EXPERIMENTAL DIABETES ON THE BACKGROUND OF RECEIVING OF SPIRULINA GROWN ON WASTEWATER FROM CATTLE COMPLEXES

This study is to research the influence of Spirulina grown on wastewater from cattle on the system endocrine pancreas - adrenocortical in experimental diabetes.

Using herbal medicine for diabetes is more effective if it takes place alongside the basic treatment and it is directed not so much to lower blood glucose, but to treat various complications that occur in diabetes.

Keywords: phytotherapy, diabetes, insulin, adrenocortical, glucose, spirulina.

Introducere

Diabetul zaharat este un sindrom complex și heterogen, indus de insulină ori de rezistența celulelor periferice la acțiunea insulinei, fapt ce induce modificări profunde în metabolismul glucidic, proteic și lipidic ce se combină cu un surplus absolut sau relativ de glicogen sau alți „hormoni diabetogeni”. Acestea stau la baza apariției unui spectru larg de complicații cronice, care afectează mai mult sau mai puțin toate țesuturile organismului.

Reieșind din aceasta, prezintă un deosebit interes studierea interacțiunii dintre aparatul insular al pancreasului și acele glande cu secreție internă ai căror hormoni participă la schimbul de substanțe, mai ales la metabolismul glucidic.

Între bolile cu extindere în masă diabetul ocupă un loc special. Se știe că această boală netratată poate reduce până la suprimare capacitatea de muncă a bolnavului. Alături, complicațiile ireversibile transformă acești bolnavi în invalizi.

În pofida multiplelor cercetări efectuate în domeniul endocrinologiei privind diabetul zaharat, problema tratamentului rămâne una dintre cele mai principale. Prezintă interes deosebit studiul anumitor preparate ce pot influența decurgerea diabetului sau atenua într-o anumită măsură dereglările metabolice.

Una dintre multiplele remedii în domeniul tratării acestei boli se consideră și aplicarea fitoterapiei. Preparatele din plante medicinale reproduc efectele terapiei chimice, îmbunătățesc absorbția glucozei de către țesuturi, de asemenea se normalizează metabolismul și nivelul de colesterol în sânge, se accelerează eliminarea din organism a metaboliților toxici, ceea ce inhibă evoluția multor patologii.

Fitoterapia rațională contribuie la restabilirea metabolismului dereglat, normalizează activitatea sistemului nervos și îmbunătățește circuitul coronar [1,3].

Printre avantajele ei se numără accesibilitatea (plantele sunt ușor de procurat și ieftine), acțiunea blândă și lipsa efectelor adverse, tratarea bolnavului ca întreg (plantele au efecte fizice și psihoemoționale și echilibrează organismul la toate nivelurile).

De asemenea, fitoterapia pe scară națională și internațională înregistrează aplicabilitatea sporită de către publicul larg; pe lângă aceasta, ea reprezintă o valoare inestimabilă ce se validează cu succes în cercetările științifice actuale. Aceste orientări sunt justificate de necesitatea lărgirii sortimentelor de preparate noi de origine vegetală care posedă un spectru larg de luptă împotriva diferitelor afecțiuni [1].

Folosirea plantelor medicinale în diabetul zaharat este mai efektivă dacă are loc în paralel cu cursul de bază al tratamentului și este îndreptată nu atât spre scăderea glucozei în sânge, cât spre tratarea diferitelor complicații ce apar în diabet.

Un astfel de preparat ar fi spirulina care atrage atenția oamenilor de știință nu doar ca supliment nutrițional, ci și ca posibilă sursă de produse farmaceutice.

Deci, scopul prezentei lucrări constă în cercetarea influenței spirulinei crescute pe ape reziduale de la bovine asupra sistemului pancreas endocrin-corticosuprarenale în diabetul experimental.

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 șobolani albi de laborator de ambele sexe, cu masa corporală 180-200 g, împărțiți în grupe: una de control (martor) și trei experimentale.

Modelul diabetului zaharat s-a obținut prin injectarea alloxanului sub forma de soluție de 5% (200 mg/kg).

Nivelul glucozei în sânge l-am determinat cu ajutorul glucometrului „El Smart” (Tailanda).

Concentrația hormonilor a fost determinată prin metoda imunofermenativă, bazată pe principiul „concrenței”.

Rezultate și discuții

În diabetul alloxanic la șobolani și câini, sau după extirparea pancreasului la câini, metabolismul glucozei are unele trăsături caracteristice. Datele acestor cercetări atestă că, în cazul creșterii nivelului glucozei în sânge de 4 ori, viteza utilizării glucozei crește de 1,72 ori, reciclarea glucozei – de 2 ori, iar oxidarea glucozei până la bioxid de carbon, adică în ciclul Krebs, se micșorează de 2 ori. În așa fel, hiperglicemia în diabetul zaharat insulinodeficitar compensează consumul total de glucoză la nivelul organismului, pe contul țesuturilor noninsulinodependente, dar nu este în stare să restabilească defectul metabolismului oxidativ al glucozei în țesuturile insulinodependente. Sensul fiziologic al hiperglicemiei în diabet constă, în primul rând, în asigurarea suficientă cu glucoză a sistemului nervos central, deoarece datorită scăderii repetate a permeabilității barierei hematoencefalice pentru glucoză în diabet cantitatea necesară de glucoză pătrunde în creier numai în cazul unei concentrații mărite de glucoză în sânge.

Când insulina este insuficientă cantitativ sau ineficientă calitativ, glucoza nu poate pătrunde în celule, crește în sânge și astfel apare hiperglicemia [2].

Hiperglicemia este factorul principal care determină severitatea bolii.

Insulina își exercită efectul permițând glucozei să treacă din circulație în interiorul celulelor pentru a fi utilizate drept sursă de energie. Dar dacă insulina este absentă în sistem, mecanismul de reglare a nivelului glucozei sangvine este dereglat; ca urmare, glucoza din sânge nu poate fi convertită în surse de energie pentru celule, având drept rezultat diabetul.

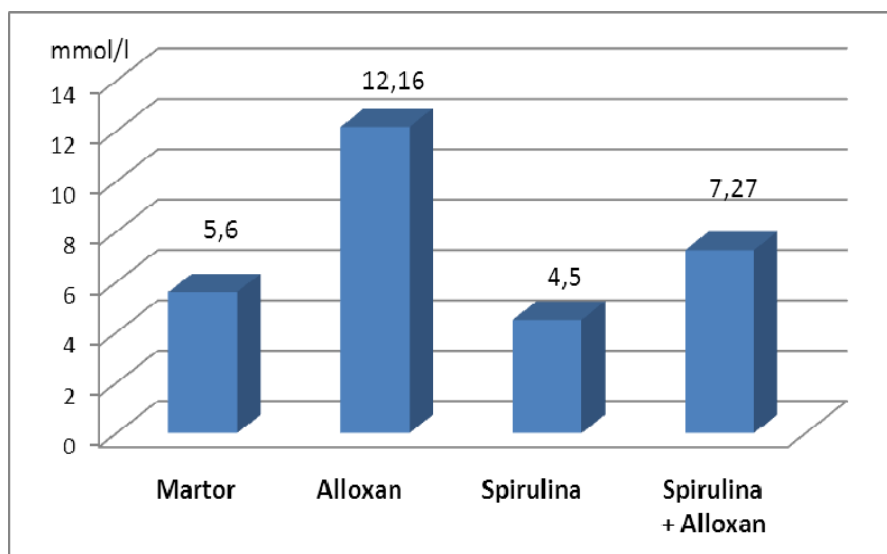


Fig.1. Nivelul glucozei (mmol/l) la administrarea spirulinei pe fondalul diabetului experimental.

Rezultatele cercetărilor nivelului de glucoză atestă apariția diabetului la șobolani injectați cu alloxan, unde glicemia atinge valoarea de $12,16 \pm 0,24$ mmol/l în comparație cu lotul martor – $5,6 \pm 0,16$ mmol/l. Importanța

prezintă lotul în care s-a administrat spirulina pe fondalul diabetului alloxanic, unde se observă o reducere a glicemiei până la $7,27 \pm 0,19$ mmol/l în comparație cu lotul alloxan – $12,16 \pm 0,24$ mmol/l.

După apariția simptomelor diabetului se determină o scădere a nivelului de insulină în plasmă ($0,311 \pm 0,04$ pmol/l), de unde putem presupune că aceasta se află în dependență de expresivitatea schimbărilor degenerativ- necrotice în celula β a pancreasului endocrin.

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 și, ca urmare, crește cantitatea de amoniac și azot în urină. Aceste modificări sunt în corelație cu gradul insuficienței insulinice. Astfel, are loc intensificarea sintezei fermenților-cheie ai gluconeogenezei, 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.

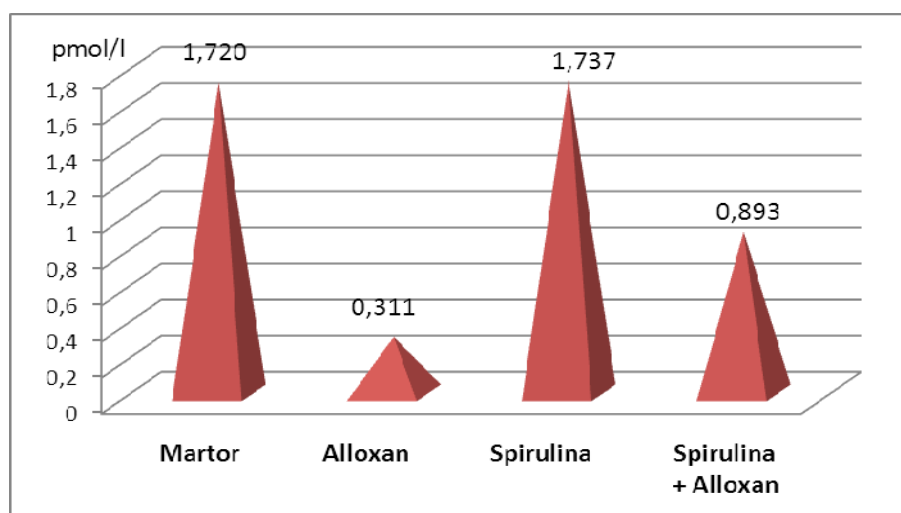


Fig.2. Concentrația insulinei (pmol/l) în plasma sangvină la administrarea spirulinei pe fondalul diabetului experimental.

În cadrul studiului respectiv s-a observat că nivelul conținutului de insulină în lotul martor este de $1,720 \pm 0,09$ pmol/l, iar în lotul alloxanic de $0,311 \pm 0,04$ pmol/l. Se evidențiază astfel o scădere majoră a concentrației de insulină față de normă. Iar în lotul administrat cu spirulina pe fondalul diabetului alloxanic conținutul de insulină atinge valoarea de $0,893 \pm 0,07$ pmol/l. Deci, în cadrul cercetărilor se observă creșterea conținutului de insulină la lotul mixt în comparație cu lotul alloxanic, ceea ce evidențiază proprietatea spirulinei de a menține concentrația de insulină în limitele apropiate normei.

În această ordine de idei, putem menționa că extractele din spirulina posedă o particularitate specifică de acțiune biostimulatoare asupra insulelor pancreatice, prezentând efect hipoglicemiant, în comparație cu lotul alloxanic care determină modificări esențiale în statutul insulelor Langerhans, evidențiind aspecte hiperglicemice marcate, condiționate de insuficiența insulinei [5].

Glandele endocrine participă activ în reglarea metabolismului glucidic, iar schimbările patologice apărute în ele duc la evoluția diferitelor forme de diabet zaharat.

Insuficiența totală sau parțială a insulinei în organism provoacă apariția unui complex de dereglări hormonale, metabolice și imunologice. Tulburările apărute sunt specifice stresului metabolic; ca urmare, are loc activarea sau inhibarea activității funcționale a glandelor endocrine.

Diabetul influențează și asupra suprarenalelor, ducând la schimbarea funcțională a activității lor, ce se manifestă printr-o hiperproducere de glucocorticoizi și catecolamine, aceasta determinând apariția hiperglicemiei.

Studierea stării funcționale a stratului cortical al suprarenalelor în diabet este determinată de capacitatea corticosteroizilor de a influența vasele sangvine, lucrul inimii, imunitatea și adaptarea organismului. Unii cercetători menționează că la bolnavii de hipercorticism s-a observat o scădere a toleranței la glucoză, până la apariția simptomelor de diabet. Alți autori [8] au descris conținutul ridicat al corticosteroizilor în plasmă la

bolnavii de diabet. Aceleași date s-au înregistrat și în cercetările noastre, unde la lotul administrat cu alloxan s-a observat o concentrație mărită de corticosteron de $204,89 \pm 2,75$ nmol/l, în comparație cu martorul, unde s-a înregistrat concentrația de $107,38 \pm 1,34$ nmol/l. Efectul pozitiv al spirulinei este evident în cazul lotului spirulină+alloxan, unde se observă micșorarea concentrației corticosteronului până la valorile $155,9 \pm 1,72$ nmol/l, în comparație cu lotul alloxan – $204,89 \pm 2,75$ nmol/l.

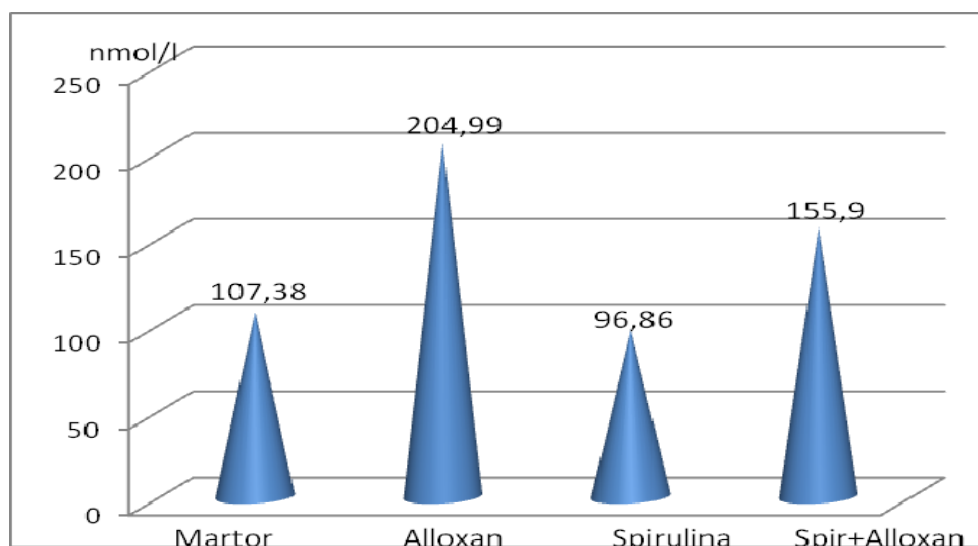


Fig.3. Conținutul corticosteronului (nmol/l) în plasma sangvină în diabetul alloxanic pe fondalul administrării spirulinei.

În baza rezultatelor se poate constata că deosebirile în activarea substanțelor corticale ale suprarenalelor în diabet se află într-o strânsă legătură cu evoluția diabetului. Este dovedit că evoluția diabetului zaharat este în legătură cu schimbările funcției stratului cortical al suprarenalelor.

Rezultatele numeroaselor cercetări demonstrează rolul important al hormonilor suprarenali în patogenitatea diabetului, deoarece glucocorticoizii au un efect antiinsulinic pronunțat.

După cum se menționează în [10], rolul patogen al hormonilor contrainsulari nu este pe deplin elucidat: posibil, hiperproducția lor are doar o importanță de provocare, înlesnind trecerea de la diabet ascuns la cel dezvoltat. Nu este exclus că activitatea mărită a hormonilor antagoniști contribuie la evoluția decompensăției, deoarece anume în perioada decompensăției se determină activitatea mărită a glucocorticoizilor [4].

La bolnavii cu diabet zaharat se observă dereglarea funcției atât a substanței corticale, cât și medulare a suprarenalelor. Studiarea stării funcționale a substanței corticale a suprarenalelor în diabetul zaharat este determinată de acțiunea antiinsulinică pronunțată a cortizolului asupra metabolismului glucidic, proteic și lipidic, de participarea aldosteronului în reglarea echilibrului electrolitic a apei în organism, de posibilitatea corticosteroidelor de a influența tonusul vaselor și lucrul inimii, de rolul important al hormonilor suprarenalelor în reacțiile de apărare și adaptare a organismului. Funcțiile androgenă, glucocorticoidă și mineralcorticoidă ale substanței corticale a suprarenalelor se schimbă în dependență de gravitatea diabetului, compensarea lui și de microangiopatiile ce însoțesc această boală, indiferent de vârsta și sexul bolnavului [9].

Nivelul mereu crescut al glucocorticoizilor la bolnavii de diabet zaharat devine un factor neîntrerupt de acțiune, care agravează dereglările metabolismului, acesta fiind legat cu dezvoltarea complicațiilor vasculare.

T.П. Безверхая a stabilit că chiar la bolnavii de diabet cu o compensație constantă a metabolismului glucidic concentrația medie a hidrocortizonului în plasmă este mărită [8]. În perioada de subcompensație și decompensație a bolii nivelul acestui hormon în plasmă depășește de 1,5-2,5 ori norma. Potrivit datelor autorului, capacitatea de legătură a globulinei ce leagă corticosteronul în diabetul zaharat decompensat de asemenea este majorată, dar, în comparație cu norma, mai puțin decât nivelul hormonului legat cu proteina. Dar, odată cu atingerea unei compensații stabile a metabolismului glucidic, capacitatea de legătură a globulinei *in vitro* la majoritatea bolnavilor se găsește în limitele normei [11].

Eliminarea spontană a corticosteroidelor cu urina la bolnavii de diabet variază în limite mari. În perioada de decompensație a bolii, în cazul unei secreții mărite și creșterii concentrației de hidrocortizon în plasma sangvină,

viteza de eliminare a acestui hormon este aproape de normă. La bolnavii în stare de subcompensație se observă reducerea perioadei de aflare a hidrocortizonului în circuitul sangvin – se micșorează perioada de înjumătățire a vieții lui biologice și se mărește viteza epurației metabolice. Posibil, aceasta este determinată de schimbările biochimice de compensare îndreptate spre restabilirea hemostazei dereglate [8]. Doar în aceste perioade ale bolii sunt lichidate, mai mult sau mai puțin, insuficiența insulinică și dereglările metabolice legate de ea, de aceea scade și necesitatea concentrației mărite de corticosteroidi.

Eilimarea mai rapidă a hidrocortizonului din circuitul sangvin contribuie la lichidarea surplusului de acest hormon în sânge și țesuturi.

I.V. Komisarenco consideră că dereglările metabolismului hidrocortizonului, analizate mai sus, sunt condiționate atât de reducerea vitezei reacției de restabilire a hormonilor steroizi, cât și de micșorarea vitezei de legare de mai apoi a lor cu acidul glucuronic [9]. Înlăturarea, aproape totală, a acestor dereglări la bolnavii cu o compensare stabilă a metabolismului glucidic este o dovadă convingătoare a faptului că aceste dereglări ale metabolismului hidrocortizonului sunt legate de tulburările metabolice chemate de insuficiența insulinică.

În diabetul zaharat experimental, în loturile unde a fost administrat alloxan, s-a determinat creșterea nivelului de corticosteron în plasma sangvină. Aceasta confirmă într-o oarecare măsură factorul diabetogen al glucocorticoizilor, dar care poate avea și un caracter adaptogen în primele etape de apariție a diabetului.

Datele de mai sus ne permit să presupunem posibila participare a glucocorticoizilor în patogeneza diabetului zaharat spontan.

Această afirmație este confirmată de unii savanți [8,9], care menționează că conținutul corticosteroidilor în plasma sangvină la mulți bolnavi cu diabet zaharat este ridicată. Chiar la indivizii cu o compensație clinică stabilă a metabolismului glucidic concentrația medie a cortizolului în plasmă rămâne ridicată. În perioada de subcompensare și decompensare a bolii nivelul cortizolului în plasmă întrece de 1,5 și, respectiv, 2,5 ori norma. Pentru comparație: conținutul cortizolului în plasma sangvină la cei sănătoși era $289,7 \pm 16,5$ nmol/l, iar la bolnavii în stare de compensare $372,4 \pm 44,1$ nmol/l ($P > 0,05$), de subcompensare $477,3 \pm 24,8$ nmol/l și în stare de decompensare $678,7 \pm 44,1$ nmol/l ($P < 0,05$).

Același raport de date între lotul martor și lotul administrat cu alloxan a fost obținut și în cadrul cercetărilor noastre. La administrarea spirulinei pe fondalul diabetului alloxanic are loc o reducere a nivelului de corticosteron în raport cu lotul unde a fost administrat alloxan, ceea ce corelează cu datele obținute prezentate în [8,9] în diabetul zaharat compensat. Aceasta ne permite să subliniem încă o dată rolul pozitiv al plantelor în tratamentul diabetului.

În cazul formelor acute de diabet alloxanic [7] s-a determinat o hiperemie bruscă și schimbări distrofice ale celulelor în suprarenale. În diabetul cronic cu durată de peste un an s-a observat creșterea masei suprarenalelor cu mărirea zonei fasciculare și îngustarea zonei glomerulare. În zonele fasciculară și reticulară au fost depistate focare de distrucție, iar în cea medulară – necroza unor celule. Schimbările în cauză sunt însoțite de nivelul ridicat de producere a steroizilor [10]. Gradul de manifestare a schimbărilor descrise mai sus se află într-o dependență directă de nivelul insuficienței insulince.

În baza datelor expuse mai sus, precum și a celor prezentate de noi, constatăm că deosebiri în activarea substanțelor corticale a suprarenalelor în diabet se află într-o legătură strânsă cu particularitățile evoluției diabetului zaharat și reflectă un nivel diferit al dezvoltării adaptației la dereglările stresorice dese ale metabolismului.

O importanță deosebită în sporirea producerii glucocorticoizilor are durată decompensării. La o decompensare de lungă durată se observă activitatea mărită a glucocorticoizilor.

În opinia lui J.H.Exton, nivelul permanent ridicat al glucocorticoizilor la bolnavii cu diabet zaharat devine un factor cu acțiune neîntreruptă ce agravează dereglările metabolismului, ceea ce duce la apariția complicațiilor vasculare [6].

În rezultatul dereglării metabolismului se mărește acțiunea corticosteroidilor în organism. Creșterea activității glucocorticoide ca o reacție de apărare-adaptare a organismului ca urmare a decompensăției are rol pozitiv numai până la o anumită limită; în cazul unei insuficiențe insulince îndelungate, ea ascunde în sine și urmări negative. Posibil, majorarea vitezei de eliminare a corticosteroidilor din circuitul sangvin în perioada bolii, când starea metabolismului glucidic este aproape de compensare, este acel mijloc, la care organismul recurge pentru a evita acțiunea nefavorabilă îndelungată a concentrațiilor sporite de glucocorticoizi. Aceasta poate fi una din manifestările adaptării biochimice compensatoare.

Concluzii

1. Rezultatele cercetărilor au evidențiat efectul hipoglicemiant al spirulinei crescute pe ape reziduale. Astfel, la administrarea ei pe fondalul diabetului alloxanic se observă o reducere a nivelului de glucoză în sânge cu 40,2%.

2. În diabetul experimental spirulina crescută pe ape reziduale stimulează secreția insulinei prin reorganizarea structurală a celulelor β .

3. Evoluția dereglărilor în diabetul alloxanic este în legătură directă cu nivelul corticosteronului. La administrarea spirulinei crescute pe ape reziduale pe fondalul diabetului alloxanic se determină o reducere a concentrației de corticosteron, ceea ce demonstrează rolul bioefector al fitopreparatului.

4. În tratamentul diabetului zaharat, dar mai ales în cazul formei ușoare și medii, folosirea fitopreparatelor cu acțiune hipoglicemiantă, imunostimulatoare influențează pozitiv atât asupra metabolismului, cât și asupra stării funcționale a organelor și sistemelor de organe.

Bibliografie:

1. BACALOV, Iu., CRIVOI, A. *Fitoterapia dereglărilor metabolismului glucidic*. Chișinău: CEP USM, 2010. 115 p.
2. IONESCU – TÎRGOVIȘTE, C. *Diabetologie modernă*. București, 1997, p.76-105.
3. LAZA, D. *Îndreptar profilactic și terapeutic în medicina naturistă*. Sibiu, 1995, p.61-69.
4. MINCU, I., IONESCU-TÎRGOVIȘTE, C. și al. Studiu privind secreția de insulină în diabetul zaharat. În: *Acta Diabetol. Rom.*, 1988, 14-17.
5. PETRAȘCU, A. *Interrelațiile dintre unii hormoni ai pancreasului endocrin la nivel circulator*. Chișinău, 1995, p.21-39.
6. EXTON, J.H. Hormonal control of gluconeogenesis. In: *Midwest conference on endocrinology and metabolism*, 12-th. Proceeding New York, 1979, p.125-167.
7. Mc LETCHIE N.G. Alloxan diabetes: the sorcerer and his apprentice. In: *Diabetologia*, 1982, vol.23, nr.1, p.72-76.
8. БЕЗВЕРХАЯ, Т.П. Обмен кортизола у больных сахарным диабетом. В: *Проблемы эндокринологии*, 1978, №3, с.14-19.
9. КОМИСАРЕНКО, И.В. *Нарушение функции надпочечников при эндокринных заболеваниях*. Киев: Здоровья, 1984, с.180-200.
10. КУДРЯШОВ, Б.А., ТАРАСОВ, Ю.А., УЛЬЯНОВ, А.М. Поджелудочная железа как источник естественного диабетогенного фактора при аллоксановом диабете. *Патол. физиология и эксперим. терапия*, 1991, №2, с.46-47.
11. ЛУПУ, Е., АХМЕД САБЕР АБУ – ЗЕТУН, МАНСИ КАМАЛЬ, КАШУ, Н.И др. Межэндокринные взаимоотношения в аллоксановом диабете. В: *Materialele Conferinței a V-a științifice internaționale „Bioetică, Filosofie, Medicină practică: probleme de existență și de supraviețuire a omului”*. Chișinău, 2000, p.247.

Prezentat la 28.03.2014

INFLUENȚA EXTRACTULUI DIN PLANTE MEDICINALE (FASSC-V) ASUPRA GLICEMIEI ȘI INDICILOR HEMATOLOGICI ÎN DIABETUL EXPERIMENTAL

Irina BACALOV

Universitatea de Stat din Moldova

Cercetările experimentale realizate pe șobolani cu diabet alloxanic au determinat modificări evidențiable la nivelul elementelor figurate, aceasta fiind consecința dereglărilor metabolice din organism survenite în rezultatul evoluției diabetului zaharat.

Rezultatele investigațiilor denotă că extractul din plante medicinale cercetat (FASSC-V) posedă proprietăți biostimulatoare asupra activității funcționale a indicilor hematologici, ceea ce prezintă un rol important în stoparea apariției complicațiilor în diabetul experimental.

Cuvinte-cheie: diabet, fitoterapie, indici hematologici, glicemie, complicații.

INFLUENCE OF HERBAL EXTRACT (FASSC-V) ON GLYCAEMIA AND HEMATOLOGICAL INDICES IN EXPERIMENTAL DIABETES

Experiments conducted on rats with alloxan diabetes determined highlight changes in the figurative elements, which is the consequence of metabolic disorders in the body as a result of developments occurring diabetes.

The investigation results show that the researched extract of herbs (FASSC-V) possesses the biostimulative functional activity on hematological indices, which presents important role in stopping of complications in experimental diabetes.

Keywords: diabetes, phytotherapy, hematological indices, glycaemia, complications.

Introducere

Diabetul zaharat reprezintă una dintre patologiile societății moderne, având o răspândire globală și fiind recunoscută drept una dintre cele mai comune boli cornice din lume. Actualmente, diabetul zaharat a devenit o boală nemiloasă, o problemă de sănătate publică. Din punct de vedere hormonal, cheia în dezvoltarea acestei afecțiuni este insulina, produsă de pancreas și responsabilă de metabolizarea glucozei.

Hrana excesivă și nesănătoasă a multor oameni, mai cu seamă a copiilor, este deseori cauza acestei boli. Prin urmare, nu doar adulții sunt diabetici, ci, spre regret, există deja foarte mulți copii care suferă de această boală a pancreasului [8].

Seminologia complicațiilor diabetului este variată. După natura lor, pot fi acute și cronice. Complicațiile acute sunt o consecință a decompensărilor metabolice induse de carența insulinică asociată sau nu secreției crescute a unuia sau mai multor hormoni contrareglatori, care favorizează creșterea producției hepatice și mobilizarea substanțelor energice periferice.

Progresarea îndelungată a simptomelor caracteristice patologiei provoacă distrugerii importante de organe, până la modificării fine de structuri, iar complicațiile acute sau cronice sunt de o gravitate deosebit de periculoasă pentru bolnavii cu diabet zaharat, deoarece reduc durata și calitatea vieții, iar conduita pacientului reflectă aspecte modificate în stilul său de viață [14].

Actualmente, preocupările diabetologiei determină pacienții să realizeze regulat controlul metabolic în scopul prevenirii și reducerii complicațiilor ce survin în rezultatul evoluției diabetului zaharat, deoarece diabeticii prezintă risc de dublare a cazurilor de îmbolnăviri cardiovasculare comparativ cu persoanele nondiabetice. De asemenea, se înregistrează apariția retinopatiei, care este de 25 ori mai frecventă și de aproximativ 17 ori sunt mai frecvente bolile renale, iar complicațiile de tip gangrenă sunt de 5-15 ori mai frecvente. Aceste afirmații impun o analiză adecvată a complicațiilor care survin în diabetul zaharat, în scopul unui diagnostic cât mai precoce pentru a înlătura progresarea bolii [15].

Aproximativ toți diabeticii prezintă multiple complicații: infecțioase, nutriționale, degenerative, inflamatorii, de tipul aterosclerozei, neuropatii, nefropatii, retinopatii – toate acestea fiind de ordin diabetic sau generate de maladia respectivă, implicând, astfel, o serie de alte specialități din domeniul medical: cardiologie, neurologie, nefrologie, oftalmologie, care se includ în tratamentul pacientului cu diabet zaharat.

Complicațiile cronic diabetice nu sunt „simetrice”, adică nu apar la toți diabeticii cu o frecvență asemănătoare, iar la același diabetic unele complicații pot fi mai grave decât altele. Există cazuri în care pot fi întâlnite trei sau patru complicații cronice, după cum există și cazuri în care una dintre complicații domină tabloul clinic, celelalte fiind absente sau discret exprimate [1,16].

Deși leziunile vaselor mari se întâlnesc întotdeauna la pacienții diabetici vârstnici, localizarea lor, precum și modul de manifestare clinică nu diferă în mod substanțial față de leziunile clasice de ateroscleroză. Frecvența mai mare a leziunilor macrovasculare la diabetici față de nedietici este determinată în mare parte de prezența concomitentă la acești bolnavi a mai multor factori de risc vascular, precum: obezitatea, hipertensiunea arterială și hiperinsulinismul. Ei se asociază și cu alterarea concomitentă a vaselor medii și mici. Primele locuri în lista cauzelor de deces înregistrate la diabetici insulinoindendenți sunt ocupate de infarctul miocardic acut și accidentul vascular cerebral [9].

Medicamentele hipoglicemice și insulina controlează nivelul de glucoză din sânge, dar nu pot trata efectiv boala. Printre multiplele remedii destinate tratării acestei boli se înscrie și fitoterapia.

Efectele plantelor medicinale se datorează principiilor active. Aceste principii active sunt substanțe chimice mai mult sau mai puțin complexe. Introduse în organism sau aplicate pe suprafața corpului, aceste principii acționează asupra celulelor, țesuturilor, organelor și sistemelor organismului, inducând efecte în conformitate cu proprietățile lor. S-a constatat că numeroasele principii active dintr-o plantă se influențează reciproc și pot determina efecte diferite de cele la care ne-am aștepta la administrarea lor separată. Cu toate acestea, acțiunea fitocomplexelor se supune aceleiași legități generale a cauzalității [2].

Dezvoltarea chimiei a favorizat tendința marcată spre izolarea principiilor active din plante. Substanțele izolate ofereau avantajul conservabilității și al standardizării mai riguroase. Odată cu apariția medicamentelor de sinteză, se părea, mai mult ca oricând, că epoca plantelor va apune, însă chimioterapia și-a trădat limitele foarte curând – fenomenele secundare nedorite. Presiunea progresului a făcut ca omul să se angajeze într-o cursă a experimentărilor urmărind obținerea de preparate de sinteză cu cât mai puține efecte adverse.

Investigațiile statistice care au consultat opinia publică în legătură cu folosirea plantelor au relevat că peste 50% din populație ar opta pentru „medicament vegetal” în cazul în care s-ar îmbolnăvi, în timp ce mai puțin de 25% s-au pronunțat pentru „medicamentul de sinteză”. În țările în care medicina tradițională este bine dezvoltată, cum sunt China și Coreea, fitoterapia este privită ca medicină oficială, fapt ce determină ca peste 80% din populație să se trateze cu medicamente de origine vegetală.

Plantele medicinale au un avantaj față de medicamentele sintetice. Cei mai mulți adepți ai fitoterapiei au în vedere următoarele avantaje: remediile fitoterapeutice nu produc obișnuință, nu dau reacții adverse, nu dau efecte nocive secundare, sunt mai ieftine [11].

Tratamentul diabetului zaharat este o problemă de mare complexitate și în niciun caz nu se poate reduce în exclusivitate la fitoterapie. Tratamentul diabetului zaharat implică totdeauna măsuri radicale și perseverente de adaptare la condițiile bolii a întregului stil de viață al pacientului. Pe lângă terapia cu insulină sau antidiabetice pe cale orală, care uneori este inevitabilă, regimul alimentar și regimul de activitate fizică fac parte integrantă din abordarea actuală a suferinței diabetului. Acestea fiind spuse, trebuie să recunoaștem și rolul benefic al fitoterapiei care intervine ca un adjuvant, prin faptul că unele plante, respectiv ceaiuri, au efecte hipoglicemice utile.

Complexele din plante medicinale cu acțiune hipoglicemiantă accelerează și normalizează metabolismul, regenerează vilozitățile intestinale și detoxifică organismul. În plus, ele au efect antiseptic, dezinfectant, antiinflamator, anestezic, analgezic, antibacterian, antifungic, antibiotic, antiviral și pot chiar stimula regenerarea celulară. Prin efectele benefice, ele asigură combaterea numeroaselor probleme de sănătate și sunt capabile să vindece și să amelioreze boala și complicațiile ei [2].

Plantele medicinale sub formă de diferite preparate și substanțe biologice active sunt folosite pe larg în medicină pentru tratamentul diferitelor boli. Din plante sunt extrase substanțe active ce pot fi folosite în terapia diferitelor maladii existente. După structura chimică, preparatele vegetale sunt asemănătoare cu hormonii scoarței suprarenalelor, hipofizei, gonadelor, substanțe complexe și necesare organismului. Iată de ce mijloacele vegetale, spre deosebire de majoritatea celor sintetice, nu sunt respinse de organism, ci, din contra, se înscriu armonios în legăturile biologice derulate. Tratamentul cu plante medicinale dă rezultate foarte bune în afecțiunile ușoare, funcționale sau în stadiile incipiente ale bolilor. În bolile cronice, în care a apărut deja afectarea organică, fitoterapia are un rol adjuvant și poate contribui la o parțială reversibilitate a simptomelor sau leziunilor [7].

În tratamentul diabetului zaharat și a complicațiilor lui fitoterapia ocupă un loc deosebit. La bolnavii cu toleranța dereglată față de glucoză, ea, în combinație cu regimul și dieta, poate opri evoluția de mai departe a maladiei. În cazul formei ușoare de diabet, prescrierea la timp a unei fitoterapii adecvate asigură compensarea dereglărilor metabolice și preîntâmpină progresarea bolii.

În organismele vegetale o linie activă a schimbului de substanțe este metabolismul glucidic, care și la animale și la om ocupă un loc de frunte, întrecând linia de activitate a schimbului proteic și lipidic. În plante metabolismul glucidic este reglat de niște substanțe care încă nu au fost decodificate până la sfârșit, fiind unite sub noțiunea comună de „insulină vegetală”. Trebuie cunoscute direcțiile principale ale metabolismului în organismele vegetale, deoarece acțiunea hipoglicemică a multor plante este legată de activitatea substanțelor insulinice ce se conțin în ele, care determină activitatea lor hipoglicemică în organismul animal și uman. La folosirea unor plante ce se caracterizează prin acțiuni de tipul insulinei s-a observat regenerarea p-celulelor aparatului insular. Reieșind din cele menționate mai sus, deducem rolul biostimulator al complexului de plante și importanța majoră a acestuia la echilibrarea metabolismului glucidic [17].

Material și metode

Cercetările au fost desfășurate în cadrul Laboratorului „Ecofiziologie Umană și Animală” a Universității de Stat din Moldova. Investigațiile experimentale s-au realizat pe șobolani albi de laborator, de ambele sexe, cu greutatea corporală cuprinsă între 170 și 220 g. Cercetările științifice au fost montate pe 60 șobolani, care au fost repartizați în 4 loturi, un lot fiind de control, iar celelalte 3 – experimentale.

Modelul diabetului zaharat s-a obținut prin injectarea alloxanului sub formă de soluție de 5% (200 mg/kg).

Analiza indicilor hematologici. Pentru determinarea eritrocitelor, hemoglobinei, leucocitelor, trombocitelor a fost utilizat analizatorul hematologic Erma PCE-210.

Testarea glicemiei. Nivelul glucozei în sânge a fost determinat cu ajutorul glucometrului „Ez Smart”.

Obținerea extrasului din plante medicinale. Ca metodă de extracție a fost utilizată decoctia. Decoctul se obține procedând în felul următor: mai întâi se mărunțesc părțile de plantă și se pun într-un vas. Peste 25 g de material mărunțit se toarnă 1 l de apă, se fierbe 5 minute, se acoperă vasul imediat și se lasă să se răcească, apoi se filtrează. Plantele medicinale supuse cercetării au fost: tecile de fasole (*Phaseolus vulgaris*), semințe de armurariu (*Sylibum Marianum*), părți aeriene de siminoc (*Helichrysi flores*), rădăcini de sparanghel (*Asparagus officinalis*) și rădăcini de cicoare (*Cichorium intybus*).

Rezultate și discuții

Din punct de vedere patogen, diabetul este o tulburare în metabolismul glucidic, care duce la hiperglicemie și glicozurie. Datorită interconversiei metabolismelor glucidic, lipidic și proteic la nivelul ciclului Krebs, sunt afectate și ultimele două metabolisme, ce explică simptomele grave ale diabetului. În metabolismul glucidic deosebim 3 procese principale: glicogenogeneza – depunerea la nivelul ficatului a glucozei în glicogen; glucogenoliza – transformarea glicogenului în glucoză, prin hidroliză și mobilizarea lui în sânge după necesitățile gluconeogenezei, adică formarea glucozei din lipide și protide la nivelul ciclului Krebs. Când insulina este insuficientă cantitativ sau inefficientă calitativ, glucoza nu poate pătrunde în celule, crește în sânge și apare astfel hiperglicemia. Dereglările funcționale ale pancreasului endocrin în diabetul zaharat experimental prezintă consecințe grave – alterarea funcțiilor celulare conținute în insulele Langherhans. Din cauza alterării secreției absolute sau relative de insulină, în organism se declanșează modificări majore în metabolismul glucozei. Dereglarea lui în organism produce aportul crescut al glicemiei [5].

Astfel, nivelul crescut al glicemiei a fost observat și în cercetările noastre. Așadar, norma de glucoză în sânge este de 4,8 mmol/l, iar în lotul experimental, unde a fost administrată soluție de alloxan de 5%, glucoza prezintă cifra de 14,20 mmol/l. Un aspect important se observă în lotul extractului FASSC-V pe fondalul diabetului alloxanic, fiind evidențiată o scădere a nivelului de glucoză până la 8,8 mmol/l.

Plantele medicinale conțin un complex de vitamine și microelemente într-o combinație optimală pentru organism, normalizează microflora intestinală, metabolismul, majorează eliminarea din organism a substanțelor toxice și a metaboliților, normalizează activitatea sistemului nervos și endocrin, măresc metabolismul energetic și capacitatea de muncă. Există un număr enorm de plante medicinale, dintre care mai mult de 150 pot fi folosite în calitate de hipoglicemizante. Multe din ele sunt recunoscute de medicina clinică, multe sunt în stadiul de cercetare [3,4].

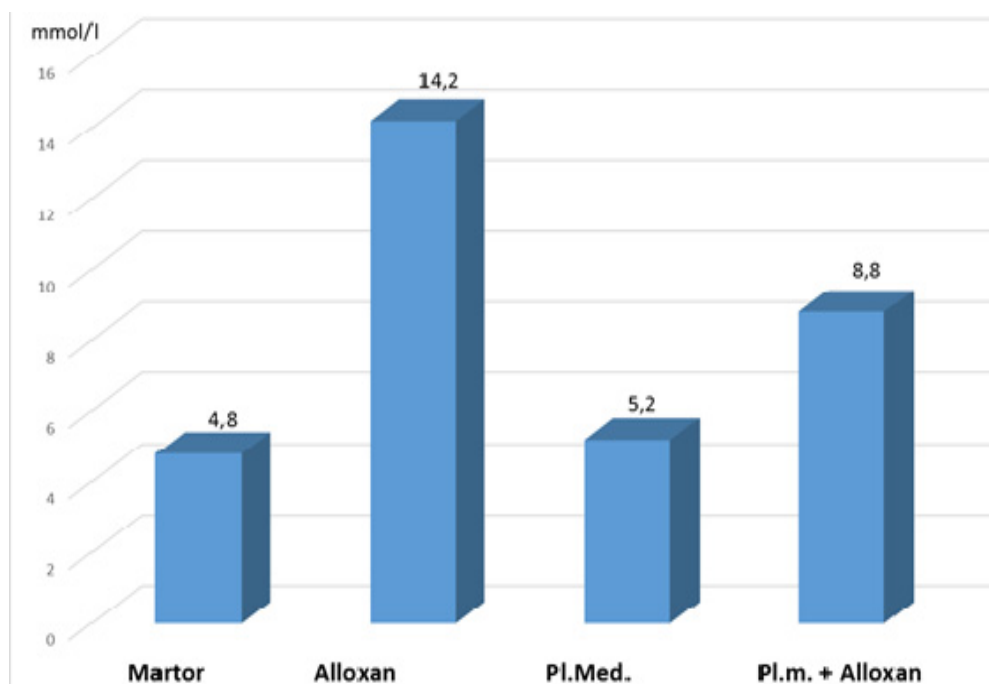


Fig.1. Influența extractului FASSC-V asupra nivelului de glucoză în diabetul alloxanic.

În medicina populară pentru tratamentul diabetului se folosește infuzia din boabe de ovăz, frunze de dafin. Rezultate bune în tratamentul diabetului sunt obținute și la folosirea paielor de ovăz. Un rol important în fitoterapia diabetului are și jeșeniul. Acțiunea pozitivă este legată de creșterea toleranței organismului față de glucide. Datele unor cercetători arată că extractul din jeșeni la 13 din 19 bolnavi a îmbunătățit starea generală a organismului, dispoziția, capacitatea de muncă. A redus nivelul de glucoza în sânge la 6 din 19 bolnavi. De asemenea, s-a constatat că infuziile din lucernă îmbunătățesc starea bolnavilor de diabet zaharat, scad concentrația glucozei în sânge și urină, reduc cantitatea corpurilor cetonice. Acțiuni similare au fost constatate și în cazul extractului din plante medicinale cercetat de noi [2].

Hiperglicemia este factorul principal care determină severitatea bolii și este în primul rând consecința insuficienței activității insulinice.

Deoarece glucoza este agentul insulino-trop, cel mai important din cadrul organismului, ea joacă un rol important din sistemul glucoză-insulină. Dereglarea lui în organism produce aport crescut al glicemiei. Astfel, nivelul crescut al glicemiei a fost observat și în cercetările noastre. 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 [5].

Fitoterapia diabetului zaharat are loc încontinuu, fără mari întreruperi. Întrebuițarea îndelungată a fitoterapiei îmbunătățește starea generală a bolnavului, scade glicemia, ceea ce permite de a reduce doza preparatelor antidiabetice sau chiar de a exclude folosirea lor. Fitoterapia în multe cazuri protejează bolnavii de afecțiunile sistemului cardiovascular, retinopatiei și neuropatiei diabetice, de afectarea rinichilor și ficatului sau îndepărtează apariția lor.

În cadrul preocupărilor de descifrare a mecanismelor patogenetice ale complicațiilor ce apar în diabet, s-a acordat și continuă să se acorde un interes major modificărilor hematologice. În cercetările noastre am studiat influența extractelor din plante medicinale asupra stării funcționale a sistemului sangvin. Toate perturbările enzimatice, metabolice și structurale sunt invocate în realizarea unei hiperviscosități intraeritrocitare, precum și a unei creșteri a rigidității membranale, ce au drept consecință o reducere a deformabilității și filtrabilității eritrocitare; în aceste condiții, agregabilitatea, eritrocitarea antrenează în acest cerc vicios o hiperviscositate sangvină cu semnificație patologică [6,13].

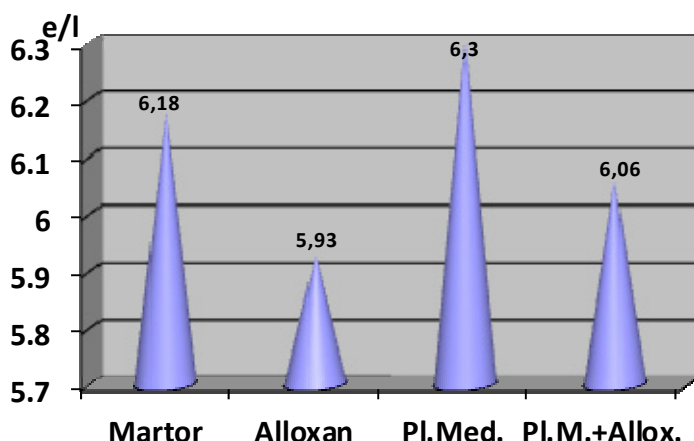


Fig.2. Numărul eritrocitelor (*10¹² e/l) la administrarea FASSC-V pe fondalul diabetului alloxanic.

Analizând rezultatele obținute, observăm la etapele inițiale modificări ne semnificative ale numărului de eritrocite în lotul alloxan, atingând cifra de 5,93 (*10¹²e/l) față de martor 6,18 (*10¹²e/l), pe când în lotul administrat cu plante medicinale pe fondalul diabetului alloxanic numărul de eritrocite este de 6,06 (*10¹²e/l).

Frecvența și severitatea crescută a infecțiilor, cu precădere bacteriene și fungice, la bolnavii cu diabet zaharat cresc în cursul evoluției acestei boli, cu toate că în primele etape ale patologiei numărul de leucocite este crescut. În cercetările noastre s-a observat că numărul leucocitelor crește în urma administrării alloxanului 7,45·10⁹ /l în raport cu martorul – 6,3·10⁹ /l. O tendință de normalizare se observă în lotul mixt, unde numărul leucocitelor este de 6,8·10⁹ /l.

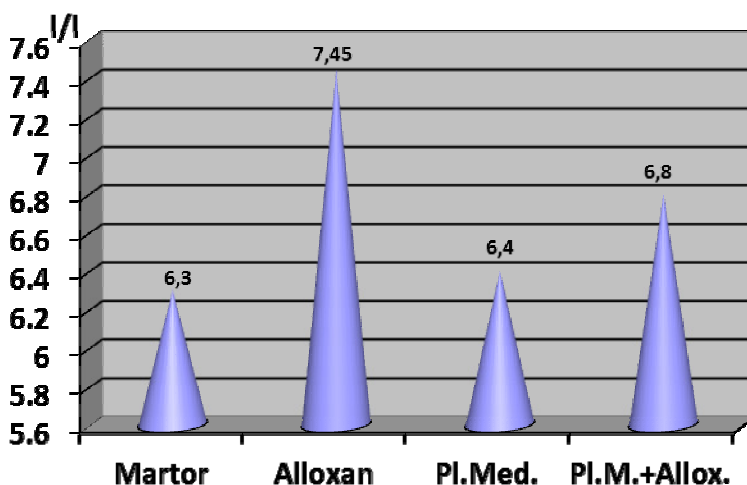


Fig.3. Numărul leucocitelor (*10⁹ l/l) la administrarea FASSC-V pe fondalul diabetului alloxanic.

În prezent, mulți cercetători vorbesc despre rolul imunității celulare în patogeniza diabetului zaharat. Modificările imunității celulare pot fi în relație cu anumite modificări metabolice, ceea ce servește ca bază pentru cercetarea statutului leucocitar al organismului.

Numărul majorat de leucocite la etapele inițiale demonstrează lupta organismului pentru menținerea homeostaziei în cadrul patologiei respective. Astfel de rezultate au fost obținute și de alți cercetători [10]. Numărul redus de leucocite observate de unii savanții nu ne pot contrazice, deoarece în etapele tardive ale evoluției diabetului are loc o reducere a imunității, urmată de o micșorare a numărului de leucocite.

Un rol important în cercetarea diabetului au și modificările hemoglobinei. De aceea, menținerea hemoglobinei în limitele normei are un rol important în prevenirea complicațiilor ce pot apărea în diabet [12].

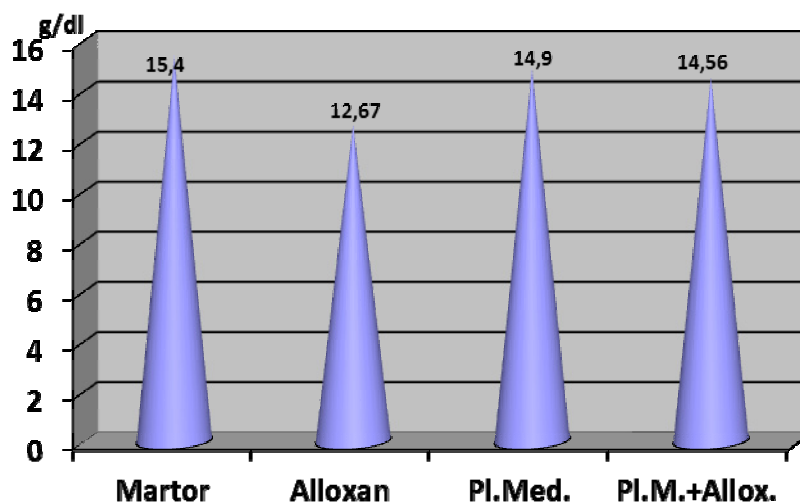


Fig.4. Concentrația hemoglobinei (g/dl) la administrarea FASSC-V pe fondalul diabetului alloxanic.

La șobolani valoarea medie de hemoglobină constituie 15,3 g/dl, la grupa cu diabet experimental nivelul ei este redus, atingând cifra de 12,67 g/dl. Sub acțiunea extractelor din plante medicinale pe fondul diabetului alloxanic se observă o normalizare a conținutului de hemoglobină, atingând nivelul de 14,56 g/dl.

Trombocitele sau plachetele sangvine sunt cele mai mici elemente figurate din sânge. Lipsite de nucleu, provin din fragmentarea unei celule medulare mari, numită megacariocit. În număr de 300 000 pe mm^3 , trombocitele au forma unui disc biconvex de 2-5 microni diametru, cu prelungiri de lungime variabilă, numite prelungiri dendritice. Trombocitele acționează asupra contracției vasculare și retracției cheagului de sânge, format la locul hemoragiei, și intervin în procesul coagulării. Creșterea numărului de trombocite peste cifra normală poartă denumirea de *trombocitoză* și apare în perioada premenstruației, în timpul gravidității, precum și la nou-născut, dar și în unele cazuri patologice (unele boli infecțioase, hemoragii mari, după splenectomie, în cursul leucemiei mieloide cronice etc.). Scăderea numărului de trombocite, trombopenia, apare la femei în timpul menstruației sau în condiții de boală [10].

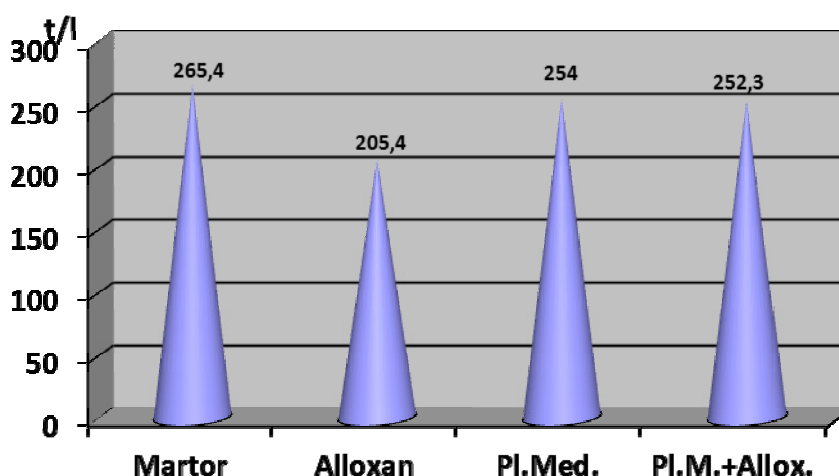


Fig.5. Numărul trombocitelor ($\cdot 10^3$ t/ mm^3) la administrarea FASSC-V pe fondalul diabetului alloxanic.

Analizând trombocitele, în cadrul cercetărilor experimentale am evidențiat cifra de 205,4 mii t/ mm^3 la lotul alloxanic, ceea ce denotă o scădere majoră a trombocitelor în comparație cu lotul martor – 265 mii t/ mm^3 . Interes prezintă lotul extractelor din plante medicinale pe fondalul diabetului alloxanic, unde această valoare este de 252,3 mii t/ mm^3 .

În experiențele realizate s-a constatat că reducerea trombocitelor are loc în lotul cu diabet experimental; reiese deci că are loc dereglarea funcțiilor normale de coagulare a sângelui.

Concluzii

În cercetările experimentale realizate pe șobolani cu diabet alloxanic se determină modificări evidențiable la nivelul elementelor figurate, aceasta fiind consecința dereglărilor metabolice din organism survenite în rezultatul evoluției diabetului zaharat.

Rezultatele investigațiilor denotă că extractul din plante medicinale cercetat posedă proprietăți biostimulatoare asupra activității funcționale a indicilor hematologici, având deci un rol important în stoparea apariției complicațiilor în diabetul experimental.

Complexul de origine vegetală: tecile de fasole (*Phaseolus vulgaris*), semințe de armurariu (*Sylibum Marianum*), siminoc (*Helichrysi flores*), sparanghel (*Asparagus officinalis*) și rădăcini de cicoare (*Cichorium intybus*) sporește potențialul adaptativ și stimulator, fapt confirmat prin manifestările clinice, hematologice și hormonale.

Studiul experimental relatează că extractele din plante medicinale prezintă efect hipoglicemiant și acestea pot fi incluse în lista preparatelor de origine vegetală utilizate în tratamentul dereglărilor metabolismului glucidic.

Bibliografie:

1. BACALOV, Iu., CRIVOI, A., ENACHI, T. *Diabetul alloxanic (experimental)*. Chișinău: CEP USM, 2007. 48 p.
2. BACALOV, Iu., CRIVOI, A. *Fitoterapia dereglărilor metabolismului glucidic*. Chișinău: CEP USM, 2009. 107 p.
3. CONSTANTINESCU, Gr., HAȚIEGANU, E. *Plante medicinale utilizate în terapeutică*. București: Editura Medicală, 2004, p.27.
4. CRIVOI, A., BACALOV, Iu., LUPU, E., KOROTKOV, A. Fitoterapia în dereglările metabolice. În: *Materialele Conferinței didactico-științifice „Bilanțul activității științifice a USM pe anii 1998/1999”*. Seria „Științe chimico-biologice”. Chișinău, 2002, p.83-84.
5. CRIVOI, A., SUVEICĂ, L. Activitatea insulinică a plasmei și nivelul glicemiei în fitoterapia diabetului zaharat experimental. În: *Analele Științifice ale Universității de Stat din Moldova. Seria „Științe chimico-biologice”*. Chișinău, 2005, p.11.
6. FULGA, C., FULGA, I. Viscozitatea hematiilor. Laborator clinico-tehnică medicală. În: *Revista societății române de laborator clinic* (București), 1996, nr.2, p.22-23.
7. GONCIAR, V., SCUTARI, C. *Farmaco- și fitoterapia în cardiologie*. Chișinău: Medicina, 2005, p.11.
8. HÎNCU, N., VEREȘ, I. *Diabetul zaharat, nutriția și bolile metabolice*. București: Național, 1999, p.115-235.
9. MILCU, Șt. *Tratat de endocrinologie clinică*. București: Editura Academiei, 1992, p.593-774.
10. MINCU, I., GHETA, D. *Diabetul zaharat și sângele*. București: Viața medicală, 1978, p.225-247.
11. SECRIERU, E. *Ghid fitoterapeutic – plantele care vindecă*. Iași: Glasul Bucovinei, 1994, p.93-94.
12. STAN, A. *Hemoglobina și metabolismul eritrocitar*. București: Editura Medicală, 1998, p.92.
13. STRATULAT, S., LĂȘII, L., AMBROS, A. Unele interrelații metabolice ale eritrocitului în diabet. În: *Buletin de perinatologie. Revistă științifico-practică*, 2000, nr.1, p.46-49.
14. БАЛАБОЛКИН, М.И. Состояние и перспективы борьбы с сахарным диабетом. В: *Проблемы эндокринологии*, 1997, том.43, №6, с.3-9.
15. ДЕДОВ, И.И. Сахарный диабет – проблема XX века. В: *Врач*, 2000, №1, с.5.
16. ЕФИМОВА, С., ГЕРМАНИЮК, Л. *Сахарный диабет*. Киев: Здоровье, 1983, с.224.
17. НИКОЛАЙЧУК, Л.В. *Лечение сахарного диабета растениями*. Минск: Современное слово, 1997. 256 с.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului Instituțional 11.817.04.18F.

Prezentat la 21.11.2014

MONITORIZAREA UNOR PARAMETRI FIZIOLOGICI AI SISTEMULUI RESPIRATOR LA COPII ÎN RAPORT CU FACTORII SANOGENI ȘI PATOGENI

*Lidia COJOCARI, Snejana ȚÎMBALARI**

Universitatea Pedagogică de Stat „Ion Creangă”

**Universitatea de Stat din Tiraspol*

Funcția sistemului respirator prezintă o sensibilitate crescută la acțiunea atât a factorilor sanogeni, cât și a factorilor patogeni. Activitatea fizică sistematică determină îmbunătățirea parametrilor fiziologici și atestă impactul ei, sanogen, vizat de diminuarea nesemnificativă a frecvenței mișcărilor respiratorii până la $23,07 \pm 0,23$ și o creștere veridică ($p < 0,05$) a capacității vitale a plămânilor cu 200,13 ml. Astmul bronșic, factor patogen, diminuează activitatea funcțională a sistemului respirator, fapt pus în evidență de mărirea frecvenței respiratorii cu 24,9% în perioada de acutizare.

Cuvinte-cheie: *frecvența mișcărilor respiratorii, capacitatea vitală a plămânilor, activitate motorie sistematică, factori sanogeni, factori patogeni.*

MONITORING OF RESPIRATORY SYSTEM PHYSIOLOGICAL FOR CHILDREN IN RELATION TO SANOGENOUS PATHOGENS FACTORS

The function of the respiratory system shows an increased sensitivity to the action of both factors sanogenic and pathogens. The systematic physical activity determines the improvement of physiological parameters and certifies the sanogenous impact regarding the insignificant reduction in the frequency of respiratory movements to $23,07 \pm 0,23$ and a truthful increase ($p < 0,05$) of the vital capacity of the lungs with 200,13 ml. The bronchial asthma, the pathogenic factor, reduces the functional activity of the respiratory system, as evidenced by the respiratory rate increase by 24,9% during the flare.

Keywords: *frequency of respiration, vital capacity of the lungs, systematic motor activity, sanogenic factors, pathogens.*

Introducere

O societate sănătoasă și productivă, cu un viitor prosper și sustenabil are la bază o dezvoltare sănătoasă a copilului. Copiii sunt esențiali atât pentru prezent, cât și pentru viitor, starea lor de sănătate fiind avuția cea mai de preț. Astfel, beneficiul suprem al investiției în sănătatea copiilor este bunăstarea întregii societăți.

Sănătatea omului se conturează sub influența factorilor interdependenți naturali și socioeconomi. Aceștia sunt aerul, apa, solul, factorii climatici, precum și condițiile de activitate, trai, alimentație etc. Influența factorilor naturali și socioeconomi este în interconexiune, adică dezvoltarea industriei, transportului, orașelor etc. exercită o anumită influență asupra compoziției naturale a apei, aerului, solului, iar factorii naturali se răsfrâng asupra caracterului alimentației, condițiilor de trai ale populației, alegerii locului de muncă etc. [7].

Dar sănătatea, ca și boala, recunoaște o serie de factori care o determină, factori de risc ai sănătății, grupați în factori interni și externi. Conform datelor cercetărilor științifice, sănătatea este determinată mai mult de 50% de modul de viață al omului [7,10].

Factorii externi, indiferent de originea și felul lor, pot fi împărțiți în două clase: factori sanogeni și factori patogeni.

Factorii sanogeni sunt acei factori, care au o acțiune favorabilă asupra sănătății și care contribuie la menținerea și întărirea sănătății, în timp ce factorii patogeni sunt factorii, care au o acțiune nefavorabilă asupra sănătății și care conduc la dezechilibrarea sănătății, la diferite boli [7,10,11], evident, influențând și asupra stării funcționale a sistemelor de organe.

Impactul factorilor de risc care influențează sănătatea s-a dovedit a fi nefast, îndeosebi pentru copii. Acest grup al populației suferă dereglări pronunțate în funcționarea sistemului imun, a sistemului nervos etc., determinate de poluarea mediului ambiant, de programele multiintermediare ale procesului instructiv-educativ.

Morbiditatea copiilor în diferite perioade de dezvoltare este determinată de particularitățile anatomo-fiziologice, de reactivitatea organismului, de condițiile mediului ambiant și de modul de viață. În ultimul timp s-a observat o tendință a creșterii morbidității, a creșterii patologiilor cronice. Chiar din primii ani de școală se

constată sporirea morbidității patologiei sistemului osteomuscular, vederii și tractului gastrointestinal. Dereglările funcționale ale sistemului cardiovascular se întâlnesc la mai mult de 80% copii de vârstă școlară [13].

Atât la copii, cât și la adulți, unele dintre cele mai frecvente afecțiuni înregistrate în practica medicală sunt maladiile aparatului respirator. Infecțiile respiratorii acute determină circa 50% din bolile copilului de vârstă fragedă și 30-40% din cele ale copilului preșcolar și școlar. În Republica Moldova, incidența acestor maladii la copii este în ascensiune și oscilează în limitele 270-390%, iar în municipiul Chișinău ajunge până la 405,2%. Infecțiile respiratorii, factorii alergizanți condiționează dezvoltarea maladiilor respiratorii cronice – bronșitele cronice recidivante, astmul bronșic și altele [6].

Maladiile respiratorii cronice constituie o prioritate de bază a medicinei contemporane. Cunoașterea impactului lor asupra homeostazei, stării funcționale a organismului ar permite elaborarea măsurilor eficiente de fortificare a sănătății și de profilaxie a maladiilor.

O particularitate importantă a stării de sănătate a generației tinere este nivelul dezvoltării fizice sau totalitatea caracteristicilor morfologice și funcționale ale organismului. Dezvoltarea fizică este determinată de legăturile biologice și reflectă procesele de creștere și dezvoltare. Intensitatea schimbărilor depind de vârstă, sex, alimentație, practicarea exercițiului fizic etc.

Prevenirea transmiterii dezavantajelor peste generații este o investiție crucială în viitorul Europei, precum și o contribuție directă la strategia Europa 2020 pentru o creștere inteligentă, durabilă și cu beneficii pe termen lung pentru copii, pentru economie și societate în ansamblu.

Este cunoscut că activitatea fizică este esențială pentru menținerea sănătății atât pe termen scurt, cât și pe termen lung. De asemenea, îmbunătățește performanța academică și cognitivă. Este asociată cu sănătatea sistemului cardiovascular, respirator și musculo-scheletal, reduce anxietatea și depresia la persoanele tinere [4].

În acest context, este prioritară o coordonare a eforturilor întregii societăți, pentru asigurarea unui mediu sănătos, a unui climat social și educațional propice dezvoltării armonioase a copiilor și tinerilor.

Scopul: cuantificarea unor parametri fiziologici ai sistemului respirator la copii în raport cu unii factori sanogeni și patogeni.

Material și metode

Pentru studierea funcției pulmonare în dependență de activitatea motorie, în investigații au fost implicați 54 de copii cu vârsta între 6 și 10 ani, aflați în etapa finală a perioadei de stabilizare structural funcțională a organelor de importanță vitală la nivelul organismului matur și intensificării dezvoltării psihice [12], dintre care 29 fete și 25 băieți. Studiul parametrilor sistemului respirator s-a efectuat la practicarea efortului fizic sistematic și peste 6 luni de zile de antrenament în diverse secții sportive. Pentru monitorizarea funcției pulmonare în dependență de patologia sistemului respirator în studiu au fost incluși 12 copii cu astm bronșic, vârsta între 6 și 10 ani (4 băieți și 8 fete).

Explorarea parametrilor fiziologici ai sistemului respirator a inclus: determinarea numărului mișcărilor respiratorii pe minut, rezultatele fiind evaluate în concordanță cu parametrii normă după A.Hripcova (1990); capacitatea vitală a plămânilor – cu ajutorul spirometrului „AUTOSPIRO MINATO” (Japonia).

Rezultate și discuții

Este cunoscut faptul că activitatea fizică determină modificări practice la nivelul tuturor sistemelor de organe ale organismului uman, îndeosebi ale sistemului cardiovascular și ale celui respirator [2], ceea ce ne-a determinat să evaluăm starea funcțională a sistemului respirator la copii în dependență de activitatea motorie.

La fete, datele investigațiilor au vizat frecvența mișcărilor respiratorii pe minut până la practicarea activității motorii sistematice, care era de $24,39 \pm 0,74$; peste 6 luni de antrenament sistematic – de $23,07 \pm 0,23$ (Fig.1); capacitatea vitală a plămânilor (CVP) respectiv $1775,53 \pm 32,02$ ml, iar peste 6 luni de antrenament $1977,66 \pm 43,4$ ml (Fig.2). Aceste rezultate atestă diminuarea frecvenței mișcărilor respiratorii și sporirea CVP cu 202,13 ml.

La băieți sporirea capacității vitale a plămânilor a fost de 5,6%; frecvența mișcărilor respiratorii s-a menținut constantă pe parcursul perioadei monitorizate ($22,02 \pm 0,45$ – inițial; $21,67 \pm 0,46$ – peste 6 luni), ceea ce se explică printr-o activitate motorie, pregătire fizică mai bună la ei, care sporesc cerințele față de aparatul respirator (Fig.1,2).

În urma evaluării rezultatelor ce reflectă indicii respiratori la fete s-a estimat o creștere veridică ($p < 0,05$) a capacității vitale a plămânilor cu 200,13 ml. La băieți nu s-au stabilit careva diferențe veridice, din cauza rezultatelor individuale foarte dispersate – rezultat al lipsei selecției celor incluși în investigații.

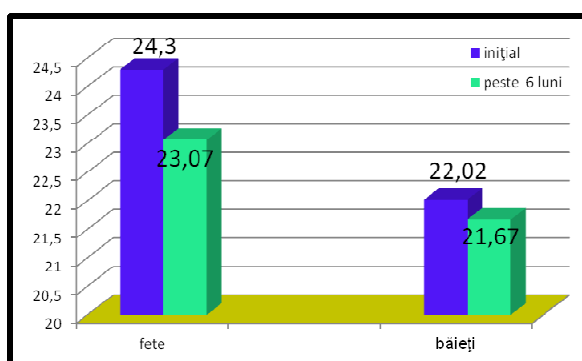


Fig.1. Dinamica numărului mișcărilor respiratorii la copiii în dependență de activitatea fizică.

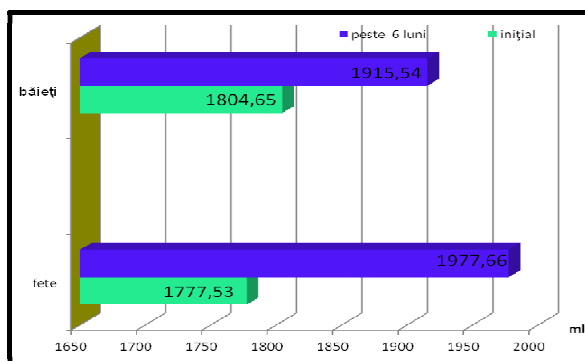


Fig.2. Variațiile CVP.

Astfel, sub influența activității fizice sistematice și dozate, considerate factor sanogen, s-a constatat reducerea frecvenței respirației și creșterea profunzimii respirației, ceea ce determină sporirea gradului ventilației pulmonare și atestă un antrenament organizat corect. Creșterea capacității vitale a plămânilor este determinată de mărirea activității motorii care influențează favorabil starea generală a organismului.

Deci, activitatea motorie este un factor care contribuie la consolidarea sănătății. Solicitarea fizică trebuie să fie programată ca și alimentația, somnul etc. Ea necesită un autocontrol strict, evidența particularităților individuale, a vârstei și sexului.

O însemnătate deosebită pentru organizarea corectă a ocupațiilor cu cultura fizică și sport, pentru menținerea unei capacități înalte de muncă, au, pe lângă examenele medicale, observările regulate, pe care omul trebuie să le înfăptuiască în raport cu organismul său. Autocontrolul respirației, pulsului, somnului, poftii de mâncare, masei corpului etc. – toate acestea permit să se țină cont de particularitățile individuale ale organismului și să se descopere la timp cele mai mici semne ale unei intensități prea mari a antrenamentelor și ale oboselii [9,15].

Patologiile sistemului respirator, printre care și astmul bronșic, constituie o problemă majoră de sănătate în toată lumea. La copii această afecțiune este destul de frecventă. Conform datelor statistice mondiale, crește incidența astmului bronșic la toate grupele de vârstă, în special la copii. Astmul bronșic este principala maladie bronhopulmonară și constituie 27-60% din afecțiunile cronice și recurente ale căilor respiratorii inferioare la copii [5]. Statisticile atestă că frecvența astmului bronșic în SUA este de 3-4%, în Anglia – de 3-8%, în țările din Europa de Vest – de 6-10%, în Australia – de 11%, în România – de 3-7% [1,3]. În Republica Moldova prevalează alergocele respiratorii ce variază pe parcursul ultimilor ani de la 0,75 până la 0,8%. Astmul bronșic este una dintre cele mai frecvente maladii cronice la copii și incidența lui continuă să crească în ultimele decenii. Dacă în 2007 incidența prin astm bronșic la copii a fost 2,6 la 10 000 de copii și prevalența de 15,4 la 10 000 copii, apoi în 2013 acești indici au sporit până la 3,86 și, respectiv, la 22,6 la 10 000 populație copii.

Inflamația căilor respiratorii la copii este definitivă pentru astmul bronșic. În patogenia astmului bronșic este implicată disfuncția respiratorie a plămânilor și, prin urmare, alterarea procesului de oxigenare a sângelui [8,14]. Toate acestea ne-au determinat să evaluăm funcția pulmonară la copiii cu astm bronșic, considerat ca factor patogen.

Analizând datele funcției pulmonare la momentul depistării bolii și peste zece zile de tratament specific acestei patologii (bronhodilatatoare etc.), am înregistrat următoarele rezultate: media pe grup a fluxului expirator de vârf la internare a constituit $22,98 \pm 3,16\%$; după tratament fluxul expirator de vârf a fost de $7,72 \pm 1,13\%$.

Pentru o evaluare mai amplă a funcției pulmonare s-a efectuat spirometria (Fig.3). Comparând valorile indicilor spirometrici la copiii cu astm bronșic inițial cu parametrii înregistrați la copiii sănătoși s-a estimat o scădere semnificativă a capacității vitale forțate (FCV), a fluxului expirator maxim într-o secundă (FEV_1), a fluxului expirator de vârf (PEF), ($p < 0,05$), ceea ce atestă o diminuare a permeabilității bronșice în patologia dată. Valorile indicilor stării funcționale a sistemului respirator în astmul bronșic, considerat factor patogen, înregistrate inițial și după o anumită perioadă de tratament specific, atestă persistența tulburărilor funcționale spirometrice puțin exprimate, condiționate de tolerarea mai bună a efortului fizic de către copii.

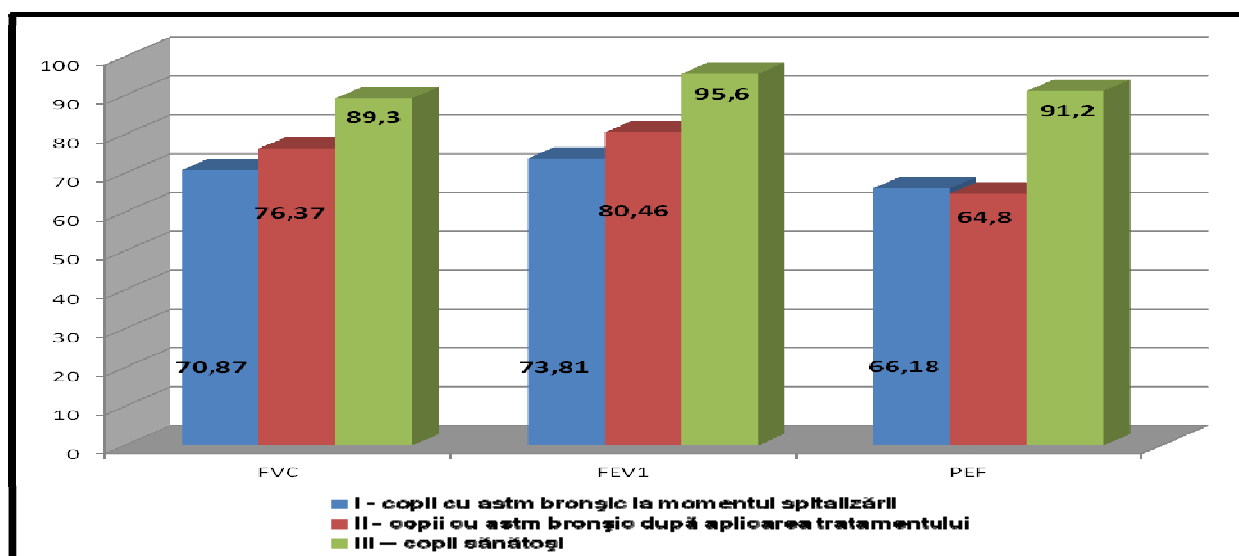


Fig.3. Capacitatea funcțională pulmonară la copii în raport cu factorul patogen.

La toți copiii cu astm bronșic în perioada de acutizare s-a înregistrat mărirea frecvenței mișcărilor respiratorii pe minut $31,25 \pm 2,33$, comparativ cu perioada de remisie – $25,02 \pm 2,45$.

Astfel, parametrii fiziologici ai sistemului respirator monitorizați (capacitatea vitală a plămânilor, fluxul expirator) diminuează în patologii – astmul bronșic, iar frecvența respiratorie sporește și restabilirea la normele fiziologice necesită o perioadă îndelungată de tratament și recuperare. Pe când activitatea motorie, considerată factor sanogen, fortifică starea funcțională a sistemului respirator, vizată prin frecvența respiratorie și capacitatea vitală a plămânilor.

Prin urmare, activitatea fizică este esențială pentru menținerea sănătății atât pe termen scurt, cât și pe termen lung. C.Currie [4] susține că ea îmbunătățește performanța academică și cognitivă. Este asociată cu sănătatea sistemului cardiovascular și musculo-scheletal, reduce anxietatea și depresia la copii, tineri.

Deprinderea de a face sport sau activități fizice în copilărie și tinerețe de multe ori rămâne și în viața de adult, în timp ce lipsa mișcării și comportamentul sedentar sunt asociate cu suprapondera, obezitatea, probleme serioase de sănătate.

M.Antropova, L.N. Borodchina și al. [9] recomandă copiilor să practice cel puțin o oră de activitate fizică moderată sau viguroasă pe zi. Acest standard minim de activitate fizică a fost preluat de multe asociații guvernamentale și profesionale, care în publicațiile lor le recomandă tuturor copiilor. Spre regret, o mare parte din copii nu respectă aceste recomandări.

Concluzii

Funcția sistemului respirator prezintă o sensibilitate crescută la acțiunea atât a factorilor sanogeni, cât și a factorilor patogeni. Activitatea fizică sistematică determină îmbunătățirea parametrilor fiziologici și atestă impactul ei, sanogen, determinat de diminuarea nesemnificativă a frecvenței mișcărilor respiratorii până la $23,07 \pm 0,23$ și o creștere veridică ($p < 0,05$) a capacității vitale a plămânilor cu 200,13 ml. Astmul bronșic, factor patogen, diminuează activitatea funcțională a sistemului respirator, fapt pus în evidență de mărirea frecvenței respiratorii cu 24,9% în perioada de acutizare.

Pentru asigurarea dezvoltării și activității funcționale armonioase a sistemului respirator se recomandă: călirea sistematică a organismului prin practicarea activității fizice sistematice (jocuri sportive, înot etc.), băilor de aer pe parcursul întregului an, practicarea gimnasticii respiratorii și respectarea unui mod sănătos de viață. Organizarea unui sistem eficient și modern de diseminare a informațiilor legate de starea de sănătate și determinanții ei pentru toate categoriile de vârstă.

Bibliografie:

1. BIȘCĂ, N. Criterii clinice și funcționale de evaluarea gradului de severitate în astm. În: *Conferința națională de alergie și imunologie clinică cu participare internațională*. Galați, 1997, p.37-38.

2. CARDAȘENCO, M. Dezvoltarea fizică – indicator de sănătate a copiilor și tinerilor. În: *La sante publique*, 1984, no.3, p.99-106.
3. *Global initiative for asthma. Global strategy for asthma management and prevention*. National Heart, Lung and Blood Institute, 2007. 176 p.
4. CURRIE, C. et al., eds. *Social determinants of health and well being among young people. Health behaviour in school-aged children (HBSC) study: international report from the 2009/2010 survey*. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe, 2012 (Health Policy for Children and Adolescents, no.6).
5. PATTERSON, R. *Allergic diseases: diagnosis and management*. New York, 1997. 634 p.
6. Raport analitic: *Analiza stării de sănătate a populației Republicii Moldova prin prisma indicatorilor statistici*. Chișinău, 2013.
7. ZEPCA, V., VAHNAREL, I. și al. *Promovează sănătatea: Ghidul specialistului. Formarea stilului sănătos de viață*. Chișinău: Elan Poligraf, 2012. 168 p. ISBN 978-9975-66-304-5
8. АНДРИАНОВА, Е.Н., РЫВКИН, А.И. и др. Респираторная дисфункция при бронхиальной астме у детей. В: *Педиатрия*, 2002, №.5, с.20-24.
9. АНТРОПОВА, М.В., БОРОДКИНА, Л.Н. и др. *Школа здоровья*. Москва, 1998, №.3, с.65-74.
10. ВАЙНЕР, Э.Н. *Валеология*. Москва: Флинта Наука, 2001. 416 с. ISBN 5-89349-329-X
11. ВОРОБЬЕВА, Л., АЛИКБАЕВА, Л. и др. *Гигиена, санология, экология*. Санкт-Петербург: СпецЛит, 2011, 256 с. ISBN 978-5-299-00441-0
12. ФУРДУЙ, Ф.И., ЕРЕНКОВА, Н.В. и др. *Стресс и здоровье детей и подростков*. Кишинев: Штиинца, 1994. 277 с. ISBN 5376016994
13. ФУРДУЙ, Ф. И., ЧОКИНЭ, В. К. и др. Здоровье человека – важнейшая комплексная задача многих биологических и медицинских наук. В: *Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Seria „Științele vieții”*, 2005, nr.1 (296), p.4-14.
14. ФЕДОСЕЕВА, Л.С., КУПАЕВ В.И. и др. Контроль бронхиальной астмы в амбулаторных условиях. В: *Пульмонология*, 2002, №5, с.43-45.
15. ХРИПКОВА, А.Г., КОЛЕСОВ, Д.В. *Гигиена и здоровье школьника*. Москва: Просвещение, 1988. 238 с.

Prezentat la 5.12.2014

ACTIVITATEA MOTORIE LA PREȘCOLARI ÎN RAPORT CU BIORITMURILE

Lidia COJOCARI

Universitatea Pedagogică de Stat „Ion Creangă”

Ritmicitatea activității motorii reflectă unitatea organismului cu mediul înconjurător. Activitatea motorie la preșcolari se modifică în dependență de anotimpurile anului, adică în concordanță cu ritmurile biologice: în perioada de iarnă diminuează, iar vara crește cu 24,15% față de valorile medii, fiind cu 5,85% mai mică decât valorile normă pentru această vârstă și estimează o hipodinamie.

Cuvinte-cheie: bioritm, activitate motorie, preșcolari.

MOTOR ACTIVITY IN RELATION TO THE PRESCHOOL BIORHYTHMS

Rhythmicity motor activity reflects the unity of the body with the environment. Motor activity in preschool changes depending on the seasons, in accordance with biological rhythms: decreasing in winter and increasing in summer by 24,15% compared to the mean, which is 5,85% lower than normal values for this age and a hypo-dynamic is estimated.

Keywords: biorhythm, motor activity, preschoolers.

Introducere

Sănătatea copiilor este una dintre cele mai complexe și mai actuale probleme ale contemporaneității, fiind un indicator obiectiv al stării societății în întregime.

Starea de sănătate a copiilor este determinată de factori sociali, biologici, ecologici și ai mediului instructiv-educativ. Ultimii contribuie semnificativ la formarea stării de sănătate, cota lor constituind 30% din totalitatea factorilor nominalizați, la aceștia atribuindu-se solicitarea și gradul de pregătire a copiilor către școală, programele, tehnologiile și regimul de instruire, condițiile din sălile de studii etc. [4].

Inovarea continuă a procesului instructiv-educativ are loc în detrimentul stării de sănătate a copiilor. Pentru buna organizare a procesului instructiv-educativ este necesară îmbunătățirea calității instruirii, perfecționarea programelor și metodelor de predare, organizarea corectă a alimentației și a activității motorii, pregătirea copiilor pentru integrarea în societate [12], fortificarea stării de sănătate și asigurarea unui confort psihologic în concordanță cu ritmurile biologice.

Problema ritmurilor biologice a devenit deosebit de actuală mai ales în mileniul III, care a generat transformări esențiale în activitatea de muncă a omului legată cu diverse tehnologii moderne, condiții variate și zone de desfășurare a acestei activități.

Cercetările recente estimează că ritmurile biologice au un rol important în relațiile reciproce dintre organism și mediul înconjurător, a căror dereglare duce la desincronizarea ritmurilor biologice, iar acestea, la rândul lor, influențează negativ asupra activității organismului, funcțiilor lui fiziologice, procesului de comportare și adaptabilitate, reprezentând una din cauzele principale de îmbolnăvire [1].

Astăzi se publică tot mai multe articole și lucrări despre ritmurile biologice, ca o modalitate de prevenire a îmbolnăvirilor, de modelare a organismului pentru adaptarea la medii, chiar de prevenire a unor accidente sau eșecuri posibile, de îmbunătățire a proceselor cognitive.

De-a lungul timpului, oamenii au fost intrigați de efectul pe care îl au Soarele, Luna și stelele asupra vieții lor de zi cu zi. Ciclul noapte-zi și schimbările datorate anotimpurilor au reprezentat sursa credințelor religioase și a investigațiilor mai mult sau mai puțin științifice de la apariția omului pe Pământ. Abia relativ recent omenirea a început să înțeleagă mai bine ritmurile biologice care regularizează existența omului.

Ritmurile biologice definesc acele procese sau fenomene biologice care se desfășoară periodic sau ciclic. Această ritmicitate o găsim la toate nivelurile de organizare a materiei – de la ciclurile moleculare până la activitățile cele mai complexe ale ființei umane, fiind o proprietate fundamentală a materiei vii [2,6,13]. La om, ca și la alte ființe organizate superior, se desfășoară în același timp mai multe ritmuri biologice, fapt ce atestă că aceste bioritmuri sunt codificate genetic. Codificarea genetică a fost denumită *orologiu biologic*. Ceasurile biologice permit viețuitoarelor să aprecieze cu mare exactitate timpul germinării, reproducerii, migrării, hibernării etc. Ceasul biologic circadian a fost descris la om, reprezentând o aglomerare de neuroni situați în apropiere de nervii optici. Glanda pineală, pe lângă faptul că este cea care impune ritmul și înregistrează trecerea timpului, este un organ fotosensibil, care interpretează mesajele senzoriale transmise

de retină. Ea descifrează mesajele lumii înconjurătoare, cum ar fi ciclul lumină-întuneric al zilelor și nopților, schimbările care au loc în fiecare anotimp, și le traduce în mesaje hormonale pe care le trimite în întregul organism. De aici rezultă un bioritm intern zilnic numit *ritm circadian*. Perioada necesară traversării unui singur ciclu complet al ritmului circadian se numește *perioada de ritm* și reprezintă, de obicei, o zi. Secreția de melatonină a glandei pineale atinge punctul maxim în timpul nopții. Acesta este unul din modurile în care glanda pineală stabilește comunicarea cu alte organe și are rolul de cronometru al timpului zilnic pentru întregul organism [6].

Se consideră că ritmurile biologice au natură endogenă, sunt strâns legate de modificările periodice care se produc în mediul extern. Acțiunea reciprocă dintre ritmurile biologice și condițiile mediului extern, care se schimbă periodic, asigură unitatea naturii vii și a celei anorganice. Toate ritmurile biologice reflectă procesele de reglare a funcțiilor organismului.

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

Datorită capacităților adaptative în cadrul modificărilor ritmice ale condițiilor mediului extern, în organismul omului are loc pregătirea fiziologică către activități intense chiar și atunci când organismul se găsește în stare de somn; și invers, organismul omului se pregătește pentru somn cu mult înainte de a adormi [8].

Printre problemele importante ale fiziologiei contemporane se estimează legătura ritmurilor biologice ale omului cu activitatea motorie, activitatea lui de muncă. Toate tipurile de activitate modifică esențial mersul ritmurilor multor procese fiziologice. Iată de ce datele despre ritmurile biologice se folosesc astăzi la rezolvarea celor mai diverse probleme legate de organizarea muncii, educației și instruirii, precum și de comportarea omului în general.

Activitatea pentru oameni este cel mai important factor exogenic care influențează asupra formării și transformării diferitelor ritmuri ale proceselor fiziologice. Multiple cercetări demonstrează că majoritatea dereglărilor ritmurilor de activitate și odihnă pot duce la desincronizarea ritmurilor biologice, iar acestea, la rândul lor, influențează negativ asupra activității organismului, funcțiilor lui fiziologice, procesului de comportare și adaptabilitate [8,13]. De aceea, este important să cunoaștem că în viața omului sunt așa perioade când el poate atinge performanțe bune sau pentru obținerea unui anumit rezultat trebuie să depună mai mult efort, că sunt perioade când poate fi ușor traumat și necesită o atitudine precară față de el.

Ceasornicul biologic al omului reflectă nu doar ritmurile naturale de zi, dar și de sezon prin diverse modificări ale funcțiilor fiziologice în diferite zile ale lunii. Chiar și dispoziția omului nu este la fel în decursul tuturor zilelor lunii. În anumite zile omul se simte plin de puteri cu o bună dispoziție, cu capacități sporite de muncă. În altele, dimpotrivă, omul este apatic, palid, îi vine greu să-și concentreze atenția, muncește fără spor.

Cei mai importanți și răspândiți factori care influențează asupra proceselor ritmice din organismele vii, numite sincronizate, sunt: succesiunea zilei și nopții, succesiunea anotimpurilor, variațiile de temperatură și umiditate, modificările în regimul de alimentație, migrațiile dintr-o zonă continentală în alta, iar pentru om și diferiți factori sociali.

Din grupul factorilor ocupaționali, un rol important joacă regimul motor și poziția în timpul activității instructiv-educative. Poziția incorectă în timpul instruirii produce oboseală, miopie, dereglarea funcției motorice a intestinului, modificări patologice în organele genito-urinare [14] și ale poziției organelor interne, dereglări ale forței de aspirație a cutiei toracice, îngustarea spațiilor intercostale, împiedicarea mișcării diafragmei și coordonării mișcărilor [5].

Suprasolicitarea intelectuală, asociată cu activitatea motorie deficitară, duce la dereglarea tonusului vascular, care se manifestă prin stări hipotonice, hipertone, apariția maladiilor acute, cronice și a dereglărilor psihosomatice [10].

În cazul necorespunderii normelor sanitare ale procesului instructiv-educativ au loc modificări în SNC, care se caracterizează prin creșterea sau reducerea perioadei latente a reacțiilor motorii la excitanții vizuali și cei auditivi, a capacității de muncă, a volumului de informație prelucrat de analizatorul vizual; prin modificări ale aparatului circulator, sângelui, ale organelor hematopoetice, manifestate prin scăderea tensiunii arteriale sistolice și creșterea tensiunii arteriale diastolice [14].

Menționăm că nivelul de adaptare a copiilor la procesul instructiv-educativ depinde de posibilitățile funcționale ale organismului, de vârstă și de crearea condițiilor sanitaro-igienice favorabile pentru desfășurarea

procesului instructiv-educativ [11], precum și de organizarea activității copiilor în concordanță cu ritmurile biologice [3].

Este cunoscut că, de rând cu și fluctuațiile diurne, au loc și fluctuații sezoniere ale activității funcționale a organelor. Ca promotori ai bioritmurilor sezoniere sunt recunoscute schimbarea factorilor climaterici și a altor factori naturali, ca: photoperiodismul, temperatura, umiditatea, câmpul electromagnetic al Pământului. Ritmurile ciclurilor anuale au creat în plan evolutiv posibilitatea supraviețuirii organismelor în timpul fluctuațiilor sezoniere ale habitatului, ceea ce a permis organismelor vii să se extindă pe Pământ și să ocupe anumite nișe ecologice adecvate. Cauzele apariției acestor ritmuri sunt [6,9]:

- în primul rând, ritmurile sezoniere sunt necesare pentru sincronizarea fenomenelor biologice cu ciclul anual al condițiilor mediului extern, ceea ce este deosebit de important în diapazonul zonelor temperate și nordice, cu o schimbare bruscă anuală a climei;
- în al doilea rând, ritmurile sezoniere sunt necesare pentru sincronizarea reciprocă a proceselor biologice la reprezentanții unei populații, ceea ce facilitează reproducerea sexuală a plantelor și animalelor, migrația animalelor, comportamentul de școlarizare etc.;
- în al treilea rând, ritmurile sezoniere produc disocierea proceselor necorespunzătoare fiziologice distincte în timp și, invers, coordonează procesele compatibile care au loc în cadrul aceluiași organism.

Una din bazele universale ale ciclicității sezoniere în toate grupele de organisme vii este succesiunea modificărilor condițiilor biologice, adaptate la diferite anotimpuri. La baza ritmurilor sezoniere stau mai multe cauze cu diferite mecanisme de acțiune, grupate în trei categorii [9]: modificări adaptative ale stării funcționale a organismului, orientate spre compensarea fluctuațiilor anuale ale parametrilor mediului și, în special, a temperaturii, compoziției calitative și cantitative a produsului alimentar; factorii de semnalare ai mediului – durata, intensitatea câmpului geomagnetic etc.; mecanisme endogene ale bioritmurilor sezoniere poartă caracter adaptativ, oferind o adaptare completă a organismului la schimbările ciclice ale factorilor mediului.

În prezent, cele mai bine sunt studiate variațiile sezoniere ale excitabilității hemodinamicii, excitabilității sistemului nervos, reacția organismului la temperaturile reci. Modificarea dimensiunilor hematiilor de asemenea se supune acestor ritmuri. Se modifică și eficiența capacității de muncă pe parcursul anului.

Excitabilitatea psihică, excitabilitatea musculară, rata metabolică, frecvența crizelor hipertensive se înregistrează la maximum în lunile mai-iunie și septembrie, perturbarea circulației cerebrale – în lunile de iarnă și toamnă, boli ale sistemului genital – primăvara și toamna. Se consideră că copiii care s-au născut în diferite luni au o predispoziție la anumite boli; în plus, ei au grade variate de sănătate. Copiii născuți în perioada aprilie-iunie sunt mai sănătoși, dar au dereglări în sfera psihicului, în timpul iernii – defecte ale organelor de simț și defecte fizice.

Se cunosc și ritmuri sezoniere ale sistemului cardiovascular. Forța de contracție a miocardului este direct proporțională cu creșterea dioxidului de carbon și cu diminuarea activității solare.

În timpul unui ciclu solar de unsprezece ani se modifică valorile absolute ale forței de contracție a ventriculului stâng, se modifică dinamica structurii sezoniere, parametrii absoluți ai valorilor medii sezoniere. În timpul activității solare maxime se înregistrează cea mai înaltă amplitudine a variațiilor sezoniere.

Scopul: monitorizarea activității motorii la preșcolari în dependență de ritmul sezonier.

Material și metode

În studiu au fost implicați 63 copii. Pentru evaluarea activității motorii am folosit pedometrul de model Wellness, care ne-a permis să determinăm numărul de pași efectuați de copii în 24 de ore în cele patru anotimpuri ale anului.

Rezultate și discuții

Nivelul morbidității copiilor de vârstă preșcolară în ultimii ani a înregistrat o tendință de creștere. Astfel, morbiditatea generală a preșcolarilor a crescut de la 611,6 cazuri la 1000 copii în anul 2006 până la 774,4 cazuri la 1000 copii în anul 2010. Nivelul morbidității cronice printre copiii din instituțiile preșcolare a crescut de la 60,5% în anul 2006 până la 60,8% în 2010 [7].

Este cunoscut faptul că în procesul activității motorii a copilului are loc formarea psihicului, capacităților fizice și intelectuale, vitalitatea. Copilul dezvoltă importante trăsături de personalitate: curiozitate, inițiativă, perseverență, creativitate, comportament multivariat, independență, organizare, disciplină și responsabilitate, simțul prieteniei. Activitatea motorie nu doar este importantă, dar o parte necesară a vieții oricărui copil, deoarece

mișcarea fortifică sistemul cardiovascular, respirator și sistemul nervos. Cu cât mai diversă este activitatea motorie, cu atât mai multe informații ajung la creier, cu atât mai intensă este dezvoltarea intelectuală a copilului [8].

Cu regret, astăzi tot mai mult este ignorată importanța activității motorii în viața copilului. Sedentarismul a devenit o adevărată boală în zilele noastre. Cauza sa principală este, în general, viața așa-zis modernă, stăpânită în mare parte de „zeul” automobil și de mecanizarea și automatizarea celor mai neînsemnate activități. Până și deschiderea televizorului se face stând comod în fotoliu sau în pat. Ne mișcăm, mergem și alergăm din ce în ce mai puțin.

Hipodinamia intervine cu o serie de consecințe asupra organismului: diminuarea amplitudinii mișcărilor respiratorii; diminuarea rezistenței organismului, oboseală, dereglări de somn; scăderea tonusului muscular, ca rezultat dezvoltându-se piciorul plat, dereglări de ținută; diminuarea capacității de muncă ca urmare a diminuării atenției, memoriei, gândirii etc.; miopie, desincronizarea activității aparatului vestibular și altele.

Monotonie, sedentarismul duc la oboseală, diminuarea eficienței activității de muncă, stare proastă de spirit, dorință constantă de a se relaxa. Coraportul normal între activitate/ odihnă este de 30% odihnă și 70% activitate motorie. De aceea, cel mai important pentru părinți, instituțiile preșcolare este de a organiza corect regimul de activitate și odihnă al copiilor pe parcursul anului.

Evaluând activitatea motorie sezonieră medie la copiii de vârstă preșcolară pe perioada celor patru anotimpuri am determinat diferite grade ale activității motorii în concordanță cu ritmurile biologice.

Astfel, la copiii de 4 ani activitatea motorie sezonieră medie vara a fost de $11772,64 \pm 106,49$ pași/24h (Fig.1), primăvara acest indice a fost mai diminuat cu 13,06% comparativ cu vara; toamna indicele s-a dovedit a fi mai mic cu 15,06% și iarna – cu 24,4%. La copiii de 5 ani de asemenea am constatat aceeași tendință: dacă activitatea motorie sezonieră medie vara a fost de $14504,45 \pm 173,05$ pași/24h, apoi primăvara acest indice a diminuat cu 12,84%; toamna – cu 16,58% și iarna el a fost mai mic cu 23,52%, comparativ cu valorile înregistrate vara. La copiii de 6 ani activitatea motorie sezonieră medie vara a constituit $17868,22 \pm 203,77$ pași/24h. La ei de asemenea s-a observat diminuarea activității motorii primăvara cu 16,19%, toamna cu 19,09%, iar iarna și mai mult – cu 24,49%.

Comparând rezultatele activității motorii sezoniere medii înregistrate cu valorile normă [15] pentru aceste vârste am observat că nu întotdeauna performanțele lor corespund normei. Dacă la copiii de 4 ani activitatea motorie în perioada de primăvară și vară a corespuns normelor (10 000 - 12 000 pași/24 ore), apoi toamna a fost la limita minimă ($9999,84 \pm 103,22$ pași/24 ore), iar iarna mai mică de valorile normă ($8899,84 \pm 87,02$ pași/24 ore). La copiii de 5 ani activitatea motorie medie a oscilat în limitele normei (10 000 - 12 000 pași/24 ore) în lunile de primăvară, vară și toamnă și numai iarna a fost mai mică decât limitele normei, fiind de $11092,66 \pm 89,74$ pași/24 ore. La copiii de 6 ani valorile activității motorii au corespuns valorilor normă pentru această vârstă.

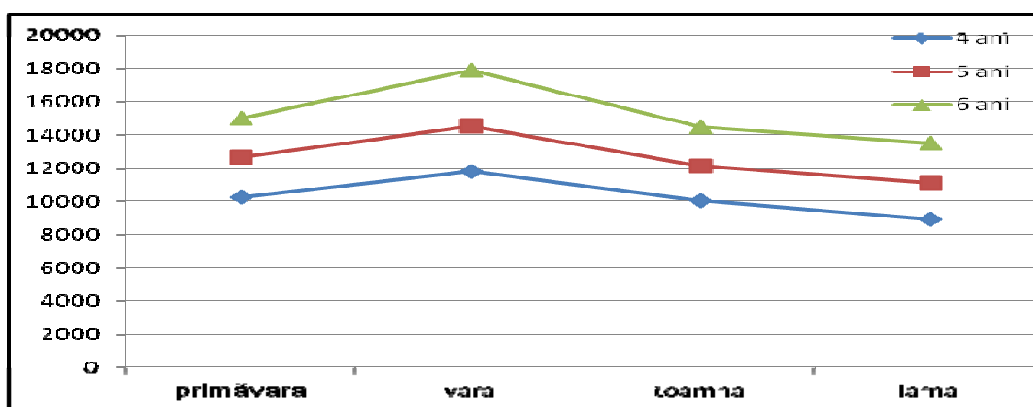


Fig.1. Dinamica activității motorii.

Astfel, nivelul maximal al activității motorii sezoniere la copiii de vârstă preșcolară se constată vara – $14715,10 \pm 161,103$ pași/24h. Convențional considerând acest nivel 100%, am observat că activitatea motorie medie sezonieră primăvara constituie 85,74% din valoarea determinată vara; toamna – 82,81% și iarna – 75,85%. Toate acestea atestă că activitatea motorie a copilului se modifică în dependență de anotimpurile anului: în perioada de iarnă diminuează, iar vara crește cu 24,15% față de valorile medii. Vara și primăvara sunt anotimpurile de dezvoltare maximă, în timp ce toamna și iarna sunt anotimpurile cele mai favorabile odihnei, re-

facerii forțelor de recuperare pentru cele două anotimpuri. Prin urmare, trebuie să ne potrivim „ceasul biologic” în funcție de cele patru anotimpuri.

Vara s-a dovedit a fi anotimpul cel mai favorabil dezvoltării maxime a activității motorii. Primăvara de asemenea este favorabilă pentru activitatea motorie, fapt determinat, probabil, de creșterea intensității proceselor plastice și energetice din organism, sporirii activității contractile a cordului și altor sisteme funcționale care asigură o restructurare, adaptare labilă. Toamna se caracterizează prin cea mai instabilă perioadă a activității funcționale, activității motorii a organismului, iar iarna organismul funcționează la limita superioară a valorilor normale, cu implicarea întregului complex de reacții de adaptare.

Deci, o activitate mai intensă a activității motorii se înregistrează în perioadele luminoase, calde ale anului – vara, mai diminuată – în timpul iernii. În tactul ritmului schimbărilor sezoniere ale naturii se modifică ritmicitatea activității motorii.

Concluzii

Ritmicitatea activității motorii reflectă unitatea organismului cu mediul înconjurător. Activitatea motorie la preșcolari se modifică în dependență de anotimpurile anului, adică în concordanță cu ritmurile biologice: în perioada de iarnă diminuează, iar vara crește cu 24,15% față de valorile medii, fiind cu 5,85% mai mică decât valorile normă pentru aceasta vârstă și estimează o hipodinamie.

Bibliografie:

1. BUDEANU, C., CĂLINESCU, C. *Bioritmurile și viața umană*. Cerna: SI, 1992. 135 p.
2. 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 ani ai Universității de Stat din Tiraspol, 25 noiembrie, 2009. Chișinău, 2010, p.66-70.
3. 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”. Chișinău: CEP USM, 2012, nr.6(56), p.39-41. ISSN 1814-3237
4. GUȚȚUL, A. *Starea sănătății și a dezvoltării fizice a copiilor din Republica Moldova*. Chișinău, 2001, p.10-15.
5. HĂBĂȘESCU, I. *Igiena copiilor și adolescenților*. Chișinău, 2009. 476 p. ISBN 978-9975-4106-8-7
6. MELNIC, B., CRIVOI, A. *Bioritmologia contemporană*. Chișinău, 2004. 54 p.
7. PÎNZARU, Iu., TUTUNARU, M. și al. Starea de sănătate a copiilor din instituțiile preșcolare și preuniversitare din R. Moldova în perioada 2006-2010. În: *Sănătate Publică, Economie și Management în Medicină*. (Chișinău), 2011, nr.5(40), p. 9-15.
8. АГАДЖАНЯН, Н.А., ШАБАТУРА, Н.Н. *Биоритмы, спорт, здоровье*. Москва: Физкультура и спорт, 1989. 209 с. ISBN 5-278-00083-X
9. АЛЯКРИНСКИЙ, Б.С., СТЕПАНОВА, С.И. *По закону ритма*. Москва: Наука, 1985. 175 с.
10. БАРАНОВ, А.А. Состояние здоровья детей и под-ростков. В: *Российский педиатрический журнал*, 1999, №2, с.5-10.
11. БАЕВСКИЙ, Р.М., БЕРСЕНЕВА, А.П. *Оценка адаптационных возможностей организма и развития заболеваний*. Москва: Слово, 1997, 235 с. ISBN 5-88648-226-1
12. КУЧМА, В.Р. Образование и здоровое развитие учащихся. В: *Материалы Всероссийского форума с международным участием*, 2005, с.17-19.
13. ОРАНСКИЙ, И.Е. *Биоритмология и хроноterapia: Хронобиология и хронобальнеофизиотерапия*. Москва: Высшая школа, 1989. 157 с. ISBN 5-06-000165-2
14. РАПОПОРТ, И.К., БИРЮКОВА, Е.Т. Особенности заболеваемости школьников и учащихся профессиональных училищ при завершении образования. В: *Гигиена и санитария*, 2007, №1, с.67-70.
15. РУНОВА, М.А. *Двигательная активность ребенка в детском саду*: Пособие для педагогов дошкольных учреждений, преподавателей и студентов. Москва: Мозаика-Синтез, 2004. 256 с.

Prezentat la 05.12.2014

**MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS FOR CLASSIFICATION
OF FAMILY *PLATYCEPHALIDAE* IN GIANH RIVER
IN THE NORTH CENTRAL PART OF VIETNAM**

Ho Anh Tuan, Dumitru BULAT, Marin USATÎ**

Vinh University, Moldova State University

**Academy of sciences of Moldova - Institute of zoology*

Analysis and identification of 35 specimens of family *Platycephalidae* collected in the estuary Gianh in the north central part of Vietnam. We have classified three species: *Rogadius serratus* (Cuvier, 1829), *Sorsogona tuberculata* (Cuvier, 1829) and *Platycephalus indicus* (Linnaeus, 1758). Which has species: *Rogadius serratus* (Cuvier, 1829) & *Sorsogona tuberculata* (Cuvier, 1829) was first discovered in the study area and northern Vietnam.

Keywords: *Rogadius serratus*, *Sorsogona tuberculata*, *Platycephalus indicus*, *Platycephalidae*, Classification, Vietnam, Gianh river, Quang Binh.

**CHARACTERISTICILE MORFOLOGICE ALE FAMILIEI *PLATYCEPHALIDAE*
DIN RÂUL GIANH ÎN PARTEA CENTRALĂ DE NORD A VIETNAMULUI**

Au fost analizate și identificate 35 specimene din familia *Platycephalidae* colectate în râul Gianh în partea centrală de nord a Vietnamului. Noi am clasificat 3 specii: *Rogadius serratus* (Cuvier, 1829), *Sorsogona tuberculata* (Cuvier, 1829) și *Platycephalus indicus* (Linnaeus, 1758), două dintre care – *Rogadius serratus* (Cuvier, 1829) și *Sorsogona tuberculata* (Cuvier, 1829) – inițial au fost descoperite în zona cercetată și în Vietnamul de Nord.

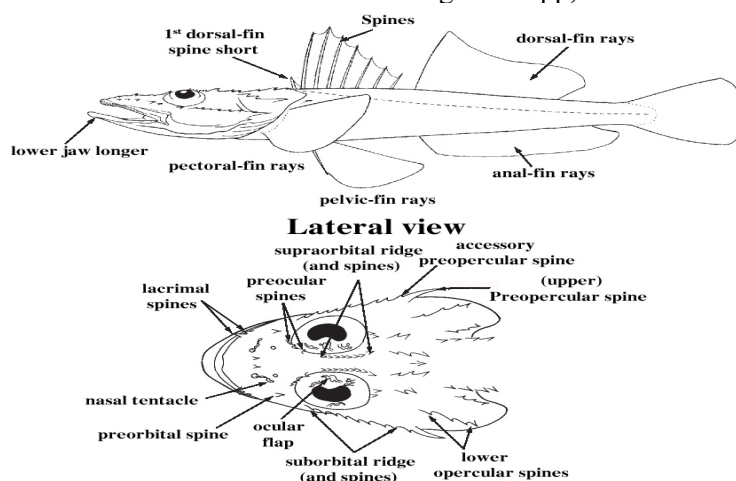
Cuvinte-cheie: *Rogadius serratus*, *Sorsogona tuberculata*, *Platycephalus indicus*, *Platycephalidae*, clasificare, Vietnam, râul Gianh, Quang Binh.

Introduction

Family of *Platycephalidae* is a group of marine fishes and estuarine fishes containing around 17 genera and 80 species [10]. They are characters: Body elongate, head moderately to strongly depressed, jaw longer than upper. Eye partly directed upward; orbit diameter subequal to or less than snout. Mouth large, lower length. Small villiform or caniniform teeth on jaws, vomer, and palatines in most; stout canines present in a few species. Bony ridges of head usually bearing spines or serrations. Branchiostegal rays 7. Gill rakers few, relatively short or mere stubs; gill membranes free from isthmus. Two dorsal fins, well separated; spinous dorsal fin with VI to X spines, first spine short, isolated or scarcely connected to second spine; second dorsal fin with 10 to 15 soft rays; anal fin with 10 to 15 soft rays (no spines). Pelvic fins thoracic in position, behind pectoral-fin base, set far apart towards sides of body, with I spine and 5 soft rays [1,2]. During the time to research on fish in estuary Gianh in the North Central part of Vietnam. We have already collected 35 specimens of *Platycephalidae*. This study we classify and analyse this specimens.

1. Methods

Counts, analysis and measurements were taken according to Knapp, Smith and Heemstra, 1986.



**Diagram of head spines used in the identification
key and species accounts (Knapp, Smith & Heemstra, 1986)**

2. Results and discussion

2.1. *Rogadius serratus* (Cuvier, 1829)

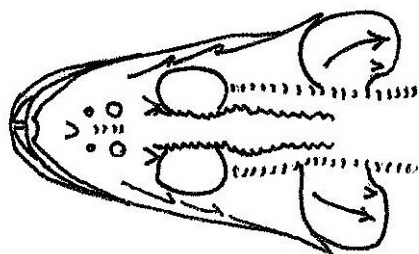
Platycephalus serratus Cuvier in Cuvier and Valenciennes 1829: 259 (original description, type locality: Trincomalee, Sri Lanka)

Platycephalus polijodon Bleeker 1853: 462 (original description, type locality: Jakarta [Batavia], Java, Indonesia)

Material examined. (17 specimens) RGQB 001 - RGQB 017, fish estuary Gianh, Quang Binh, 6 Oct. 2010.

Description

Counts: First dorsal-fin rays I+VIII; second dorsal-fin rays 12; anal-fin rays 12; pectoral-fin 18 - 21; pelvic-fin rays I, 5; branched caudal-fin rays C: 13 - 15; scales in lateral line 56 - 60, anterior 6 - 7 scales with a spine; oblique body-scale rows slanting downward and backward above lateral line 64 - 66; oblique body-scale rows slanting downward and forward above lateral line 54 - 59.



Head of *Rogadius serratus*



Fig.1. *Rogadius serratus* (Cuvier, 1829).

Proportions as % standard length (SL): Head length (HL) 36.31 (34.46 - 37.92); predorsal length 36.52 (34.61 - 38.99); length of first dorsal fin base 20.57 (18.17 - 22.77); length of second dorsal fin base 29.90 (28.57 - 31.62); length of anal fin base 31.33 (29.96 - 34.00); caudal peduncle length 4.93 (4.66 - 5.39); caudal peduncle depth 8.34 (7.45 - 8.92); snout length 11.90 (10.51 - 12.43); orbital diameter 8.31 (7.62 - 9.13); upper jaw 14.68 (13.25 - 15.51); lower jaw 13.28 (12.58 - 14.03); interorbital width 2.58 (2.83 - 2.40); postorbital length 44.39 (40.69 - 47.31); suborbital width 3.03 (2.25 - 3.82); pectoral fin length 14.98 (14.32 - 16.44); pelvic fin length 23.13 (20.99 - 24.11); caudal fin length 19.33 (18.47 - 20.28); length of first spine of first dorsal fin 6.13 (5.38 - 6.76); length of second spine of first dorsal fin 14.70 (13.11 - 16.15); length of first ray of second dorsal fin 11.75 (10.26 - 14.53); length of first anal fin ray 7.75 (7.05 - 9.01). Proportions as % HL: snout length 32.78 (30.11 - 34.73); orbital diameter 22.89 (22.11 - 24.07); upper jaw 40.44 (37.94 - 42.34); lower jaw 36.57 (35.68 - 37.67); interorbital width 7.10 (6.35 - 7.74); postorbital length 44.39 (40.69 - 47.31); suborbital length 8.37 (5.97 - 11.09)

Body elongate. Head moderately depressed. Dorsal surface of head with spines. Single ocular spine present. Suborbital ridge with fine serrations. Preopercule with 4 spines, including single short antrorse lowermost spine. Eye without ocular flaps. Iris lappet bilobed. Teeth on vomer in 2 separate patches. Interopercular flap absent. Cheek region with well developed skinny sensory tubes. Lateral line scales with two opening to exterior.

Color: Body and head brownish above, whitish below; body with several dark brownish bands and spots. First dorsal fin with submarginal blackish band. Second dorsal fin with many dark brownish spots. Pectoral fin with many irregular dark brownish bands in upper portion, blackish in lower half; posterior margin of the fin white. Pelvic fin blackish, with irregular two blackish bands posteriorly; posterior margin of the fin white. Caudal fin with a blackish band basally and posteriorly. Color in alcohol similar to that when fresh.

Distribution: Known from the Indian Ocean and western Pacific, including Mauritius, Seyshelles, Somalia, Pakistan, Sri Lanka, Maldives, Chagos Archipelago, Indonesia, Nha Trang Vietnam, Philippines, Port Moresby, northern Queensland, and New Caledonia (Knapp 1999, this study).

2.2. *Sorsogona tuberculata* (Cuvier, 1829)

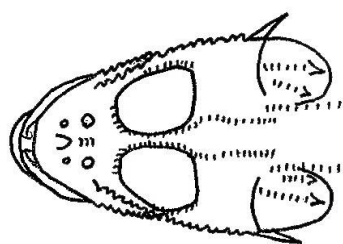
Platycephalus tuberculatus Cuvier in Cuvier and Valenciennes 1829: 258 (original description, type locality: Trincomalee, Sri Lanka)

Sorsogona serrulata Herre 1934: 67 (original description, type locality: Magallanes, Sorsogon Prov., Luzon I., Philippines)

Material examined. (4 specimens) RGQB 018 - RGQB 021, fish estuary Gianh, Quang Binh, 10 Oct. 2010.

Description

Counts: First dorsal-fin rays I+VIII; second dorsal-fin rays 12; anal-fin rays 11; pectoral-fin 20 - 21; pelvic-fin rays I, 5; branched caudal-fin rays C: 13 - 15; scales in lateral line 61 - 63, anterior 4 scales with a spine; oblique body-scale rows slanting downward and backward above lateral line 65 - 67; oblique body-scale rows slanting downward and forward above lateral line 61 - 63.



Head of *Sorsogona tuberculata*



Fig.2. *Sorsogona tuberculata* (Cuvier, 1829).

Proportions as % standard length (SL): Head length (HL) 37.34 (36.75 - 37.93); predorsal length 36.54 (35.66 - 37.42); length of first dorsal fin base 21.89 (20.79 - 23.00); length of second dorsal fin base 26.39 (25.81 - 26.96); length of anal fin base 28.97 (28.37 - 29.57); caudal peduncle length 5.56 (5.46 - 5.65); caudal peduncle depth 8.89 (8.37 - 9.42); snout length 11.98 (11.69 - 12.28); orbital diameter 9.22 (8.97 - 9.47); upper jaw 15.00 (14.70 - 15.31); lower jaw 13.98 (13.79 - 14.16); interorbital width 2.74 (2.69 - 2.80); postorbital length 43.53 (42.52 - 44.55); suborbital width 2.82 (2.73 - 2.91); pectoral fin length 17.86 (17.54 - 18.19); pelvic fin length 24.73 (24.51 - 24.95); caudal fin length 18.84 (18.16 - 19.51); length of first spine of first dorsal fin 4.85 (4.64 - 5.06); length of second spine of first dorsal fin 12.47 (12.38 - 12.57); length of first ray of second dorsal fin 12.48 (11.84 - 13.13); length of first anal fin ray 9.06 (8.38 - 9.75). Proportions as % HL: snout length 32.09 (31.81 - 32.36); orbital diameter 24.69 (24.41 - 24.97); upper jaw 40.18 (40.01 - 40.35); lower jaw 37.43 (37.33 - 37.54); interorbital width 7.35 (7.10 - 7.61); postorbital length 43.53 (42.52 - 44.55); suborbital length 7.55 (7.43 - 7.66)

Body elongate. Head moderately depressed. Dorsal surface of head with spines and tubercles. Two to 6 preocular spines present. Suborbital ridge with fine serrations. Lower half of preopercle roughly serrated, lacking the antrorse spine. Eye without ocular flaps. Iris lappet scalloped. Teeth on vomer in 2 separate patches. Interopercular flap absent. Cheek region with well developed skinny sensory tubes. Lateral line scales with two opening to exterior. Scales on anterior portion of body with one or more spines.

Color: Body and head light brown above, whitish below; body with several indistinct brown bands dorsally. Dorsal fins with many brownish spots. Pectoral fin with many irregular brownish bands; posterior portion of the fin blackish except for upper. Pelvic fin with irregular brownish spots. Caudal fin dusky.

Distribution: Widespread, ranging from the Okinawa Island to Persian Gulf and northern Australia, Nha Trang Vietnam. (e.g., Knapp, 1999; Sakashita et al., 2003; this study).

2.3. *Platycephalus indicus* (Linnaeus, 1758)

Callionymus indicus Linnaeus (1758). Syst. Nat. ed. ,10 : 250.

Platycephalus insidiator Day (1878). Fish. India, Z16.

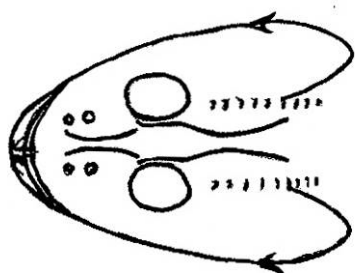
Thysanophrys indicus Munro (1955). Marine and freshwater fishes of Ceylon, 253. Misra, (1962). Rec. Indian Mus., 57: 304.

Platycephalus indicus de Beaufort and Briggs (1962). Fish. Indo-Aust. Archipel., 11.

Material examined. (14 specimens) RGQB 022 - RGQB 035, fish estuary Gianh, Quang Binh, 17 Oct. 2010.

Description

Counts: First dorsal-fin rays IX; second dorsal-fin rays 13; anal-fin rays 13; pectoral-fin 18 - 19; pelvic-fin rays I, 5; branched caudal-fin rays C: 13 - 15; scales in lateral line 105 - 136, anterior 11 - 15 scales with a spine; oblique body-scale rows slanting downward and backward above lateral line 110 - 140; oblique body-scale rows slanting downward and forward above lateral line 93 - 98.



Head of *Platycephalus indicus*



Fig.3. *Platycephalus indicus* (Linnaeus, 1758).

Proportions as % standard length (SL): head length (HL) 32.49 (31.79 - 33.36); predorsal length 34.04 (33.75 - 34.66); length of first dorsal fin base 15.52 (14.12 - 18.07); length of second dorsal fin base 34.71 (33.36 - 35.42); length of anal fin base 37.32 (36.08 - 39.50); caudal peduncle length 3.51 (3.08 - 3.77); caudal peduncle depth 8.03 (6.24 - 9.11); snout length 9.75 (9.36 - 10.21); orbital diameter 4.85 (4.21 - 5.11); upper jaw 11.89 (10.71 - 12.80); lower jaw 12.08 (11.16 - 12.96); interorbital width 3.92 (3.40 - 4.40); postorbital length 56.20 (55.17 - 58.32); suborbital width 2.47 (2.09 - 2.73); pectoral fin length 14.70 (13.92 - 16.17); pelvic fin length 19.67 (18.84 - 20.46); caudal fin length 15.31 (14.57 - 16.32); length of first spine of first dorsal fin 1.46 (1.35 - 1.67); length of second spine of first dorsal fin 14.39 (12.67 - 15.49); length of first ray of second dorsal fin 13.31 (11.33 - 15.06); length of first anal fin ray 5.61 (4.88 - 6.17). Proportional measurements (% HL): snout length 30.00 (28.89 - 30.90); orbital diameter 14.94 (12.87 - 15.88); upper jaw 36.59 (33.69 - 39.34); lower jaw 37.19 (34.91 - 40.77); interorbital width 12.08 (10.20 - 13.76); postorbital length 56.20 (55.17 - 58.32); suborbital length 7.61 (6.45 - 8.42)

Teeth villiform, those on upper jaw at the symphyseal region pointed, in a crescent shaped band on vomer and in two narrow longitudinal bands on palatines; some on vomer and palatines slightly pointed (on vomer the pointed teeth are at the end of the crescent). Ridges between nostrils smooth, run parallel backwards up to middle of interorbital space. A short but strong spine on anterior orbital rim. Supraorbital ridge completely smooth, superior postorbital ridge also smooth, but in large specimens with single spine posteriorly; inferior postorbital ridge with a spine anteriorly and with two to four spines posteriorly, last one longer and in line with lateral line. Suborbital ridge, smooth sometimes with single spine below hind border of eye. Two strong subequal preopercular spines, upper one at an angle to suborbital ridge. Opercular ridges flat and smooth, lower ridge not very prominent. A prominent triangular subopercular flap present. Head completely scaly. First lateral line scale keeled. First dorsal spine short, second and third spines more or less of same length, ninth spine not connected with eighth one; first ray of soft dorsal longest.

Colour: Brown above and pale yellow below. Sometimes two cross bands on posterior dorsal side. Pectoral, pelvic and dorsal fins spotted. Caudal yellowish with two oblique black bands with white borders

Distribution: Extends westwards from coasts of New Guinea, Philippines, seas of Japan, through Celebes, Borneo, Java, Sumatra, Burma, Andaman Coasts of India, and Sri Lanka to east coast of Africa, the Red sea, Vietnam and this study.

Conclusion

Analysis and identification of 35 specimens of family Platycephalidae collected in the estuary Gianh in the north central part of Vietnam. We have classified three species: *Rogadius serratus* (Cuvier, 1829), *Sorsogona tuberculata* (Cuvier, 1829) và *Platycephalus indicus* (Linnaeus, 1758). Which has species: *Rogadius serratus* (Cuvier, 1829) & *Sorsogona tuberculata* (Cuvier, 1829) was first discovered in the study area and northern Vietnam.

Bibliography:

1. FAO species identification sheets. In: *Fishing area*, 1983, (51), p.1-12.
2. FAO species identification guide for fishery purposes - The living marine resources of the western central Pacific. In: *Bony fishes*, part 2 (Mugilidae to Carangidae), 1999 (4), p.2385-2421.
3. IMAMURA, H., KOMADA, M., and YOSHINO, T. Record of the flathead fishes (Perciformes: Platycephalidae) collected from Nha Trang, Vietnam. In: *Coastal marine science*, 2006, 30 (1), p.293-300.
4. NGUYEN, Van Hao. *Freshwater Fishes of Vietnam*. Vol.2. Hanoi: Agriculture Publishing House, 2005.
5. IMAMURA, H. A New Species of the Flathead Genus *Inegocia* (Teleostei: Platycephalidae) from East Asia. In: *Bull. Natl. Mus. Nat. Sci., Ser. A, Suppl.*, 2010, (4), p.21-29.
6. IMAMURA, H., NAGAO, T. *Silurus imberbis* Gmelin 1789, a senior synonym of the platycephalid *Inegocia japonica* (Cuvier 1829), with a proposal to suppress the name. In: *Ichthyological*, 2011, (58), p.166-169.
7. IMAMURA, H., YOSHINO, T. Authorship and validity of two flatheads, *Platycephalus japonicus* and *Platycephalus crocodilus* (Teleostei: Platycephalidae). In: *Ichthyological Research*, 2009, (56), p.308-313.
8. KNAPP, SMITH and HEEMSTRA. *Sea fishes. Platycephalidae*. Berlin: Springer-Verlag, 1986, p.482-486.
9. KNAPP, L.W., IMAMURA, H. and SAKASHITA, M. *Onigicia bimaculata*, a new species of flathead fish (Scorpaeniformes: Platycephalidae) from the Indo-Pacific. In: *Special Publication of the J.L.B. Smith Institute of Ichthyology*, 2000, (64), p.1-10.
10. NAKABO, T. *Fishes of Japan*. Printed in Japan. 2002. 1749 p.
11. NAGANO, Y., IMAMURA, H., YABE, M. A new ghost flathead (Scorpaeniformes: Hoplichthyidae) from southwestern Australia. In: *Ichthyological Research*, 2014, p.8.
12. <http://fishbase.org/Nomenclature/FamilySearchList.php>

Prezentat la 24.11.2014

ANALIZA GENETICO-MOLECULARĂ A UNOR SOIURI AUTOHTONE DE *GLYCINE MAX* (L.) MERRILL PRIN UTILIZAREA MARKERILOR MICROSATELITICI

Ina BIVOL, Ana BÎRSAN

Universitatea de Stat din Moldova

Prin intermediul markerilor Inter-simplu Secvențe Repetitive (ISSR) a fost evaluată diversitatea genetică a speciei *Glycine max* L. Analiza ISSR a soiurilor autohtone de soia a pus în evidență existența polimorfismului intraspecific cu valoarea medie 25%. În spectrul variat de fragmente amplificate s-a remarcat prezența unor secvențe specifice care pot fi utilizate în calitate de markeri moleculari în genotipare la soia. Profilul electroforetic al ampliconilor ISSR a permis determinarea distanței genetice și construirea dendrogramei ce a reflectat similitudinea genetică la soiurile studiate.

Genotiparea germoplasmei de soia prezintă un instrument molecular util pentru realizarea cu succes a programelor de selecție moderne, scopul cărora este de a crea soiuri noi cu caractere dorite.

Cuvinte-cheie: *Glycine max*, soiuri autohtone, polimorfism, fragmente specifice, distanță genetică, primeri, markeri ISSR.

MOLECULAR GENETIC ANALYSIS OF SOME AUTOCHTHON SOYBEAN (*GLYCINE MAX* (L.) MERRILL) CULTIVARS BY USING MICROSATELLITE MARKERS

In this study, the genetic diversity of *Glycine max* L. was evaluated using inter-simple sequence repeat (ISSR) markers. Intraspecific polymorphism of soybean landraces was 25%. The molecular marking revealed the specific fragments, which can be used as molecular markers in soybean genotyping. On the bases of ISSR analysis, the genetic distances were estimated, and dendrogram reflecting genetic similarity was constructed.

Genotyping of soybean germplasm is useful tool for modern breeding programs which are aimed at the development of new cultivars with desirable traits.

Keywords: *Glycine max*, landraces, polymorphism, specific fragments, genetic distance, primers, ISSR markers.

Introducere

Soia [*Glycine max* (L.) Merrill] este o cultură leguminoasă înalt apreciată și solicitată pe plan mondial, datorită conținutului sporit de uleiuri și proteine de calitate înaltă, utilizate în scop alimentar, furajer, tehnic și în medicină. Soia este sensibilă la secetă, având cerințe specifice față de nivelul de umiditate. Consecințele seceței, suportate de plante în perioada de înflorire, sunt resimțite prin micșorarea producției boabelor cu 14-52%, în timp ce asigurarea insuficientă cu apă la etapa de umplere a bobului cauzează reducerea recoltelor cu 41-87% [4]. Din acest motiv, extinderea cultivării soiei în regiunile secetoase se axează, în special, pe crearea de soiuri rezistente la factorii abiotici.

Obținerea de soiuri rezistente necesită o bună cunoaștere a bazelor genetice ale moștenirii caracterelor de importanță economică. În vederea realizării celor sus-menționate, se impune explorarea cât mai completă a resurselor genetice ale *Glycine max*, cu valorificarea rezultatelor obținute în ameliorarea germoplasmei de soia.

În prezent, examinarea polimorfismului genetic, selectarea plantelor ce posedă caractere valoroase pentru ameliorare și punerea în evidență a acestor caractere în procesul de selecție implică utilizarea markerilor moleculari. Cercetările moleculare ale genomului la diferite specii de plante se efectuează prin aplicarea metodelor contemporane care facilitează realizarea programelor de selecție prin estimarea variabilității genetice, studii filogenetice și populaționale, pașaportizarea moleculară a soiurilor, diagnosticarea bolilor, verificarea purității genetice, protejarea drepturilor de autor, cartarea caracterelor utile de înaltă calitate și evaluarea rezistenței la factorii de stres etc. [5,20,21,29]. Genotiparea structurală și funcțională la plante se realizează printr-un șir de strategii experimentale bazate pe tehnica PCR care, în comparație cu metodele clasice de studiu, sunt mai rapide, au o eficacitate mai înaltă, necesită cheltuieli nesemnificative, nu depind de condițiile mediului ambiant și cuprind aproape toate regiunile genomului implicate în cercetare. În dependentă de scopurile investigațiilor, caracterizarea moleculară a genotipurilor poate fi realizată prin aplicarea diverselor metode (RAPD, AFLP, ISSR, SSR, SCAR, SNP etc.), fiecare din ele având atât avantaje, cât și dezavantaje [17,20,33]. Conform surselor de specialitate, pentru studiul diversității genetice la soia în scopul obținerii unor rezultate relevante sunt utilizate diferite tipuri de markeri moleculari – proteine de rezervă [23], RAPD [24,25], ISSR [12,30-32], AFLP [6] etc. Selectarea celei mai potrivite tehnici moleculare pentru dezvoltarea unei anumite teme de cer-

cetare se efectuează în baza următoarelor criterii: diversitatea și numărul necesar de markeri, necesitatea analizei caracterelor codominante, cerințele înaintate față de cantitatea și calitatea ADN-ului extras, precum și eficiența, reproductibilitatea analizei, disponibilitatea de echipament necesar și costul experimentului [33].

Analiza ISSR realizată pe tehnica de PCR este o variantă specializată a metodei RAPD, fiind folosită frecvent în studiile genetice la diferite specii de plante [2,8,11,13]. Primerii utilizați în amplificarea ISSR (*Inter Simple Sequence Repeats*) sunt constituiți, din motive simple, de obicei de 2-5 pb repetate în tandem (secvențe microsatelice-SSR) cu o lungime de 15-24 perechi de baze. Marcherii ISSR specifici sunt înalt polimorfi în regiunile intermicrosatelice și se moștesc dominant conform legilor mendeliene. Datorită eficienței înalte, metoda este aplicată cu succes în determinarea diferențelor dintre specii și în cadrul speciilor, chiar și dintre indivizii înrudiți cu un polimorfism mai mic [8-10,28].

Această metodă a fost utilizată în evaluarea diversității genetice atât la speciile cultivate de soia, cât și la formele lor sălbatice și a pus în evidență un polimorfism intraspecific destul de mare la genotipurile cultivate. Astfel, cercetările efectuate M.M. Козыренко [32] la trei specii de soia *Glycine max* (L.) Merr. au relevat un polimorfism de 34,81%, polimorfismul manifestat între speciile menționate și liniile somaclonale atingând un nivel înalt – de circa 52,85%. Distanțele genetice între soiurile studiate au variat în limitele de 0,1047-0,1363, iar la diferite linii somaclonale – în limitele de 0,0256 - 0,1830, valorile mici ale distanțelor genetice indicând asupra gradului apropiat de rudenie a genotipurilor.

Analiza filogenetică, realizată pe baza distanțelor genetice, a pus în evidență un nivel mediu de polimorfism genetic, egal cu 0,35 la 12 soiuri autohtone de soia din Kazahstan [30], și a permis gruparea materialului testat în 3 clustere distincte. În alte cazuri, a fost evidențiat un nivel destul de jos de variabilitate genetică la germoplasma de soia din Turcia, unde 46 ISSR-primeri au generat 31 de ampliconi polimorfi [1], datele sugerând necesitatea implicării surselor noi de germoplasmă în programele de selecție pentru sporirea diversității genetice a plantelor de cultură.

Experimentele realizate de Hai-Yan et al. [27] au demonstrat că formele sălbatice de soia manifestă grad de heterogenitate mai înalt în comparație cu formele cultivate de soia, iar testarea a 15 primeri ISSR a făcut posibilă delimitarea strictă a formelor sălbatice de populațiile cultivate. Rezultatele obținute au relevat un nivel înalt de diversitate genetică, coeficientul de similaritate variind în limitele de 0,17-0,89. Investigațiile mai aprofundate, efectuate asupra a 25 forme sălbatice de soia prin testarea cu 28 ISSR primeri, au evidențiat un grad de polimorfism genetic foarte înalt – de cca 89,23% [26]. Analiza clusteriană (metoda UPGMA) de repartitie a genotipurilor de soia de origine sălbatică în baza distanței genetice a repartizat materialul cercetat în 5 clustere, coeficientul de similaritate variind în limitele 0,4462-0,8923. Rezultatele obținute au confirmat încă o dată concluziile înaintate în experimentele anterioare [27] referitor la existența unui grad foarte înalt de polimorfism genetic la formele sălbatice de soia.

Din cele expuse se poate conchide că studierea diversității genetice prin efectuarea analizelor moleculare este deosebit de actuală, datorită valorii informațiilor pe care le furnizează, urmând ca acestea să fie puse la dispoziția amelioratorilor.

Scopul prezentei investigații a constat în analiza genotipurilor și în studierea variabilității genetice la unele soiuri autohtone de soia, cu diversă rezistență la secetă, în baza polimorfismului molecular al secvențelor microsatelice de ADN.

Material și metode

Drept obiect de studiu au servit 7 soiuri autohtone de soia (*Glycine max* L.): Colina, Enigma, Horboveanca, Zodiac, Licurici, S4O4, Aura. Materialul experimental, prezentat prin diferite soiuri ale speciei *Glycine max* L., s-a deosebit după unele caractere morfologice, însușiri biochimice, tehnologice și agronomice (perioada de vegetație; înălțimea plantei și inserției primei păstăi; masa a 1000 de boabe (MMB); conținutul proteinei și grăsimilor în boabe; rezistența la secetă și la boli; căderea, scuturarea boabelor).

ADN-ul genomic total a fost extras din materialul vegetal în azot lichid conform recomandărilor propuse [22] cu unele modificări urmate de purificare suplimentară, prin intermediul soluției de clorură de litiu 12 M, cu reducerea concentrației finale a soluției până la 4 M. Testarea calității și cuantificarea cantității de ADN s-a realizat prin analiza electroforetică în gel de agaroză de 1%. Genotipurile de soia au fost analizate molecular prin metoda ISSR, care permite estimarea integrală a variabilității genomului, nu presupune cunoașterea regiunilor flancante, are o reproductibilitate înaltă și a relevat, conform datelor din literatura de specialitate, un nivel foarte înalt de polimorfism genetic la soia [14]. Pentru analiza ISSR au fost utilizați următorii primeri

specifici: BC808 (5'-AGA GAG AGA GAG AGA GC 3'), BC835 (5'-AGA GAG AGA GAG AGA GYC 3'), BC811(5'-GAG AGA GAG AGA GAG AC 3') și BC841(5'-GAG AGA GAG AGA GAGAYC 3'). Amplificarea s-a efectuat cu ajutorul amplificatorului Genset 9700 "Applied Biosystem" după metoda acceptată [18]. Programul de amplificare: 1) denaturarea 4 min. la 94°C – 1 ciclu; 2) denaturarea 1 min. la 94°C, alinierea 1 min. la 55°C, elongarea 2 min. la 72°C – 45 cicluri; 3) elongarea finală 7 min. la 72°C – 1 ciclu.

Temperatura de aliniere (T_m) a primerilor a fost selecționată conform formulei: $T_m = 4 \times (G + C) + 2 \times (A + T)$ și determinată empiric [7]. Pentru determinarea maselor moleculare relative ale produselor de amplificare au fost utilizate probe cu martori – marker Smart producator Eurogentech (200-10000 pb). Produsele amplificării au fost analizate prin analiza electroforetică în gel de agaroză 1,6% în soluție tampon de migrare 1x TAE (40 mM Tris-acetat, pH 8,0; 0,2 mM EDTA) la intensitatea câmpului electric de 2,5 V/oră/cm. Vizualizarea probelor în gel de agaroză s-a realizat la transiluminator în raze ultraviolete cu lungimea de undă 305 nm, după ce acesta a fost colorat cu bromură de etidiu [18]. Documentarea rezultatelor s-a efectuat prin utilizarea aparatului foto digital cu opțiia fluorescent Canon Power Shot A640. Nivelul de polimorfism genetic al fragmentelor amplificate a fost calculat după următoarea formulă:

$$P = \frac{\text{numarul de ampliconi polimorfi}}{\text{numarul total de ampliconi}} \times 100\% \quad [36].$$

Analiza statistică a datelor obținute s-a efectuat în pachetul de soft STATISTICA 6.

Rezultate și discuții

Analiza moleculară a diferitelor soiuri din specia *Glycine max* a fost efectuată prin metoda ISSR-PCR. Pentru realizarea scopului cercetării au fost utilizați 4 primeri specifici: BC808, BC811, BC835 și BC841. Examinând secvențele de baze azotate ale primerilor microsatelitici luați în studiu s-a constatat că lungimea BC808 este de 17 pb cu conținutul de 52,9% GC, a BC811– de 17 pb cu 52,9% GC, a BC835 – de 18 pb cu 52,8% GC și a BC841– de 18 pb cu 52,8% GC. Primerii testați au generat un număr variabil de ampliconi (1-6) la soiurile studiate de soia. Analiza fragmentelor amplificate de ADN la soiurile testate, cu 4 primeri ISSR (BC808, BC811, BC835 și BC841) a demonstrat că primerii BC808 și BC835 sunt cei mai informativi datorită faptului că au permis amplificarea mai multor fragmente de ADN, între genotipuri stabilindu-se un nivel de polimorfism genetic pronunțat de 16,67 și, respectiv, 33,33% (Fig.1, Tab.1).

Utilizarea primerului BC808 pentru analiza genotipurilor de soia a permis identificarea a 6 ampliconi, a căror fracționare s-a încadrat în limitele 400-1564 pb, în timp ce primerul BC835 a generat 3 ampliconi încadrați în limitele 555-736 pb (Fig.1), rezultatele demonstrând un diapazon mai restrâns de separare în comparație cu primerul BC808 (Fig.1, Tab.2).

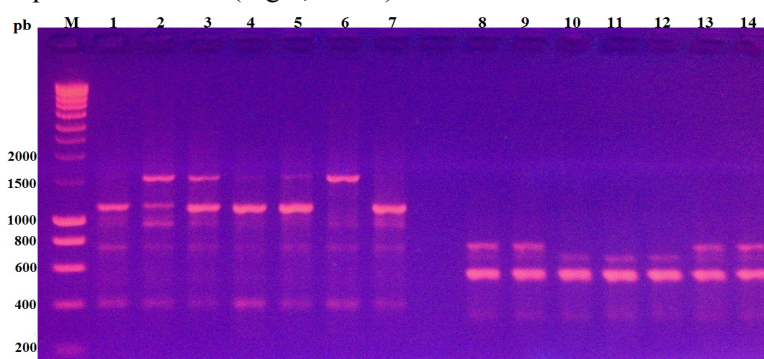


Fig.1. Analiza electroforetică a fragmentelor de ADN amplificate la diferite soiuri din specia *Glycine max* în gelul de agaroză de 1,6%.

În studiu au fost utilizați primerii BC808 (1-7) și BC835 (8-14): M – marker Smart Eurogentech; 1, 8 – soiul Colina; 2, 9 – soiul Enigma; 3, 10 – soiul Horboveanca; 4, 11 – soiul Zodiac; 5, 12 – soiul Licurici; 6, 13 – soiul S4O4; 7, 14 – soiul Aura.

Genotiparea moleculară cu primerii selectați a permis depistarea fragmentelor comune, polimorfe și specifice de ADN (Fig.1, Tab.1). Prezența fragmentelor comune de ADN în spectrele electroforetice obținute în rezultatul PCR cu primerii BC808 (400, 736 și 1130 pb) și BC835 (555 și 736 pb) dă dovadă de existența la cea mai mare

parte sau la toate soiurile studiate a regiunilor conservate în genomul soiei (Fig.1, Tab.1). Totodată, s-a remarcat prezența fragmentelor polimorfe cu lungimea de 1564 pb (în cazul primerului BC808) și de 672 pb (pentru primerul BC835), ceea ce relevă un polimorfism relativ pronunțat intraspecific la soiurile studiate de *G. max* (Fig.1, Tab.2). De menționat că fragmentele specifice cu lungimea de 1165 și de 995 pb, obținute prin amplificare cu primerul BC808, la soiul Enigma prezintă un interes deosebit ca markeri specifici ai speciei de *Glycine max*, care pot fi utilizați în calitate de instrument molecular în genotiparea și analiza relațiilor taxonomice la soia (Fig.1, Tab.1).

Tabelul 1

Caracteristica ISSR-primerilor utilizați în analiza polimorfismului ADN-ului unor soiuri autohtone de *Glycine max* (L.) Merrill. cu diversă rezistență la secetă

Primer	Secvența nucleotidică 5'-3'	Numărul de ampliconi				Nivel de polimorfism, %
		În total	comuni	polimorfi	specifci	
BC808	5'-AGA GAG AGAGAG AGA GC 3'	6	3	1	2	16,67
BC835	5'-AGA GAG AGAGAG AGA GYC 3'	3	2	1	-	33,33

Tabloul de repartitie electroforetică a ampliconilor ISSR a condus la elaborarea matricei cu caractere binare (prezența – 1 sau absența – 0 a fragmentelor de ADN cu dimensiuni egale), care a contribuit la separarea veridică a genotipurilor în clustere. Conform distanței genetice, au fost obținute 2 clustere de bază (Tab.2, Fig.2). Membrii clusterului 1: soiurile Colina, Aura, S4O4, Enigma; membrii clusterului 2: Horboveanca, Zodiac, Licurici (Fig.2). De menționat că unele soiuri de soia formeaza subclustere comune, în care ele sunt grupate după perioada de vegetație asemănătoare. Deci, se observă o asociere cu acest caracter cantitativ, în particular la soiurile Colina și Aura – soiuri semitimpurii, Enigma și S4O4 – semiprecoce și precoce, Zodiac și Licurici – soiuri timpurii, și, ca excepție, Horboveanca – soi semitimpuriu (Fig.2).

Tabelul 2

Matrice de distanță genetică (metoda Nearest Neighbor, Euclidean distances) la 7 soiuri de *Glycine max* L.

Soiul	Colina	Enigma	Horboveanca	Zodiac	Licurici	S4O4	Aura
Colina	0	1,060	1,554	1,414	1,414	1,044	0
Enigma	1,060	0	1,567	1,583	1,583	1,022	1,060
Horboveanca	1,554	1,567	0	1	1	1,554	1,554
Zodiac	1,414	1,583	1	0	0	1,575	1,414
Licurici	1,414	1,583	1	0	0	1,575	1,414
S4O4	1,044	1,022	1,554	1,575	1,575	0	1,044
Aura	0	1,060	1,554	1,414	1,414	1,044	0

Analiza comparativă a valorilor distanțelor genetice la diferite soiuri de *G.max* a relevat încadrarea acestui parametru în limitele 0-1,583. Caracterizarea genético-moleculară a genotipurilor studiate prin utilizarea markerilor microsatelitici ISSR, conform dendrogramei de repartitie și distanței genetice (metoda Group Average, Euclidean distances), a demonstrat un grad înalt de similitudine la soiurile Colina, Aura și Zodiac, Licurici (Tab.2, Fig.2). Dat fiind faptul că cu cât valorile distanțelor genetice sunt mai mici, cu atât genotipurile sunt mai strâns înrudite, rezultă că genomurile acestor soiuri sunt genetic apropiate.

Generalizând rezultatele obținute, putem concluziona că caracterizarea genético-moleculară în baza markerilor microsatelitici ISSR a genotipurilor studiate de soia a demonstrat un grad înalt de similitudine, care se datorează, posibil, naturii înalt polimorfe și abundente a microsateleliilor ca urmare a alunecării în procesul de replicare a ADN-ului și, respectiv, reparare a catenelor ADN (mărirea/micșorarea numărului de repetiții nucleotidice). Varietatea genetică scăzută la soiurile locale de soia constatată în experiențele date, dar reflectată și în studiile efectuate de către Seehalak et al. [19], este, probabil, rezultatul cultivării pe parcursul anilor a soiurilor cu o bază genetică restrânsă, care s-au adaptat mai bine la condițiile agroclimatice locale. Studiile ulterioare care vor cuprinde un număr mai mare de soiuri și primeri ar putea conduce la obținerea unor rezultate mai informative și exacte.

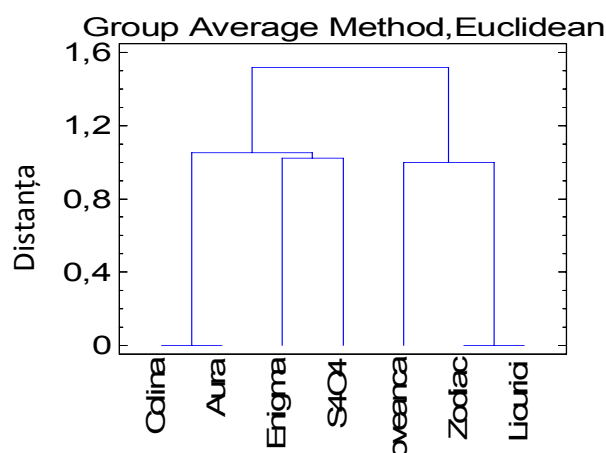


Fig.2. Dendrograma de repartiție a genotipurilor de soia în baza distanței genetice.

Concluzii

În urma cercetărilor efectuate și în baza rezultatelor obținute cu privire la studierea polimorfismului genetic la soia *G. max* L., putem concluziona că nivelul polimorfismului genetic diferă de la un genotip la altul.

Demonstrând un nivel de polimorfism genetic pronunțat, primerii BC 808 și BC 835 introduși în programul de cercetare s-au dovedit a fi cei mai informativi pentru analiza unor secvențe de ADN la soia.

S-a stabilit că fragmentele specifice, obținute prin amplificare cu primerul BC808 la soiul Enigma, pot fi utilizate în calitate de markeri moleculari în genotipare la soia.

Analiza clusteriană a permis diferențierea și gruparea genotipurilor în 2 cluster de bază și 4 subclaster: clusterul 1 – soiurile Colina, Aura (care formează subclasterul 1) și S4O4, Enigma (subclasterul 2); clusterul 2 – Hoveanca (subclasterul 3) și Zodiac, Licurici (subclasterul 4).

S-a observat un nivel scăzut de asociere între profilul amplificat prin utilizarea ISSR primerilor și trăsăturile calitative și cantitative, gruparea soiurilor în subclaster fiind asociată doar cu perioada de vegetație asemănătoare.

Astfel, se poate afirma că analiza ISSR reprezintă un instrument sensibil de identificare la nivel molecular a variabilității genetice la soia în cazurile existenței unor relații filogenetice foarte strânse. În cadrul acestui studiu s-a demonstrat oportunitatea și importanța utilizării analizei genotipice-moleculare, în vederea cunoașterii resurselor genetice ale genofondului de soia al Republicii Moldova, cu scopul conservării purității acestuia, precum și în vederea valorificării rezultatelor în ameliorarea germoplasmei de soia.

Bibliografie:

- BALOGH, F.S., KURT, C., ARIOGLU, H., OZKAN, H. Assaying of diversity among soybean (*Glycin max* (L.) Merr.) and peanut (*Arachis hypogaea* L.) genotypes at DNA level. In: *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 2010, vol.34, no.4, p.285-301. ISSN 1300-011X
- BLAIR, M.W., PANAUD, O. & MCCOUCH, S.R. Inter-simple sequence repeat (ISSR) amplification for analysis of microsatellite motif frequency and fingerprinting in rice (*Oryza sativa* L.). In: *Theor. Appl. Genet.*, 1999, vol.98, no.4, p.780-792. ISSN 0040-5752
- BORNET, B., BRANCHARD, M. Use of ISSR fingerprints to detect microsatellites and genetic diversity several related *Brassica* taxa and *Arabidopsis thaliana*. In: *Hereditas*, 2004, vol.140, no.3, p.245-248. ISSN 1601-5223
- CELAC, V., BUDAC, A. *Cultura soiei: Iindrumar*. Chisinau: ASM, IGFP, 2013. 36 p. ISBN 978-9975-53-244-0
- FENG, C., HOU, A., CHEN, P. et al. Genetic diversity among popular historical southern U.S. soybean cultivars using AFLP markers. In: *Journal of Crop Improvement*, 2008, vol.22, no.1, p.31-46. ISSN 1542-7528
- GAVRILĂ, L. *Genomica*. Vol.II. București: Editura Enciclopedică, 2003. 1199 p. ISBN 973-45-0463-0
- GODWIN, I., AITKEN, E., SMITH, L. Application of inter simple sequence repeat (ISSR) markers to plant genetics. In: *Electrophoresis*, 1997, vol.18, no.9, p.1524-1528. ISSN 1522-2683
- GOULÃO, L., MONTE-CORVO, L., OLIVEIRA, C.M. Phenetic characterization of plum cultivars by high multiplex ratio markers: amplified fragment length polymorphisms and inter-simple sequence repeats. In: *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 2001, vol.126, no.1, p.72-77. ISSN 0003-1062
- GUIMARÃES, E.P., RUANE, J., SCHERF, B.D. et al. *Marker-assisted selection – Current status and future perspectives in crops, livestock, forestry and fish*. Rome: FAO, 2007. 494 p. ISBN 978-92-5-105717-9

10. HALE, A.L., MILLER, J.C., RENGANAYAKI, K. et al. Suitability of AFLP and microsatellite marker analysis for discriminating intraclonal variants of the potato cultivar Russet Norkotah. In: *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 2005, vol.130, no.4, p.624-630. ISSN 0003-1062
11. HAI-YAN, H., WEI, S., YAN-FU, Z. Genetic diversity analysis of soybean germplasm in Heilongjiang province by ISSR markers. In: *Soybean Science*, 2011, vol.30, no.1, p.37-40. ISSN 1000-9841
12. MUDIBU, J., NKONGOLO, K.K.C., MEHES-SMITH, M. et al. Genetic analysis of a soybean genetic pool using ISSR marker: effect of gamma radiation on genetic variability. In: *International Journal of Plant Breeding and Genetics*, 2011, vol.5, no.3, p.235-245. ISSN 1819-3595
13. NAGATA, T., LÖRZ, H., WIDHOLM, J.M. *Biotechnology in Agriculture and Forestry. Vol. 55: Molecular Marker Systems in Plant Breeding and Crop Improvement*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. 478 p. ISBN 978-3-540-74006-3
14. PHARMAWATI, M., GUIJUN, Y., PATRICK, M.F. Molecular variation and fingerprinting of *Leucadendron* cultivars (*Proteaceae*) by ISSR markers. In: *Ann. Bot. (Lond.)*, 2005, vol.95, no.7, p.1163-1170. ISSN 0305-7364
15. POWELL, W., MORGANTE, M., DOYLE, J.J. et al. Genepool variation in genus *Glycine* subgenus soja revealed by polymorphic nuclear and chloroplast microsatellites. In: *Genetics*, 1996, vol.144, no.2, p.793-803. ISSN 0016-6731
16. QIAN, W., GE, S., HONG, D.-Y. Genetic variation within and among populations of a wild rice *Oryza granulata* from China detected by RAPD and ISSR markers. In: *Theoretical and Applied Genetics*, 2001, vol.102, no.2-3, p.440-449. ISSN 0040-5752
17. REDDY, M.P., SARLA, N., SIDDIQ, E.A. Inter simple sequence repeat (ISSR) polymorphism and its application in plant breeding. In: *Euphytica*, 2002, vol.128, no.1, p.9-17. ISSN 0014-2336
18. RIBAUT, J.-M., RAGOT, M. Marker-assisted selection to improve drought adaptation in maize: the backcross approach, perspectives, limitations, and alternatives. In: *Journal of Experimental Botany*, 2007, vol.58, no.2, p.351-360. ISSN 0022-0957
19. SAMBROOK, J.F., RUSSELL D.W. *Molecular cloning: A laboratory manual*. New York: Cold Spring Harbor Laboratory, 2001. 2344 p. ISBN 0879695773, 9780879695774
20. SEEHALAK, W., TOMOOKA, N., WARANYUWAT, A. et al. Genetic diversity of the *Vigna* germplasm from Thailand and neighbouring regions revealed by AFLP analysis. In: *Genetic Res. and Crop Evol.*, 2006, vol.53, no.5, p.1043-1059. ISSN 0925-9864
21. SEMAGN, K., BJORNSTAD, A., NDJONDJOP, M.N. An overview of molecular marker methods for plants. In: *African Journal of Biotechnology*, 2006, vol.5, no.25, p.2540-2568. ISSN 1684-5315
22. VALLEJOS, C.E., SAKIYAMA, N.S., CHASE, C.D. A molecular marker-based linkage map of *Phaseolus vulgaris* L. In: *Genetics*, 1992, vol.131, no.3, p.733-740. ISSN 0016-6731
23. VOLLMANN, J., FRITZ, C.N., WAGENTRIST, H. et al. Environmental and genetic variation of soybean seed protein content under Central European growing conditions. In: *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2000, vol.80, no.9, p.1300-1306. ISSN 0022-5142
24. XIE, J.H., MA, W.H., LIU, C.M. Analysis of genetic relationships among mango germplasm using ISSR marker. In: *Acta Hort*, 2007, no.763, p.185-190. ISSN 0567-7572
25. XU, D.H., ABE, J., GAI, J.Y. et al. Diversity of chloroplast DNA SSRs in wild and cultivated soybeans: evidence for multiple origins of cultivated soybean. In: *Theoretical and Applied Genetics*, 2002, vol.105, no.5, p.645-653. ISSN 0040-5752
26. XU, D.H., GAI, J.Y. Genetic diversity of wild and cultivated soybeans growing in China revealed by RAPD analysis. In: *Plant Breeding*, 2003, vol.122, no.6, p.503-506. ISSN 1439-0523
27. YAN, J., WEN-JU, Z., DA-XU, F. et al. Sampling strategy within a wild soybean population based on its genetic variation detected by ISSR markers. In: *Acta Botanica Sinica*, 2003, vol.45, no.8, p.995-1002. ISSN 0577-7496
28. ZIETKIEWICZ, E., RAFALSKI A., LABUDA D. Genome fingerprinting by simple sequence repeat (SSR)-anchored polymerase chain reaction amplification. In: *Genomics*, 1994, vol.20, no.2, p.176-183. ISSN 0888-7543
29. АБУГАЛИЕВА, С.И. Генетическое разнообразие сои (*Glycine max* (L.) Merrill). В: *Биотехнология. Теория и практика*, 2013, №4, с.13-19. ISSN 1028-9399
30. АБУГАЛИЕВА, С.И., ВОЛКОВА, Л.А., ЖИДОВИНОВА, А.В. и др. Генотипирование сортов сои Казахстана с использованием ISSR-маркеров. В: *Вестник КазНУ. Серия биологическая*, 2010 №3, с.8-11. ISSN 1563-0218
31. ГЛАЗКО, В.И., ДУБИН, А.В., КАЛЕНДАРЬ, Р.Н. и др. Генетические взаимоотношения между сортами сои, оцененные с использованием ISSR маркеров. В: *Цитология и генетика*. 1999, т.33, №5, с.47-51. ISSN 0564-3783
32. КОЗЫРЕНКО, М.М., ФИСЕНКО, П.П., АРТЮКОВА, Е.В. Анализ генетического разнообразия сортов и соматоклональных линий культурной сои (*Glycine max* (L.) Merr.) методом маркирования межмикросателлитных последовательностей (ISSR). В: *Биотехнология*, 2007, №1, с.3-13.
33. ОМАШЕВА, М.Е., АУБАКИРОВА, К.П., РЯБУШКИНА, Н.А. Молекулярные маркеры. Причины и последствия ошибок генотипирования. В: *Биотехнология. Теория и практика*, 2013, №4. ISSN 1028-9399

34. ПЕТИБСКАЯ, В.С. *Соя: химический состав и использование*. Майкоп: ОАО Полиграф-Юг, 2012. 432 с. ISBN 978-5-7992-0733-5
35. РАЙЫМБЕКОВА, И.Қ. *Экологические особенности агрофитоценоза сои при ресурсосберегающей технологии выращивания на юго-востоке Казахстана / Диссертация на соискание учёной степени доктора философии. Специальность – Экология*. Алматы, 2012.
36. СИВОЛАП, Ю.М., СОЛОДЕНКО, А.Е., БУРЛОВ, В.В. RAPD-анализ молекулярно-генетического полиморфизма подсолнечника (*Helianthus annuus*). В: *Генетика*, 1998, т.34, №2, с.266-271. ISSN 0016-6758

Prezentat la 6.11.2014

**INFLUENȚA COMPUȘILOR COORDINATIVI AI Co(III), Cu(II) și Zn(II)
CU LIGANZI OXIMICI ASUPRA BIOSINTEZEI HIDROLAZELOR
EXOCELULARE LA FUNGII MICELIALI**

Alexandra DESEATNIC-CILOCI, Eduard COROPCEANU, Steliana CLAPCO,
Andrei RIJA*, Jana TIURINA, Cezara BIVOL, Olga BOLOGA*, Ion BULHAC**

Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al AȘM

**Institutul de Chimie al AȘM*

A fost studiată influența unor compuși coordinați ai cobaltului, cuprului și zincului în baza unor liganzi oximici asupra biosintezei hidrolazelor exocelulare la tulpinile de fungi miceliali *Aspergillus niger* CNMN FD 10 – producător de celuloze și xilanaze, *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD 15 și *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 – producătoare de proteaze.

S-a stabilit efectul diferențiat al compușilor testați asupra biosintezei hidrolazelor în dependență de originea și sistemul enzimatic sintetizat al micromicetelor luate în studiu.

Cuvinte-cheie: celuloze, xilanaze, proteaze, compuși coordinați, fungi miceliali, sinteză orientată.

THE INFLUENCE OF COORDINATION COMPOUNDS OF Co(III), Cu(II), Zn(II) WITH OXIME LIGANDS ON THE BIOSYNTHESIS OF EXOCELLULAR HYDROLASES OF MICROMYCETES

The influence of coordination compounds of cobalt, copper and zinc with oxime ligands on the biosynthesis of exocellular hydrolases of fungal strains *Aspergillus niger* CNMN FD 10 – producer of cellulases and xylanases, *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD 15 and *Fusarium gibbosum* CNMN 12 – producers of proteases was studied.

The differential effect of tested compounds on the biosynthesis of hydrolases, depending on the origin of micromycetes and the synthesized enzymatic systems was established.

Keywords: cellulases, xylanases, proteases, coordination compounds, micromycetes, directed synthesis.

Introducere

Enzimele hidrolitice, inclusiv celulozele și proteazele, alăturat rolului important în biologia vieții, prezintă o valoare practică enormă, fiind pe larg utilizate în diverse procese tehnologice, medicină și agricultură, înscrind mari contribuții la dezvoltarea biotehnologiilor moderne.

Se utilizează, cu precădere, enzimele de origine microbiană, obținute din bacterii, mușcăiuri, drojdii. Mai pe larg utilizați ca surse de hidrolaze extracelulare sunt funghi miceliali, remarcabili prin spectrul vast de enzime sintetizate. Capacitatea micromicetelor de a secreta enzimele în mediul de cultură le conferă importanță biotehnologică suplimentară.

Principalele probleme cu care se confruntă producerea care utilizează funghi prezintă sporirea și stabilizarea capacității biosintetice a tulpinilor producătoare. În acest aspect importanță prezintă selectarea tulpinilor naturale active, precum și evidențierea de noi căi și mecanisme de sporire și reglare a sintezei enzimice la nivel celular.

Posibilități multiple confirmate privind stimularea și reglarea biosintezei microbiene prezintă utilizarea compușilor coordinați ai metalelor de tranziție. În ultimii ani compușii coordinați ai metalelor cunosc o aplicare de amploare, datorită implicațiilor teoretice și practice. Este stabilit rolul important al metalocomplexurilor pentru obiectele biologice ca agenți de intensificare a dezvoltării și creșterii productivității plantelor, de sporire a rezistenței acestora în condițiile nefaste ale naturii, de fortificare a imunității specifice la animale, de sporire a productivității algelor și cianobacteriilor explorate biotehnologic, a unor reprezentanți din alte grupe taxonomice – bacterii, levuri, micromicete [14,19,24,37-41,48,61]. Rezultate promițătoare sunt obținute în cercetările privind efectul biostimulator și regulator al acțiunii compușilor coordinați ai metalelor asupra biosintezei hidrolazelor exocelulare la funghi miceliali, domeniu cu vast potențial inovațional fundamental și aplicativ [2-9,13-17,51-54,64,65].

Cercetările de evaluare a efectului biologic al unui grup extins de compuși coordinați ai metalelor de tranziție cu liganzi organici din diferite clase chimice – oximele, tiosemicarbazonele, aminoacizii – asupra biosintezei hidrolazelor exocelulare la micromicete au permis evidențierea unor principii de manifestare a efectului în funcție de atomul de metal generator de complexi, de compoziția sferei interne și anionilor din sfera externă,

de natura liganzilor axiali și ecuatoriali etc. [2-6,8,9,13-17, 20-22,29, 35,46,47,57,59]. Rezultatele unor cercetări în biologie demonstrează că efectul maxim exercitat este asigurat de structura complexului integru și nu de una din părțile constituente [39,51].

Diverse proprietăți utile, atât în procesele industriale, cât și biologice, manifestă dioximații metalelor tranziționale. Unii dioximați ai fierului bi- și trivalent manifestă proprietăți bine pronunțate de catalizatori în reacțiile de formare a compozițiilor poliuretanică, destinate lipirii unor piese metalice în industria de construcție a mașinilor și fabricării materialelor plastice decorative [1]. Se realizează studii privind posibilitățile de utilizare a dioximaților metalelor tranziționale în procesele de descompunere a apei în cadrul fotosintezei artificiale [30]. Dioximații cobaltului(III) pot fi utilizați în procesul de obținere electrocatalitică a hidrogenului [12,18,34,42,44,45]. Cobaloximele prezintă una dintre cele mai reușite clase de compuși sintetici ai metalelor tranziționale cunoscute în producerea hidrogenului, care pot fi relativ ușor sintetizate, sunt stabile față de oxigen, se pot cupla în sistemele fotosintetice naturale și artificiale [32,43]. A fost realizată sinteza unei serii de *tris*-dioximați clatratochelați în calitate de potențiale preparate în terapia cancerului. Reacția de autoasamblare a clatratochelaților și interacțiunea lor cu acizii nucleici poate fi utilizată pe larg în imunologie și în biologia moleculară [31,49].

Rezultatele unor serii de cercetări confirmă influență benefică a compușilor coordinativi cu liganzi oximici asupra proceselor fiziologice la microorganisme [9,8,37,46,53]. Sinteza complexelor ce prezintă modele ale compușilor fiziologici naturali și testarea acțiunii lor asupra proceselor metabolice ale microorganismelor prezintă o direcție cu perspectivă de reproducere și dirijare a biosintezei naturale. Unele oxime sunt implicate în procese metabolice importante în organism [33].

Biosinteza enzimelor de către microorganisme este guvernată de condițiile de cultivare care asigură creșterea și dezvoltarea culturii. Rol decisiv în acest proces revine compoziției mediului nutritiv [58]. În pofida generalizării abordărilor în cultivarea producătorilor de metaboliți secundari, acumulate până în prezent, optimizarea condițiilor de biosinteză poartă, în principal, caracter empiric. Temeiul constă în necesitățile diferite ale producătorilor concreți în elemente nutritive și condiții de creștere și biosinteză a metaboliților [56,58]. În acest aspect prezintă interes evaluarea efectului biologic al compușilor coordinativi ai metalelor de tranziție în funcție de taxonomia fungilor miceliali și sistemele enzimatică sintetizate, ceea ce a constituit scopul cercetărilor prezentate în acest articol.

Material și metode

Cercetări chimice

În studiul realizat privind influența compușilor coordinativi asupra proceselor de enzimogeneză la tulpinile de funghi au fost utilizați complecșii: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Seu})_{7/4}(\text{Se-Seu})_{1/4}]_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{DSamH}_2)_3]\text{SO}_4$ (**2**), $[\text{Co}_2(\text{DH})_4\text{Cl}_2\text{bpe}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Cu}_2(\text{DH})_4\text{bpe}]$ (**4**), $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NioxH}_2)_2\text{bpy}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**5**) (unde DH – anionul dimetilgloximei, Seu – selenocarbamida, Se-Seu – selenselenocarbamida, DSamH₂ – disulfanilamidgloxima, bpe – 1,2-bis(4-piridil)etan, NioxH₂ – 1,2-ciclohexandiondioxima, bpy – 4,4-bipiridil).

Sinteza compușilor coordinativi a fost realizată pe diferite căi: complexul mononuclear al cobaltului (**1**) a fost obținut la interacțiunea hexafluorotitanatului de cobalt cu dimetilgloximă și selenouree [62]; complexul mononuclear al cuprului a fost sintetizat la interacțiunea sulfatului de cupru cu disulfanilamidgloxima [36]; complexul binuclear al cobaltului (**3**) a fost asamblat la interacțiunea blocului de sinteză $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{H}_2\text{OCl}]$ cu bpe în raport de 2:1 [7]; complexul binuclear al cuprului (**4**) a fost obținut la interacțiunea acetatului de cupru cu bpe și dimetilgloximă în raport de 2:1:4 [10], complexul binuclear al zincului (**5**) – la interacțiunea acetatului de zinc cu 1,2-ciclohexandiondioxima și 4,4-bipiridilul [11]. În calitate de solvenți au fost utilizați apa, metanolul și dimetilformamida în diferite proporții. Compoziția și structura compușilor în studiu au fost elucidate în baza metodelor: analiza elementelor, spectroscopia IR (FT-IR Perkin-Elmer „Spectrum 100”), RMN (400 Brucker), difracția cu raze X (Xcalibur CCD “Oxford Diffraction”).

Cercetări biologice

Obiecte de studiu

Obiecte de studiu au servit tulpinile fungice izolate din solurile Moldovei, plante atacate de fuzarioză, selectate anterior ca perspectivi producători de hidrolaze exocelulare:

- ✓ *Aspergillus niger* CNMN FD 10 – producător de celulaze, xilanaze [27];
- ✓ *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD 15 [25];
- ✓ *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 – producătoare de proteaze [26].

Tulpinile se păstrează în Colecția Națională de Microorganisme Neapatogene a Institutului de Microbiologie și Biotehnologie al AȘM.

Condiții și medii de cultivare:

Cultivarea submersă a producătorilor s-a efectuat în condiții de agitare continuă pe agitatoare rotative cu 180-200 rot./min, în colbe Erlenmayer cu capacitatea de 0,5-1,0 L cu 100-200 ml mediu nutritiv. Temperatura – 28-30°C, durata cultivării 9-10 zile pentru *Aspergillus niger* și *Trichoderma koningii* Oudemans și 6 zile pentru *Fusarium gibbosum*.

Tulpinile au fost cultivate pe mediile de bază (martor) selectate anterior, cu următoarea compoziție:

- ✓ pentru *Aspergillus niger* CNMN FD 10, (g/L): borhot de sfeclă – 20,0; tărâțe de grâu – 20,0; partea minerală Getcinson – KH_2PO_4 – 1,0; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,1; KCl – 0,1; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,3; NaNO_3 – 2,5; FeCl_3 – 0,01; pH – 5,5-6,0;
- ✓ pentru *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD 15, (g/L): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1,0; CaCO_3 – 2,0; tărâțe de grâu – 20,0; faină de soia - 10,0, pH – 6,25;
- ✓ pentru *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12, (g/L): faină de porumb – 20,0; faină de soia – 10,0; CaCO_3 – 2,0; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1,0; pH – 6,25.

În calitate de material de inoculare a servit suspensia de spori cu densitatea $2,5 \times 10^6$ spori/ml, obținută prin spălarea cu apă distilată sterilă a culturilor de 12 zile, crescute pe coloane oblice de maț-agar. Concentrația inocului a constituit 10% V/V.

În variantele experimentale mediile de bază au fost suplimentate cu compuși coordinativ sus-enumerati. Concentrația aplicată a constituit 5,0, 10,0 și 15,0 mg/L.

Metode utilizate

În investigații au fost aplicate metode biochimice și microbiologice clasice și moderne acceptate în enzimologie.

Biomasa a fost separată de lichidul cultural prin filtrare mecanică.

Activitatea proteazelor exocelulare acide (pH 3,6) și neutre (pH 7,4) s-a determinat după metoda Willstatter [50], bazată pe hidroliza gelatinei până la aminoacizi și polipeptide cu determinarea ulterioară a grupelor carboxilice libere.

Activitatea complexului celulazic și xilanazelor a fost determinată după acțiunea enzimelor asupra substratelor corespunzătoare: β -glucozidazică – asupra 4-nitrofenil- β -D-glucopiranozid, endoglucanazică – asupra Na-carboximetilcelulozei, xilanazică – asupra xilanului din ovăz, cu dozarea ulterioară a zaharurilor reducătoare conform metodei colorimetrice Somogy-Nelson [28,63].

Experiențele au fost efectuate în trei repetări, datele prezentate fiind media aritmetică a determinărilor, calculată conform $p \leq 0,05$. Rezultatele obținute au fost prelucrate statistic conform metodei Dospehov, în baza programului computerizat Excel [55].

Rezultate și discuții

Cercetări chimice

Sinteza noilor compuși coordinativi cu proprietăți de influență favorabilă asupra dezvoltării organismelor vii prezintă interes din perspectiva elaborării noilor tehnologii eficiente în biotehnologia modernă și propunerii soluțiilor cu efect ergonomic pentru sectorul de producere. Conștientizarea mecanismelor de acțiune, depistarea componentelor active, stabilirea rolului metalelor și al liganzilor, precum și a efectului lor cumulativ necesită o serie de investigații pentru a perfecționa metodologia sintezei orientate a substanțelor biologice active cu scopul obținerii compușilor cu proprietăți predictibile. Acest obiectiv poate fi realizat pe calea diversificării naturii generatorului de complex și a liganzilor, fapt ce influențează determinant asupra varietății compoziției și arhitecturii structurale a complexilor asamblați. Pentru investigații au fost selectați compuși coordinativi mononucleari (1,2) și binucleari (3,4,5) ai diferitelor metale (Co, Cu, Zn) cu diferite grade de oxidare (+2, +3), în care se conțin atât dioxime cunoscute (DH_2 , NiOxH_2), cât și noi (DSamH_2). Raportul metal:dioximă în complecși poate fi de 1:1 (5), 1:2 (1,3,4) și 1:3 (2). Aceste și alte particularități conferă un grad înalt de diversitate între cei cinci complecși din clasa compușilor coordinativi în baza dioximelor.

În spectrul UV-Vis al complexului 1 în regiunea 200–400 sunt prezente două benzi de absorbție: prima demonstrează prezența dioximei în planul ecuatorial și este condiționată de transferul π - π^* în gruparea $\text{Co}(\text{DioxH})_2$; a doua confirmă prezența selenocarbamidei coordonate. În spectrul IR al compusului 1 prezența benzilor de absorbție $\nu(\text{CN})=1574$, $\nu(\text{NO})=1236$ și 1087, $\nu(\text{Co-N})=514$ și 420 cm^{-1} indică la coordinarea monoanionilor dimetilgloximei la atomul central.

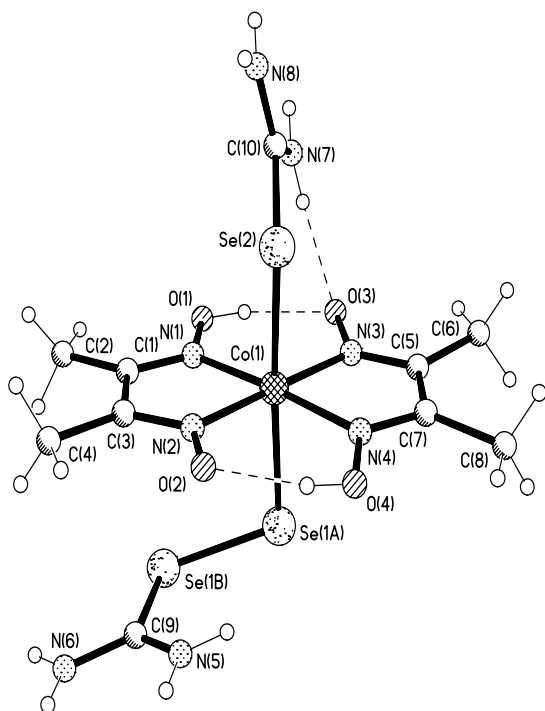


Fig.1. Structura cationului complex $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Seu})(\text{Se-Seu})]^+$ în 1.

Complexul 2 este constituit din cationul complex $[\text{Cu}(\text{DSamH}_2)_3]^{2+}$, în care la atomul central coordinează în mod chelat trei molecule de disulfanilamidgloximă, iar în sfera externă sunt prezenți anionii sulfat. În acest complex *tris*-dioximic grupele oximice ale ligandului DSamH_2 nu se deprotonează. Generatorul de complex manifestă numărul de coordinare 6, caz mai rar caracteristic pentru cupru.

În compusul 3 la atomul central coordinează patru atomi de azot ai grupelor oximice ale ligandului ecuatorial, iar în pozițiile 1,6 se află un atom de clor și un atom de azot piridinic al ligandului 1,2-bis(4-piridil)etan, care joacă rolul de punte și unește atomii generatorului de complex în molecula binucleară.

În spectrul IR al compusului 3 sunt prezente o serie de benzi la 1627, 1619, 1555, 1511, 1433, 1377, 1237, 1214, 1087, 1035, 976, 868, 813, 739 cm^{-1} . Grupa oximică este caracterizată prin benzile $\nu(\text{CN})=1555$, $\delta_{\text{as}}(\text{N-O})=1237$ și $\delta_{\text{s}}(\text{N-O})=1087$ cm^{-1} . Banda din regiunea 1619 cm^{-1} poate fi atribuită atât vibrațiilor $\nu(\text{CC})$, cât și vibrațiilor $\nu(\text{C=N})$. Banda $\delta(\text{CH})$ din regiunea 739 cm^{-1} , precum și forma benzilor din această regiune (este forma caracteristică inelului benzenic parasubstituit) este un semnal sigur al prezenței moleculelor ligandului punte în complex. În regiunea 1511 cm^{-1} este prezentă banda $\nu_{\text{s}}(\text{C=C})$. Prezența acestor benzi în spectrul IR al compuşilor studiați confirmă coordinarea ligandului punte bpe la atomul central.

În spectrul RMN ^1H al complexului 1 semnalele $\delta(\text{CH}_3)$ se deplasează din regiunea 1,96 ppm în direcția câmpului slab la 2,2 ppm, fapt condiționat de transferul densității electronice de la ligand (dimetilgloximă) spre metal. Prezența singletului în spectrul complexului în regiunea grupelor metilice indică la faptul că aceste grupe sunt echivalente magnetic, iar complexul studiat are configurație *trans*. Semnalele în regiunea 8,10–8,45 ppm corespund grupelor amine ale selenocarbamidei. În spectrul RMN ^{19}F este prezent semnalul caracteristic anionului din sfera externă ($[\text{TiF}_6]^{2-}$) la 72 ppm. Prezența unui singur semnal în spectru indică la faptul că toți atomii de fluor sunt echivalenți din punct de vedere magnetic și anionii complecși sunt stabili în soluție.

În rezultatul descifrării structurii cristaline [30] s-a stabilit că în 1 se conțin două tipuri de cationi complecși: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Seu})_2]^+$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Seu})(\text{Se-Seu})]^+$ în raport de 3:1. Considerăm că ligandul Se-Seu se formează în sistem de către selenul elementar, care ulterior se leagă cu molecula de selenocarbamidă.

La atomul central în planul ecuatorial coordinează patru atomi de azot de la doi monoanioni ai dimetilgloximei legați între ei prin legături de hidrogen intramoleculare. În pozițiile 1,6 coordinează atomii de seleniu ai liganzilor axiali. Sfera externă este constituită din anioni $[\text{TiF}_6]^{2-}$ și molecule de apă.

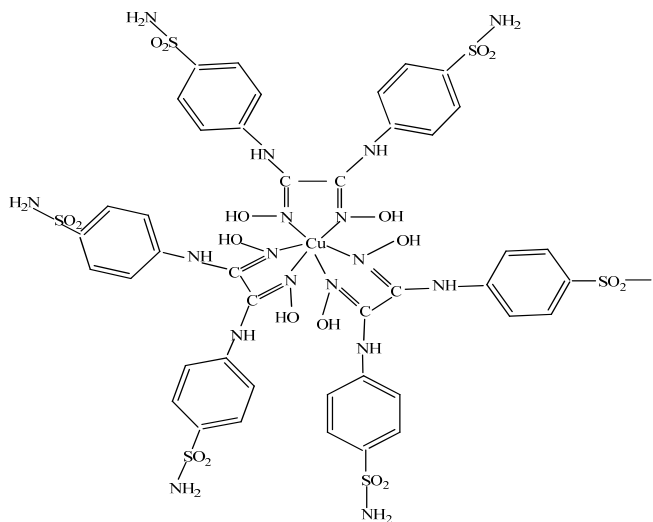


Fig.2. Structura cationului complex $[\text{Cu}(\text{DSamH}_2)_3]^{2+}$ în 2.

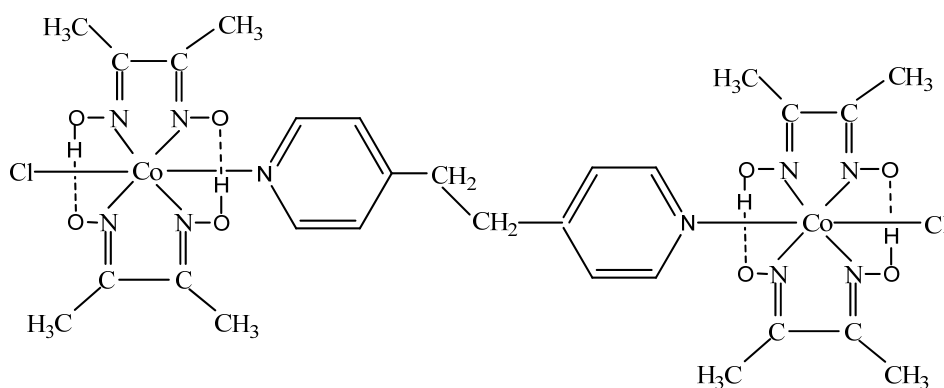


Fig.3. Structura moleculei binucleare $[\text{Co}_2(\text{DH})_4\text{bpeCl}_2]$.

În spectrul RMN ^1H al complexului $[\text{Co}_2(\text{DH})_4\text{bpeCl}_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ se observă un semnal în regiunea 2,32 ppm ce corespunde grupelor metil ale ligandului DH_2 . Prezența unui singur semnal dovedește faptul că grupele metil sunt echivalente din punct de vedere magnetic. Semnalul din regiunea 18,45 ppm confirmă prezența în complex a legăturilor de hidrogen intramoleculare.

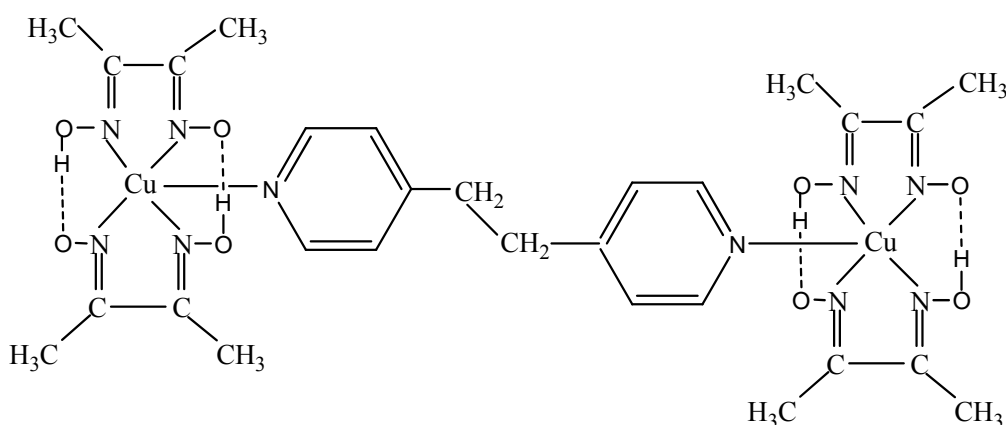


Fig.4. Structura moleculei binucleare $[\text{Cu}_2(\text{DH})_4\text{bpeCl}_2]$.

Ligandul axial bpe se manifestă în regiunile 7,33 (2H, d, $J=6,18$ Hz) ppm și 7,90 (2H, d, $J=5,91$ Hz) ppm, semnalele respective aparținând protonilor inelelor aromatice și în regiunea 2,79 ppm (4H, s) ce aparține grupelor CH_2 . Prezența unui singur semnal pentru aceste grupe de asemenea denotă că sunt echivalente din punct de vedere magnetic. La integrarea semnalelor în spectrul RMN ^1H s-a constatat că raportul dintre liganzii DH și bpe este de 4:1.

În complexul binuclear 4 generatorul de complex manifestă numărul de coordinare 5, la ionul de cupru coordonând patru atomi de azot ai grupelor oximice ale celor doi monoanioni dimetilgloximici, care sunt uniți prin două legături de hidrogen intramoleculare. În poziția a cincea la cationul de cupru coordonează azotul piridinic al ligandului punte bpe.

În spectrul IR al compusului 4 sunt prezente o serie de benzi: 3047, 2916, 1606, 1560, 1501, 1423, 1219, 1073, 1009, 963, 840, 813, 728, 552, 535, 487 cm^{-1} .

În complexul 5 fiecare cation Zn^{2+} este hexacoordinat din contul a trei atomi de oxigen și trei de azot într-o sferă geometrică octaedrică. Planul bazal al poliedrului de coordinare este alcătuit de către molecula bidentată NioxH_2 și doi anioni acetat monodentați. Poziția apicală este ocupată de către o moleculă de apă și ligandul bidentat bpy, care îndeplinește funcția de ligand punte. Molecula neutră NioxH_2 coordonează într-un mod tipic

bidentat, prin intermediul atomilor de azot oximici, formând astfel un ciclu chelat din cinci membri cu generatorul de complex. Doi anioni acetat coordonează în mod monodentat și ocupă celelalte două poziții ale planului bazal.

Spectrul IR al compusului 5 conține benzi caracteristice pentru grupa oximică: oscilațiile de valență $\nu(\text{O-H})$ caracteristice 1,2-ciclohexandiondioximei au fost înregistrate la 3192 cm^{-1} ; benzile $\nu(\text{N-O})$ au fost observate la $\sim 1259, 1217, 949\text{ cm}^{-1}$. Banda la 1600 cm^{-1} poate fi atribuită atât oscilațiilor de valență $\nu(\text{CC})$, cât și $\nu(\text{C=N})$ ale ligandului coordonat bpy. Banda din regiunea 1491 cm^{-1} corespunde oscilațiilor de valență $\nu_s(\text{C=C})$ ale ligandului punte. În intervalul $613\text{-}666\text{ cm}^{-1}$ au fost observate picurile corespunzătoare oscilațiilor de valență $\gamma(\text{CCC})$ și $\gamma(\text{CNC})$ ce aparțin ligandului ciclic.

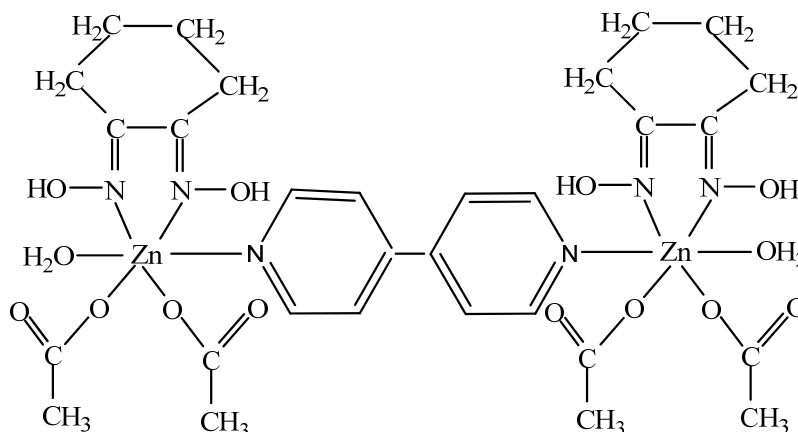


Fig.5. Structura moleculei binucleare $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NioxH}_2)_2\text{bpy}(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Prezența resturilor de acetat în complecși este demonstrată de oscilațiile $\delta(\text{CH}_3) \sim$ la $1460, 1434, 1353$ și $\rho(\text{CH}_3)$ la 1040 cm^{-1} . Pe lângă acestea au fost depistate oscilațiile de valență $\nu(\text{COO})$ în regiunile $1550, 1409\text{ cm}^{-1}$, precum și $\pi(\text{COO})$ în regiunea 613 cm^{-1} . Benzile la $3003, 2948\text{ cm}^{-1}$ au fost atribuite oscilațiilor de valență $\nu(\text{CH})$. De asemenea, au fost observate oscilațiile $\nu(\text{CC})$ în regiunea 930 cm^{-1} . Oscilațiile metal-ligand M-O-C au fost înregistrate la $\sim 1980\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{M-O}) + \nu(\text{C-C})$ la $\sim 518\text{ cm}^{-1}$ și $\nu(\text{M-N})$ la $\sim 420\text{ cm}^{-1}$.

Cercetări biologice

Studiile de reglare și stimulare a biosintezei enzimelor au o importanță deosebită pentru stabilirea unor legături de formare a fermenților sub acțiunea factorilor externi de influență, stabilirea unor noi căi de dirijare și orientare a sintezei microbiene. Elementele Zn, Cu, Co prezintă importanță vitală pentru organismele vii, inclusiv microorganisme, fiind implicate în procesele de sinteză a lipidelor, proteinelor, activare a formelor zimogene ale enzimelor, în metabolismul fosfaților, transcrierea și stabilizarea moleculei de ADN etc. [19,23,24,61]. Sub acest aspect prezintă interes studiul influenței compușilor coordinativi care conțin în calitate de atomi generatori de complecși ionii metalelor menționate asupra capacității biosintetice a micromicetelor producătoare de substanțe biologice active, în particular de enzime hidrolitice.

Efectul biologic al compușilor coordinativi a fost evaluat după gradul de influență asupra activității enzimatică a micromicetelor din diferite genuri și cu sisteme enzimatică diferite, cum prezintă: *Aspergillus niger* – producătoare de celuloze și xilanaze, *Trichoderma koningii* și *Fusarium gibbosum* – producătoare de proteaze, precum și din diferite genuri cu sisteme enzimatică similare: *Trichoderma koningii* și *Fusarium gibbosum* – producătoare de proteaze.

Cercetările s-au efectuat pe fundalul mediilor nutritive și regimurilor de cultivare optimizate, care asigură atât condiții optime pentru creșterea și dezvoltarea culturilor, cât și pentru biosinteza maximă a enzimelor.

a) Influența compușilor coordinativi ai Zn (II), Co(II) și Cu(II) în bază de oxime asupra activității celulozolitice și xilanolitice la micromiceta *Aspergillus niger* CNMN FD 10

În cercetările asupra tulpinii de *Aspergillus niger* au fost utilizați compușii coordinativi: $[\text{Co}_2(\text{DH})_4\text{bpeCl}_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (3), $[\text{Cu}_2(\text{DH})_4\text{bpe}]$ (4), $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NioxH}_2)_2\text{bpy}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5).

În calitate de martor a servit activitatea enzimatică a micromicetei manifestată la cultivarea pe mediul de bază (fără compuși coordinativi). Influența compușilor coordinativi asupra producerii de celuloze și xilanaze a fost urmărită în dinamică, pe parcursul a 4 zile de cultivare (a 6-a; a 7-a, a 8-a și a 9-a zi), perioadă de sinteză maximă a componentelor complexului enzimatic – β -glucozidaze, endoglucanaze (a 8-a zi), xilanaze (a 7-a zi) la cultivarea producătorului în condiții clasice (Tab.1).

Tabelul 1

Influența compușilor coordinativi ai zincului, cobaltului și cuprului în bază de oxime asupra activității celulozolitice și xilanazice a micromicetei *Aspergillus niger* CNMN FD 10

Comp. coord.	Conc. (mg/L)	β -glucozidaze				endoglucanaze				xilanaze			
		a 6-a zi	a 7-a zi	a 8-a zi	a 9-a zi	a 6-a zi	a 7-a zi	a 8-a zi	a 9-a zi	a 6-a zi	a 7-a zi	a 8-a zi	a 9-a zi
3	5	1,28	2,28	2,44	1,85	4,95	6,36	7,34	6,20	107,93	89,11	105,53	60,93
	10	1,47	2,28	2,47	1,82	5,00	6,53	7,18	6,04	100,97	104,66	104,45	64,41
	15	1,28	2,21	2,28	1,82	3,59	5,55	6,53	5,87	97,48	82,03	87,04	62,66
4	5	1,25	2,48	2,55	1,90	4,79	6,12	7,99	8,16	104,45	107,49	113,52	86,17
	10	1,31	2,17	2,62	1,66	4,90	6,53	8,81	8,16	104,45	118,81	91,39	90,52
	15	1,36	2,10	2,40	1,48	0,14	5,71	7,18	6,69	104,45	118,81	91,39	64,41
5	5	1,33	2,47	2,28	1,90	5,00	6,61	7,34	6,04	94,00	76,38	87,04	71,37
	10	1,25	2,37	2,44	1,95	4,90	6,61	3,59	6,36	97,48	84,86	91,39	73,11
	15	1,20	2,28	2,59	1,69	5,00	6,04	3,26	6,36	94,21	90,52	91,39	87,04
Martor	-	1,09	2,51	2,59	1,90	4,24	6,12	8,00	7,50	79,21	94,44	80,51	63,54

La analiza datelor obținute privind modificarea activității hidrolazelor la micromiceta *Aspergillus niger* s-a constatat că includerea compușilor testați în mediul nutritiv al producătorului nu influențează sinteza β -glucozidazelor. Deși în ziua a 6-a de cultivare în variantele experimentale, cultivate în prezența compușilor coordinativi nominalizați, se înregistrează o sporire a activității β -glucozidazelor – 1,33-1,47 u/ml față de nivelul martorului zilei – 1,09 u/ml, în zilele următoare de cultivare (a 7-a – a 8-a zi) diferența se atenuază. Activitatea β -glucozidazică a probelor experiment practice se echivalează cu activitatea martorului, constituind 2,47-2,62 u/ml, față de 2,51-2,59 u/ml, respectiv. Similară este influența compușilor Co(III) și Zn(II) asupra endoglucanazelor: activitatea enzimelor superioară martorului în zilele a 6-a – a 7-a – 4,90-5,00 u/ml și 6,36-6,61 u/ml comparativ cu 4,24 u/ml și 6,12 u/ml în varianta martor, prezintă valori sub nivelul martorului în ziua de biosinteză maximă – 7,18-7,34 u/ml față de 8,00 u/ml, respectiv.

Diferit de compușii Co(III) și Zn(II), compusul Cu(II) exercită influență biostimulatoare asupra biosintezei endoglucanazelor. În concentrația de 10 mg/L a compusului, activitatea enzimelor este superioară martorului pe toată perioada de cultivare, constituind 8,81 u/ml comparativ cu 8,00 u/ml în varianta martor în ziua de biosinteză maximă. Adicional, compusul menține cultura în stare activă și în ziua a 9-a de cultivare, activitatea endoglucanazelor constituind 8,16 u/ml față de 7,50 u/ml în proba de referință. Extinderea fazei staționare prezintă o caracteristică pozitivă a producătorului ca obiect biotehnologic. În cazul metalocomplexului Zn(II), activitatea ambelor componente enzimatică – β -glucozidazelor și endoglucanazelor – pe parcursul zilelor a 7-a – a 9-a de cultivare rămâne sub nivelul martorului în toate concentrațiile testate.

Sporirea activității enzimatice la etapa inițială (ziua a 6-a) de cultivare poate fi atribuită acțiunii de intensificare a dezvoltării culturii sub influența compușilor coordinativi, ce provoacă reducerea fazelor de dezvoltare a microorganismului și apariția în termen mai precoce a β -glucozidazelor și endoglucanazelor în mediul de cultivare.

Interes mai semnificativ prezintă compușii testați pentru stimularea xilanazelor din complexul enzimatic sintetizat de *Aspergillus niger*. În ziua a 6-a de cultivare a producătorului se marchează o sporire semnificativă a activității xilanazelor în variantele experiment – 97,48 u/ml pentru compusul Co(III), 107,93 u/ml – a Cu(II), 104,45 u/ml – a Zn(II), comparativ cu 94,44 u/ml în varianta martor în ziua a 7-a de cultivare – perioade de sinteză maximă pentru martor. Prin urmare, aplicarea compușilor testați accelerează procesul de sinteză a xilanazelor cu 24 ore față de martor, acoperind maxima biosintezei martorului în termene mai precoce. Activitate superioară a xilanazelor – 118,81 u/ml în a 7-a zi de cultivare – s-a marcat la compusul coordinativ al cuprului, sporul constituind 25,8% față de martor.

Compușii binucleari ai cobaltului și cuprului pot fi considerați stimulatori veritabili ai biosintezei xilanazelor la tulpina de micromicete *Aspergillus niger* CNMN FD 10, asigurând sporirea biosintezei enzimei în toate variantele de concentrații testate și extinderea fazei staționare, cu menținerea culturii în stare activă timp de 72 de ore. Metalocomplexul zincului cu 1,2-ciclohexandiondioxima și 4,4-dipiridil nu sporește biosinteza xilanazelor, activitatea enzimei (94,0-97,48 u/ml) rămâne la nivelul martorului în ziua de biosinteză maximă pentru cultură, dar provoacă manifestarea mai precoce a maximei – cu 24 ore, ce prezintă eficiențe tehnologice la obținerea preparatelor enzimactice.

Rezultatele cercetărilor demonstrează influența selectivă a compușilor coordinați testați asupra biosintezei componentelor enzimactice ale complexului celulozo-xilanazic sintetizat de tulpina de micromicete *Aspergillus niger* CNMN FD 10: introducerea compușilor testați în mediul de cultivare a micromicetei nu influențează biosinteza β -glucozidazelor și influențează diferențiat biosinteza endoglucanazelor și xilanazelor. Astfel, compușii Co(III) și Zn(II) modifică termenul de manifestare a maximumului de biosinteză a xilanazelor din ziua a 7-a – în ziua a 6-a, reducând ciclul de cultivare a micromicetei cu 24 ore. Metalocomplexul Cu(II) sporește activitatea xilanazelor față de proba de referință, asigurând un spor de 25,8%. Efectele menționate asigură posibilități de racordare a compoziției preparatelor enzimactice în raport cu exigențele sferei de aplicare și eficiențe tehnologice în producerea de enzime.

b) Influența compușilor coordinați ai Zn(II), Cu(II) și Co(III) în bază de oxime asupra biosintezei proteazelor la tulpina de fungi *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD 15

Tulpina de fungi miceliali *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD 15 se distinge prin capacitatea de a sintetiza toate trei tipuri de proteaze: acide (pH 3,6), neutre (pH 7,4) și bazice (pH 9,2). Complexele enzimactice sintetizate de un singur producător manifestă sinergism de acțiune mai exprimat, ce determină profunzimea proceselor de hidroliză a substraturilor, iar enzimele componente posedă însușiri mai omogene, ameliorând utilizarea lor practică [68].

În cercetările de stabilire a efectului metalocomplecșilor asupra biosintezei proteazelor de către *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD 15 au fost incluși compușii coordinați ai cobaltului cu selenocarbamida $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Seu})_{7/4}(\text{Se-Seu})_{1/4}]_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), ai cuprului cu disulfanilamidgloxima $[\text{Cu}(\text{DSamH}_2)_3]\text{SO}_4$ (2) și ai zincului cu 4,4-bipiridilul $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NioxH}_2)_2\text{bpy}(\text{H}_2\text{O})_2]$. Influența compușilor coordinați asupra activității proteolitice a micromicetei a fost evaluată în dinamică, pe parcursul zilelor a 8-a – a 10-a de cultivare, zile de manifestare a maximei de biosinteză a proteazelor în condiții de cultivare clasică a producătorului (Tab.2 și 3).

Tabelul 2

Influența compușilor coordinați ai zincului, cobaltului și cuprului în bază de oxime asupra activității proteazelor acide la micromiceta *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD 15

Compusul coordinațiv	Conc. (mg/L)	Activitatea proteazelor acide (pH 3,6)					
		a 8-a zi		a 9-a zi		a 10-a zi	
		u/ml	% față de martor	u/ml	% față de martor	u/ml	% față de martor
1	5	0,42	53,2	0,84	52,8	0,08	19,0
	10	0,67	84,8	3,53	222,0	0,50	119,0
	15	0,42	53,2	2,18	137,1	0,42	100,0
2	5	1,76	222,8/ 110,7*	0,92	57,9	0,59	140,5
	10	1,93	244,3/ 121,4*	0,08	5,0	0,42	100,0
	15	0,84	106,3	0,0	0,0	0,0	-
5	5	1,92	243,0/ 110,2*	1,26	79,2	0,42	100,0
	10	1,68	212,6/ 105,7*	1,51	94,9	0,37	88,1
	15	1,43	181,0	0,50	31,4	0,08	19,0
Martor	-	0,79	100	1,59	100	0,42	100

*față de martorul zilei/ de valoarea maximă a martorului (ziua a 9-a)

În conformitate cu datele din acest tabel, compusul cobaltului cu dimetilgloxima și selenocarbamidă – $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Seu})_{7/4}(\text{Se-Seu})_{1/4}]_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ în concentrații de 10-15 mg/L sporește biosinteza proteazelor acide cu 122,0-37,1% și a proteazelor neutre cu 13,8-44,1%, activitatea enzimatică constituind 3,53-2,18 u/ml comparativ cu 1,59 u/ml în varianta martor și 3,38-4,28 u/ml comparativ cu 2,97 u/ml în varianta martor, respectiv, pentru proteazele acide și neutre. Complexul nu modifică ciclul biologic de dezvoltare a tulpinii: maxima de biosinteză enzimatică se manifestă în ziua a 9-a de cultivare și coincide cu maxima biosintezei proteazelor în varianta martor. Activitatea enzimatică sub nivelul activității martorului a variantelor experiment în ziua a 8-a de cultivare indică la necesitatea adaptării culturii la noile condiții de mediu, ce conduce la extinderea în vreme a lag-fazei și la reținerea multiplicării celulelor [6,60].

În cazul compusului coordinativ al Cu cu disulfanilamidgloxima, maxima de biosinteză a proteazelor acide 1,76-1,93 u/ml se înregistrează în ziua a 8-a de cultivare, depășind valoarea maximei controlului (1,59 u/ml) din ziua a 9-a cu 110,7-121,4%. Concentrațiile favorabile constituie 5 și 10 mg/L, sinteza maximă fiind asigurată de concentrația superioară. În ziua a 9-a de cultivare biosinteza proteazelor acide înscrie valori semnificativ inferioare variantei martor.

Tabelul 3

Influența compușilor coordinativi ai zincului, cobaltului și cuprului în bază de oxime asupra activității proteazelor neutre la micromiceta *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD 15

Compusul coordinativ	Conc. (mg/L)	Activitatea proteazelor neutre (pH 7,4)					
		a 8-a zi		a 9-a zi		a 10-a zi	
		u/ml	% față de martor	u/ml	% față de martor	u/ml	% față de martor
1	5	2,15	94,7	2,90	97,6	1,19	52,4
	10	2,27	100,0	3,38	113,8	0,89	39,2
	15	2,27	100,0	4,28	144,1	1,77	77,9
2	5	4,04	177,9	4,53	152,5	3,15	138,8
	10	3,03	133,5	2,64	88,9	3,27	144,1
	15	2,01	88,5	2,52	84,8	2,64	116,3
5	5	5,04	222,0	1,89	63,6	1,52	66,9
	10	3,21	141,4	1,89	63,6	1,98	87,2
	15	2,90	127,7	1,52	51,2	1,89	83,3
Martor	-	2,27	100	2,97	100	2,27	100

Privind biosinteza proteazelor neutre, adăugarea la mediul de cultivare a compusului binuclear al Cu(II) (**4**) nu modifică manifestarea maximă de biosinteză a enzimei. Maxima activității proteazelor neutre de 4,53 u/ml se manifestă analog variantei martor – în ziua a 9-a de cultivare, depășind nivelul martorului cu 52,5%. La adăugarea complexului Cu(II) în mediul nutritiv al micromicetei în concentrații de 5-10 mg/L activitatea proteazelor neutre este superioară martorului pe toată perioada de cultivare – zilele a 8-a – a 10-a, ce caracterizează complexul ca un stimulator specific al proteazelor neutre la micromiceta *Trichoderma koningii* Oudemans. Apariția în cantități mai mari în termen mai precoce a proteazelor neutre în mediul de cultură indică asupra mecanismului de sporire a biosintezei prin intensificarea dezvoltării și multiplicării culturii în prezența metalocomplexului în mediul de cultivare.

Complexul binuclear al Zn(II) manifestă influență evident biostimulatoare asupra proteazelor acide și neutre și accelerarea manifestării maximei de biosinteză, ce indică asupra acțiunii de intensificare a dezvoltării și multiplicării culturii exercitate de metalocomplex. În ziua a 8-a de cultivare, în toate concentrațiile testate activitatea proteazelor, atât acide, cât și neutre, este superioară activității martorului zilei, precum și a zilei de biosinteză maximă pentru martor, constituind 1,92; 1,68 și 1,43 u/ml față de 0,79 u/ml în martorul zilei și 1,59 u/ml (ziua a 9-a) pentru proteazele acide și, respectiv, 5,04, 3,21, 2,90 u/ml față de 2,27 u/ml și 2,97 u/ml în varianta martor, în zilele a 8-a – a 9-a pentru proteazele neutre. Sporul maxim pentru proteazele acide constituie 110,2%, pentru proteazele neutre 69,7% și este asigurat de concentrația compusului de 5 mg/L.

c) Influența compușilor coordinați ai Co(III), Cu(II) și Zn(II) în bază de oxime asupra biosintezei proteazelor la tulpina de micromicete *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12

Reieșind din faptul că micromicetele *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD 15 și *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 sintetizează complexe enzimatiche similare, în cercetările cu tulpina *Fusarium gibbosum* a fost utilizată aceeași grupă de compuși coordinați ai Co (1), Cu (2) și Zn (5) în bază de oxime. Influența compușilor coordinați asupra activității proteolitice a micromicetei a fost evaluată în dinamică, pe parcursul zilelor a 4-a – a 6-a de cultivare, ce corespunde perioadei manifestării maximului de biosinteză pentru *Fusarium gibbosum* în condiții de cultivare clasică (Tab.4 și 5).

Tabelul 4

Influența compușilor coordinați ai zincului, cobaltului și cuprului în bază de oxime asupra activității proteazelor acide la micromiceta *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12

Compușul coordinațiv	Conc., mg/L	Activitatea proteazelor acide (pH 3,6)					
		a 4-a zi		a 5-a zi		a 6-a zi	
		u/ml	%, față de martor	u/ml	%, față de martor	u/ml	%, față de martor
1	5	0,17	33,3	4,28	154,5	0,67	57,1
	10	0,76	150,0	4,70	169,7	0,42	35,7
	15	0,08	16,7	4,54	163,6	0,59	50,0
2	5	0,25	50,0	4,28	154,5	2,02	171,4
	10	0,59	116,7	2,69	97,0	0,71	64,3
	15	0,42	83,3	2,52	90,9	0,17	14,3
5	5	0,17	33,3	4,79	172,7	0,59	50,0
	10	0,92	183,3	3,95	142,4	0,59	50,0
	15	0,50	100,0	2,35	84,8	0,50	42,9
Martor	-	0,50	100,0	2,77	100,0	1,18	100,0

Tabelul 5

Influența compușilor coordinați ai zincului, cobaltului și cuprului în bază de oxime asupra activității proteazelor neutre la micromiceta *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12

Compușul coordinațiv	Conc., mg/L	Activitatea proteazelor neutre					
		a 4-a zi		a 5-a zi		a 6-a zi	
		u/ml	%, față de martor	u/ml	%, față de martor	u/ml	%, față de martor
1	5	3,61	286,7	6,05	180,0	1,26	50,0
	10	1,68	133,3	5,71	170,0	1,26	50,0
	15	1,01	80,0	4,70	140,0	1,05	41,7
2	5	2,02	160,0	6,30	187,5	3,53	140,0
	10	1,60	126,7	5,96	177,5	4,20	166,7
	15	1,34	104,3	4,79	142,5	2,52	100
5	5	2,18	173,3	4,66	138,8	3,19	126,7
	10	1,34	106,7	5,88	175,0	3,36	133,3
	15	2,52	200,0	6,47	192,5	0,67	26,7
Martor	-	1,26	100,0	3,36	100,0	2,52	100,0

La administrarea compusului cobaltului cu dimetilglioximă și selenocarbamidă (1) maximul activității s-a înregistrat la concentrațiile 5-10 mg/L (în funcție de tipul enzimelor), sporul maxim al activității constituind 69,7% pentru proteazele acide și 80,0% pentru proteazele neutre.

În concentrația optimă (5 mg/L), compusul marcat asigură intensificarea biosintezei proteazelor neutre, confirmat prin faptul că în a 4-a zi de cultivare activitatea proteolitică este practic echivalentă cu cea a matorului din ziua a 5-a.

În a 5-a zi de cultivare, în toate variantele experiment activitatea ambelor tipuri de proteaze este superioară matorului, sporul activității variind între 54,5 și 69,7% – în cazul proteazelor acide și între 40 și 80% – în cazul proteazelor neutre. Activitatea maximă a proteazelor acide este asigurată de concentrația de 10 mg/L compus, activitatea proteazelor neutre – de concentrația de 5 mg/L.

În cazul compusului coordonativ al Cu cu sulfanilamidă (2), valorile maxime ale activității enzimatică se fixează la administrarea concentrației minime testate – 5 mg/L, diminuând odată cu majorarea concentrației. Activitatea proteazelor acide constituie 4,28 u/ml, sporul fiind de 54,5%. La concentrația 10-15 mg/L, activitatea diminuează în medie cu 5% sub nivelul matorului. Proteazele neutre manifestă o activitate de 4,79-6,30 u/ml, fiind cu 42,5-87,5% superioară probei de referință.

La administrarea compusului zincului cu 1,2-ciclohexandiondioxima (5) în concentrație de 5 mg/L sporul activității proteazelor acide constituie 78,3%. Nivelul superior al activității proteazelor neutre – 6,17 u/ml – este determinat la adăugarea compusului în concentrație de 15 mg/L (spor de 90%).

În rezultatul investigațiilor a fost constatat efectul stimulator al compușilor coordonativi testați asupra activității proteazelor acide și neutre la micromiceta *Fusarium gibbosum*, sporul constituind 42,4-72,5% pentru proteazele acide și 38,8-92,5% pentru proteazele neutre față de mator, variind în funcție de concentrațiile aplicate. În toate variantele experimentale maximul activității proteazelor acide și neutre se manifestă în a 5-a zi de cultivare și coincide cu maximul de biosinteză a variantei mator. În a 6-a zi de cultivare activitatea ambelor tipuri de proteaze scade semnificativ, marcând, în majoritatea cazurilor, valori cu 50% și mai mult, sub nivelul probelor mator.

Concluzii

Pe exemplul tulpinilor de micromicete *Aspergillus niger* CNMN FD 10 – producător de celuloze și xilanaze, *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD 15, *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 – producătoare de proteaze acide și neutre s-a demonstrat dependența efectului exercitat de compușii coordonativi ai Co, Cu, Zn cu liganzi oximici asupra biosintezei hidrolazelor exocelulare de taxonomia tulpinilor de micromicete și sistemele enzimatică sintetizate.

A fost stabilit efectul diferențiat al compușilor testați asupra activității componentelor complexului celulozo-xilanazic sintetizat de tulpina *Aspergillus niger* CNMN FD 10 și a proteazelor acide și neutre la tulpina *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD 15:

- ✓ introducerea compușilor testați în mediul de cultivare a micromicetei *Aspergillus niger* CNMN FD 10 nu influențează biosinteza β-glucozidazelor și influențează diferențiat biosinteza xilanazelor. Astfel, compușii Co și Cu asigură sporirea biosintezei enzimei în toate variantele de concentrații testate și extinderea fazei staționare, cu menținerea culturii în stare activă timp de 72 de ore. Metalocomplexul zincului nu sporește biosinteza xilanazelor, activitatea enzimei (94,0-97,48 u/ml) rămâne la nivelul matorului în ziua de biosinteză maximă pentru cultură, dar provoacă manifestarea mai precoce a maximei cu 24 ore (din ziua a 7-a – în ziua a 6-a);
- ✓ compusul cobaltului cu dimetilglioximă și selenocarbamidă – $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Seu})_{7/4}(\text{Se-Seu})_{1/4}]_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – sporește biosinteza ambelor tipuri de proteaze ale micromicetei *Trichoderma koningii*: acide cu 122,0-37,1%, neutre cu 13,8-44,1%. Complexul nu modifică ciclul biologic de dezvoltare a tulpinii;
- ✓ compusul coordonativ al cuprului cu disulfanilamidglioxima sporește biosinteza proteazelor acide cu 110,7-121,4% față de control cu accelerarea manifestării maximei din ziua a 9-a (în control) în ziua a 8-a. Maxima biosintezei proteazelor neutre se manifestă analog variantei mator – în ziua a 9-a de cultivare, depășind nivelul activității matorului cu 52,5%;
- ✓ complexul zincului manifestă influență evident stimulatorie asupra activității proteazelor acide și neutre ale micromicetei *Trichoderma koningii* cu accelerarea manifestării maximei de biosinteză pentru ambele tipuri de proteaze din ziua a 9-a (variantea mator) în ziua a 8-a de cultivare, sporul maxim pentru proteazele acide constituind 110,2 %, pentru proteazele neutre 69,7% .

S-a constatat influența similară a compușilor testați asupra biosintezei proteazelor la tulpina *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12, cu asigurarea sporirii proteazelor acide cu cca 49-73% și a celor neutre cu 80-93%, maximul activității ambelor tipuri de proteaze fiind înregistrat în ziua a 5-a de cultivare, analog variantei martor.

Bibliografie:

- BULHAC, I. *Sinteza, proprietățile fizico-chimice și structura compușilor coordinativi de fier, cobalt, nichel și cupru cu α -dioxime* / Autoreferat al tezei de doctor habilitat în chimie. Chișinău, 2000.
- CILOCI, A., BIVOL, C., STRATAN, M. et al. The effect of $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{An})_2]_2[\text{TiF}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ coordination compound on polypeptide spectrum of amyolytic preparation from *Aspergillus niger* 33-19 CNMN FD 02a strain. In: *Analele Universității din Oradea. Fascicula Biologie*, 2012, nr.19(2), p.128-132. ISSN 1224-5119
- CLAPCO, S., BIVOL, C., CILOCI, A. et al. The effect of some metal complexes of oxime ligands on proteolytic activity of *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 strain. In: *Analele Universității din Oradea, Fascicula Biologie*, 2013, nr.20(1), p.53-58. ISSN 1224-5119
- CLAPCO, S., BIVOL, C., DESEATNIC-CILOCI, A. et al. The influence of coordination compound of zinc(II) with dioxime on proteolytic activity of *F. gibbosum* CNMN FD 12. In: *Simpozionul internațional „Prioritățile chimiei pentru o dezvoltare durabilă” PRIOCHEM*, ediția a IX-a, 24-25 octombrie 2013. București, România, p.19.
- COCU, M., CILOCI, A., TIURINA, J. et al. The influence of nickel(II) and copper(II) coordination compounds based on benzoylacetone s-methylisothiosemicarbazone on enzymatic activity of micromycete *Aspergillus niger* CNMN FD 10. In: *Revue Roumaine de Chimie*, 2012, no.57(1), p.23-27. ISSN 0035-3930
- COCU, M., CLAPCO, S., GĂRBĂLĂU, N. et al. Synthesis and biological study of Ni(II), Cu(II) and VO(II) coordination complexes based on acetylacetone or benzoylacetone S-methylisothiosemicarbazone. In: *Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering RICCCE XV*, vol.1, Bucharest, Romania, 2005, p.51-53.
- COROPCEANU, E., BOUROSH, P., LIPKOWSKI, J. et al. Synthesis and structure of the dimer $[\text{Co}_2(\text{DH})_4(\text{bptha})\text{Cl}_2]$. In: *5th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics and Symposium “Electrical Methods of Materials Treatment” in Memoriam of Acad. Boris Lazarencu*. September 13-17, 2010. Moldova, Chișinău, p.83.
- COROPCEANU, E., DESEATNIC, A., RIJA, A. et al. The synthesis and the study of the biological activity of some cobalt(III) dioximates with flourine containing anions. In: *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*, 2008, no.3(2), p.70-80. ISSN 1857-1727
- COROPCEANU, E., DESEATNIC, A., RIJA, A. și al. Studiul comparativ al proprietăților biostimulatoare ale unor dimetilglioximați ai Co(III) cu anioni polifluorurați. În: *Studia Universitatis. Seria „Științe ale naturii”*, 2008, nr.2, p.212-216. ISSN 1857-1735
- COROPCEANU, E.B., CROITOR, L., BOTOSHANSKY, M.M. et al. Wheel-and-axle” binuclear Cu(II) dioximates mediated by 1,2-bis(4-pyridyl)ethane: synthesis and X-ray study. In: *Polyhedron*, 2011, no.30, p.2592-2598. ISSN 0277-5387
- CROITOR, L., COROPCEANU, E., JEANNEAU, E. et al. Anion-induced generation of binuclear and polymeric Cd(II) and Zn(II) coordination compounds with 4,4-bipyridine and dioxime ligands. In: *Crystal Growth & Design*, 2009, vol.9, p.5233-5243. ISSN 1528-7483
- DEMPSEY, J.L., WINKLER, J.R., GRAY, H.B. Kinetics of electron transfer reactions of H_2 -evolving cobalt diglyoxime catalysts. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, no.132(3), p.1060-1065. ISSN 0002-7863
- DESEATNIC, A., TIURIN, J., RUDIC, V. et al. Zinc(II) and Copper(II) coordination compounds containing α -aminoacids as stimulators of microbial enzyme activity. In: *International Symposium on “Metal Elements in Environment, Medicine and Biology”*. Timisoara, Romania, November 4-6, 2002, p.139-142.
- DESEATNIC-CILOCI, A., COROPCEANU, E., BULHAC, I. et al. The influence of coordinative compounds of Zn(II), Cu(II) and Co(III) with dioximes on the biosynthetic activity of micromycete *Aspergillus niger* CNMN FD 10. In: *The XVII International Conference “Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry”*, Chisinau, Moldova, October 24-26 2012, p.97-98.
- DESEATNIC-CILOCI, A., LAZARESCU, A., CLAPCO, S., ș.a. Influența compușilor tiosemicarbazonici în baza acidului 4-formil-3-hidroxi-2-naftoic asupra activității proteolitice a tulpinii de fungi *Trichoderma sp.* În: *Progrese în știința compușilor organici și macromoleculari. A XXIII-a Sesiune de Comunicări Științifice a I.C.M. „P.Poni”*, Iași, 1 octombrie, 2011, p.2.
- DESEATNIC-CILOCI, A., TIURINA, J., CIAPURINA, L., et al. Coordination compounds of copper with aminoacids as potential stimulators of micromycetes extracellular hydrolases biosynthesis. In: *Simpozionul internațional „Prioritățile chimiei pentru o dezvoltare durabilă PRIOCHEM*, ediția a IX-a, 24-25 octombrie 2013, București, România, p.119-121.
- DESEATNIC-CILOCI, A.A., TIURINA, J.P., CLAPCO, S.F. et al. The influence of complex compounds of transition metals on proteolytic activity of strains from genera *Fusarium* and *Trichoderma*. In: *The XVII International Conference “Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry”*, Chisinau, Moldova, October 24-26 2012, p.99-100.
- DOLGANOV, A.V., BELOV, A.S., NOVIKOV, V.V. et al. Iron vs. cobalt clathrochelate electrocatalysts of HER: the first example on a cage iron complex. In: *Dalton Trans.*, 2013, 42, p.4373-4376. ISSN 1477-9226
- DUGAS, H. *Bioorganic chemistry*. Springer-Verlag, New York, Inc. 1996, 700 p. ISBN-13: 978-0-387-94494-4

20. DULCEVSCAIA, G., KRAVTSOV, V., MACAEV, F. et al. New copper(II) complexes with isoconazole: synthesis, structures and biological properties. In: *Polyhedron*, 2013, 52, p.106-114. ISSN 0277-5387
21. FILIPPOVA, I., GHERCO, O., SIMONOV, YU. et al. Synthesis, structures and biological properties of nickel(II) phthalates with imidazole and its derivatives. In: *Polyhedron*, 2010, 29, p.1102-1108. ISSN 0277-5387
22. GERBELEU, N., COROPCEANU, E., BOLOGA, O., SIMONOV, YU., DESEATNIC, A. Synthesis, structure and properties of Co(III) dioximates which contain hexafluorosilicate ion. In: *The 30-th Annual Congress of the American Romanian Academy of Arts and Sciences (ARA)*. Central publishing House, Chișinău, 2005, p.204-207.
23. GRECU, I., NEAMȚU, M., ENESCU, L. *Implicații biologice și medicale ale chimiei anorganice*. Iași, 1982. 300 p.
24. HAIDUC, I., EDELMANN, F.T. *Supramolecular Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1999. 470 p. ISBN 3-527-29533-X
25. INSTITUTUL DE MICROBIOLOGIE ȘI BIOTEHNOLOGIE AL AȘM. Tulpina de fungi *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN15-producătoare de proteaze acide, neutre și alcaline: Brevet de invenție MD 4285, Inventatori: DESEATNIC-CILOCI, A., TIURINA, J., BIVOL, C., CLAPCO, S., LABLIUC, S., DVORNINA E., STRATAN, M. Publ. 2014-05-31, BOPI 5/14.
26. INSTITUTUL DE MICROBIOLOGIE ȘI BIOTEHNOLOGIE AL AȘM. Tulpină de fungi *Fusarium gibbosum* – producătoare de proteaze acide și neutre, xilanaze și β -glucozidaze: Brevet de invenție MD 4186, Inventatori: CILOCI, A., TIURINA, J., LUPAȘCU, G., CLAPCO, S., LABLIUC, S., STRATAN, M., DVORNINA, E., SAȘCO, E. Publ. 2012-11-30, BOPI 11/12.
27. INSTITUTUL DE MICROBIOLOGIE ȘI BIOTEHNOLOGIE AL AȘM. Tulpină de fungi *Aspergillus niger* – producătoare de enzime cu activitate celulozolică și xilanazică. Brevet de invenție MD 4072, Inventatori: CILOCI, A., TIURINA, J., CLAPCO, S., LABLIUC, S., STRATAN, M., GRUMEZA, M. Publ. 2010 -03-12, BOPI 12/10.
28. LOWRY, O.H., ROSEBROUGH, N.J., FAAR, A.L., RANDALL, R.J. Protein measurement with the Folin-Fenol reagents. In: *Journal of Biological Chemistry*, 1951, nr.48, p.17-25. ISSN 0021-9258
29. MALINOVSKY, ȘT., COROPCEANU, E., BOLOGA, O., DESEATNIC, A. Tetrafluorine containing Co(III) dioximates: synthesis, structure and properties. In: *Conferința Națională de Chimie*, 23-25 octombrie, 2002. Călimănești-Căciulata, Vâlcea, România, p.141.
30. McCORMIC, T.M., CALITREE, B.D., ORCHARD, A. et al. Reductive side of water splitting in artificial photosynthesis: new homogeneous photosystems of great activity and mechanistic insight. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132 (44), p.15480-15483. ISSN 0002-7863
31. MOKHIR, A., KRAMER, R., VOLOSHIN, Y.Z., VARZATSKII, O.A. Synthesis and DNA binding properties of dioxime-peptide nucleic acids. In: *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2004, 14, 11, p.2927-2930. ISSN 0960-894X
32. MULFORT, K.L., TIEDE, D.M. Supramolecular cobaloxime assemblies for H₂ photocatalysis: an initial solution state structure-function analysis. In: *J. Phys. Chem. B.*, 2010, 114 (45), p.14572-14581. ISSN 1520-6106
33. NAUR, P., PETERSEN, B.L., MIKKELSEN, M.D., et al. CYP83A1 and CYP83B1, two nonredundant cytochrome P450 enzymes metabolizing oximes in the biosynthesis of glucosinolates. In: *Arabidopsis. Plant Physiology*, 2003, vol.133, p.63-72. ISSN 0176-1617
34. NIKLAS, J., MARDIS, K.L., RAKHIMOV, R.R. et al. The Hydrogen Catalyst Cobaloxime: A Multifrequency EPR & DFT Study of Cobaloxime's Electronic Structure. In: *J. Phys. Chem. B.*, 2012, 116(9), p.2943-2957. ISSN 1520-6106
35. PROSKINA, N., GERBELEU N.V., DRAGANCEA, D. et al. New Ni(II) complexes of hidrazones end their influence on enzymogenesis process of some *Penicillium* strains. In: *Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering RICCE XV*, Bucharest, Romania, 2005, vol.1, p.58-62.
36. RIJA, A., BOUROSH, P., COROPCEANU, E., MOROZAN, M., BULHAC, I. Synthesis and structure of new bis (sulfanilamide) glyoxime and its coordination compound with Cu(II). In: *The 6th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*. Chișinău, Republic Moldova. September 11-14, 2012, p.103.
37. RUDIC, V., CEPOI, L., RUDI, L. et al. Acțiunea compușilor coordinativi ai cobaltului cu dioximele asupra unor procese biosintetice la alga roșie *Porphyridium cruentum*. În: *Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Seria „Științele vieții”*, 2012, nr.1, p.144-151. ISSN 1857-064X
38. RUDIC, V., GULEA, A., COJOCARI, A. et al. Sinteza orientată a exopolizaharidelor de către cianobacteria *Nostoc linckia* (Roth) Born et Flah CNM-CB-03. În: *Analele Științifice ale Universității de Stat din Moldova. Seria „Științe chimico-biologice”*, 2001, p.96-99. ISSN 1811-2617
39. STRATAN, M. Biotehnologii de cultivare a tulpinii *Aspergillus niger* 33-19 CNMN FD 02a – producător de amilaze / Autoreferat al tezei de doctor în biologie. Chișinău, 2011.
40. ȘHUBINSKA, A.S., VARBANET, L.D., SEIFULLINA, I.I. et al. Effect of coordination germanium compounds on biosynthesis and activity of proteases. In: *Bacillus* sp. and *Yarrowia lipolytica*. *Microbiol. Journal*, 2008, T.70, no4, p.3-9. ISSN 0201-8462
41. USATÎI, A., TOPALĂ, L., CHIRIȚA, E. et al. Productivitatea, lipidogeneza și carotenogeneza drojdiei *Rhodotorula gracilis* CNM-YS-III/20 la cultivarea în prezența compușilor coordinativi ai Mo(VI), Cr(III), Co(III), V(V). În: *Buletinul Academiei de Științe. Seria „Științele biologice, chimice și agricole”*, 2003, nr.1, p.99-103. ISSN 1857-064X

42. VALDEZ, C.N., DEMPSEY, J.L., BRUNSCHWIG, B.S. et al. Catalytic hydrogen evolution from a covalently linked dicobaloxime. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA*, 2012, vol.109, no39, p.15589-15593.
43. VOLOSHIN, Y.Z., BELOV, A.S., VOLOGZHANINA, A.V. Synthesis, structure, properties and immobilization on a gold surface of the monoribbed-functionalized tris-dioximate cobalt(II) clathrochelates and an electrocatalytic hydrogen production from H^+ ions. In: *Dalton Trans.*, 2012, 41(20), p.6078-6093. ISSN 1477-9226
44. VOLOSHIN, Y.Z., KOSTROMINA, N.A., KRAMER, R. *Clathrochelates: synthesis, structure and properties*. Amsterdam: Elsevier, 2002. 419 p. ISBN 0-444-51223-3
45. WEN, F., YANG, J., ZONG, X. et al. Photocatalytic H_2 production on hybrid catalyst system composed of inorganic semiconductor and cobaloximes catalysts. In: *Journal of Catalysis*, 2011, no281, p.318-324. ISSN 0021-9517
46. БОУРОШ, П.Н., КОРОПЧАНУ, Э.Б., ДЕСЯТНИК, А.А. et al. Супрамолекулярная организация структуры кристаллов соединения $[Co(DH)_2(PP)_2][BF_4] \cdot 2H_2O$ и его биологические свойства. В: *Коорд. Химия*, 2009, Т.35, №10, с.761-767. ISSN 0132-344X
47. БОУРОШ, П.Н., КОРОПЧАНУ, Э.Б., ДЕСЯТНИК, А.А. et al. Новые диоксиматы Co(III) с гексафторофосфат-ионом – стимуляторы протеолитической активности микромицета *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12. В: *Коорд. Химия*, 2013, 39 (11), p.669-678. ISSN 0132-344X
48. ВАРБАНЕЦ, Л.Д., РАЗАЕВА, О.Н., АВДЮК, Е.В. et al. Влияние координационных соединений германия на активность ряда гликозидаз. В: *Микробиол. Журнал*, 2007, Т.69, №3, с.11-18. ISSN 0201-8462
49. ВОЛОШИН, Я.З., ВАРЗАТСКИЙ, О.А., БУБНОВ, Ю.Н. Клеточные комплексы переходных металлов в биохимии и медицине. В: *Известия АН. Сер. хим.*, 2007, №4, с.555-582. ISSN 0002 3353
50. ГРАЧЁВА, И.М., ГРАЧЁВ, Ю.П., МОСИЧЕВ, М.С. et al. *Лабораторный практикум по технологии ферментных препаратов*. Москва. Легкая и пищевая промышленность, 1982, с.41-44.
51. ДЕСЯТНИК, А.А., ТЮРИНА, Ж.П., КЛАПКО, С.Ф. et al. Влияние диоксиматов кобальта (III) с фторсодержащими анионами на биосинтез амилаз *Aspergillus niger* 33-19 CNMN FD 02A и липаз *Rhizopus arrhizus* Fisher CNMN FD 03 L. В: *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия биологических наук*, 2010, №4, с.85-90. ISSN 0002-3558
52. ДЕСЯТНИК, А.А., ТЮРИНА, Ж.П., ЛАБЛЮК, С.В. et al. Особенности биосинтеза липаз штаммом *Aspergillus niger* CNMN FD 01L на средах оптимального состава. В: *Микробиология и биотехнология*. Одесский Национальный Университет им. И.И. Мечникова, 2007, № 1, с.46-52. ISSN 0201-8462
53. ДЕСЯТНИК, А., СЫРБУ, Т., КОРОПЧАНУ, Э. Et al. Изменение липолитической активности штамма *Aspergillus niger* 412 под влиянием координационных соединений. În: *Buletinul Academiei de Științe. Seria „Științele biologice, chimice și agricole”*, 2003, vol.291, nr.2, p.112-1173. ISSN 1857-064X
54. ДЕСЯТНИК, А.А.; ГЭРБЭЛЭУ, Н.В., КОРОПЧАНУ, Э.Б. et al. Использование диметилглиоксиматов Co(III) при биосинтезе пектиназ. В: *Rhizopus arrhizus. Коорд. Химия*, 2002, Т.28, №2, с.144-145. ISSN 0132-344X
55. ДОСПЕХОВ, Б. *Планирование полевого опыта и статистическая обработка данных*. Москва: Колос, 1985, с.192-196.
56. Закиров, М.З. *Ферменты плесневых грибов*. Ташкент, 1975, с.51-69.
57. КОКУ, М.А., ТЮРИНА, Ж.П., ГРЭДИНАРУ, Д.И. et al. Биологические свойства координационных соединений никеля(II) и меди(II) на основе S-метилизотиосемикарбазида. В: *XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии*, Кишинёв, 20-24 июня, 2005, с.387.
58. КОНОВАЛОВ, С.А. *Биосинтез ферментов микроорганизмами*. Москва: Пищевая промышленность, 1972. 270 с.
59. КОРОПЧАНУ, Э.Б., БОЛОГА, О.А., БОУРОШ, П.Н., ДЕСЯТНИК, А.А. Фторсодержащие α -диоксиматы Co(III). Синтез, строение, свойства. XXII. В: *Международная Чугаевская конференция по координационной химии*, Кишинёв, 20-24 июня, 2005, с.394.
60. ЛАМБЕРОВА, М.Э., СКИБА, Е.А. *Моделирование биотехнологических процессов*. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2011. 114 с.
61. ПАРШИЕВ, Н.А., КУШАКБАЕВ, А., АЗИМОВ, М.М. *Координационные соединения металлов с лекарственными препаратами*. Ташкент: ФАН, 1982. 138 с.
62. РИЖА, А.П., НИКОЛЕСКУ, А., СОРАН, А. Синтез и исследование некоторых фторсодержащих диоксиматов Co(III) с селеномочевинной. В: *Коорд. Химия*, 2011, Т.37, №10, с.759-767. ISSN 0132-344X
63. РОДИОНОВА, Н.А., ТИУНОВА, Н.А., ФЕНИКСОВА, Г.Ф. Методы определения целлюлазной активности. В: *Прикладная биохимия и микробиология*, 1966. Т.2, вып. 2, с.197-205. ISSN 0555-1099
64. СТРАТАН, М., РИЖА, А.П., КОРОПЧАНУ, Э.Б. et al. Комплексные соединения Co(III) с диоксиматами как биостимуляторы активности микромицета *Aspergillus niger* 33-19 CNMN FD 02 A – продуцент амилаз. В: *13-я международная Пуцинская школа-конференция молодых ученых*, Пуццино, Россия, 28 сентября-2 октября 2009. с.178-179.
65. ЧИЛОЧИ, А.А., ТЮРИНА, Ж.П., БОЛОГА, О.А. Комплексные соединения молибдена и ванадия как возможные стимуляторы биосинтеза внеклеточных целлюлаз микромицета *Penicillium expansum* CNMN FD 05 C. В: *Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Seria „Științele vieții”*, 2012, 3(318), p.158-165. ISSN 1857-064X

Prezentat la 28.11.2014

**INFLUENȚA UNOR COMPUȘI AI Ge(IV) ASUPRA PRODUCTIVITĂȚII ȘI
CONȚINUTULUI DE GLICEROL LA MICROALGA
DUNALIELLA SALINA CNM-AV-02**

*Liliana ZOSIM, Cezara BIVOL, Daniela ELENCIUC**,
Ludmila BATÎR*, Svetlana DJUR*, Olga OLAN*

Universitatea de Stat din Moldova

**Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al AȘM*

***Universitatea Academiei de Științe a Moldovei*

A fost studiată influența compușilor coordinați ai Ge(IV) și a intensității luminii asupra productivității și conținutului de glicerol în biomasa de dunalielă. A fost stabilit că intensitatea luminii reprezintă un factor decisiv în acumularea biomasei și sinteza glicerolului de către *D. salina* cultivată pe mediul organo-mineral, în prezența compușilor Ge(IV). Dintre compușii Ge(IV) a fost evidențiat GeO₂, care în concentrația de 20 mg/l a asigurat un spor al productivității de 11,2% și al glicerolului de 33,2% față de martor.

Cuvinte-cheie: *Dunaliella salina, mediu organo-mineral, biomasă, productivitate, glicerol, compuși ai Ge(IV), intensitate de iluminare.*

**THE INFLUENCE OF SOME COMPOUNDS OF Ge (IV) ON PRODUCTIVITY AND
GLYCEROLCONTENT IN MICROALGA DUNALIELLA SALINA CNM-AV-02**

The dunaliella productivity, content of glycerol in the dunaliella biomass at cultivation in the presence of some Ge(IV) compounds at the different light intensity was determined. The light intensity is a decisive factor in the accumulation of biomass and glycerol synthesis by *D. salina* grown on organic-mineral medium in the presence of Ge(IV) compounds. From all Ge(IV) compounds, GeO₂ in the concentration of 20mg/L ensured the increase of productivity and glycerol with 11.2% and 33.2%, respectively, compared to the control samples.

Keywords: *Dunaliella salina, organic-mineral medium, biomass, productivity, glycerol, compounds of Ge(IV), light intensity.*

Introducere

Beneficiile incontestabile ale microalgei verzi *Dunaliella salina* se datorează atât capacității ei unice de rezistență la acțiunea diversilor factori abiotici, cât și capacității de sinteză și acumulare în biomasă a unui conținut major de glicerol și carotenoizi. Grație acestui fapt, *Dunaliella salina* a devenit una dintre cele mai solicitate obiecte ale cercetărilor biotehnologice. Speciile de *Dunaliella sp* sunt examinate ca potențiali producători de glicerol, care în unele cazuri pot depăși 30% din substanța uscată a celulei, proprietate valoroasă pentru sursele alternative de carburanți în industria energetică [1,3,11,12,17]. Din punct de vedere metodologic, *Dunaliella salina* reprezintă un obiect excepțional de convenabil pentru cercetări fiziologo-biochimice în legătură cu facilitatea distrugerii celulelor lor, obținerea fără dificultate a omogenatelor și extractelor.

Actualmente cercetările sunt orientate spre investigarea de noi stimulatori care ar majora atât productivitatea dunalielii, cât și conținutul de alte substanțe bioactive în biomasă, inclusiv conținutul de glicerol.

Scopul lucrării constă în evaluarea productivității și conținutului de glicerol în biomasa microalgei *D. salina* cultivate în prezența unor compuși ai Ge(IV) la varierea intensității iluminării.

Material și metode

Obiect de studiu a servit tulpina microalgei *Dunaliella salina* CNM-AV-02, depozitată în Colecția Națională de Microorganisme Neapatogene a Institutului de Microbiologie și Biotehnologie al AȘM. Cultivarea s-a realizat în retorte Erlenmeyer a câte 250 ml cu 100 ml suspensie de dunalielă, pe mediul nutritiv MD, elaborat anterior în baza lichidului cultural al spirulinei [10]. Temperatura de cultivare testată a fost 27-29°C, în prezența iluminării normale (3500 lx) și intense (5000 lx).

Durata optimă de cultivare a microalgei ce asigură acumularea unei cantități sporite de biomasă a fost stabilită prin cultivarea tulpinii timp de 8-10 zile, cu prelevarea zilnică a probelor și determinarea productivității microagale.

Compușii coordinațivi ai Ge(IV) cifrați FM-35, FM-28 și FM-30, oferiți cu amabilitate de acad. A.Gulea, șeful catedrei Chimie Anorganică și Fizică a USM, au fost introduși în mediul nutritiv în a 2-a zi de cultivare, în concentrație de 5, 10 și 20 mg/l. Probele crescute în lipsa compușilor coordinațivi, cu respectarea celorlalți parametri de cultivare, au fost considerate drept martor. Biomasa algală a fost separată de mediul nutritiv prin centrifugare timp de 5 minute la 5000 rpm.

Productivitatea dunaliei a fost determinată fotocolorimetric cu recalculul masei celulare la biomasa absolut uscată (BAU) [14].

Dozarea cantității de glicerol a fost efectuată prin metoda colorimetrică bazată pe oxidarea acestuia cu HIO_4 până la formaldehidă, care formează cu acetalcetona un complex, intensitatea culorii căruia este direct proporțională cu cantitatea de glicerol din probe [13].

Cercetările au fost realizate în trei serii de repetări, datele prezentate constituind media aritmetică a determinărilor, veridicitatea conform criteriului Student $p \leq 0,05$ [15,16].

Rezultate și discuții

Intensitatea iluminării reprezintă un factor important în acumularea biomasei de dunaliela, cultivată atât în lipsa compușilor Ge(IV) suplimentați, cât și în prezența lor. Astfel, productivitatea probei martor cultivate la iluminare intensă (5000 lx) a fost cu 54,2% mai înaltă decât a martorului cultivat la o iluminare normală (Fig.1). Dintre compușii Ge(IV) testați, compusul anorganic GeO_2 a sporit cel mai semnificativ productivitatea dunaliei, fiind cu 12,4% mai înaltă la concentrația de 10 mg/l compus la iluminarea normală (3500 lx) și de 11,2% mai înaltă la concentrația de 20 mg/l, dar la iluminare intensă (5000 lx), în comparație cu martorii corespunzători.

Compușii coordinațivi au manifestat acțiune nesemnificativă sau evident inhibitoare asupra productivității dunaliei. Complecșii FM-35 și FM-28, în concentrație de 10 mg/l, au asigurat un spor de doar 5,6% și 6,4% la iluminarea normală de 3500 lx, celelalte concentrații studiate diminuând cantitatea de biomasă în medie cu 9%. În cazul administrării compusului FM-30 productivitatea se menține la nivelul martorului (Fig.1).

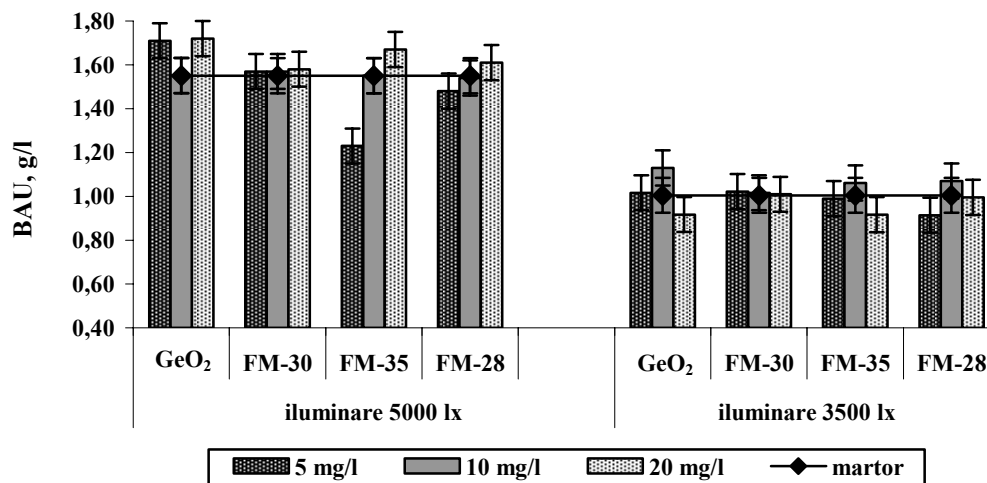


Fig.1. Productivitatea dunaliei cultivate în prezența unor compuși coordinațivi ai Ge(IV) în regim de iluminare 3500 lx și 5000 lx.

Fenomene identice s-au înregistrat și în cazul iluminării intense (5000 lx), la administrarea compusului coordinațiv FM-30 productivitatea având aceleași valori asemeni martorului. Compusul FM-35 în concentrație de 20 mg/l a stimulat productivitatea dunaliei cu 7,7%, concentrațiile mai mici având efect inhibitor. Complexul FM-28 stimulează nesemnificativ productivitatea algală odată cu mărirea concentrației de compus.

Dinamica productivității dunaliei cultivate în condiții de temperatură maximă (27-29°C) și inocul adaptat mediului MD va fi prezentată pe exemplul probei suplimentate cu 10 mg/l FM-28 (Fig.2). Rezultatele obținute au prezentat dispariția completă a Lag-fazei de dezvoltare a culturii. O rată mai înaltă de creștere s-a evidențiat la trecerea din ziua a 5-a la a 6-a de cultivare în regim de iluminare intensă (5000 lx), astfel încât în decurs de 24 ore productivitatea a crescut de la 0,75 g/l la 0,93 g/l (Fig.2). La fel s-a evidențiat și faptul că rata de acumulare a biomasei în cultura iluminată intens (5000 lx) este mai mare decât la cultura iluminată

normal (3500 lx). Astfel, productivitatea dunaliei cultivate timp de 9 zile la iluminarea intensă a crescut de la 0,20 g/l la 1,54 g/l, iar la iluminarea normală (3500 lx) – de la 0,20 g/l la doar 1,07 g/l.

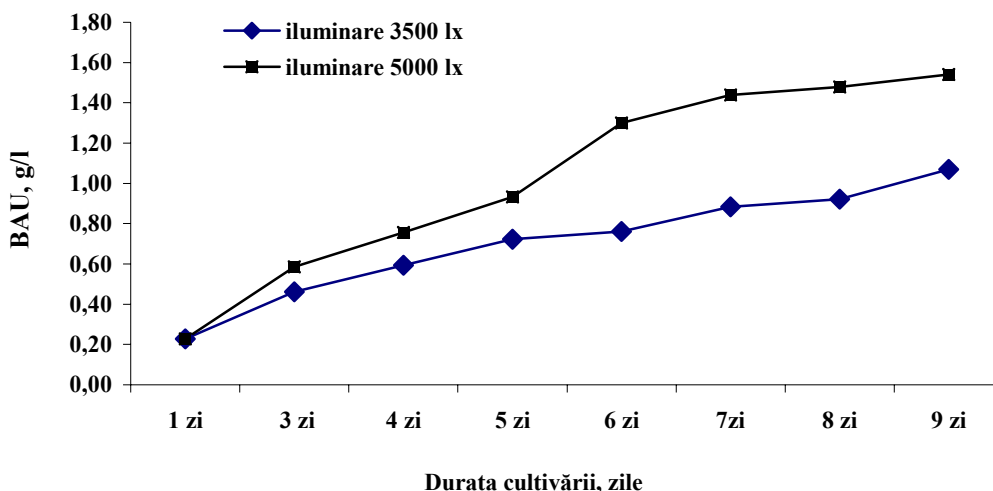


Fig.2. Dinamica productivității dunaliei cultivate pe mediul organo-mineral suplimentat cu FM-28 în concentrație de 10 mg/l.

Iluminarea puternică, alături de concentrațiile sporite de NaCl din mediul ambiant, reprezintă unul dintre factorii esențiali pentru sinteza glicerolului [2,4-9]. Acest fapt a fost demonstrat și de valorile obținute în cazul martorilor, unde conținutul de glicerol a fost cu 10,3% mai înalt la iradierea 5000 lx, comparativ cu iluminarea normală 3500 lx.

Fenomen oarecum identic a fost observat și în cazul compușilor coordinați ai Ge(IV) (Fig.3). Probele-martor supuse iluminării intense 5000 lx au prezentat un conținut mai ridicat de glicerol (cu 5,1%) decât variantele-martor iluminate 3500 lx.

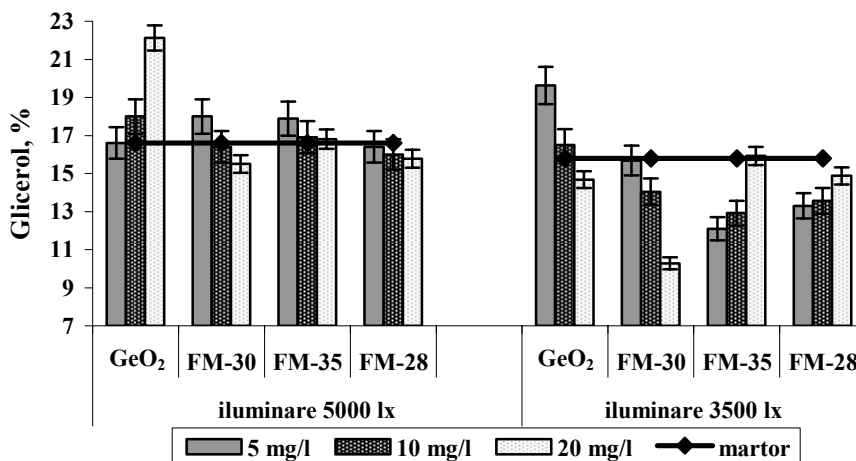


Fig.3. Conținutul de glicerol în biomasa dunaliei cultivate în prezența compușilor coordinați ai Ge(IV).

Cât privește influența compușilor coordinați ai germaniului asupra sintezei glicerolului, a fost evidențiat efectul neutru sau slab stimulator, în prezența unor concentrații de compus, la iluminarea intensă 5000 lx și, cu unele excepții, efectul evident inhibitor al metalocomplexelor germaniului la iluminarea normală 3500 lx.

Astfel, în cazul iluminării intense (5000 lx), odată cu mărirea concentrației de compuși de la 5 mg/l la 20 mg/l conținutul de glicerol în biomasa dunaliei a scăzut treptat. Rezultate diferite au fost evidențiate, însă, în prezența compusului GeO₂, unde cantitatea de glicerol a sporit odată cu mărirea concentrației administrate în mediul de cultivare și a înregistrat la concentrația maximală de 20 mg/l cele mai sporite valori experimentale: cu

33,2% mai mult decât martorul. Conținut majorat de glicerol – cu 8,4% față de martor – a fost obținut și pentru 10 mg/l GeO₂. Și compușii FM-30, FM-35 în concentrație de 5 mg/l au stimulat sinteza glicerolului, care a înregistrat valori mai înalte cu 8,4% și 7,7%, respectiv. Celelalte variante experimentale au demonstrat efect neutru sau slab inhibitor. Cel mai înalt grad de inhibiție – cu 6,6% mai puțin decât martorul – a fost observat pentru 20 mg/l compus coordonativ FM-30. Intensitatea mai joasă a iluminării (3500 lx) a prezentat un efect evident inhibitor în prezența compușilor germaniului. Excepție au constituit compusul GeO₂, care în concentrație de 5 mg/l a stimulat cu 24,2% comparativ cu martorul acumularea glicerolului în biomasa dunaliei, iar în concentrație de 10 mg/l GeO₂ această influență a fost nesemnificativă (de 4,4%), și compușii coordonativi FM-30 și FM-35, care la 5 mg/l și 20 mg/l, respectiv, au manifestat efect neutru asupra conținutului de glicerol. Cea mai înaltă inhibiție la iluminarea normală a fost observată pentru 20 mg/l FM-30; același compus și aceeași concentrație cu efect inhibitor semnificativ au fost evidențiate la iluminarea intensă. În acest caz, însă, gradul de inhibiție la iluminarea 3500 lx a fost mult mai semnificativ decât la 5000 lx.

Generalizând rezultatele, confirmăm importanța iluminării în procesul de sinteză a glicerolului la microalga verde *D. salina*, cele mai semnificative date fiind obținute la iradierea culturii cu 5000 lx. Dintre compușii Ge(IV) cel mai semnificativ efect stimulator a fost evidențiat pentru compusul GeO₂ în concentrație de 20 mg/l.

Concluzii

1. Dintre compușii Ge(IV) testați, compusul anorganic GeO₂ a sporit cel mai semnificativ productivitatea dunaliei, fiind cu 12,4% mai înaltă la concentrația de 10 mg/l compus la iluminarea 3500 lx și de 11,2% mai înaltă la concentrația de 20 mg/l, dar la iluminare intensă (5000 lx), în comparație cu martorii corespunzători.
2. Intensitatea luminii reprezintă un factor decisiv în sinteza glicerolului de către *D. salina* cultivată pe mediul organo-mineral, în prezența compușilor Ge(IV). Dintre compușii Ge(IV) a fost evidențiat GeO₂, care în concentrația de 20 mg/l a asigurat un spor al glicerolului de 33,2% față de martor.

Bibliografie:

1. AVRON, M., BEN-AMOTZ, A. *Dunaliella: physiology, biochemistry and biotechnology*. Boca Raton: CRC Press, 1992. 240 p. ISBN 978-0849366475
2. BEN-AMOTZ, A., SUSSMAN, I., AVRON, M. Glycerol production by *Dunaliella*. In: *Experientia*, 1982, vol.38, p.49-52.
3. BEN-AMOTZ, A. Industrial production of microalgae cell-mass and secondary products - major industrial species *Dunaliella*. In: A.RICHMOND, ed. *Handbook of microalgal culture*. Oxford: Blakwell, 2004, p.273-280.
4. BIVOL, C. Parametri morfologici și biochimici ai microalgei verzi *Dunaliella salina* la cultivare pe medii minerale și organo-minerale. În: *Studia Universitatis. Seria „Științe ale naturii”*, 2008, nr.2(12), p. 32-35.
5. BIVOL, C. *Particularitățile fiziologo-biochimice și de cultivare ale microalgei verzi Dunaliella salina – sursă valoroasă de substanțe bioactive* / Autoreferat al tezei de doctor în biologie. Chișinău, 2010. 29 p.
6. CHITLARU, E., PICK, U. Regulation of glycerol synthesis in response to osmotic changes in *Dunaliella*. In: *Plant Physiol.*, 1991, vol.96, p.50-60.
7. CRONWRIGHT, G., ROHWER, J., PRIOR, B. Metabolic control analysis of glycerol synthesis in *Saccharomyces cerevisiae*. In: *Appl. Envir. Microbiol.*, 2002, vol.68, p.4448-4456.
8. FUGGI, A. et al. The role of glycerol in osmoregulation of the acidophilic alga *Dunaliella acidophyla* (*Volvocales, Chlorophyta*). Effect of solute stress on photosynthesis, respiration and glycerol synthesis. In: *Phycologia*, 1988, vol.27, no.4, p.439-446.
9. GOYAL, A. Osmoregulation in *Dunaliella*, Part II: Photosynthesis and starch contribute carbon for glycerol synthesis during a salt stress in *Dunaliella tertiolecta*. In: *Plant Physiol. Biochem.*, 2007, vol.45, Issue, 9, p.705-710.
10. *Procedeu de cultivare a microalgei verzi Dunaliella salina*: brevet MD nr. 3780, Inventatori RUDIC, V., BULIMAGA, V., BIVOL, C. CIB A01G33/00. Publ. 31.12.2008, BOPI nr.12/08.
11. RAJA, R. et al. Exploitation of *Dunaliella* for β-carotene production. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2007, no.74(3), p.517-523. ISSN 0175-7598
12. RICHMOND, A., HU, Q. *Handbook of microalgal culture. Applied phycology and biotechnology*. Oxford: Blakwell, 2013. 736 p. ISBN 978-0470673898
13. RUDIC, V. *Aspecte noi ale biotehnologiei moderne*. Chișinău: Știința, 1993. 139 p. ISBN 978-5376018293

14. RUDIC, V. ș.a. *Metode de investigație în ficobiotehnologie*. Chișinău: CE USM, 2002. 61 p. ISBN 9975-70-254-6
15. ДОСПЕХОВ, Б. *Методика полевого опыта*. Москва: Агропромиздат, 1985. 351 с.
16. МАКСИМОВ, В. *Многофакторный эксперимент в биологии*. Москва: МГУ, 1980. 278 с.
17. ТРЕНКЕНШУ, Р., ГЕВОРГИЗ, Р., БОРОВКОВ, А. *Основы промышленного культивирования дуналиеллы солоноводной (Dunaliella salina Teod.)*. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2005. 103 с.

Notă: Cercetările au fost întreprinse în cadrul Proiectului independent pentru tinerii cercetători 13.819.18.07A, 2013-2014, finanțat de către Consiliul Suprem pentru Știință și Dezvoltare Tehnologică al AȘM.

Prezentat la 03.11.2014

CALITATEA APEI RÂULUI RĂUT PE SECTORUL SATULUI PIATRA, RAIONUL ORHEI, ÎN PERIOADA DE PRIMĂVARĂ A ANULUI 2014

Sergiu DOBROJAN, Irina STRATULAT, Galina DOBROJAN

Universitatea de Stat din Moldova

În acest articol sunt prezentate rezultatele privind starea de calitate a apei râului Răut pe sectorul satului Piatra, raionul Orhei, în perioada de primăvară a anului 2014. S-a constatat că apa r. Răut are un conținut redus de nitrați, nitriți și clor, care nu depășesc valorile maximal admisibile pentru apa potabilă, iar concentrația sărurilor minerale, a ionilor de amoniu și a durtății apelor este înaltă, depășind de 1,04-20 ori valorile concentrației maximal admisibile pentru apa potabilă. Apa r. Răut pe sectorul monitorizat se încadrează în limitele *curată* până la *poluată*. S-a demonstrat că calitatea apei r. Răut este determinată de influența factorului antropic.

Cuvinte cheie: *râu, apă, calitate, clase de calitate, indice de poluare.*

WATER QUALITY OF RĂUT RIVER IN SECTOR OF VILLAGE PIATRA, ORHEI DISTRICT, DURING THE SPRING OF 2014

In this article are present the result on the state of water quality of the Răut river in sector of village Piatra, Orhei district during the spring of 2014. As a result, it was found that water of the river Răut has a low content of nitrates, nitrites and chlorine, that does not exceed the maximum admissible concentrations for drinking water, and concentration of mineral salts, ammonium ions and water hardness is high, exceeding the 1,04 to 20 times the maximum admissible concentrations for drinking water. The water of the river Răut on the monitored sector lies within the limits of clean to polluted. It was demonstrated that water quality of the river. Răut is determined by the influence of anthropogenic factor.

Keywords: *river, water, quality, quality class, index of pollution.*

Introducere

Râul Răut este cel mai mare râu care izvorăște și curge integral pe teritoriul Republicii Moldova. Își ia începutul din confluența a două izvoare la 2 km spre est de satul Rediul Mare, la altitudinea 180 m și se revarsă în râul Nistru, la 342 km de la gura în aval de or. Dubăsari la altitudinea de 12 km. Lungimea râului – 286 km, suprafața de captare a apelor – 7,760 km² [7]. Pe râul Răut este amplasat orașul Bălți cu o populație de circa 125,0 mii de oameni. Apele de la stația de epurare al orașului sunt deversate în acest râu. În afară de Bălți, pe afluent sunt amplasate așa localități, ca: Biruința, Mărculești, Florești, Orhei. Cea mai mare parte a bazinului Răutului este arată. Răutul este afluent de dreapta al râului Nistru, iar apa lui are un impact asupra compoziției chimice și a capacității de autopurificare a apelor nistrene. În drumul său spre Nistru, Răutul captează apele râulețelor Copăceanca, Cubolta, Căinari, Ciuluc, Cula, Cogâlnic [1].

Calitatea apei râului Răut este influențată, în cea mai mare măsură, de impactul așezărilor omenești, de calitatea apelor afluenților săi, dar și de structura și componența rocilor, solurilor, de relieful bazinului hidrografic, de structura și abundența comunităților de hidrobionți [6].

Cercetări asupra calității apei râului Răut au fost efectuate de acad. Gh.Duca și colaboratorii. Astfel, conform studiului realizat de ei, în perioada de primăvară apa râului avea un conținut ridicat al mineralizării (994-1029,7 mg/dm³), durtății totale (4,9-11,8 mg ech/l), capacității de inhibiție ($9 \cdot 10^5$ s⁻¹). Apele râului Răut fiind clasate în grupa apelor poluate și puternic poluate [1].

Calitatea apei râului Răut, caracterizată de indicatorii hidrobiologici (fitoplancton), este grupată în clasele „moderat poluată” (III) cu tendință spre „degradată” (IV) [7].

După cum observăm, calitatea apei râului Răut indicată atât de indicatorii chimici, cât și de cei biologici, este nesatisfăcătoare consumului direct de către om. De aceea, o soluție pentru îmbunătățirea calității apelor râului Răut ar fi să monitorizăm starea de calitate a apelor lui în fiecare localitate pe care o traversează. Aceasta ar permite să stabilim impactul localității asupra apelor râului, creând perspectiva identificării măsurilor legislative și tehnice de soluționare a situației. Astfel, prezentul studiu este axat pe analiza calității apei râului Răut pe teritoriul satului Piatra, r-nul Orhei, pentru a stabili impactul factorului antropic prin evidența nivelului de poluare.

Material și metode

Cercetările au fost efectuate în perioada de primăvară (luna martie) a anului 2014. Probele de apă au fost colectate conform metodelor specifice [5]. Punctele de monitorizare au fost stabilite pentru a determina poluarea apei râului Răut cauzată de activitatea localnicilor s. Piatra, r-nul Orhei, și anume: *la intrarea în sat* – proba 1; *la prima cotitură a râului* – proba 2 (la o distanță de 300 m de prima probă), *pe porțiunea de mijloc* a distanței ce parcurge râul Răut pe teritoriul s. Piatra – proba 3 și *la ieșirea din s. Piatra* – proba 4.

În condiții de laborator s-a efectuat analiza compoziției chimice a apelor, prin determinarea ionilor principali (Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^-), mineralizării, pH-ului, conținutului formelor minerale de azot (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) [2,4,10]. Valorile indicelui de poluare au fost determinate conform metodelor specifice domeniului [9]. Rezultatele obținute au fost prelucrate matematic, utilizându-se programa computerizată Microsoft Office-2013, prin determinarea mediei aritmetice (\bar{X}) și a eroarea standard (s).

Rezultate și discuții

Protecția râurilor constituie o problemă importantă pentru funcționarea și dezvoltarea unităților economice, infrastructurii sociale, pentru menținerea echilibrului ecologic în zona respectivă a țării, îndeosebi când rezervele de apă (inclusiv potabilă) se reduc simțitor [3]. Unul dintre indicatorii eficacității protecției apelor este calitatea lor. De aceea, determinarea calității apelor a fost și este o prerogativă importantă a cercetărilor științifice.

Analiza calității apei râului Răut are o importanță deosebită pentru Republica Moldova, în special pentru populația umană care locuiește în apropierea lui. Apele de suprafață fiind în contact cu apele freatice de multe ori influențează calitatea lor, iată de ce calitatea apei râului Răut poate influența starea de calitate a apelor potabile freatice din localitățile pe care le traversează.

Tabelul 1

Parametrii hidrochimici ai râului Răut pe sectorul satului Piatra, r-nul Orhei

Indicii analizați	Punctele de colectare a probelor de apă			
	Intrarea în sat $\bar{X} \pm s$	La centru satului		Ieșirea din sat $\bar{X} \pm s$
		Prima cotitură $\bar{X} \pm s$	A doua cotitură $\bar{X} \pm s$	
pH	7,56±0,35	7,37±0,32	8,25±0,32	7,96±0,31
NO_3^- , mg/l	12,9±0,98	23,2±1,01	37,6±1,51	32,0±1,02
NH_4^+ , mg/l	10,41±0,94	0,52±0,03	0,88±0,06	1,04±0,05
NO_2^- , mg/l	0	0	0	0
Cl^- , mg/l	100±8,42	150±10,58	160±11,24	180±12,21
Mineralizarea, mg/l	1895±82,5	1470±70,85	1380±78,65	1500±81,96
Duritatea (Ca+Mg), moli/l	15±1,11	12±0,98	13±1,01	14±1,21

În perioada monitorizată, conținutul sărurilor din apa râului Răut constituia 1380-1895 mg/l. Mineralizarea apei râului Răut se reduce (cu 515 mg/l) până în porțiunea de mijloc a distanței traversate din s. Piatra. După care, la ieșirea din sat apa se încarcă cu săruri minerale, ceea ce denotă că pe acest sector se produce poluarea apelor. pH-ul apei râului Răut variază în limitele 7,37-8,25, Cl^- de la 100 mg/l până la 180 mg/l, duritatea 12-15 moli/l. Concentrația ionilor de amoniu în apele râului a fost extrem de înaltă la intrarea în localitate (10,41±0,94 mg/l), după care se reduce până la prima cotitură a râului (0,52±0,03 mg/l), apoi începe să crească, atingând 1,04±0,05 mg/l la ieșirea din localitatea Piatra. Aceasta atestă că locuitorii satului vecin (s. Pohorniceni) își aduc în mare parte „aportul” la poluarea apei râului Răut cu poluanți organici. Reducerea concentrației ionilor de amoniu din apa r. Răut până la prima cotitură denotă că are loc procesul de autoepurare. În regiunea de centru și la ieșirea din sat apa este încărcată cu ioni de amoniu – consecință a poluării antropogene. Ionii de nitrat și nitriți se găsesc în cantități reduse, care nu depășesc valorile admise pentru apa potabilă (Tab.1).

Poluarea apelor râurilor cu ape reziduale menajere rezultă cu procese de descompunere și se eliberează ioni de hidrogenocarbonați [8]. De aceea, pentru identificarea poluării apelor este important să monitorizăm hidrogenocarbonații.

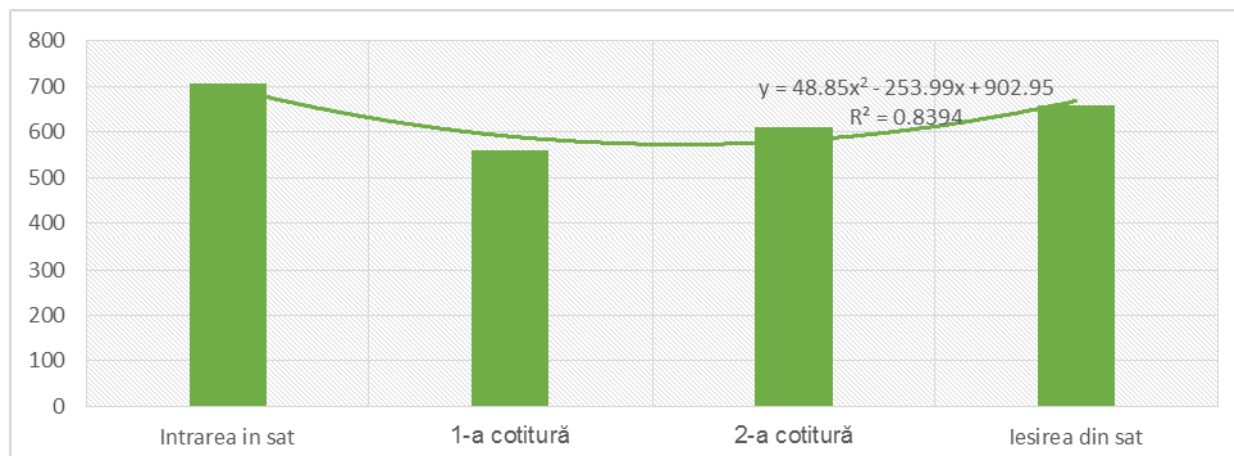


Fig.1. Concentrația hidrogenocarbonaților în apa râului Răut pe porțiunea s. Piatra, mg/l.

După cum observăm, concentrația hidrogenocarbonaților în apa râului Răut, pe sectorul monitorizat, are tendința de modificare polinomială după funcția: $y = 48,85x^2 - 253,99x + 902,95$ ($R^2 = 0,8394$). Cea mai înaltă concentrație de hidrogenocarbonați din apa râului Răut se atestă la intrarea în satul Piatra ($707,6 \pm 30,28$ mg/l) și, respectiv, la ieșirea din sat ($658,8 \pm 40,35$ mg/l). Cea mai redusă concentrație se atestă în regiunea primei cotituri ($561 \pm 40,23$ mg/l) (Fig.1).

Rezultatele analizelor hidrochimice ale apelor, după mai mulți indicatori, permit determinarea claselor de calitate prin caracteristica integrală a poluării apelor de suprafață. Clasele de calitate a apelor se determină după indicatorul de poluare. Astfel, calitatea apei râului Răut pe sectorul monitorizat denotă variate valori ale indicelui de poluare (Tab.2).

Tabelul 2

Indicele de poluare a apei râului Răut pe porțiunea s. Piatra

Indicii analizați		Regiunile de colectare a probelor cu apă potabilă supusă analizei			
		Intrarea in sat	Centrul satului		Ieșirea din sat
			Prima cotitură	A doua cotitură	
Valorile Conc/CMA apa potabila	pH	0,79	0,77	0,87	0,84140
	NO ₃ ⁻ , mg/l	0,29	0,52	0,84	0,71
	NH ₄ ⁺ , mg/l	20,82	1,04	1,76	2,08
	Cl ⁻ , mg/l	0,4	0,6	0,64	0,72
	Mineralizarea, mg/l	1,9	1,47	1,38	1,5
	Duritatea (Ca+Mg), moli/l	1,5	1,2	1,3	1,4
Indicele de poluare		4,28	0,93	1,13	1,21

Valorile indicelui de poluare sunt cele mai mari în apa râului Răut de la intrarea în sat (4,28), iar cele mai mici valori se atestă la prima cotitură. Poluarea apei râului Răut, rezultată din activitatea antropogenă a s. Piatra, se produce începând cu porțiunea ce traversează sectorul centrul și la ieșirea din s. Piatra. Totuși, cea mai poluată regiune a râului este la intrarea în sat, ceea ce demonstrează că localitatea vecină din regiunea de nord (s. Pohorniceni) poluează considerabil apa râului Răut.

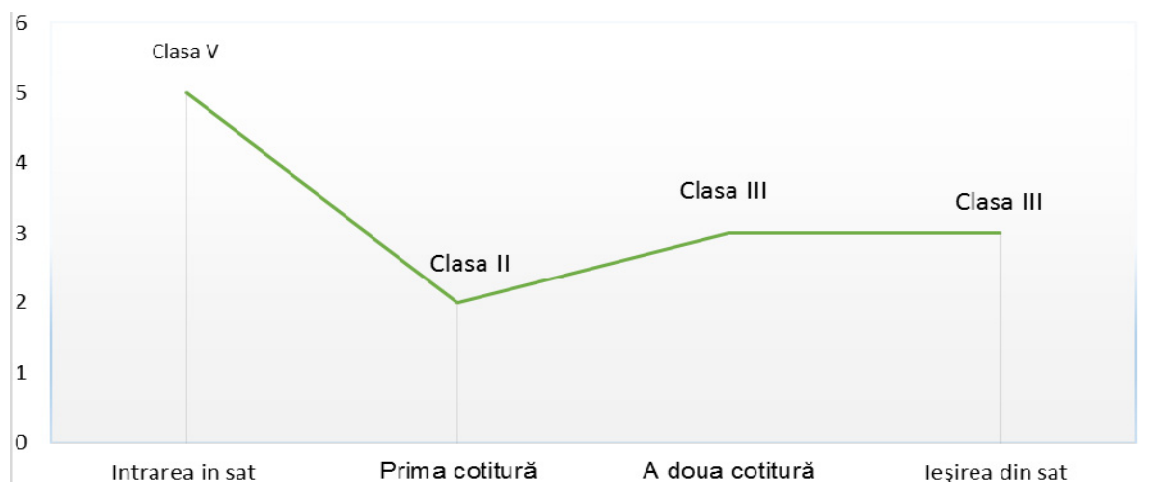


Fig.2. Clasele de calitate a apei râului Răut pe porțiunea s. Piatra.

După cum observăm (Fig.2), apa râului Răut de la intrarea în localitatea Piatra se încadrează în grupa apelor poluate (clasa V), până la prima cotitură a râului apa este curată (clasa II), iar începând cu a doua cotitură și până la ieșirea din localitate apa râului este moderat poluată (clasa III). Acest lucru demonstrează încă o dată că începând cu centrul satului se produce poluarea antropogenă a apei râului Răut, din care cauză nu pot fi utilizate în alimentație și irigare.

Concluzii

Indicii de calitate a apei râului Răut pe sectorul s. Piatra, r-nul Orhei, denotă un impact negativ generat de factorului antropic. Apa râului Răut are un conținut redus de nitrați, nitriți și clor (care nu depășesc valorile maximal admisibile pentru apa potabilă), iar concentrația sărurilor minerale, a ionilor de amoniu și duritatea apelor este înaltă (depășește de 1,04-20 ori valorile concentrației maximal admisibile pentru apa potabilă). Apa râului Răut este încărcată cu poluanți la intrarea în s. Piatra, fiind încadrată în clasa V de calitate, apoi se autoepurează până la prima cotitură (fiind încadrată în clasa II de calitate), după care pe traseul de mijloc și până la ieșirea din sat se poluează moderat (fiind încadrată în clasa III de calitate).

Satul Piatra, r-nul Orhei, exercită un impact negativ asupra apei râului Răut caracterizat prin poluarea apelor cu elemente biogene, substanțe organice și mărirea durității apelor.

Bibliografie:

1. DUCA, Gh., GLADCHI, V., GOREACEVA, N. și al. Impactul afluenților din dreapta asupra calității apelor fluviului Nistru în perioada de primăvară a anului 2009. În: *Studia Universitatis*, 2010, nr.1(31), p.146-154.
2. GRIGHELI, Gh., ȘALARU, V., JIGĂU, Gh. și al. *Analiza chimică a calității apei*. Chișinău: CEP USM, 2006. 113 p.
3. SANDU, M., TĂRÎȚĂ, A., LOZAN, R. și al. Indicatorii de calitate și capacitatea de autoepurare a apei afluenților de stânga ai râului Prut. În: *Mediul ambiant*, 2008, nr.4 (40), p.20-23.
4. SANDU, M., LOZAN, R., TĂRÎȚĂ, A., ROPOT, V. *Metode de instruire privind controlul calității apei*. Chișinău, 2010. 173 p.
5. ȘALARU, V., ȘALARU, V.M., DUDNICENCO, T. *Metode de determinare a calității apei*. Chișinău: CEP USM, 2008. 115 p.
6. *Starea mediului în R. Moldova în 2007-2010*. (Raport național). Ministerul Mediului al Republicii Moldova, Academia de Științe a Moldovei, Institutul de Ecologie și Geografie. Chișinău, 2011. 192 p.
7. *Starea calității apelor de suprafață conform elementelor hidrobiologice pe teritoriul Republicii Moldova în anul 2012*. Ministerul Mediului al Republicii Moldova, Serviciul Hidrometeorologic de Stat, Direcția Monitoring al Calității Mediului. În: *Anuar. Serviciu Hidrometeorologic de Stat, Direcția Monitoring al calității mediului*, 2013, p.72.
8. TROFIM, A. *Evaluarea stării ecologice a râului Cogălnic și elaborarea metodelor de epurare a apei* / Teză de doctor în biologie. Chișinău, 2013. 227 p.
9. ГАГАРИНА, В. *Оценка и нормирование качества природных вод: критерии, методы, существующие проблемы*: Учебно-методическое пособие. Ижевск: Удмуртский университет, 2012. 199 с.
10. СЕМЕНОВ, А.Д. *Руководство по химическому анализу вод суши*. Ленинград: Гидрометеиздат, 1977. 541 с.

Notă: Cercetările au fost efectuate în cadrul Proiectului 14.819.02.05A

Prezentat la 07.11.2014

PERSPECTIVA UTILIZĂRII BIOMASEI ALGEI CIANOFITE *NOSTOC FLAGELLIFORME* CA OBIECT BIOTEHNOLOGIC ȘI SURSĂ ALIMENTARĂ (SINTEZĂ)

Irina STRATULAT, Sergiu DOBROJAN, Victor ȘALARU

Universitatea de Stat din Moldova

Alga cianofită *Nostoc flagelliforme* este o specie terestră, care se întâlnește mai frecvent în zonele aride și semiaride ale Terrei. Importanța acordată cercetărilor speciei *Nostoc flagelliforme* este argumentată de proprietățile morfofiziologice specifice și de conținutul bogat de substanțe biologice active ce pot fi utilizate în diverse domenii. Din componenții biochimici ai algei de o importanță majoră sunt glucidele, care servesc ca sursă pentru obținerea preparatelor farmaceutice ce au la bază conținutul înalt de polizaharide. Datorită digestibilității ușoare a biomasei algei, *Nostoc flagelliforme* este utilizată pe larg în alimentația omului ca fiind un produs delicios și ca supliment de substanțe biologice active. Aceste cercetări vin să scoată în evidență specia *Nostoc flagelliforme* prin caracteristica conținutului de substanțe biologice active, habitatul acesteia și aspectele de utilizare a biomasei algale în diferite domenii.

Cuvinte-cheie: *Nostoc flagelliforme*, substanțe biologice active, biomasă, cultivare, utilizare.

PERSPECTIVE OF BIOMASS UTILIZATION OF ALGA *NOSTOC FLAGELLIFORME* AS BIOTECHNOLOGICAL OBJECT AND FOOD SOURCES (SUMMARY)

The blue- green alga *Nostoc flagelliforme* is a terrestrial specie, that meets more frequently in arid and semi-arid areas of the Earth. The importance attached of research for *Nostoc flagelliforme* is justified by morpho-physiological properties and rich content of biologically active substances that can be used in various fields. From the biochemical components of the alga of great importance are carbohydrates that serve as a source for production of pharmaceutical preparations which are based on high contents of polysaccharide. Due to easy digestibility of alga, *Nostoc flagelliforme* is widely used for human consumption both as a delicacy and as a supplement of biologically active substances. These researches highlight the *Nostoc flagelliforme* through the characteristic of biologically active substances, evidence of habitat and aspects of utilization the algal biomass in different areas.

Keywords: *Nostoc flagelliforme*, biological active substances, biomass, cultivation, utilization.

Introducere

Algele cianofite sunt cosmopolite, populează ecosistemele terestre și acvatică, datorită particularităților fiziologice, cum ar fi toleranța la temperatură, iluminare, rezistența la secete, proprietatea de a fixa azotul molecular etc. [18]. Pe lângă aceasta, cianofitele sunt considerate și surse importante de compuși bioactivi, ceea ce prezintă un interes deosebit pentru cercetările actuale, orientate spre identificarea surselor alternative de proteine, pigmenți, vitamine, acizi grași și altor compuși bioactivi. În multe regiuni ale Terrei algele cianofite prezintă principala sursă de hrană a omului și animalelor, datorită conținutului de proteine, glucide, lipide și altor principii biologice active care pot completa produsele alimentare insuficiente în asemenea substanțe. Algele cianofite au și o importantă valoare terapeutică, apreciată încă din anul 1500 î.Hr., prin utilizarea lor pentru tratamentul multor boli, cum ar fi guta, cancerul etc. [12].

Datorită proprietăților lor, algele cianofite sunt utilizate și în calitate de stimulatori, bioactivi și inofensivi, ai germinării semințelor și creșterii plantelor.

Din grupa algelor cianofite face parte și specia *Nostoc flagelliforme*, sistematizată în clasa Hormogonephyceae, ordinul Nostocales, familia Nostocaceae, genul Nostoc. Specia *Nostoc flagelliforme* este utilizată pe larg în alimentație având efecte benefice asupra organismului uman și animal. Se consideră că consumul de *Nostoc flagelliforme* tratează tusa, pneumonia, abcesele pulmonare, hipertensiunea arterială, obezitatea, rahitismul și malnutriția. Alga *Nostoc flagelliforme* se administrează ca supliment pacienților după intervențiile chirurgicale acționând ca remediant. În medicina tradițională chineză alga *Nostoc flagelliforme* se utilizează de mai bine de 400 de ani pentru tratarea diverselor boli, cum ar fi diareea, hipertensiunea arterială și hepatita [2,11].

Habitatul și cultivarea speciei *Nostoc flagelliforme*

Din cele circa 100 de specii din genul Nostoc, alga *Nostoc flagelliforme* are unele particularități ecologice și fiziologice specifice, prin care se deosebește de celelalte specii [11]. Această specie habitează în masă solurile bogate în carbonați de calciu ale regiunilor cu climă uscată. *Nostoc flagelliforme* poate fi întâlnită

mai des în nordul Chinei, ce pare a fi o zonă preferată de această specie [11]. Această algă a fost întâlnită aproape în toate zonele cu climă semiaridă, cum ar fi Rusia, Texas, Mexic, Africa, Algeria, Cehoslovacia, Franța, Japonia, Mongolia, Maroc, Somalia, SUA etc. [20]. Alga *Nostoc flagelliforme* se întâlnește și în regiunile cu climă moderat-continentală, în același rând și pe solurile din raioanele de sud ale Moldovei [21].

Cultivarea speciei *Nostoc flagelliforme* se realizează după procedee și tehnici specifice cultivării algelor cianofite. Ea se cultivă atât în condiții de laborator, cât și în câmp, pentru experimentare și pentru consum. Unii autori menționează că cultivarea algei *Nostoc flagelliforme* în condiții de câmp generează creșterea lentă a biomasei, cu rata anuală de creștere mai mică de 6% [2]. Cultivarea masivă a algei, în condiții naturale, de mult timp se efectua în China. Datorită proprietăților sale, alga *Nostoc flagelliforme* a început a fi pe larg exploatată și colectată de chinezi. Colectarea extinsă și necontrolată a biomasei algei *Nostoc flagelliforme* a dus la deșertificarea unor zone întinse din nordul Chinei. Ca rezultat, exploatarea ei a fost interzisă de către Consiliul de Stat al Republicii Populare Chineze, iar în anul 1999, în scopul menținerii speciei, Ministerul de Silvicultură din China a numit alga *Nostoc Flagelliforme* plantă protejată de categoria II. Astfel, în anul 2000 colectarea și comercializarea algei *Nostoc flagelliforme* în China a fost strict interzisă, aceasta începând a fi cultivată în condiții de laborator [7,2,3].

Cultivarea în condiții de laborator s-a dovedit a fi dificilă, dar nu imposibilă, pentru perioade lungi de timp. Cultivarea algei *Nostoc flagelliforme* în condiții de laborator este mai eficientă, deoarece permite dirijarea factorilor de mediu și asigurarea unei cantități înalte de biomasă. Cercetările efectuate demonstrează că cultivarea în laborator a algei *Nostoc flagelliforme* pe mediile nutritive Fogg, Gusev, Gromov-6, Drew și Z-8 asigură majorarea cantității biomasei algale de 5,85-15,57 ori într-o perioadă de 12 zile [6].

Însă, cultivarea în condiții de laborator a algei *Nostoc flagelliforme* trebuie efectuată cu precauție respectând condițiile de iluminare (1000-3000 lux), temperatură (25-35°C), agitare, utilizând mediile nutritive Gusev, Gromov-6, Fogg, Drew, Z-8, Bg-11 etc. [6,11]. Asigurarea acestor condiții face ca biomasa algală să fie mai costisitoare. Pentru minimizarea costului biomasei algei *Nostoc flagelliforme* se propune utilizarea mediilor nutritive ieftine, preparate pe baza combinării diverselor deșeuri ale animalelor. Cultivarea algei *Nostoc flagelliforme* pe medii nutritive compuse din combinarea deșeurilor animaliere permite obținerea unei cantități a biomasei algale de 11,42-22,56 ori mai mari decât cantitatea inoculului în decursul a 15 zile [14].

Unii autorii [17,1] consideră că cultivarea în condiții de laborator a algei *Nostoc flagelliforme* pe medii lichide poate contribui la modificarea proprietăților chimice și fizice ale masei gelatinoase care înconjoară coloniile și a conținutului de substanțe biologice active din celule.

Cu toate acestea, pentru menținerea, studierea și experimentarea speciei, este absolut necesară cultivarea în condiții de laborator.

Conținutul de substanțe biologice active în biomasa algei *Nostoc flagelliforme*

Nostoc flagelliforme este una dintre algele care conține practic toate grupele de substanțe biologice active (proteine, aminoacizi, acizi grași, vitamine, lipide, macro- și microelemente etc.), de aceea este utilizată pe larg ca supliment nutritiv necesar organismului uman și animal.

Biomasa algei *Nostoc flagelliforme* conține 20-23% proteine (19 aminoacizi, dintre care opt sunt esențiali), 56-57% glucide și, respectiv, 5-7% lipide [11]. De asemenea, pe lângă conținutul bogat în proteine și glucide, biomasa algei conține și alte elemente chimice necesare derulării eficiente a funcțiilor organismului uman, cum ar fi: Ca – 1,8%; N – 3,2%, P – 0,1%; C – 25%; Mg – 0,27%; I – 0,25%; Zn – 12,8 ppm; Mn – 22,5 ppm; Co – 2,87 ppm. Pe lângă acestea, biomasa algei *Nostoc flagelliforme* este și sursă de energie (189 kcal/100g) și de vitamine: Vitamina E – 0,07 mg/100g, Riboflavina – 0,54 mg/100g, Niacina – 0,9 mg/100g, Tiamina – 0,15 mg/100g etc. [2,11].

Un mare interes prezintă concentrația înaltă în biomasă a ficobiliproteinelor cu acțiuni terapeutice, anti-oxidante. Conținutul acestora în biomasa algală constituie: ficocianina – 0,94%, aloficocianina – 2,2%, ficoeritrina – 3,2% din masa absolut uscată a algei [13].

Concept al utilizării biomasei algei *Nostoc flagelliforme*

Specia *Nostoc flagelliforme* a fost utilizată de către chinezi încă din cele mai îndepărtate timpuri, timp de sute de ani, datorită valorilor sale comestibile și curative, fiind considerate ca mare delicatete [8,11]. Populația Chinei consumă alga *Nostoc flagelliforme* nu pentru lipsa de alimente, ci pur și simplu pentru proprietățile sale deosebite. *Nostoc flagelliforme* nu are niciun gust special, chinezii o prepară cu diferite condimente care îi conferă gustul.

Biomasa algei *Nostoc flagelliforme* este o sursă alimentară inofensivă. Netoxicitatea algei *Nostoc flagelliforme* a fost demonstrată și în cazul administrării ca supliment în nutriția șobolanilor în condiții de laborator. În lotul cu administrare de algă nu s-au înregistrat abateri ce țin de comportament și nici cazuri fatale printre animale. Din contra, aceasta a condus la îmbunătățirea unor parametri morfologici, ca: creșterea greutatei corporale, a indicatorilor oftalmologici și îmbunătățirea indicilor hematologici [4].

Pe lângă utilizarea algei *Nostoc flagelliforme* în consumul uman ca supliment alimentar, ea este folosită și în calitate de sursă medicinală de valoare. Acțiunea curativă a algei este argumentată de compușii specifici și proprietățile sale. Un spectru al compușilor cu acțiune antimicrobiană a fost depistat în extractele celulare și în produsele extracelulare ale unor specii de *Nostoc*, cum ar fi *N. commune* și *N. flagelliforme*, iar extractul de *Nostoc flagelliforme* s-a dovedit să exercite acțiune antitumorală datorită prezenței polizaharidelor [4,5]. Din biomasa algei *Nostoc flagelliforme* sunt obținute mai multe preparate farmaceutice. Unul dintre cele mai populare este preparatul Nostoflan – polizaharidă cu proprietăți acide, care are acțiune antivirală (inhibă capacitatea virusurilor de a se reproduce) prin inhibarea replicării virusurilor herpetice HSV-1, HSV-2, citomegalovirusului uman și a virusului gripal A [15,9]. A fost studiată și acțiunea Nostoflanului asupra virusului Cocsachi și adenovirusurilor, însă deocamdată nu a fost obținut un efect pozitiv [9].

Un alt studiu [15,10] evidențiază o polizaharidă importantă – NFPS2 purificat din exopolizaharidele celulelor algei *Nostoc flagelliforme* în suspensie lichidă, care este bogată în glucoză, galactoză, xiloză, manoză (Tab.1).

Tabelul 1

Componența comparativă a unor polizaharide obținute din biomasa algei *Nostoc flagelliforme* [15,10]

Polizaharidul	Conținutului specific, mol%			
	Glucoză	Xiloză	Galactoză	Manoză
NFPS2	43,2	20,6	29,9	6,3
Nostoflan	42,8	29,9	20,7	6,6

Este demonstrat de asemenea și efectul antitumoral al exopolizaharidelor din biomasa algei *Nostoc flagelliforme* care inhibă creșterea celulelor tumorale Hela, posedând o rată de inhibiție de 32,22–37,32% [16].

Biomasa algei *Nostoc flagelliforme* este utilizată și ca sursă de Vitamina C și β - caroten, care se găsesc în cantități mult mai înalte decât în unele legume, ca morcovii, roșiile și chiperii roșii [19]. Conținutul de vitamină C în biomasa algei *Nostoc flagelliforme* este mai înalt decât în biomasa altor specii de alge. De exemplu, biomasa acestei alge conține 131,4 mg/100g de Vitamina C, iar alga *Enteromorpha linza* – 20,6 mg/100g, *Laminaria japonica* – 11,3 mg/100g, *Porphyra haitanensis* – 112,5 mg/100g și *Undaria pinnatifida* – 17,2 mg/100g. Conținutul de β -caroten este la fel semnificativ, depășind 6,42 mg/g [16].

Concluzii

Alga *Nostoc flagelliforme* este o cianofită care poate fi cultivată în condiții de câmp și de laborator, conține practic toate grupele de substanțe biologice active, de aceea este utilizată pe larg ca supliment nutritiv. Cele mai importante substanțe biologice active conținute în celulele algei *Nostoc flagelliforme* sunt glucidele, proteinele, lipidele, vitaminele, macro- și microelementele. Biomasa algei este inofensivă și se utilizează ca sursă pentru obținerea unor preparate medicamentoase cu vaste acțiuni. Astfel, această specie reprezintă un obiect biotehnologic și o sursă valoroasă alimentară ce merită toată atenția cercetătorilor.

Bibliografie:

1. BI YONG-HONG, HU ZHENG-YU. Influence of Temperature, Nutrients and Light Intensity on the growth of *Nostoc flagelliforme*. In: *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2004, vol.4, no.3.
2. DAI Z. J. Review on the research of *Nostoc flagelliforme*. Ningxia Univ., 1992, p.71-77.
3. DVORNYK, V., NEVO, E. Genetic polymorphism of cyanobacteria under permanent natural stress: A lesson from the „Evolution Canyons”. In: *Research in Microbiology*, 2003, no.154, p.79-84.
4. TAKENAKA, H. et al., Safety Evaluation of *Nostoc flagelliforme* (Nostocales, Cyanophyceae) as a Potential Food. In: *Food and Chemical Toxicology*, 1998, vol.36, no.12, p.1073-1077.
5. HUANG, Z.B., LIU, Y.D., PAULSEN, B.S. and KLAVENESS, D. Studies on polysaccharides from three edible species of *Nostoc* (Cyanobacteria) with different colony morphologies: Comparison of monosaccharide compositions

- and viscosities of 190 polysaccharides from field colonies and suspension cultures. In: *Journal of Phycology*, 1998, 34(6), p.962-968.
6. STRATULAT, I., DOBROJAN, S., ȘALARU, V. Cultivarea algei *Nostoc flagelliforme* pe diferite medii nutritive. In: *Buletinul Științific, Revistă de Etnografie, Științele Naturii și Muzeologie*, 2012, nr.16(29), p.81-86.
 7. JIA, S.R., SU, J.Y. and QIAO, C.S. *Method of Nostoc flagelliforme cells cultivation and the Polysaccharides production*. China Patent, 2006, ZL 03119101.0.
 8. JIANG, C.X. Introduction to Facai. In: *J. Ningxia Univ. Nat. Sci.*, 1981, no.2, p.93-97 (in Chinese).
 9. KANEKIYO, K., HAYASHI, K., TAKENAKA, H., LEE, J.B., and HAYASHI, T. Anti-herpes simplex virus target of an acidic polysaccharide, nostoflan, from the edible blue-green alga *Nostoc flagelliforme*. In: *Biological & Pharmaceutical Bulletin*, 2007, vol.30, p.1573-1575.
 10. KANEKIYO, K., LEE, J.-B., HAYASHI, K. et al. Isolation of an antiviral polysaccharide, nostoflan, from a terrestrial cyanobacterium, *Nostoc flagelliforme*. In: *J. Nat. Prod.*, 2005, no.68, p.1037-1041.
 11. KUNSHAN, G. Chinese studies on the edible bluegreen alga, *Nostoc flagelliforme*: a review. In: *Journal of Applied Phycology*, 1998, nr.10, p.37-49.
 12. PIETRA, F. *A Secret World: Natural Products of Marine Life*. 1-st ed. Birkhäuser, Basel, Switzerland, 1990.
 13. ȘALARU, V., USTUROI, R., ȘALARU, V. *Nostoc flagelliforme* (Berk.et Curt.) Elenk – o nouă sursă de substanțe biologice active. În: „*Probleme actuale ale microbiologiei și biotehnologiei*”. Conferință științifică națională cu participare internațională. Chișinău, 2009, p.141-142.
 14. DOBROJAN, S., GORBATENCO, C., DOBROJAN, G., STRATULAT, I. Cultivarea algei *Nostoc flagelliforme* pe medii obținute pe baza deșeurilor de la complexurile zootehnice. În: *Studia Universitatis*, 2012, nr.1(51), p.19-22.
 15. SHIRU, JIA, HAIFENG, YU, YONGXIAN, LIN, YUJIE, DAI. Characterization of extracellular polysaccharides from *Nostoc flagelliforme* cells in liquid suspension culture. In: *Biotechnology and Bioprocess Engineering (Impact Factor: 1.28)*, 2007, no.12(3), p.271-275. DOI:10.1007/BF02931103
 16. SIJUN, YUE, SHIRU, JIA, JIN, YAO, YUJIE, DAI. Nutritional analysis of the wild and liquid suspension cultured *Nostoc flagelliforme* and antitumor effects of the extracellular polysaccharides. In: *International Conference on Future Information Engineering (FBIE)*, 2010, China, p.72-75.
 17. WANG, F.Z. and ZHANG, Y. Water-holding capacity and nitrogen fixation of *Nostoc flagelliforme*. In: *Chinese Bulletin of Botany*, 1988, no.5, p.93-95.
 18. WHITTON, B.A., POTTS, M. Introduction to the cyanobacteria. In: *The Ecology of Cyanobacteria: Their Diversity in Time and Space*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000, p.1-11.
 19. CHEN, Y., ZANG, R., HU, Q. Rapid determination of β -carotene in fresh fruits and vegetables. In: *Food Science*, 2008, no.29, p.406-407 (in Chinese with English abstract).
 20. ЕЛЕНКИН, А. *Синезеленые водоросли СССР*. Специальная часть 2. Москва-Ленинград: АН СССР, 1949. 1908 с.
 21. ШАЛАРУ, В.В. *Почвенные водоросли естественных и искусственных фитоценозов Республики Молдова*: Автореф. дис. докт. биол. наук. Кишинев, 1996. 47 с.

Notă: Cercetările au fost efectuate în cadrul Proiectului: 14.819.02.05A

Prezentat la 16.08.2014

ISTORIA CERCETĂRII FLOREI ȘI VEGETAȚIEI SINANTROPE A REPUBLICII MOLDOVA ȘI A TERITORIILOR LIMITROFE

*Mihai MÂRZA, Natalia BURACINSCHI,
Vladislav GRATI, Eliza MÎRZA, Iulian MAMAI*

Universitatea de Stat din Moldova

În baza analizei de retrospectivă s-a constatat că flora și vegetația sinantropă a Republicii Moldova și, parțial, a teritoriilor adiacente poate fi delimitată în următoarele etape evolutive:

1. Etapa de inițiere, cuprinsă între prima jumătate a sec. XVI și prima jumătate a sec. XIX. Au fost publicate listele speciilor de plante din limitele anumitor teritorii geografice sau administrative.
2. Etapa cercetărilor fizico-geografice, cuprinsă între anii 60 ai sec. XIX și anii 20 ai sec. XX. Cercetările floristice erau completate cu investigații fitogeografice.
3. Etapa cercetărilor ecologo-fitocenologice, declanșată mai pronunțat de la mijlocul sec. XX – este etapa actuală. Se manifestă prin realizarea în cercetări a metodelor floristice, fitogeografice și ecologice.

Cuvintele-cheie: floră sinantropă, vegetație, cercetări științifice, specii adventive, buruieni, geobotanist, asociații vegetale, biotopuri degradate, fitocenoză, migrație, plante ruderales, plante segetale.

SYNANTHROPIC FLORA AND VEGETATION OF MOLDOVA AND NEIGHBORING AREAS RESEARCH HISTORY

Based on retrospective analysis was found that synanthropic flora and vegetation of Moldova and partly adjacent territories can be divided into the following stages of evolution:

1. Initiation step, from the first half of the XVI century – first half of the XIX century. Lists of plant species within certain geographical or administrative areas were published.
2. Physical and geographical research step, from 60s of XIX century and 20s of the XX century. Floristic researches were completed with phytogeographical investigations.
3. Ecological-phytocenologic research step, triggered more pronounced at mid. XX century – is the current stage. It manifests through achievement in floristic, phytogeographic and ecological research methods.

Keywords: synanthropic flora, vegetation, scientific research, adventive species, weeds, geobotanist, plant associations, biotopes degraded, phytocenosis, migration, ruderal plants, segetal plants.

Primele indicații privitor la flora și vegetația teritoriului în studiu se datează din secolul XVI [1]. Informații mai ample ce țin de floră, atât spontană autohtonă, cât și sinantropă le găsim în lucrările lui Д.Кантемир [100].

Un șir de mențiuni floristice sunt consemnate de către M.Bieberstein [5] și V.Besser [4], care publică în limba latină o listă de 1632 specii de plante vasculare „*Basarabia cistyroica*”. А.Хыждеу în 1836 [158] și Ch.Tardent în 1842 [68] de asemenea publică date ample privitor la flora spontană și cultivată a Basarabiei.

În a doua jumătate a secolului XIX, pentru regiunile din vecinătate C.Ledebour [30] publică noi date despre componența floristică și repartiția speciilor sinantropice, acțiune care indisolubil este legată de studiul florei acestor regiuni în ansamblu. Aici autorul descrie 146 familii, 1139 genuri și 6853 specii. Această lucrare, la care au participat și alți botaniști germani, precum Feuze, E.Meier, Griseb, este scrisă în limba latină și conține descrierea și repartiția geografică a tuturor speciilor cunoscute. În anul 1883, E.Trautvetter [75] publică o anexă la „Florai” lui Ledebour, unde sunt incluse 6106 specii (editată în operele colaboratorilor Grădinii Botanice din Petersburg, vol.8, 1883 și vol.9, 1884).

Rezultatele cercetărilor de mai mulți ani ale lui A.Doengingk [24,25] sunt prezentate sub formă de liste floristice, care însumează 400 specii, dintre care 80 sunt indicate ca buruieni. Tot aici se fac unele indicații fenologice. Autorul este și unul dintre primii organizatori ai studiilor agronomice în Basarabia. El a elaborat metode de prelucrare a livezilor, viilor etc. A găsit remedii de luptă contra buruienilor și dăunătorilor. E.Lindemann [31] publică lista a 750 specii, majoritatea cărora sunt din împrejurimile orașului Chișinău. Autorul enumără și speciile descrise de Н.Срединский [155], A.Doengingk [25,26] și de alți botaniști. Rezultatele cercetărilor, realizate anterior, pe parcursul a cca 30 de ani, sunt generalizate de către V.Besser în 1822 [4], care publică lista a 1606 specii de plante.

Materiale floristice fundamentale pentru cunoașterea florei Basarabiei au fost adunate de către acad. В.Липский, profesor la Universitatea din Odesa [118,119], și de Н.Зеленский [98]. Cercetând partea de sud a Basarabiei, В.Липский [118] scrie: „Vegetația de stepă s-a păstrat aici pe sectoare nu prea mari, pe terenuri de pământ neutilizate (pante abrupte, râpi etc.)”. Atât în baza cercetărilor individuale, cât și a studierii critice a materialelor autorilor precedenți, a fost editată lista speciilor ce enumără 1200 taxoni, dintre care 136 sunt plante sinantropice. În această lucrare, care nu și-a pierdut actualitatea până în prezent, autorul pune în discuție, pentru prima dată, legăturile floristice ale diferitelor teritorii. În altă lucrare [119] В.Липский include rezultatele cercetărilor, anexele la prima publicație, și informații concise despre plantele din județul Orhei, colectate de către V.A. Bezvali.

Un aport important în studierea florei Basarabiei aparține botanistului Н.Зеленский [98], care, din însărcinarea Consiliului de gubernie al Basarabiei, a studiat în 1880 învelișul vegetal al Basarabiei de Sud. În eseu „Отчет о ботанических исследованиях Бессарабии” autorul indică următoarele specii de buruieni: *Canabis sativa*, *Cuscuta europaea*, *Conyza canadensis*, *Euclidium syriacum*, *Lepidium perfoliatum*, *Matricaria chamomilla*, *Oenothera biensis*, *Setaria italica*, *S. verticillata*, *S. viridis*. O parte din ierbarul colectat de el de pe teritoriul Basarabiei se păstrează în colecțiile ierbarului Grădinii Botanice (Institutului) a AȘM, în care sunt expuse un șir de specii sinantropice.

Date floristice și paleobotanice ample și sigure sunt cuprinse în lucrările remarcabile ale botanistului И.Шмальгаузен [170,171]. La întocmirea primei lucrări el a folosit și materialul ierbarizat de către Eismond. Aici, pentru Basarabia se indică 253 specii de plante sinantropice, indigene și adventive. Printre acestea amintim: *Beckmania eruciformis*, *Diploaxis muralis*, *Dracocephalum moldavica*, *Euclidium syriacum*, *Geranium pyrenaicum*, *Hibiscus trionum*, *Kochia scoparia*, *Lepidium draba*, *Lycium barbatum*, *Myagrum perfoliatum*, *Orobanche ramosa*, *Physalis alkekengi*, *Rapistrum perenel*, *Tragus racemosus*, *Tribulus terrestris*, *Vicia pannonica*, *Xanthium spinosum*, *Zygophyllum fabago*. În cea de a doua lucrare [171] И.Шмальгаузен enumără, pentru Basarabia de Sud, 207 specii segetale și ruderales, printre care mai răspândite sunt: *Abutilon avicennae*, *Artemisia absinthium*, *Avena fatua*, *Campanula rapunculoides*, *Centaurea cyanus*, *Ceratocarpus arenarius*, *Chenopodium album*, *Cynodon dactylon*, *Fumaria officinalis*, *Heracleum sibiricum*, *Medicago falcata*, *Papaver rhoeas*, *Peganum harmala*, *Rapistrum perenne*, *Stellaria graminea*, *Thlaspi perfoliatum*, *Vicia pannonica* etc. Ca plante sălbatice pentru Basarabia se indică: *Amaranthus albus*, *A.blitum*, *A.retroflexus*, *Datura stramonium*, *Hyoscyamus niger*, *Oenothera biensis*, *Oxalis stricta*. Autorul consideră că aceste specii sunt pe deplin naturalizate în Rusia de Mijloc și în cea de Sud. Ca obișnuite, neconstatându-se adventivitatea lor, se enumeră: *Erigeron acer*, *Panicum capillare*, *P.milliaceum*, *Xanthium strumarium* etc. Ca plante rare sunt indicate: *Cuscuta breviflora*, *Hyoscyamus albus*, *Kochia scoparia*, *Physalis alkekengi*.

Majoritatea lucrărilor editate în sec. XIX, privind studierea lumii vegetale a Basarabiei, poartă un caracter local și exclusiv floristic, iar listele erau prezentate fără indicarea localităților de colectare și cu unele erori de determinare. La sfârșitul sec. XIX și începutul sec. XX, în perioada valorificării terenurilor de stepă și extinderii suprafețelor arabile, apare necesitatea studierii buruienilor, cu scopul combaterii lor numerice în cadrul culturilor. În 1904 ia ființă la Chișinău „Societatea basarabeană de științe naturale”, cu o secție de științe agricole. În această perioadă se organizează stații experimentale ale Societății basarabene de științe naturale, unde se studiază dăunătorii și buruienile culturilor agricole. Lucrările științifice ale societății au apărut în 9 volume între anii 1906-1917. Tot în această perioadă apar lucrările botanistului Н.Окиншевич [143, 144]. Printre cele 904 specii identificate de Н.Окиншевич [143] se enumeră și 144 specii de buruieni. La sfârșitul lucrării autorul indică un șir de specii noi pentru Basarabia, cum sunt: *Brassica eruca* (*Eruca sativa*), *B.tenuifolia* (*Diploaxis tenuifolia*), *Cirsium arvense*, *C. setosum*, *Erigeron annuus*, *Polygonum aviculare*, *P.incanum*, *P.tomentosum*, *Senecio jacobaea*, *Sisymbrium sinapistrum* (*Sisymbrium altissimum*), *Spergula arvensis*, *Stenactis annua*. A doua lucrare semnată de Н.Окиншевич [144] poartă un caracter botanico-geografic. Aici sunt consemnate principiile de bază, care condiționează repartiția învelișului vegetal de pe teritoriul Basarabiei.

O contribuție esențială la cercetarea florei Basarabiei a adus renumitul botanist și fondator al fitocenologiei genetice И.Пачоский [145-147], care primul a introdus termenul *fitocenologie*. Între anii 1898 și 1922 И.Пачоский a studiat buruienile segetale ale fostei gubernii Herson. Cercetătorul a efectuat excursii botanice în Codrii Basarabiei, stepa Bălților și plaviile Dunării. Lucrarea lui [145] este dedicată istoriei dezvoltării și provenienței vegetației acestei regiuni, inclusiv a Basarabiei. Aici el demonstrează că flora stepei basarabene

parțial aparține silvostepii central-europene, fiind situată la contactul a trei regiuni floristice. Tot aici sunt cuprinse și date fragmentare despre istoria și originea buruienilor aborigene și adventive. Autorul consemnează „buruienile noastre” (dacă vom exclude din componența lor, de exemplu, plantele americane, a căror pătrundere, fără îndoială, încă nu s-a terminat) sunt formate din elemente foarte vast răspândite, chiar din vremurile străvechi. Nu este posibilă, însă, o indicare sigură a Patriei acestei multitudini de specii. Și totuși, nu vom greși, dacă vom privi situația în ansamblu, luând în considerare faptul că buruienile (cu excepția celor segetale), cele promovate de noi din voința sau contra voinței noastre, precum *Agrostemma githago*, *Centaurea cyanus*, *Lolium linicola*, *L.temulentum*, dar și cele adventive, care de obicei dispar repede după ce au apărut, prezintă în mod excepțional o serie de elemente locale. În continuare И.Пачоский constată că diversitatea plantelor, pe care noi le numim buruieni, cresc bine și în alte condiții. Ele pot fi considerate specii aborigene. Drept exemplu poate servi specia *Papaver dubium*, care crește destul de abundent prin semănături și prin pârlouge, dar, în același timp, crește și pe pante calcaroase înerbate și printre tufișuri. De aceea, И.Пачоский consideră că acele locuri sunt primare, iar cele din semănături sunt secundare. Referindu-se la speciile: *Alyssum minimum*, *A.rostratum*, *Centaurea diffusa*, *C.scabiosa*, *C.solstitialis*, *C.stereophylla*, *Cephalaria transilvanica*, *Eragrostis poaeoides*, *Euphorbia agraria*, *E.glareosa*, *Hierochloa odorata*, *Lathirus tuberosus*, *Linaria biebersteini*, autorul consideră că ele sunt de proveniență locală, nemaivorbind de speciile genurilor *Elytrigia*, *Salsola* etc. În rezultatul cercetărilor efectuate И.Пачоский ajunge la concluzia că din cele mai răspândite buruieni numai un număr restrâns sunt adventive. Printre acestea se enumeră: *Agrostemma githago*, *Avena fatua*, *Datura stramonium*, *Xanthium sp.* Majoritatea buruienilor revin elementelor locale, care au migrat spre locurile cu covorul vegetal natural degradat sau se află pe cale de degradare. Din elementele adventive puțin răspândite И.Пачоский enumeră: *Amaranthus albus*, *Centaurea solstitialis*, *Elymus crinatus*, *Hypocoum pendulum*, *Peganum harmala*, *Turgenia latifolia*, *Zygophyllum sp.* Autorul consideră că vegetația adventivă preferă, în cea mai mare parte, locurile degradate. Rolul principal în migrarea speciilor aparține omului. Plantele adventive, neavând condiții favorabile, pot deodată să dispară sau să se fixeze pe locuri noi, fiind considerate în continuare aborigene. Astfel, este foarte greu de a constata caracterul lor adventiv. După părerea autorului, plantele adventive preferă spații specifice de creștere și consideră, că termenii „buruieni” și „adventive” nu trebuie identificați, fiindcă nu toate speciile de buruieni sunt adventive, precum nu toate speciile adventive devin buruieni.

În lucrările științifice ale Societății basarabene de științe naturale И.Пачоский a publicat rezultatele cercetărilor floristice, în care se citează lista speciilor compusă din 841 denumiri, inclusiv buruienile [146]. Printre cele mai agresive autorul amintește: *Avena fatua*, *A.persica (A.ludoviciana)*, *Elytrigia repens*, *Hierochloa odorata*, *Salsola australis*, *Setaria sp.*, *Sinapis arvensis*, *Sonchus arvensis*.

În aceeași lucrare И.Пачоский consemnează caracterul adventiv al speciei *Spergula arvensis*, care pentru prima dată a fost descrisă pentru Basarabia de către Н.Окиншевич. Neluând în considerare faptul că lucrarea poartă un caracter floristic, autorul expune aici și unele date despre vegetație. И.Пачоский este primul geobotanist, care a schițat compoziția floristică a principalelor asociații vegetale din Basarabia [148]. Cercetând compoziția taxonomică a florei Basarabiei, remarcă faptul că ea este compusă, în cea mai mare parte, din forme caracteristice Europei de Vest. Însă, în partea sudică a Basarabiei găsim și elemente estice. În continuare autorul scrie: „Minunatei flore basarabene trebuie să i se acorde atenție deosebită, întrucât este o floră foarte originală”.

Privitor la vegetația Basarabiei, autorul consideră că învelișul natural al Basarabiei este constituit din două tipuri principale: de stepă și de pădure, iar celelalte tipuri de vegetație sunt reprezentate sub formă de pete neînsemnate în partea de sud a țării. În continuare И.Пачоский scrie: „Basarabia, cu excepția părții sale de nord-vest, care se mărginește cu Bucovina, reprezintă o țară de stepă la extrema de sud și de silvostepă în restul teritoriului”. Tot în această lucrare И.Пачоский descrie parțial și flora sinantropă. În acest context autorul menționează: „În timpul de față, așa-numita vegetație sinantropă (buruieni), compusă în majoritate din plante necaracteristice (netipice) sau în genere puțin adaptate să formeze asociații compacte și constante, ocupă în Basarabia orice teritoriu în care omul manifestă o activitate sporită, teritoriu destul de vast”. Neavând intenția de a cerceta în mod special flora sinantropă a Basarabiei, autorul se referă la cele mai dăunătoare buruieni din regiune, printre care enumără: *Avena fatua*, *Salsola australis*, *Setaria glauca* etc.

Privitor la biologia unor specii, И.Пачоский remarcă: „*Avena fatua* și *A.persica* își împrăștie semințele înaintea colectării culturilor agricole și de aceea ele se acumulează sub formă de rezerve mari în sol; *Sonchus*

arvensis – această plantă perenă, la care, ca factor de inundare a terenurilor servesc nu semințele, ci sistemul radicular; *Setaria viridis* – răspândită în partea de sud a Basarabiei, iar *S.glauca* – în cea de nord; *Centaurea cyanus* este caracteristica pentru centrul Rusiei (în Basarabia crește doar la nord)".

Aproape în aceeași perioadă mai apar două lucrări ale lui И.Пачоский [147,149], la care a colaborat și botanistul farmacist Gh.Grințescu, general-farmacolog – șef al Armatei Române, aflat atunci la Odesa. Chiar dacă aceste lucrări sunt consacrate guberniei Herson, autorul, ignorând frontierele administrative, include aici și unii reprezentanți ai florei Basarabiei. Speciile caracteristice pentru acest teritoriu sunt însoțite de notițe, în care se arată deosebirile lor de formele tipice. И.Пачоский (citată după [149]) a publicat date despre adâncimea sistemului radicular la câteva specii de buruieni, precum *Cirsium arvense* (circa 6 m), *Euphorbia walsteinii* (3 m), *Reseda lutea* (3 m) etc. Buruienile cu sistem radicular profund rezistă mai bine la secetă, exercitând o influență pronunțat negativă asupra plantelor de cultură. La Odesa se păstrează un ierbar cu cca 800 specii de plante (din cele 1733 specii culese în Basarabia).

Date despre buruieni găsim și în lucrarea lui Л.Берг [79]. În ea autorul scrie: „Cel mai des sunt înburuienite plantațiile agricole cu următoarele specii: *Avena fatua*, *A.persica*, foarte asemănătoare cu *A.sativa*. Ele cresc pe lanurile de grâu de primăvară, iar în cele de toamnă aproape că nu se întâlnesc. Un alt bici pentru plugari este susaiul, mai puțin dăunătoare: muștarul-de-câmp, neghina, rogaciul”. De menționat că ultima specie aproape că nu se întâlnește pe teritoriul Moldovei de astăzi.

Lucrări importante, consacrate studierii florei și vegetației sinantropice, aparțin botanistului rus А.Мальцев, care primul a formulat noțiunea de buruieni. În lucrarea sa [120] se conțin date despre apariția în Basarabia a speciei *Cuscuta arvensis*, plantă de origine americană, adusă mai întâi în Rusia, cu semințele de trifoi și lucernă.

În perioada 1918-1940, dintre botaniștii români care au cercetat și publicat date despre flora și vegetația Basarabiei un aport deosebit revine savantului T.Săvulescu, care împreună cu T.Rays au efectuat, în decurs de 7 ani, începând cu anul 1917, un șir de excursii în spațiul dintre Prut, Nistru și Dunăre. Ca rezultat au fost colectate peste 25000 foi de ierbar, care au servit bază pentru editarea unor lucrări capitale [65], în care, printre cele 608 specii de plante vasculare amintite se enumeră 121 specii de buruieni. Din numărul total de specii, 90 sunt noi pentru această provincie, inclusiv 10 specii de buruieni, și anume: *Adonis wolgensis*, *Amaranthus hibridus*, *Atriplex tatarica*, *Chenopodium filicifolium*, *Ch.murale*, *Euphorbia chamaesyce*, *E.falcata*, *E.humifusa*, *Phalaris canariensis*, *Raphanus raphanistrum*. Autorii au înregistrat pentru prima dată exemplare sălbătice de *Panicum capillare* și *Canabis sativa*. Monografia publicată ceva mai târziu în limba germană [66] poartă un caracter botanico-geografic, în care se descriu 929 specii de plante vasculare, printre care sunt citate 358 specii de plante sinantropice. Valoros în această lucrare este faptul că autorul delimitează plantele sinantropice din regiunea de stepă a Basarabiei în două grupe: ruderales și segetale. Pentru cele ruderales, autorul menționează că ele se întâlnesc în limita așezărilor umane, în majoritate fiind plante anuale. Cea mai mare parte din aceste specii s-au naturalizat, fiind componente ale asociațiilor primare (neruderalizate). Unele dintre aceste specii sunt adventive. Referindu-se la acest grup de plante, T.Săvulescu le consideră sinantropice și le împarte în mai multe categorii, precum: apofite, arheofite, neofite și ergaziofite.

Dintre aceste grupe mai numeroase erau apofitele cu 85 de specii, fiind urmate de ergaziofite – 10 specii, apoi de neofite și arheofite cu câte 10 și 5 specii, respectiv.

În continuare, T.Săvulescu caracterizează flora segetală a raionului de studiu. În acest context menționează: „Apariția celor mai multe plante segetale este legată de prelucrarea solului și de curățarea necalitativă a semințelor. În Basarabia solul rar se ară și astfel bulbii și rizomii au condiții prielnice pentru dezvoltare”. Este important faptul că autorul prezintă lista speciilor ce indică elementul floristic și elaborează raionarea botanico-geografică a Basarabiei, cu prezentarea hărții vegetației. Conform acestor materiale, covorul vegetal al Basarabiei este constituit din două formații: de pădure și de stepă, care sunt reprezentate prin diferite varietăți. Stepă și pădurea se interpătrund aproape peste tot, chiar și în centrul teritoriului, unde predomină pădurile. Zona de stepă și pădure este întreruptă pe alocuri de insule nu prea mari, ocupate de vegetație arenicolă, pietrofită sau palustră. И.Пачоский și T.Săvulescu la fel consideră că, în urma acțiunii antropice, în Basarabia aproape că au dispărut stepele, iar pădurile și-au micșorat cu mult spațiile. Din punct de vedere botanico-geografic, Basarabia nu formează o regiune aparte, dar este legată de teritoriile adiacente: raioanele de stepă – cu raioanele de vest ale Rusiei, iar cele de pădure – cu Europa Centrală. Pentru Basarabia, T.Săvulescu distinge trei provincii: 1) Provincia Dacică – partea de vest a Basarabiei, situată între Prut și frontiera de est a

răspândirii fagului; 2) Provincia Sarmatică – situată la est de la prima, până la Nistru; 3) Provincia Palepontică – ocupă sudul Basarabiei și se mărginește la nord cu litoralul de nord al fostei Mări Pontice (aproximativ linia Cahul-Tighina), de stepele tipice din preajma Mării Negre.

Referitor la răspândirea asociațiilor de stepă, T.Săvulescu scrie: „La sud Basarabia este ocupată de stepa Bugeacului, înlocuită fiind în centrul țării de o zonă de pădure, iar mai spre nord de această zonă este situată a doua regiune de stepă – stepele Bălțului și ale Hotinului, care se întind până la nordul Hotinului, trecând în Bucovina Basarabeiană. În limitele zonei de stepă, pădurea poartă un caracter de silvostepă”.

Caracterizând în general vegetația Basarabiei, T.Săvulescu o numește silvostepă de tip podolic, ca fiind un amestec dintre formația de stepă și silvostepă. Mai vechi tip de vegetație autorul consideră stepa, pădurea fiind formație ceva mai tânără, cuceritoare, în trecut, a nemărginitelor spații stepice.

Pentru flora Basarabiei, T.Săvulescu și C.Zahariadi [67] indică pentru prima dată următoarele specii de buruieni: *Chenopodium hybridum* var. *typicus* f. *glandulosum*, *Ch. vulvaria* var. *mycophyllum*, *Eragrostis cillianensis*, *Linaria ruthenica*, *Phleum paniculatum*, *Sorghum halepense*, *Xanthium italicum*, *X. orientale*, var. *canadense*, var. *echinatum*, var. *italicum*, var. *macrocarpum*, var. *longirostris*, var. *glabratum*, var. *divergens*.

Contribuții esențiale la studierea florei sinantropice aparțin profesorului de la Facultatea de Agronomie din Cluj I.Prodan, care în 1939 publică o lucrare [58] dedicată plantelor de cultură și buruienilor de pe teritoriul României și al Basarabiei, în care se conțin și informații cu privire la istoria și originea plantelor sinantropice. Autorul menționează că *Melissa officinalis*, *Mentha*, *Calendula officinalis*, *Atriplex hortensis* au fost introduse în perioada preromanică, la începutul formării poporului român. În continuare, se remarcă faptul că cca 130 specii au fost importate în ultimele două secole, printre care multe de proveniență americană, sud-africană și est-africană. Un șir de specii au fost introduse în cultură de către turci, iar astăzi cresc sălbăticit, precum *Peganum harmala*. Autorul abordează și problema distribuției plantelor ruderales și segetale, menționând aici că „Plantele ruderales și segetale, fie ele oricât de comune, sunt supuse legilor distribuției geografice. Numărul scade sau crește în dependență de creșterea sau scăderea temperaturii. În ținuturile cu temperatură mai ridicată, așa cum este Basarabia, numărul speciilor, de obicei, scade, iar în Transilvania și în Moldova, unde temperatura e mai scăzută, numărul lor crește. Sporirea lor mai depinde și de compoziția solului, în loese și nisip ele crescând destul de bine, iar într-un pământ gunoiat și umed – și mai bine”. În continuare, indică buruienile segetale ce cresc în semănăturile de grâu, orz, grâu și orz și secară, trifoișuri și lucernișuri, sparceță, in, cânepă, tutun, sfeclă, pepeni, prășitoare, grădini, vii, pepeniere, parcuri. În continuare, autorul prezintă conspectul florei ruderales și segetale din cuprinsul Țării Românești, care enumără 146 specii ruderales și 338 specii segetale.

Un interes deosebit în această lucrare prezintă clasificarea plantelor adventive în dependență de timpul migrației lor pe spațiul românesc. Autorul consideră ca Arheofite: *Amaranthus retroflexus*, *Digitaria sanguinalis*, *Xanthium spinosum*; Neofite: *Amaranthus albus*, *A.hybridus*, *Ambrosia artemisiifolia*, *Capsella rubella*, *Erigeron canadensis*, *Euphorbia chamasyce*, *E.humifusa*, *E.maculata*, *E.peplus*, *Fumaria parviflora*, *Galinsoga ciliata*, *G.parviflora*, *Cyclachaena xanthiifolia*, *Lepidium graminifolium*, *Chamomilla suaveolens*, *Oenothera bienis*, *Rudbeckia hirta*, *Sycios angulatus*, *Xanthium italicum*; Ergaziofite: *Avena sativa*, *Helianthus annus*, *H.tuberosus*, *Inula helenium*, *Kochia scoparia*, *Phalaris canariensis*, *Rudbeckia lacinata*, *Secale cereale*, *Setaria italica*.

În fine, descrie două asociații: una din Vechiul Regat, iar a doua – din Transilvania (*Hordietum murini* și *Cardietum acanthoides*). În lista speciilor se indică, pentru prima dată, specia adventivă *Cyclachaena xanthiifolia* Fresen.

Lucrări cu informații succinte sau mai amănunțite, dar extrem de valoroase despre buruienile dăunătoare semănăturilor, fânețelor, pajiștilor, conținând și date etno-botanice privitor la flora Basarabiei, au publicat și alți botaniști români, cum sunt Z.Panțu [55], A.Borza [9,10], E.Țopa [70,71], A.Aravat [2], A.Timuş [69], A.Buia [12].

Între anii 1933 și 1940 Facultatea de Agronomie a Universității din Iași a funcționat la Chișinău, unde au activat și au publicat lucrări, privitor la flora Basarabiei, prof. I.Bujorean [13-17] și alți botaniști.

După cel de-al Doilea Război Mondial în cercetarea florei spontane și sinantropice a R.Moldova s-au încadrat destul de activ atât specialiștii de la Academia de Științe a Moldovei, cât și de la instituțiile de învățământ din republică.

В.Андреев indică în lucrarea consacrată plantelor spontane folosite în alimentație [78] un șir de plante sinantropice ruderales și segetale. Printre acestea se enumeră: *Aegopodium podagraria*, *Atriplex hortensis*, *Chenopodium album*, *Cichorium inthybus*, *Heracleum sphondylium*, *Humulus lupulus*, *Malva neglecta*, *Phragmites australis*, *Sonchus sp.*, *Taraxacum officinale*, *Tusilago farfara*, *Urtica dioica*, *U.urens*.

В.Кононов separat și în colaborare cu В.Шаларь, Г.Шабанова și alții au publicat un șir de articole [102-110].

Т.Гейдеман, consacrat cercetător al florei și vegetației, în lucrarea sa capitală [81], din cele 2227 specii vasculare spontane și adventive semnalează 430 specii ca plante sinantropice necultivate, indicate și în alte publicații consacrate temei abordate [82-90].

Privitor la particularitățile corologice și ecologice ale plantelor sinantropice necultivate un interes deosebit prezintă publicațiile elaborate de: Т.Гейдеман, Л.Николаева [91], Т.Гейдеман, М.Харакоз [92], Т.Гейдеман, М.Космодемьянская și Л.Пожарисская [93], Т.Гейдеман, Л.Витко [94], Т.Гейдеман, Г.Симонов [95], Т.Гейдеман, А.Райлян [96]. În lucrarea autorilor Т.Гейдеман, Л.Николаева [91] un capitol special este consacrat buruienilor, pe care, după locul de trai, le divizează în următoarele grupe:

1. De arături (segetale), care îmburuienază cuturile agricole, inundând haturile, pârlagele;
2. De terenuri degradate (ruderales), ce cresc în localități, terenuri degradate, în lungul căilor de comunicație.
3. Buruienile ce vegetează pe terenuri naturale degradate, prin liziere, lunci, terenuri de stepă, pe care se înfăptuiește un pășunat intensiv;
4. De grădini (olearacee), care cresc în majoritate prin grădini pe suprafețe ameliorate și cu surplus de umezeală;
5. De livezi (horticole), care se situează pe terenuri prost lucrate din livezi și vii.

După proveniența lor, le împart în două grupe:

1. Apofite – reprezentanții florei locale, care migrează din habitatele lor naturale pe terenuri cultivate și cele degradate antropice. Ele se împart în: a) apofite stabile, care se dezvoltă printre plantele de cultură mai bine și mai abundent decât în grupările naturale; b) apofite nestabile, care sunt rămășițe ale grupărilor vegetale naturale și care s-au păstrat în plantații numai în primii ani după valorificare.

2. Antropofite – plante străine florei locale (cele adventive), care au fost importate de către om din alte regiuni ale Terrei.

Autorii Л.Николаева și Т.Гейдеман consideră că apofitele alcătuiesc 65% din numărul total de buruieni, dintre care 7% sunt pe larg răspândite, 19% – limitat, 9% se întâlnesc rar. După modul de viață, predomină anualele – 70%, bianualele – 18% și perenele – 12%. Aproximativ aceeași corelație se observă și la speciile adventive.

După timpul și perioada de înflorire, speciile aborigene se împart în două grupe: cu perioadă de înflorire scurtă – 1-2 luni (primăvara și în prima jumătate a verii) și cu perioada de înflorire îndelungată, adică 3-4 luni (de la mijlocul verii până la mijlocul toamnei). În linii generale, predomină speciile cu înflorire și fructificare îndelungată (3-4 și chiar 5 luni).

În această lucrare este menționat și faptul că cele mai bogate în buruieni sunt culturile de prășitoare, prost lucrate (floarea-soarelui, porumbul), la fel și grădinile, livezile, viile, unde se întâlnesc 54 specii de buruieni, dintre care 35 sunt anuale. Acestea nu sunt legate de o cultură anumită, dar migrează de la un teren la altul. Se enumără 27 specii antropofite, imigrate pe teritoriul R. Moldova din alte regiuni.

În componența floristică a comunităților vegetale de luncă din R. Moldova А.Пожарисская [151] a identificat 877 specii de plante ierboase, dintre care 132 specii sunt buruieni, în temei specii întâmplătoare.

И.Молькова [121] accentuează că în R.Moldova vegetează 14 specii ale genului *Chenopodium* (neluând în considerare *Ch.ambrosoides*, care se cultivă, iar *Ch.murale* este cunoscut numai din colectările lui Бужorean din anul 1937).

În rezultatul cercetărilor reprezentanților fam. *Poaceae* din Republica Moldova Г.Шабанова [159-162] a identificat peste 150 specii spontane. Componența floristică a fost completată cu peste 20 de specii noi. Iar peste 50 de specii sunt sinantropice, dintre care 11 adventive.

Cercetând structura actuală a pădurilor de gârneț, Л.Николаева [142] remarcă faptul că în acest tip de vegetație habitează 431 specii, dintre care 181 sunt sinantropice necultivate.

М.Космодемьянская [112] pentru vegetația de luncă indică în total 213 specii, dintre care 68 sunt considerate buruieni.

Lucrări monografice, susținute apoi ca teze de doctorat, consacrate unor genuri sau familii din flora R. Moldova cu indicarea și speciilor de buruieni, au fost elaborate de către autorii lucrărilor [3,27,52,76,97, 99, 111,115,122,150,153,169].

Gh.Postolache face în [56] o generalizare a tuturor datelor despre vegetația ruderală și segetală din R. Moldova. Autorul consideră că în prezent flora ruderală și segetală a R. Moldova constă din 354 specii, care fac parte din 196 genuri și 43 familii.

Г.Постолаке и А.Истратий [152] prezintă o listă de 108 specii de plante vasculare, dintre care 80% sunt buruieni, ceea ce atestă o degradare avansată a covorului vegetal.

Studiind componența floristică și spectrul de parazitare a speciilor de cuscută din flora Basarabiei, S.Nistor și A.Negru [94] conchid că familia este reprezentată prin 12 specii (5,1% din numărul total de specii existente pe Terra).

O contribuție considerabilă la cercetarea florei și vegetației riverane din stânga Prutului aparține autorilor T.Burac și D.Mițitelu [18-22], care au înregistrat peste 20 de specii noi pentru zona în studiu. Din numărul total de specii (1034) înregistrate aici cca 50% sunt sinantropice, ceea ce denotă gradul majorat de presiune antropică asupra covorului vegetal din lunca Prutului.

Cercetări asupra particularităților biologice și fenologice ale buruienilor de carantină și ale plantelor parazite au efectuat И.Брайко și Н.Райлян [80]. Se indică 14 specii de carantină, dintre care până în prezent pe teritoriul R. Moldova au fost identificate trei.

Valoroase informații despre rămășițele plantelor din săpăturile arheologice se conțin în lucrările cu caracter paleoetnobotanic publicate de З.Янушевич [172,173].

Sugestii și concepții originale cu privire la istoricul geologic și originea florei și vegetației regiunii în studiu sunt expuse în lucrările lui А.Неру [140,141]. În ele se menționează că în Florești, Cubolta, Cucuștii Vechi etc. au fost identificate în săpăturile așezărilor tripoliene (mileniile IV și III î.e.n.) semințele următoarelor specii de buruieni: *Amaranthus retroflexus*, *Brassica campestris*, *Cuscuta campestris*, *Datura stramonium*, *Glaucium corniculatum*, *Polygonum aviculare*, *Sinapis arvensis*, *Solanum nigrum*. În aceste lucrări se pune la îndoială adventivitatea unor specii, cum ar fi *Amaranthus retroflexus* ș.a., inclusiv a unui șir de specii actualmente sinantropice.

Remarcabil este faptul că, începând cu anii 60 ai sec. XX, în R. Moldova s-au declanșat activități de utilizare a metodelor chimice de combatere a buruienilor, deseori fără a se lua în considerare acțiunea lor negativă asupra componentelor biocenozelor. În legătură cu folosirea intensivă a substanțelor toxice în ultimii 20-30 de ani ai secolului trecut s-a majorat considerabil numărul cercetărilor și publicațiilor cu privire la combaterea buruienilor prin intermediul erbicidelor. Această problemă este reflectată în surse speciale, discuția asupra cărora nu intră în competența noastră. Noi vom apela doar la unele dintre ele.

Lucrări mai valoroase consacrate cercetărilor și combaterii pe cale chimică a buruienilor din diferite culturi în R.Moldova sunt indicate în [101,115,116,156,157] ș.a. Conform rezultatelor obținute de Г.А. Филиппов [156,157] (citată în [117]), pe teritoriul R. Moldova vegetează 469 specii de buruieni, însă, după cum afirmă autorul, nu toate se întâlnesc în culturi în fiecare an și în cantități mari.

И.Либерштейн și Н.Николаева [117] au efectuat cercetări privitor la îmbinarea metodelor agrotehnice cu cele chimice în combaterea buruienilor din plantațiile agricole. Autorii afirmă că reduceri considerabile ale recoltei au loc din cauza îmburuienirii la sfecla de zahăr, plantațiile pomicole și viticole și mai puțin la porumb și mazăre. Pierderile anuale ale recoltei, din cauza îmburuienirii, sunt diverse: pentru vița de vie – 68%, plantațiile pomicole – 73%, porumb – 46%, mazăre – 37%. În continuare, autorii remarcă faptul că în plantațiile de sfeclă de zahăr frecvent se întâlnesc 32 specii de buruieni, de porumb – 42, de mazăre – 23 și în livezi și vii – 28.

Începând cu anul 1981, cercetările noastre au fost efectuate pe întreg teritoriul R. Moldova. O deosebită atenție s-a acordat florei sinantropice necultivate, analizei, caracterului și tendințelor dezvoltării ei sub influența factorului antropic. Rezultatele cercetărilor au fost publicate într-un șir de lucrări: [23,32-42,47-51,77,113, 114,123-139,154,163-168].

După anul 1918 și în România cercetările au fost axate pe descrierea grupărilor vegetale și studiul lor ecologic. Tot în această perioadă s-au efectuat numeroase cercetări asupra florei și vegetației sinantropice necultivate.

Un rol deosebit în dezvoltarea cercetărilor cu privire la plantele sinantropice necultivate în prima jumătate a secolului al XX-lea a avut I.Prodan [57-59], ale cărui studii cuprind numeroase date despre plantele sinantropice. În [60] autorul face o privire de ansamblu asupra întregii flore și vegetații sinantropice necultivate din România.

În lucrările despre plantele sinantropice necultivate vătămătoare (a semănăturilor, fânețelor, pajiștilor), I.Prodan, pe lângă descrierea lor, prezintă și date despre mijloacele de combatere.

În numeroase lucrări Al.Borza [6-9] se ocupă de plantele sinantropice și de speciile noi încetățenite în flora României. Sunt de menționat lucrările privitoare la plantele adventive publicate în perioada anilor 1930-1934, despre *Galisoga parviflora*, *G. aristata*, identificate în [28], *Echynocystis lobata* în [11], *Iva xanthiifolia* în [10]. Printre lucrările deschizătoare de drum pentru studiul fitogeografic al plantelor sinantropice sunt de semnalat lucrările lui I.Morariu [43-46]. În anul 1942 autorul susține teza de doctorat având ca subiect de investigație asociațiile de plante antropofile din jurul Bucureștilor, cu observații asupra răspândirii lor în țară și mai ales în Transilvania. În această lucrare termenul „buruieni” a fost folosit în sens larg, considerându-se că buruieni sunt atât speciile ruderales, cât și cele segetale. I.Morariu cercetează plantele antropofile după metodele de investigație ale școlii fitocenologice de la Zürich-Montpellier, elaborate de Braun-Blanquet.

De menționat în mod special cercetările cu caracter „fitosociologic” efectuate de către E.Țopa [70-74], care, cu prioritate în plan mondial, conturează și caracterizează unități de clasificare de „rang” (nivel) superior pentru vegetația halofitelor. M.Răvăruf [62-64] studiază flora și vegetația Moldovei, cu includerea celor mai răspândite plante sinantropice, Gh.Ionescu-Șișești [29] descrie cele mai dăunătoare buruieni din culturile agricole, iar C.Oescu [54] publică mai multe lucrări despre speciile sălbatice de ovăz.

În baza analizei de retrospectivă a rezultatelor obținute și elucidate în lucrările publicate până la finele secolului XX privitor la flora și vegetația sinantropă necultivată a Republicii Moldova și, parțial, a teritoriilor adiacente, conchidem că istoricul cercetărilor în contextul consecutivității cronologice se delimitează în următoarele etape evolutive:

1. Etapa de inițiere și realizare a cercetărilor pur floristice ale plantelor sinantropice necultivate. Este etapa cea mai prelungită, fiind cuprinsă între prima jumătate a sec.XVI și prima jumătate a sec.XIX. Preocupările specialiștilor se limitau la evidențierea și publicarea listelor speciilor de plante din limitele anumitor ținuturi geografice sau administrative.

2. Etapa cercetărilor floristico-fitogeografice, cuprinsă între anii 60 ai sec. XIX și anii 20 ai sec. XX. Cercetările floristice erau completate cu investigații fitogeografice, având ca scop evaluarea răspândirii plantelor sinantropice și a unor comunități vegetale pe teritorii mai vaste în dependență de factorii geografici principali. Etapa include și încercări de delimitare teritorială în provincii și districte floristice.

3. Etapa fitocenologică, cuprinsă între anii 1918 și 1948, este semnificativă prin completarea, extinderea cercetărilor floristico-fitogeografice cu investigații mai complexe ce țin și de aplicarea metodelor fitocenologice, aflate în curs de dezvoltare și delimitate ca știință separată – fitocenologia. Concomitent apar studii ce țin de ecologia experimentală.

4. Etapa cercetărilor ecologo-fitocenologice, declanșată mai pronunțat la mijlocul sec.XX, este etapa actuală semnificativă prin efectuarea investigațiilor complexe și temeinice realizate în baza metodelor floristice, fitogeografice, fitocenologice și ecologice. Au fost publicate un șir de monografii, culegeri, manuale etc.

Bibliografie:

1. ANGHEL, GH. ș. a. *Buruienile din culturile agricole și combaterea lor*. București: Ceres, 1972. 355 p.
2. ARAVAT, A. *Vegetația de la Copanca. 1. Vegetația din împrejurimile satului. 2. Amestecul omului în viața asociațiilor vegetale. 3. Numirile populare de plante cu credințele și întrebările cunoscute*. Chișinău: „Tiparul moldovenesc”, 1939. 70 p.
3. BACLANOV V. *Ordinul Naiadales din flora Basarabiei (Taxonomie, morfologie, corologie, fitocenologie)* / Auto-referat al tezei de doctor în științe biologice. Chișinău, 1988. 22 p.
4. BESSER, V. S. *Enumeratio plantarum hucusque în Volhynia, Podolia, gub. Kiioviensi, Bessarabia cis-Turaica et circa Odessam collectarum simuleum observationibus in primitias florum Caliciae Austriaca*. Vilnae, 1822. 111 p.
5. BIEBERSTEIN (MARSCHALL, F.A.) *Flora Taurico-Caucasica exhibens stirpes phaenogams in Chersoneso Taurico et regionibus Caucasicae sponte crescentes Charcoviae*. T. I, 1808, 428 p; T. II, 1808, 477 p; T. III, Supplementum 1819. 654 p.
6. BORZA, Al. Câteva noțiuni de fitosociologie. În: *Societatea de Măine*, 1924, nr.1, p.15-16.
7. BORZA, Al. Die Vegetation und Flora Rumanensis. În: *Guide de la sixieme. Exc. Phyt. Int. Roumanie*, Cluj, 1931, p.1-55.
8. BORZA, A. Contribuții la flora Basarabiei. În: *Bul. Grăd. Bot.*, Cluj, 1935, vol.XV, 1-4. p.233-236.
9. BORZA, AL. Numiri populare de plante din Basarabia. În: *Bul. Grăd. Bot. și Muz. Bot.*, Univ. Cluj, 1936, vol.8. p.197-199.

10. BORZA, AL., ARAVAT, A. Iva xanthifolia o nouă plantă adventivă a României. În: *Bul. Grăd. Bot. de la Univ. din Cluj*, 1935, 15, nr.1-4. p.186-187.
11. BORZA, AL. Echinocystis lobata (Michx.) Torn. Et Gray și ale plante americane încetățenite în Banat. În: *Bul. Grăd. Bot. și al Muz. Bot. de la Univ. Cluj (Timișoara)*, 1942, nr.1-4, p.178-180.
12. BUIA, AL. Cuscutele României. În: *Bul. Facult. de Agron. din Cluj*, 1938, vol.VII, p.132-144
13. BUJOREAN, G. Contribuții la cunoașterea succesiunii și întovărășirii plantelor. În: *Bul. Grăd. Bot. și al Muz. Bot. de la Univ. din Cluj*, 1930, 10, nr.1-4, p.179-183.
14. BUJOREAN, G. *Malva moschata* L. în flora României. În: *Bul. Grăd. Bot. și al Muz. de la Univ. din Cluj*, 1937, 17, nr.3-4, p.150-151.
15. BUJOREAN, G. *Datura tatula* L. – o plantă proaspăt debarcată în flora României. În: *Bul. facult. de agron.*, Chișinău, 1940 a. vol.II, p.18-19.
16. BUJOREAN, G. O nouă plantă în flora României *Mirabilis nyctaginea* (Milch.) Mac. Mill. În: *Bul. facult. de agron.*, Chișinău, 1940, vol. I, nr.1, p.7-10.
17. BUJOREAN, G. *Amaranthus deflexus* în România. În: *Bul. Grăd. Bot.*, Cluj, 1942, XXII, 1-4, p.97-100.
18. BURAC, T. Asociații de buruieni ruderales din lunca Prutului (Republica Moldova). În: *Bul. Șt. Muz. Ist. Nat.*, Chișinău, 1997, p.75-79.
19. BURAC, T. Flora rezervației naturale „Pădurea Domnească”. În: *St. Cerc. Biol. Veget.*, Pitești, 1996, t.2-3, p.263-269.
20. BURAC, T. Plante noi și rare din Republica Moldova și România. În: *St. Cerc. Biol. Veget.*, t. 48, nr.2, București, 1996a, p.119-121.
21. BURAC, T., MITITELU, D. Asociații de segetal wild – growing plants from the Prunt waterside (Republic of Moldavia). In: *St. Cerc. Biol. Veget.*, Univ. Bacău, 1997, 2, p.23-34.
22. BURAC, T., MITITELU, D. Flora vasculară din lunca Prutului (Republica Moldova). În: *Bul. Grăd. Bot.*, Iași, 1995, t.5, p.231-240.
23. CUHARSCHI, L., MARZA, M. Flora stației feroviare Chișinău și împrejurimile ei. În: *Mater. conf. corp. didact.-șt. Bilanț. activ. șt. a USM pe anul 1994-1995*, Chișinău, 1995, p.234.
24. DOENGINCK, A. A Zweltjahride Beobachtungen über den Anfang der Blütezeit einiger in der umgegend Kishinew s vorcomen Pflanzen nebst Angaben der Wahren mittlern Temperatur. În: *Bull. de la Soc. Imper. Des naturalistes de Moscou*, 1857, no.3, p.25-29.
25. DOENGINCK, A. Boebachtunggen üben den Anfang der Blütezeit einiger in der Umgegend Kishinev's vorcomenden Pflanzen nebst meteorologischen Angaben für die Jahre 1857 und 1858. In: *Bul. de la Soc. Imper. Des naturalistes de Moscou*, 1859, no.2, p.36-41.
26. DOENGINCK, A. Boebachtungen uber den Anfang der Blutzzeit eniger in der Umgegend Kishinew's wercomeden Pflanzen bebst meteorologischscen Angaben fur die jahre 1859 und 1860. In: *Bul. de la Soc. Imper. Des naturalistes de Moscou*, 1862, no.4, p.2-8.
27. GĂNJU, GH. *Subfamilia Cyperoideae din flora Basarabiei (morfologie, taxonomie, bioecologie, corologie, fitocenologie)* / Autoreferat al tezei de doctor în științe biologice, Chișinău, 1998. 20 p.
28. HOMEI, V. *Galinsoga parviflora* Cav. și *G. aristata* Biekn. în România. În: *Bul. Grăd. Bot. și al Muz. din Cluj*, 1933, 13, nr.1-4, p.47-50.
29. IONESCU-ȘIȘESTI, GH. *Agrotehnica*. București: Cartea Românească, 1943. 176 p.
30. LEDEBOUR, C.F. *Flora Rossica sive enumeratio plantarum in totius imperii rossiei provinciis europaeis, asiaticis et americanis hucusque observatorum. Stuttgartae*, 1841-1843 – I, 1-3. – 790 p.; 1843-1846 – II, 4-7. – 937 p.; 1847-1851. – III, 8-11. – 863 p.; 1852-1853 – IV, 12-14. – 741 p.
31. LINDEMANN, E. *Flora Chersonensis Odessae*, 1881, vol.1, p. 393 + 10; 1882 vol.2, 329 + XLVII.
32. MĂRZA, M. *Atlas florae Europae (Distribution of vascular plants in Europe, Rosaceae (Spiraea to Fragaria, excl. Rubus)*. Helsinki, 2004, vol.13. 320 p.
33. MĂRZA, M. *Atlas florae Europae (Distribution of vascular plants in Europe, Rosaceae(Alchemilla and Aphanes)*. Helsinki, 2007, vol.14. 200 p.
34. MĂRZA, M. Naturalizarea plantelor adventive în condițiile Republicii Moldova. În: *Biodiversitatea vegetală a R.Moldova*. Culegere de articole științifice. Chișinău, 2001, p.131-134.
35. MĂRZA, M. Starea actuală a resurselor de plante medicinale din braniștea „Rădoia” a ocolului silvic Alexăndreni. În: *Sesiunea șt. a sect. de Biol. Cluj-Napoca*, 28-29 mai 1993, p.42.
36. MARZA, M., ȘABANOVA, G., CUHARSCHI, L., MARZA, C. Cercetări asupra buruienilor din rezervația naturală „Pădurea Domnească”. În: *Rez. lucr. simpoz. jubiliar „Rezervația naturală Codru – 25 de ani”*, Lozova, 1996, p.158-160.
37. MĂRZA, M., ȘABANOVA, G., UNGUREANU, I. Contribuții la cunoașterea florei Republicii Moldova. În: *Anal. Șt. ale USM. Seria „Șt. chim.-biol.”*, Chișinău, 2000, p.17-23.
38. MĂRZA, M., UNGUREANU, I. Complexele floristice sinantropice din R. Moldova. În: *Conf. șt. pract. consacr. împlin. a 125 de ani de la nașt. acad. N. Dimo*. Vol.II. Chișinău, 1998, p.84-86.

39. MÂRZA, M., UNGUREANU, I. Contribuții la cunoașterea vegetației nitrofile din R. Moldova. În: *Conf. șt. pract. consacr. împlin. a 125 de ani de la nașt. acad. N. Dimo*. Vol. II. Chișinău, 1998, p.86-88.
40. MARZA, M., UNGUREANU, I., CUHARSCHI, L., BURACINSCHI, N., SIRBU, T. Flora și vegetația sinantropă necultivată din comuna Brînzeni (jud. Edineț). În: *Conf. corp.-didac.-șt. „Bilanș. activ. șt. a USM în anul 2000-2002”*, Chișinău, 2003, p.203-204.
41. MÎRZA, M., ONICA, T. Vegetația segetală a colhozului „Pușkin” r-nul Nisporeni. În: *Congresul I al Bot. din Moldova*. Chișinău, 1994, p.19-20.
42. MÎRZA, M., PALADI, T. Vegetația ruderală și segetală de la Ciobruciu, r-nul Ștefan-Vodă. În: *Congresul I al Bot. din Moldova*. Chișinău, 1994, p.18-19.
43. MORARIU, I. *Contribuții la studiul unor asociații de plante ruderales*. Năsăud: Arhiva Someșană, 1939. 25 p.
44. MORARIU, I. Plante noi sau rare din jurul Bucureștilor. În: *Bul. Grăd. Bot. de la Univ. Cluj-Timișoara*, 1940, 20, nr.2, 3-4, p.148-150.
45. MORARIU, I. Asociații de plante din jurul Bucureștilor cu observații asupra răspândirii lor în țară și mai ales în Transilvania. În: *Bul. Grăd. Bot. și al Muz. Bot. de la Univ. Cluj-Timișoara*, 1943, 23, nr.2, 3-4, p.131-212.
46. MORARIU, I. Clasificarea vegetației nitrofile din România. În: *Contr. Bot. Analele Șt. ale Univ. „Babeș-Bolyai”*, Cluj, 1967, p.233-246.
47. MYRZA, M. *Atlas florae Europae (Distribution of vascular Plants in Europe (Paeoniaceae, Capparaceae))*. Helsinki, 1991, vol.9. 109 p.
48. MYRZA, M. *Atlas florae Europaeae (Distribution of Vascular plants. Cruciferae. (Sysymbrium-Aubrieta))*. Helsinki, 1994, vol.10. 224 p.
49. MYRZA, M. *Atlas florae Europaeae (Distribution of vascular plants in Europe, Cruciferae (Ricotia-Raphanus))*. Helsinki, 1996, vol.2. 309 p.
50. MYRZA, M. *Atlas florae Europaeae (Distribution of vascular plants in Europae (Resedaceae to Plantanaceae))*. Helsinki, 1999, vol.12. 250 p.
51. MYRZA, M.V., ȘABANOVA, G.A. New scarce and adventive plants in Moldavian flora. In: *Congresul Național de Biologie „Emil Racovița”* (Rezumatel lucrărilor, vol.1), Iași, 1992, p.36-37.
52. NISTOR, S. *Familia Cuscutaceae Dumort. din flora Basarabiei (Taxonomie, morfologie, bioecologie, corologie)* / Autoreferat al tezei de doctor în științe biologice, Chișinău, 2000, p.20.
53. NISTOR, S., NEGRU, A. Spectrul de parazitare ale speciilor de cuscută din flora Basarabiei. În: *Congr. II al Soc. de Bot. din R. Moldova*. Chișinău, 1998, p.36-37.
54. OESCU, C. *Contribuții la sistematica ovăzului comun. Forme noi de hibrizi naturali*. Iași, 1943, p.121.
55. PANȚU, Z. Specii de Geranium ce cresc spontan în România. În: *Publ. Soc. Nat.*, 1920, nr.4.
56. POSTOLACHE, Gh. *Vegetația Republicii Moldova*. Chișinău: Știința, 1995. 340 p.
57. PRODAN, I. *Flora pentru determinarea și descrierea plantelor ce cresc în România*. Vol. 2. Fitogeografia. Cluj: Cartea Românească, 1923. 229 p.
58. PRODAN, I. *Flora mică ilustrată a României*. Cluj: Minerva, 1928. 518 p.
59. PRODAN, I. *Buruienile vătămatoare semănturilor, fîneților și pășunilor*. Cluj, 1946, p.17-18.
60. PRODAN, I. *Flora pentru determinarea și descrierea plantelor ce cresc în România*. Ed. a 2, vol.1, partea 1, Cluj, 1939, 624 p. + CIX; vol.1, partea 2, Cluj, 1939, p.625-1278; vol.2, Cluj, 1939, 467 p.
61. RAȚIU, O. *Fitocenologie și vegetația R.S. România*. Cluj-Napoca: Universitatea „Babeș Bolyai”, 1977. 26 p.
62. RĂVĂRUȚ, M. Contribuții la flora Moldovei. În: *Rev. Șt. „V. Adamachi”*, Iași, 1945, 3, p.188-189.
63. RĂVĂRUȚ, M. Flore et vegetation du district de Jassi. In: *Analele Sc. L'Univ. De Iassy*, 1941, 27, 1. p.141-388.
64. RĂVĂRUȚ, M. Plantes nouvelles pour la florae de la Moldavie. In: *Rev. Șt. „V. Adamachi”*, Iași, 1948, 3. p.194.
65. SĂVULESCU, T., RAYSS, T. Materiale pentru flora Basarabiei. București (*Supliment la „Buletinul agriculturii”*), vol.2, 1924, p.1-80; vol.3, 1926, p.81-250.
66. SĂVULESCU, T. *Die vegetation von Bessarabien Mit Besonderer Berucksichtigung der Steppe*. București, Buchruckerei Bucovina, 1927. 53 p. + XLV pl.
67. SĂVULESCU, T., ZAHARIADI, C. Palntes nouvelles ou rares pour la flore de Bessarabie. In: *Bull. de la Sec. sc. „Cultura românească”*, București, 1928, p.1-3.
68. TARDENT, Ch. Catalogue des plantes qui croissent naturellement en Bessarabie et des environs d'Odessa. In: *Essai sur l'histoire naturelle de la Bessarabie*. Lausanne, 1841, p.27-88.
69. TIMUȘ, A. *Buruienile din lucernierile românești*. (Teză). Facultatea de Agronomie. București, 1940.
70. ȚOPA, E. Contribuții la flora Basarabiei de Nord. În: *Bul. Fac. de Șt. din Cernăuți*, 1934, vol.7, p.321-328.
71. ȚOPA, E. Vegetația halofitelor din nordul României în legătură cu cea din restul țării. *Bul. Fac. de Șt. din Cernăuți*, 1939, XIII, p.1-79.
72. ȚOPA, E. Observații și date floristice relative la județul Iași. În: *Bul. Grăd. Bot., Cluj*, 1945. 25 p.
73. ȚOPA, E. Contribuții la cunoașterea ergasiophylophytelor din Cluj. În: *Bul. Grăd. Bot. și al Muz. Bot. de la Univ. din Cluj*, 1947, 27, nr.2, 3-4, p.181-188.

74. ȚOPA, E., BOȘCAIU, N. O buruiiană periculoasă *Ambrosia artemisifolia* L. În R.P.R. În: *Com de Bot.*, 1965, vol.III.
75. TRAUTVETTER, E.R. Incremenata florum phaenogamae rossicae. In: *Tr. Imp. S.-Petersburgscog Bot. sada*. T. VIII, 1883; 385 s, T. IX, 1984, s.35-46.
76. ZEPCA, L. *Introducerea speciiei Chenopodium ambrosoides* L. în Moldova ca planta insecticidă (biologia, conținutul de ulei volatil, cultura, utilizarea) / Autoreferat al tezei de doctor în științe biologice. Chișinău, 2000. 20 p.
77. ȘABANOVA, G., MÂRZA, M., MÂRZA, C. К характеристике флористического состава заповедного участка «Пэдуря Домнеаскэ». В: *Rezult. lucr. simpozion. jubiliar „Rezervația naturală Codru – 25 de ani”. Realizări. Probleme. Perspective*. Comuna Lozova, 19-20 septembrie, 1996, p.158-160.
78. АНДРЕЕВ, В.Н. *Планте сълбатиче дин Молдова, каре-с буне пентру ынтребуинцаре ын хранэ*. Кишинэу, 1947. 12 п.
79. БЕРГ, Л.С. *Бессарабия: страна, люди, хозяйство*. Ст.-Петербург, 1918. 200 с.
80. БРАЙКО, Я.П., РАЙЛЯН, Н.Н. *Буруениле де карантинэ ши комбатеря лор*. Кишинэу: Картя Молдовеняскэ, 1983. 93 п.
81. ГЕЙДЕМАН, Т.С. *Определитель высших растений Молдавской ССР*. Третье издание, переработанное и дополненное. Кишинев: Штиинца, 1986. 637 с.
82. ГЕЙДЕМАН, Т.С. Краткий очерк растительного покрова Молдавской ССР. В: *Известия Молдавского филиала АН СССР*. 1952, №4-5, с.3-39.
83. ГЕЙДЕМАН, Т.С. Растительность оползней, оврагов и смытых склонов на территории Молдавской ССР. В: *Известия Молдавского филиала АН СССР*, 1954, №2(16), с.3-24.
84. ГЕЙДЕМАН, Т.С. Растительный покров Молдавской ССР. В: *Труды Объединенной Сессии Отд. биол. наук АН СССР. Отд. земледелия ВАСХНИЛ и Молд. филала АН СССР*. Кишинев, 1959, т.1. с.231-241.
85. ГЕЙДЕМАН, Т.С. О роли злаков в растительности Молдавский ССР. В: *Известия АН МССР*, 1961, №9(87), с.71-79.
86. ГЕЙДЕМАН, Т.С. *Растительный покров Молдавской ССР* / Автореферат опубл. работ. д. б. н., Кишинев, 1966. 46 с.
87. ГЕЙДЕМАН, Т.С. О флоре сосудистых растений известняковых гряд (толтр) Молдавии. В: *Флористические и геоботанические исследования Молдавии*. Кшинев, 1980, с.28-36.
88. ГЕЙДЕМАН, Т.С. Растительный покров Молдавии и его антропогенные изменения. В: *Охрана важнейших ботанических объектов Украины, Белоруссии, Молдавии*. Киев, 1980, с.287-314.
89. ГЕЙДЕМАН, Т.С. Рецентные миграции в растительном покрове Молдавской ССР. В: *Известия АН МССР. Серия биол. и хим. наук*, 1984, №6, с.3-9.
90. ГЕЙДЕМАН, Т.С. Растения степей, известняковых склонов и сорные. В: *Растительный мир Молдавии*. Кишинев, 1989, с.181-293.
91. ГЕЙДЕМАН, Т.С., НИКОЛАЕВА, Л.П. О распространении в Молдавии некоторых карантинных сорняков. В: *Известия Молдавского филиала АН СССР*, 1954, №1, с.59-64.
92. ГЕЙДЕМАН, Т.С., ХАРАКОЗ, М.Ф. К вопросу об использовании луговой растительности в северо-западной части Кодр. В: *Известия Молдавского филиала АН ССР*, 1957, №1(34), с.45-75.
93. ГЕЙДЕМАН, Т.С., КОСМОДАМИАНСКАЯ, М.М., ПОЖАРИССКАЯ, Л.П. О луговой растительности Молдавии. В: *Естественные кормовые ресурсы Советского Союза и перспективы их рационального использования*. Москва, 1976, т.2. с.410-456.
94. ГЕЙДЕМАН, Т.С., ВИТКО, К.Р. Экологическая и фитоценологическая характеристика растительности. В: *Исследования Ботанического Сада АН МССР*. Кишинев: Штиинца, 1978, с.106-119.
95. ГЕЙДЕМАН, Т.С., СИМОНОВ, Г.П. *Карта растительности МССР*. Атлас Молдавской ССР. Москва, 1978. 58 с.
96. ГЕЙДЕМАН, Т.С., РАЙЛЯН, А.Ф. Обзор видов семейства крестоцветных (*Brassicaceae*) флоры Молдавии. В: *Известия АН МССР*, 1984, №6, с.24-28.
97. ГОЧУ, Д.И. *Васильки Молдавской ССР* / Автореферат дис. на соискан. уч. степ. канд. биол. наук. Кишинев, 1975, 15 с.
98. ЗЕЛЕНСКИЙ, Н. *Отчет о ботанических исследованиях Бессарабской губернии (уезды Бендерский, Аккерманский, Измаильский)*. Одесса, 1891. 96 с.
99. ИЗВЕРСКАЯ, Т.Д. *Семейство гвоздичных (Caryophyllaceae) Молдавии* / Автореферат дис. к. б. н. Кишинев, 1988. 21 с.
100. КАНТЕМИР, Д. О полях и лесах Молдавии. В: Д.Кантемир. *Историческое, географическое и политическое описание Молдавии*. Москва, 1789, с.64-72.
101. КЛЮЕВА, М.П. *Применение гербицидов в яблоневых садах*. Указатель законченных работ НИИЗОЮ. -3. Кишинев, 1968. 40 с.
102. КОНОНОВ, В.Н. Ареалы и охрана растений в Молдавии. В: *Систематика, экология и физиология растений*. Кишинев, 1979, с.51-55.

103. КОНОНОВ, В.Н. Новые виды молдавской флоры и их связи с Крымом и Кавказом. В: *Труды Ставропольск. пед. ин-та*, 1960, с.147-151.
104. КОНОНОВ, В.Н. Растительность дубовой лесостепи южной части Бессарабской возвышенности и ее отношение к Крыму. В: *Труды Одесск. ун-та, сер. геол. и геогр. н.*, 1962, с.127-133.
105. КОНОНОВ, В.Н., ШАБАНОВА, Г.А. Новые виды растений флоры Молдавии и некоторые вопросы флорогенеза. В: *Науч. конф. Кишиневск. ун-та по итогам 1965 г.* Сокр. тексты докл., секции естеств. наук. Кишинев, 1966, с.80-82.
106. КОНОНОВ В.Н., ШАБАНОВА Г.А. Новые и редкие виды флоры Молдавии и их охрана. В: *Бот. ж.*, 1978, 63, №5, с.907-912.
107. КОНОНОВ, В.Н., ШАБАНОВА, Г.А. Редкие виды во флоре Молдавии. В: *Науч. сессия проф.-препод. сост. Кишиневск. ун-та по итогам 1964 г.* Кишинев, 1965, с.349-351.
108. КОНОНОВ, В.Н., ШАБАНОВА, Г.А. Флористические находки в Молдавии и на юге Украины. В: *Матер. науч. конф. КГУ по итогам 1967 г.* Кишинев, 1968, с.205-206.
109. КОНОНОВ, В.Н., ШАЛАРЬ, В.М. Новые и редкие виды во флоре Молдавии. В: *Известия АН МССР*, 1961, N9(87), с.80-84.
110. КОНОНОВ, В.Н., ШАЛАРЬ, В.М. О некоторых видах флоры Молдавии. В: *Уч. зап. Кишиневск. ун-та*, 1957, с.123-128.
111. КОРЕНЕВА, Н.Н. *Семейство Норичниковые (Scrophulariaceae)* / Автореферат дис. канд. биол. наук. Кишинев, 1988. 22 с.
112. КОСМОДАМИАНСКАЯ, М.М. *Луговая растительность поймы Реута и его основных притоков.* Кишинев: Штиинца, 1967. 152 с.
113. КУХАРСКАЯ, Л.Г., МЫРЗА, М.В. *Cenchrus pauciflorus* Dntl. – новое в Молдавии адвентивное растение. В: *Флора и растительность.* Кишинев, 1989, №5, с.112-115.
114. КУХАРСКАЯ, Л.Г., МЫРЗА, М.В. Состояние и перспективы изучения адвентивных растений флоры Молдавии. В: *Теорет. и прикл. аспекты изуч. флоры Молдавии (Матер. респуб. науч. конф.).* Кишинев, 1989, с.18-23.
115. КУХАРСКАЯ, Л.Г. *Адвентивные растения Молдавии* / Автореферат дис. канд. биол. наук. Кишинев, 1992. 23 с.
116. ЛИБЕРШТЕЙН, И.И., НИКОЛАЕВА, Н.Г. *Химическая борьба с сорняками в Молдавии.* Кишинев: Картя Молдовенеаскэ, 1971. 217 с.
117. ЛИБЕРШТЕЙН, И.И., НИКОЛАЕВА, Н.Г. *Химические прополки посевов полевых культур в Молдавии.* Кишинев: Картя Молдовенеаскэ, 1964. 133 с.
118. ЛИПСКИЙ, В.И. Исследование о флоре Бессарабии. В: *Записки Киевск. О-ва Естествоиспыт.*, 1889, 10, №2, с.225-391.
119. ЛИПСКИЙ, В.И. Новые данные для флоры Бессарабии. В: *Записки Киевск. О-ва Естествоисп.*, 1894, 13, №1-2, с.423-444.
120. МАЛЫЦЕВ, А.И. Как распространяются сорные растения при помощи плодов и семян. В: *Труды Бюро по приклад. бот.* Прилож., 1915, 8, №7, с.177-195.
121. МОЛЪКОВА, И.Ф. К систематике рода марь Молдавии. В: *Уч. зап. Кишиневск. ун-та*, 1959, 39(биол.), с.81-91.
122. МЫРЗА, М.В. *Сравнительная биологическая характеристика астрагала шерстистоцветкового Astragalus dasyanthus* Pall. на Украине и в Молдавии / Автореферат дис. на соиск. уч. ст. канд. биол. наук. Киев, 1975. 32 с.
123. МЫРЗА, М.В., КУХАРСКАЯ, Л.Г. Особенности распространения некоторых адвентивных растений Молдавии. В: *Исследов. по экол., флорист., биохим. и физиол. растений Молдавии.* Кишинев, 1988, с.60-68.
124. МЫРЗА, М.В., КУХАРСЬКА, Л.Г., ГОЧУ, Д.І. Поширення *Grindelia squarrosa* (Pursh.) Duck. на території Молдавії. В: *Укр. бот. ж.*, 1987, 44, №6, с.42-44.
125. МЫРЗА, М.В. Биологические основы возделывания *Melilotus albus* Medik. и *M. officinalis* L. на золоотвалах Молдавской ГРЭС. В: *Растения и промышленная среда.* Днепропетровск, 1990. 36 с.
126. МЫРЗА, М.В. Влияние антропогенного фактора на состав и распределение прибрежно-водной растительности Кучурганского лимана. В: *II-й Всесоюз. конф. изуч. водн. раст. (Тез. докл.).* Борок, 1988.
127. МЫРЗА, М.В. Динамика растительности золоотвалов Молдавской ГРЭС. В: *Съезд гиоробиол. Молдавии (тез. докл.).* Кишинев, 1991, с.122-124.
128. МЫРЗА, М.В. О некоторых редких и адвентивных растениях Молдавии. В: *Бот. ж.*, 1991, 76, №1, с.129-134.
129. МЫРЗА, М.В. Сегетальная флора северных районов Молдавии. В: *Тез. Всесоюз. совещ. «Агрофит. и экол. Пути повышения их стабильности и продуктивности».* Ижевск, 1988, с.143-144.
130. МЫРЗА, М.В. Современное состояние и перспективы изучения агрофитоценозов ССР Молдовы. В: *Науч. конф. проф.-препод. состава и сотруд. по итогам науч.-исслед. работы за XII пятилетку. (Тез. докл.).* Кишинев, 1990, с.223.

131. МЫРЗА, М.В., КУХАРСКАЯ, Л.Г. Некоторые адвентивные растения Молдавии. В: *Актуальн. вопр. ботаники в СССР*. Алма-Ата, 1988, с.70.
132. МЫРЗА, М.В., КУХАРСКАЯ, Л.Г. Новый для Молдавии адвентивный сорняк. В: *Сельское хоз-во Молдавии*, 1988, №8, с.23.
133. МЫРЗА, М.В., КУХАРСКАЯ, Л.Г. Рост и развитие *Amaranthus spinosus* в условиях Молдавии. В: *Онтогенез высших цветковых растений*. Киев, 1989, с.89-90.
134. МЫРЗА, М.В., ЛУПУШОР, А.В., ШАБАНОВА, Г.А. *Лукрэрэ де лаборатор ла систематика плантелор архегониате*. Кишинэу: Изд-во Кишиневского госуниверситета, 1989. 57 п.
135. МЫРЗА, М.В., ЧЕКОЙ, В.Н. Естественное зарастание золоотвалников Молдавской ГРЭС. В: *Теорет. и практ. аспекты изуч. флоры Молдавии (Матер. науч. конф.)*. Кишинев, 1989, с.26-28.
136. МЫРЗА, М.В., ШАЛАРЬ, В.М. Формирование синантропных сообществ на золоотвалах ТЭС (на примере Молдавской ГРЭС). В: *Актуальн. вопр. изуч. природы и хоз-ва южн. Узбекистана*. Карши, 1991, с.18-21.
137. МЫРЗА, М., ШАБАНОВА, Г. Запасы лекарственного сырья заказчика «Рэдоая» Александренского лесничества. В: *Anal. șt. ale USM. Ser. „Științe chimice și biologice”*. Chișinău, 1998, с.123-127.
138. МЫРЗА, М.В. Биология и распространение *Cirsium arvense* L. на территории Молдовы. В: *Матер. конф. по онтогенезу высших растений*. Ужгород, 1992, с.76-78.
139. МЫРЗА, М.В., КУХАРСКАЯ, Л.Г. Адвентивные растения агрофитоценозов некоторых районов Молдавии. В: *Проб. изуч. адвент. флоры СССР (Матер. совещ. 1-3 февраля 1989 г.)*. Москва, 1989, с.74-76.
140. НЕГРУ, А.Г. Основные закономерности и этапы развития позднемиоценовой флоры и растительности юго-запада СССР. В: *Известия АН МССР. Серия биол. и хим. наук*, 1988, с.3-13.
141. НЕГРУ, А.Г. *Позднемиоценовые флоры юго-запада Европейской части СССР* / Автореферат дис. докт. биол. наук. Кишинев, 1986. 49 с.
142. НИКОЛАЕВА, Л.П. *Дубравы из пушистого дуба Молдавии*. Кишинев, 1963. 167 с.
143. ОКИНШЕВИЧ, Н. *Двудольные северной Бессарабии, собранные летом 1902 года*. Одесса, 1907. 68 с.
144. ОКИНШЕВИЧ, Н. *Двудольные северной Бессарабии, собранные летом 1902 года*. В: *Записки Новороссийск. О-ва естествоиспыт.*, 1908, с.61-128.
145. ПАЧОСКИЙ, И.К. Основные черты развития флоры юго-западной России. В: *Записки Новороссийск. О-ва естествоиспыт.*, 1910, №34, Прилож: 1-430.
146. ПАЧОСКИЙ, И.К. *Материалы для флоры Бессарабии*. В: *Труды Бессарабск. О-ва естествоиспыт. и любителей естествозн.* Кишинев, 1911-1912, с.1-91.
147. ПАЧОСКИЙ, И.К. *Дикорастущие злаки Херсонской губернии. Распространение. Экология. Таблицы для определения*. Херсон, 1913, с.14-145.
148. ПАЧОСКИЙ, И.К. *Очерк растительности Бессарабии*. Кишинев, 1914. 45 с.
149. ПАЧОСКИЙ, И.К. Отчет по исследованию сорно-полевой растительности в Херсонской губернии в 1914 г. В: *Труды Бюро по прикл. бот.*, 1915, с.816-819.
150. ПОЖАРИССКАЯ, Л.П. *Луговая растительность Молдавской ССР* / Автореферат дис. канд. биол. наук, Кишинев, 1956. 18 с.
151. ПОЖАРИССКАЯ, Л.П. Флористический состав луговой растительности Молдавской ССР. В: *Известия АН СССР*, 1957, №4 (37), с.61-79.
152. ПОСТОЛАКЕ, Г.Г., ИСТРАТИЙ, А.И. Флора и растительность долины реки Кайнар. В: *Известия АН МССР. Серия биол. и хим. наук*, 1990, №3, с.3-11.
153. РАЙЛЯН, А.Ф. *Род Euphorbia L. (молочай) в Молдавской ССР* / Автореферат дис. канд. биол. наук. Кишинев, 1974. 19 с.
154. СИКУРА, И.И., МЫРЗА, М.В. Результаты изучения ядовитых и сорных растений кормовых угодий Украины и Молдавии. В: *Актуальные вопр. Ботан. в СССР. (Тез. Докл. VIII делегат. съезда ВБО)*. Алма-Ата, 1988, с.79.
155. СРЕДИНСКИЙ, Н.К. *Материалы для флоры Новороссийского края и Бессарабии*. В: *Записки Новороссийск. О-ва естествоисп.*, 1872-1873, 1, №1-2, с.97-487.
156. ФИЛИПОВ, Г.А. Сорная флора овощных культур Молдавии. В: *Труды МолдНИИОЗиО*, 1964, с.211-232.
157. ФИЛИПОВ, Г.А. Сорные растения острова Турунчук и меры борьбы с ними. В: *Труды МолдНИИОЗ и О*, 1962, IV, №1, с.255-262
158. ХЫЖДЭУ, А. О составлении idiotического исчисления растений самороднорастающих и разводимых в Бессарабской губернии. В: *Листок Имп. О-ва сельск. хозяйства южной России*, 1836, №1, с.38-51.
159. ШАБАНОВА, Г.А. Редкие и новые виды злаков во флоре Молдавии. В: *Биол. науки*, 1965, №3, с.108-110.
160. ШАБАНОВА, Г.А. К эколого-географическому анализу злаков Молдавии. В: *Науч. конф. КГУ по итогам 1965 г., секц. ест. н.* Кишинев, 1966, с.82-83.
161. ШАБАНОВА, Г.А. Типчаково-ковыльно-разнотравная ассоциация пушисто-дубовой лесостепи Молдавии. В: *Сборник научных статей Кишиневск. ун-та (естест. и матем. науки)*. Кишинев, 1969, с.21-31.

162. ШАБАНОВА, Г.А. *Злаки Молдавии и их роль в образовании пушистодубовой лесостепи* / Автореферат дис. канд. биол. наук. Кишинев, 1972. 21 с.
163. ШАБАНОВА, Г.А., МЫРЗА, М.В., ВАНИНА, П.В. К характеристике степных сообществ Припрутской лесостепи. В: *Теорет. и прикл. аспекты изучения флоры Молдавии (Матер. Республ. науч. конф.)*. Кишинев, 1989, с.37-40.
164. ШАБАНОВА, Г.А., МЫРЗА, М.В., ВАНИНА, П.В. Новые и редкие виды для некоторых районов Молдавии. В: *Теор. и прикл., аспекты изучения флоры Молдавии*. Кишинев, 1989, с.41-43.
165. ШАБАНОВА, Г.А., МЫРЗА, М.В., КУХАРСКАЯ, Л.Г. Многолетняя динамика травянистого покрова буковой дубравы в условиях заповедного режима. В: *Bilanțul act. șt. a USM pe a. 1994-1995 (Mater. Conf. corp. didact.-șt)*. Chișinău, 1995, с.244.
166. ШАБАНОВА, Г.А., МЫРЗА, М.В., КУХАРСКАЯ, Л.Г., БУРАЧИНСКАЯ, Н.П. О современном состоянии степной растительности Припрутской лесостепи. În: *Anal. Șt. ale USM. Seria „Științe chimice și biologice”*. Chișinău, 1998, с.110-118.
167. ШАБАНОВА, Г.А., ШАЛАРЬ, В.М., МЫРЗА, М.В. Рациональное использование естественных и агрофитоценозов Молдавии. В: *Садоводство и виноградарство Молдавии*, 1988, №3, с.51-52.
168. ШАБАНОВА, Г., МЫРЗА, М., ЛУНГУ, Д. Влияние режима охраны на растительность Фетешского заповедного участка. В: *Anal. Șt. ale USM. Seria „Științe chimice și biologice”*. Chișinău, 1998, с.118-122.
169. ШКОЛЬНИКОВА, Т.А. *Дикорастущие бобовые Молдавии, их систематика, происхождение и возможности практического использования* / Автореферат дис. канд. биол. наук. Кишинев, 1956. 15 с.
170. ШМАЛЬГАУЗЕН, И.Ф. *Флора юго-западной России (Киевской, Волынской, Подольской, Черниговской и смежных местностей)*. Киев, 1886. 783 с.
171. ШМАЛЬГАУЗЕН, И.Ф. *Флора средней и южной России, Крыма и Северного Кавказа. Т.2. Двудольные сrostнолепестные и безлепестные однодольные, голосемянные и высшие споровые*. Киев, 1897. 752 с.
172. ЯНУШЕВИЧ, З.В. Видовой состав сельскохозяйственных растений в XVI-XIX вв. на территории Молдавии по археологическим данным. В: *Тезисы докл. Межреспуб. симп. по аграрной истории Восточной Европы (Рига, 1970)*. Москва, 1970, с.152-155.
173. ЯНУШЕВИЧ, З.В. *Культурные растения первобытного периода на юго-западе СССР* / Автореферат дис. докт. биол. наук. Кишинев, 1978. 31 с.

Prezentat la 23.10.2014

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ДЕЙСТВИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ ДВУХ ВИДОВ ГРИБА *TRICHODERMA* В ОТНОШЕНИИ ПАТОГЕНОВ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР В УСЛОВИЯХ *IN VITRO*

Светлана НИКОЛАЕВА, Аркадий НИКОЛАЕВ, Виктория ШУБИНА

Институт генетики, физиологии и защиты растений АН Молдовы

ACȚIUNEA COMPARATIVĂ A DOUĂ SPECII DE *TRICHODERMA* ASUPRA AGENȚILOR FITOPATOGENI AI CULTURILOR AGRICOLE ÎN CONDIȚII *IN VITRO*

În articol sunt prezentate date privind interacțiunea dintre *Trichoderma harzianum* și *Trichoderma lignorum* (câte două izolate de fiecare specie) și agenții patogeni ai culturilor agricole. Speciile de *Trichoderma* în condiții *in vitro* limitează creșterea agenților patogeni, schimbă structura coloniilor lor, urmată de popularea parțială sau totală a acestora.

Izolatul de *Fusarium* din rădăcina vătămată de sfeclă limitează creșterea tuturor izolatelor de *Trichoderma*, modificând culoarea coloniilor lor din verde în galbenă. În mod similar acționau asupra coloniilor de *Trichoderma* antibioticii de *Bacillus subtilis*.

Cuvinte-cheie: *Trichoderma harzianum*, *Trichoderma lignorum*, fitopatogeni, caracter de interacțiune.

COMPARATIVE ACTION OF TWO *TRICHODERMA* SPECIES AGAINST PHYTOPATHOGENS OF AGRICULTURAL CROPS UNDER *IN VITRO* CONDITIONS

Data on nature of interaction *Trichoderma harzianum* and *Trichoderma lignorum* (on two isolates of each species) with pathogens of agricultural crops are submitted. *Trichoderma* species in the *in vitro* conditions have limited growth of pathogens, changed structure of their colonies, in whole or in part occupying them. *Fusarium* sp. isolate from the damaged root of sugar beet limited growth of all *Trichoderma* isolates, changed color of their colonies from green to yellow similar to action of *Bacillus subtilis*.

Keywords: *Trichoderma harzianum*, *Trichoderma lignorum*, phytopathogen, nature of the interaction.

В научной литературе накоплен обширный материал по применению биопрепаратов на основе грибов рода *Trichoderma* в защите растений от болезней. Из всех биопрепаратов грибного происхождения биопрепараты на основе грибов рода *Trichoderma* применяются наиболее часто. Исследователями и практиками отмечается их высокий стимулирующий и защитный эффект на различных сельскохозяйственных культурах.

Весьма перспективно использование препаратов на основе грибов р. *Trichoderma* в борьбе с корневыми гнилями растений. Корневые гнили в настоящее время – это бич полей, занятых под зерновые, зернобобовые, овощные, технические и другие культуры. Особую опасность представляют фузариозные корневые гнили. Грибы рода *Fusarium* зачастую не специализированы, поэтому соблюдением лишь севооборотов не всегда можно решить проблему защиты культур от фузариозов. Однако большинство фузариумов способны продуцировать такие сильные фитотоксины, как фузариевая кислота, никотиновая и др. [2], а также антибиотики, которые могут подавлять микробы-антагонисты, присутствующие в почве или вносимые в нее с биопрепаратами.

Этиология корневых гнилей, особенно вызываемых видами фузариумов, очень сложна. В заражении могут принимать участие не один, а несколько патогенов. Между различными видами фузариумов возникает конкуренция, а складывающиеся условия выращивания культуры могут определить, какой из видов станет доминантным и, как следствие этого, – степень развития заболевания и характер его проявления.

В Ставропольском крае за 3 года (2009-2012) площади заражения пшеницы фузариозными корневыми гнилями увеличились в 4 раза [7]. Причину этого авторы видят в увеличении объемов обработки почвы по минимальным технологиям, в насыщении севооборотов зерновыми культурами, заделке соломы в почву и др.

На подсолнечнике в Краснодарском крае выделено 20 видов и разновидностей грибов рода *Fusarium* [1].

Фузариозный патогенный комплекс на ржи в Центральных регионах России (исследовано более 20 тысяч изолятов) включал 14 видов. С изменением климатических условий преобладал тот вид, для которого складывались более благоприятные условия [6].

Анализ образцов пораженных растений огурцов в тепличных хозяйствах Молдовы показал, что более чем в 70% образцов были выделены грибы рода *Fusarium* (восемь видов и шесть разновидностей). В хозяйствах с низкой агротехникой количество видов и разновидностей доходило до девяти и практически включало все обнаруженные в Молдове виды [4].

Наш многолетний опыт применения триходермина против фузариозной и белой гнили огурцов в различных тепличных хозяйствах Молдовы постоянно показывал высокий стимулирующий эффект от применения препарата и не всегда равнозначный защитный, что связано, по-видимому, с участием в патологическом процессе комплекса патогенов с неодинаковым характером взаимодействия патогенов и триходермы. Защитный эффект в большей степени проявлялся в хозяйствах с высокой агротехникой.

Вегетационные опыты и опыты в рассадных отделениях теплиц по подбору оптимальных доз триходермина показали, что с увеличением нормы внесения от 0,5 до 5 г / растение увеличивался стимулирующий эффект. Дальнейшее увеличение дозы препарата было нецелесообразным. На высоком инфекционном фоне фузариума дозы триходермина, оптимальные для условий стерильной почвы, усугубляли действие патогена [5]. И только при снижении инфекционного фона применение триходермина давало защитный эффект.

Микробиологический препарат триходермин, помимо использования непосредственно в защитных мероприятиях, может найти применение и в системе подготовки почвы – опрыскивании измельченных пожнивных остатков перед вспашкой, что приводит к разрушению покоящихся стадий возбудителей болезней и превращению органических веществ в легкоусваиваемую форму. По данным российских исследователей внесение 6 литров триходермина на гектар по своему действию равноценно внесению 10-15 т органических удобрений.

Материал и методы исследования. В условиях *in vitro* заложен опыт с антагонистами рода *Trichoderma*: *T. harzianum* (два изолята), *T. lignorum* (два изолята), патогенами родов *Fusarium* (два изолята), *Alternaria* (один изолят), *Rhizoctonia* (один изолят), *Sclerotinia* (один изолят), *Phytophthora* (один изолят) и культурами *Bacillus subtilis* (два изолята).

Использован метод встречных культур. Отдельно были взяты чашки Петри с патогенами и четырьмя изолятами триходермы. Все взятые тест-культуры являются патогенами растений, а грибы рода триходерма и бактерии *Bacillus subtilis* – известные антагонисты, нашедшие применение в качестве продуцентов микробиологических фунгицидов.

Культуры патогенов и грибов-антагонистов высевали по шаблону в диаметрально противоположные точки чашки Петри на расстоянии 5 мм от края чашки и 80 мм между культурами. Контролем служили культуры грибов-антагонистов и фитопатогенов, посеянные порознь. Учеты проводили на 3-и, 5-е и 7-е сутки роста. Отмечали линейный рост культур патогенов и антагонистов (радиус в мм), их внешний вид и характер взаимодействия. Среда – картофельно-сахарозный агар (КСА). Температура культивирования 26°C. Опыт закладывали в трехкратной повторности. Данные обрабатывали с помощью программ Microsoft Office Excel.

Результаты исследований. Из шести взятых патогенов три можно отнести к быстрорастущим, а три – к медленно растущим. Так, на седьмые сутки культивирования радиус колонии *R. solani* составил 72,7±2,7 мм, *S. sclerotiorum* – более 80 мм, *P. infestans* уже на третьи сутки заняла всю поверхность среды (более 80 мм). В то же время на 7-е сутки роста радиус колонии *A. alternata* достиг 31,7±1,7 мм, *F. oxysporum* var. *orthoceras* – 43,0±0 мм, *F.sp.* – 22,0±1,0 мм.

Скорость роста всех четырех изолятов триходермы была близкой, хотя изолят *Tr.harzianum* 1 по скорости линейного роста несколько уступал другим изолятам (через 5 суток роста радиус его колонии составлял 54,5 ± 1,5 мм против 75,3 ± 1,5 мм у *Tr. harzianum* 2; 67,0±3,5 мм – у *Tr. lignorum* 2; 70,7±1,8 мм – у *T.lignorum* 1.

На 7-е сутки культивирования все культуры полностью заселили поверхность питательной среды в чашках Петри.

Результаты анализа взаимодействия антагонистов и фитопатогенов для большей наглядности сведены в таблицу.

Все четыре изолята триходермы в условиях *in vitro* ограничивали рост всех использованных патогенов. Из таблицы видно, что представители *T.harzianum* проявили антагонистические свойства в большей степени, чем *T. lignorum*, а внутри вида изолят *T. harzianum 2* был активнее, чем *T. harzianum 1*, а *T. lignorum 2* – более активным, чем *T.lignorum 1*.

Таблица

Характер взаимодействия гриба *Trichoderma* с патогенами растений

Патоген	Вид и штамм триходермы			
	<i>Trichoderma harzianum</i>		<i>Trichoderma lignorum</i>	
	<i>Trichoderma harzianum - 1</i>	<i>Trichoderma harzianum - 2</i>	<i>Trichoderma lignorum - 1</i>	<i>Trichoderma lignorum - 2</i>
<i>Rhizoctonia solani</i>	D (100%)	D (100%)	C	D (60%)
<i>Sclerotinia sclerotiorum</i>	B	C	C	C
<i>Phytophthora infestans</i>	B	D (100%)	D (40%)	D (100%)
<i>Alternaria alternata</i>	B	B (80%)	A	A
<i>Fusarium oxysporum var. orthoceras</i>	B	D (100%)	A	A
<i>Fusarium sp.</i> (из корнеплода свеклы)	E	E	E	E

Условные обозначения:

- A – ограничение роста патогена без изменения внешнего вида колонии;
- B – ограничение роста патогена с изменением внешнего вида (колония как бы «прижата» – *Fusarium oxysporum*, *Alternaria*, или «пропитана» водой – *Phytophthora infestans*);
- C – ограничение роста с изменением внешнего вида колонии (на стыке колоний образование мицелиального валика – *Sclerotinia sclerotiorum*, или ярко выраженной темной полосы – *Rhizoctonia solani*);
- D – ограничение роста патогена, заселение колонии патогена триходермой (% заселения);
- E – ограничение роста патогена, наличие зоны задержки роста между колониями патогена и антагониста, вызванное патогеном.

Различные патогены по-разному реагировали на триходерму. Изоляты фузариума труднее подавлялись триходермой по сравнению с другими патогенами, что неоднократно отмечалось нами в предыдущих опытах.

Неоднозначно вели себя одни и те же изоляты триходермы в отношении двух изолятов *Fusarium* – *F. oxysporum var. orthoceras*, выделенного из томата, и *F. sp.*, выделенного из пораженного гнилью корнеплода сахарной свеклы (рис.1 и рис.2).

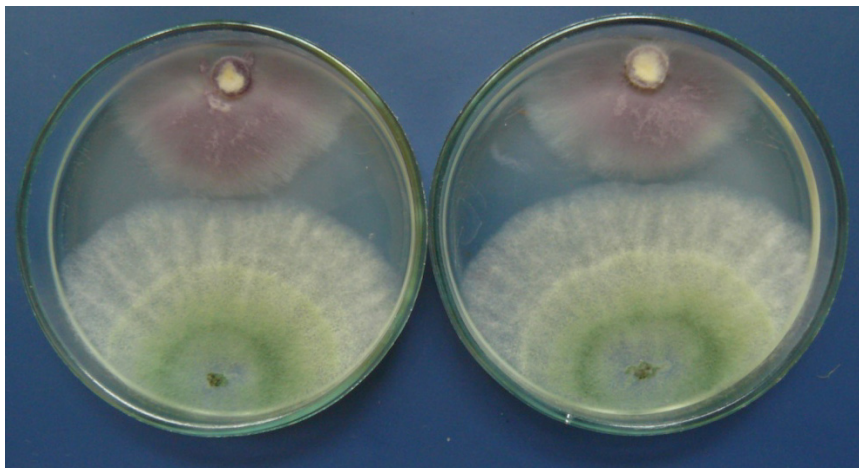
Рис.1. *Fusarium* из томата и *T.harzianum*.



Рис.2. *Fusarium* из сахарной свеклы и *T.harzianum*.

Неоднозначная реакция разных видов грибов р.*Fusarium* на действие микробов-антагонистов отмечена и другими исследователями [3]. Так, испытание в условиях *in vitro* 3-х культур *Bacillus subtilis* (продуцентов биопрепаратов Алирин Б, фитоспорин и бактофит), одной культуры *Pseudomonas fluorescens* и 2-х культур *Ps. aureofaciens* (продуцентов биопрепаратов Планриз и Гаупсин) в отношении 4-х видов грибов рода *Fusarium*, патогенов пшеницы, показало, что все 6 опытных штаммов бактерий практически не оказывали никакого антагонистического действия только на рост *Fusarium graminearum*.

Обращает на себя внимание факт наличия зоны задержки роста между колонией *F. sp.* и всеми четырьмя изолятами триходермы. Характер зоны свидетельствует о том, что зона – результат действия не триходермы, а фузариума.

Со временем эта зона несколько уменьшилась. Впоследствии *T.harzianum* 2 заселяла колонию *F. sp.*; но при этом изменялся цвет колонии триходермы: из изумрудной она становилась желтой (рис.3). С таким явлением мы встречались, когда триходерма попадала в неблагоприятные для нее условия, например – в случае затрудненной аэрации при наработке триходермина на сыпучих средах в местах соприкосновения полиэтиленовой пленки, поддерживающей влажность в камере с зерном. Такое явление отмечалось также в ответ на диффузию в среду антибиотических веществ, продуцируемых *B. subtilis*. Эти изменения носили фенотипический характер, так как после переноса желтого фрагмента колонии на обычную питательную среду вырастала колония характерного для изолята зеленого цвета.

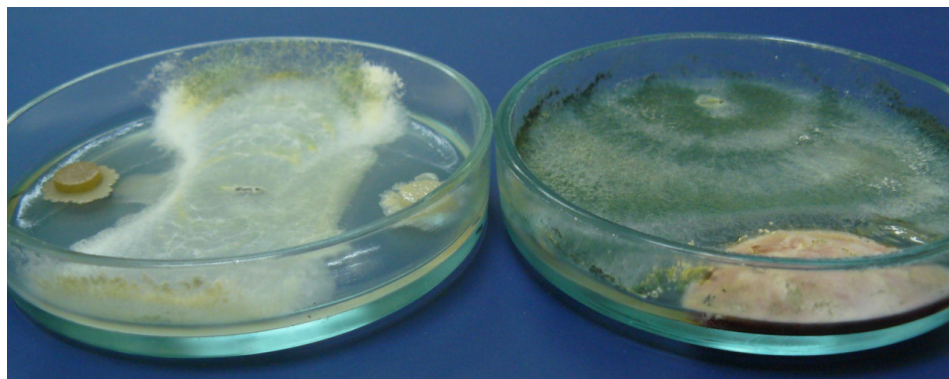


Рис.3. *T. harzianum* и *Bacillus subtilis*.

Ранее мы уже наблюдали, что фузариумы могли нарастать на колонии триходермы, подрастать под них, но не отмечали наличия стерильных зон между колониями фузариума и триходермы, вызванных действием фузариума. По-видимому, изолят *Fusarium sp.*, выделенный из корнеплода сахарной свеклы, продуцирует антифунгицидные вещества, задерживающие рост всех испытанных изолятов триходермы.

Выводы

Изоляты *Trichoderma harzianum* и *Trichoderma lignorum* ограничивали линейный рост всех патогенов. *T.harzianum*-2 проявила защитные свойства в наибольшей степени.

Fusarium sp., выделенный из корнеплода сахарной свеклы, проявил антагонистические свойства по отношению ко всем изолятам триходермы, ограничивая их рост и вызывая изменение цвета колонии из зеленого в желтый, аналогично действию антибиотических веществ *Bacillus subtilis*.

Комплексом агротехнических мероприятий необходимо снижать общую инфекционную нагрузку, а в качестве продуцента биопрепарата подбирать изолят, активный в отношении наиболее агрессивного патогена.

Библиография:

1. АСАТУРОВА, А.М. Испытание опытных образцов новых биопрепаратов против возбудителей фузариоза на подсолнечнике. В сб.: *Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 50-летию ВНИИБЗР. «Биологическая защита растений – основа стабилизации агроэкосистем»*. 21-24 сентября, 2010 г. Краснодар, 2010, Вып.6., с.457-461.
2. БИЛАЙ, В.И. *Фузариозы*. Киев: Наукова думка, 1977. 443 с.
3. ВЕЗЕНКО, О.В. Антагонистическая активность штаммов-продуцентов биопрепаратов по отношению к грибам-фитопатогенам зерновых культур. В: *Интегрированная защита растений: стратегия и тактика: Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 40-летию со дня организации РУП «Институт защиты растений»*. Минск, 5-8 июля 2011 г. Несвиж, 2011, с.171-175.
4. МАРЖИНА, Л.А., НИКОЛАЕВА, С.И., ХАРБУР, М.В. Фузариозы огурцов в защищенном грунте и возможные меры борьбы с ними. В сб. *Микробиологический метод борьбы с болезнями и вредителями растений*. Кишинев: Штиинца, 1984, с.64-69.
5. НИКОЛАЕВА, С.И., ХАРБУР, М.В. Применение триходермина в борьбе с корневыми гнилями огурцов. В сб.: *Болезни сельскохозяйственных культур и их антагонисты*. Кишинев: Штиинца, 1982, с.41-46.
6. ОВСЯНКИНА, А.В. Фузариозный патогенный комплекс на ржи. В: *Защита и карантин растений*, 2004, №8, с.43.
7. СТАМО, П.Д., КУЗНЕЦОВА, О.В. Применение фунгицидов должно быть рациональным. В: *Защита и карантин растений*, 2012, №2, с.5-8.

Prezentat la 11.11.2014

SELENIUM AND OTHER ELEMENTS ACCUMULATION BY HIGHER FUNGI IN ECOSYSTEMS OF THE DNIESTER RIVER VALLEY

Ivan KAPITALCHUK, Nadezhda GOLUBKINA*, Sergey SHESHNITSAN,
Marina KAPITALCHUK, Tatiana GRISHINA

Shevchenko State University, Tiraspol

**Institute of Vegetable Breeding and Seeds Production,
Agrochemical Research Center, Moscow region, Russia*

The article presents the results of studying the ability of higher fungi accumulate selenium and other chemical elements. It was established that the mushrooms that grow in the Dniester River valley, accumulate in its fruit body from 0.147 to 24.92 mg Se/kg of dry matter. The concentration of selenium in mushrooms depends on the ecological and geochemical conditions of growth, and the highest concentration observed in the accumulative ecosystems, which are located in the depressions. The content of macro- and microelements in wild and cultivated mushrooms (*Agaricus bisporus*) differs significantly.

Keywords: *higher fungi, chemical elements, selenium, geochemical landscape, ecosystem.*

SELENIUL ȘI ALTE ELEMENTE ACUMULATE DE MACROMICETE ÎN ECOSISTEMELE DIN VALEA FLUVIULUI NISTRU

În articol sunt prezentate rezultatele cercetării capacității macromicetelor de a acumula seleniu și alte elemente chimice. S-a constatat că ciupercile din valea Nistrului acumulează în corpul lor 0,147-24,92 mg Se/kg de masă uscată. Concentrația de seleniu în ciuperci depinde de condițiile ecologice și geochimice de creștere, fiind mai ridicată în ecosistemele acumulative din depresiuni. Conținutului de macro- și microelemente în ciupercile sălbatice și în cele cultivate (*Agaricus bisporus*) diferă în mod semnificativ.

Cuvinte-cheie: *ciuperci, elemente chimice, seleniu, landșaft geochimic, ecosistem.*

Introduction

Fungi provide important biogeochemical functions in ecosystems. They transform organic and inorganic matters as well as actively involved in the biological cycling of chemical elements [4]. Macromycetes are known to accumulate high concentrations of various chemical elements including heavy metals [7], therefore they are used as biological indicators for monitoring of environmental pollution [22]. However, edible mushrooms are significant sources of macro- and micronutrients for human being.

Many researchers consider mushrooms to represent a significant source of essential selenium (Se) [3,8]. Se is included in the active sites of many proteins and serves as one of the antioxidant protection components in both human and animal organisms [14]. At the same time it is believed to be conditionally required for plant nutrition. The ability to reduce the toxic effects of some heavy metals is considered as an important property of Se [10]. It has been demonstrated that if food contains comparable Se concentrations, toxicity of high mercury and cadmium concentrations is generally reduced [5,12].

Currently, there are data on Se concentrations in soils, surface waters, agricultural crops, local foodstuffs and in the blood serum of the Dniester river Valley residents [13,17,19,20] as well as in algae and water plants [18]. However Se concentrations in mushrooms growing in this area remain unknown. Therefore the aim of the present work is assessment of mushroom ability to accumulate Se and other chemical elements in ecosystems of the Dniester River Valley.

Methods and materials

Mushroom samples have been collected in the ecosystems of the Dniester River Valley during autumn 2013. Each of these ecosystems occupies specific relief element and can be represented as elementary geochemical landscape of a certain type [21, p.111-113]. Mushroom samples have been collected within the following types of elementary geochemical landscapes: a) eluvial urbanized landscapes – areas in Tighina (Bender) and Dubăsari; b) transit landscapes – slopes near the villages Severinovca, Rașcov, Beloci, Doibani and near the town Camenca; c) accumulative landscape – the plot of the Dniester central floodplain near Chițcani village, d) artificial environment – artificial growth medium for mushroom cultivation farms.

All considered transit geochemical landscapes are represented by forest ecosystems with artificial coniferous-deciduous vegetation, which is used for erosion control. Ecosystem of the accumulative landscape in the central floodplain is derived from the floodplain elm oak wood, which is currently represented by tree stand with predominant white poplar.

For each fungus species collected at each site several specimens (5-10) were sampled depending on size and availability. The fungi were cleaned from external impurities, chopped up with plastic knife, dried at room temperature to constant weight, powdered in a porcelain pestle and mortar and kept in closed polyethylene containers till the beginning of the analysis. Thus, a single value for each species represents the average value of specimens collected at given site.

Selenium content was determined by fluorometric method, based on wet digestion of samples with a mixture of HNO₃ and HClO₄, reduction of Se⁺⁶ to Se⁺⁴ and formation of fluorescent complex between selenic acid and 2,3-diaminonaphtalene [1]. All samples were analyzed in duplicate. Reference-standards of lyophilized cabbage, wheat flour and dry milk with regulated selenium levels (150, 57 and 115 μg/kg respectively) were used in each determination. For estimation of elemental composition of champignons samples were digested in microwave oven using a mixture of HNO₃, H₂O₂ and HClO₄. The resulting HNO₃ solutions were subjected to ICP-MS (Al, As, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Hg, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sn, Sr, V, Zn) and AES-ICP (Si, P, Fe) analysis on quadruple mass-spectrometer Nexion 300D and atomic-emission spectrometer Optima 2000DV (Perkin Elmer, USA).

Results and discussions

Se concentrations have been analyzed in fruit bodies of 12 fungi species from 4 families: Boletaceae, Suillaceae, Agaricaceae and Tricholomataceae. Displayed in figure 1 mean Se concentrations give an overview of Se accumulation by mushrooms of these families.

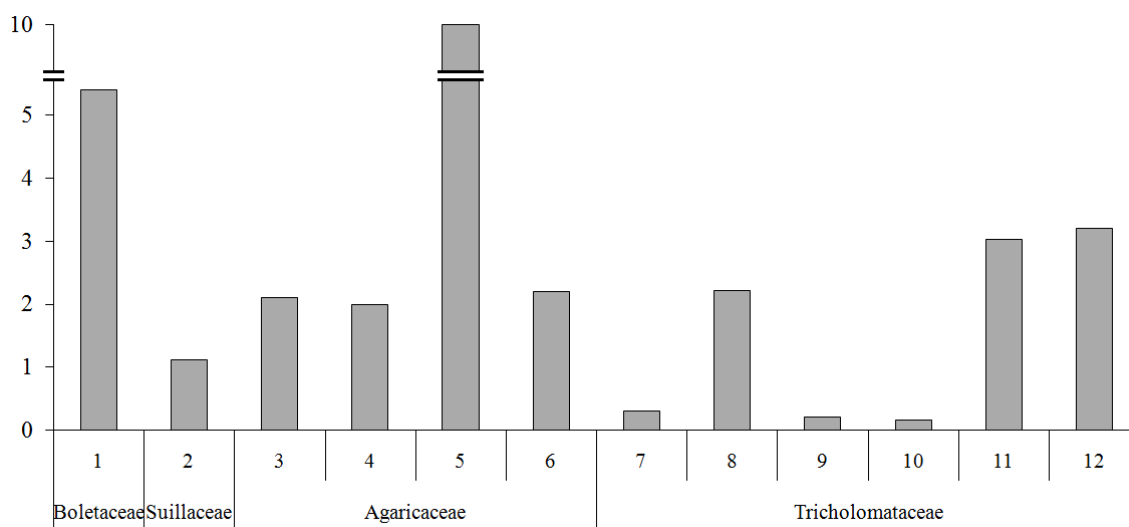


Fig.1. Se concentrations in basidiomycetes from the Dniester river Valley:

Boletaceae: 1 – *Boletus pulchrotinctus*; Suillaceae: 2 – *Suillus luteus*; Agaricaceae: 3 – *Lepiota aspera*, 4 – *Leucoagaricus leucothites*, 5 – *Agaricus bisporus*, 6 – *Lycoperdon perlatum*; Tricholomataceae: 7 – *Clitocybe nebularis*, 8 – *Lepista inversa*, 9 – *Armillaria mellea*, 10 – *Armillaria gallica*, 11 – *Tricholoma populinum*, 12 – *Lepista nuda*.

Se concentration range in mushrooms of the Dniester river valley is 0.147–24.920 mg/kg that is comparable with the values detected in mushrooms of Switzerland – 0.012–20.0 mg/kg [9], and Finland – 0.01–36.0 mg/kg [8]. First of all, one should indicate interspecies differences in Se content that is obvious both for whole samples and in separate families. Besides, Se accumulation differences apparently occur at the level of families. Particularly, Agaricaceae family mushrooms accumulate Se from 1.980 to 24.920 mg/kg, whereas Tricholomataceae family mushrooms – from 0.150 to 3.200 mg/kg. Evidently, Agaricaceae family mushrooms accumulate Se more intensively than Tricholomataceae family mushrooms. A significant amount of Se has been demonstrated in samples of *Boletus pulchrotinctus* from Boletaceae family (5.40±0.37 mg/kg). T. Stijve [9] also indicates high Se levels in mushrooms from Agaricaceae and Boletaceae families growing in Switzerland.

However, Se accumulation differences appear more specifically at the species level rather than at the family level. The leader in Se accumulation is white button mushroom (*Agaricus bisporus*), which accumulates about 10.00 ± 13.05 mg Se/kg dry weight. The smallest Se content is found in fruit bodies of honey mushrooms (*Armillariella mellea* – 0.19 ± 0.07 mg/kg and *Armillariella gallica* – 0.16 ± 0.02 mg/kg), that is comparable to Se concentrations in honey mushrooms from Moscow region (0.050 – 0.201 mg/kg) [15]. Furthermore, Se concentrations vary significantly in fruit bodies of fungi belonging to the same species. These variations are not caused by accumulation ability of mushroom mycelium itself, but mainly for the presence of soluble forms of trace element in the habitat [16]. Se accumulation by mushrooms growing in different ecological and geochemical conditions is shown in Table 1.

Table 1

Se accumulation by mushrooms (mg/kg dry weight) in different ecological and geochemical conditions of the Dniester River Valley

Mushroom species	Type of elementary geochemical landscape			
	eluvial	transit	accumulative	artificial
<i>Boletus pulchrotinctus</i>	–	5.403 ± 0.367	–	–
<i>Suillus luteus</i>	–	1.116 ± 0.334	–	–
<i>Lepiota aspera</i>	–	2.097 ± 0.143	–	–
<i>Leucoagaricus leucothites</i>	–	1.982 ± 0.190	–	–
<i>Agaricus bisporus</i>	–	2.528 ± 2.470	24.921 ± 0.540	0.706 ± 0.173
<i>Lycoperdon perlatum</i>	2.200 ± 0.055	–	–	–
<i>Clitocybe nebularis</i>	–	0.302 ± 0.010	–	–
<i>Lepista inversa</i>	–	0.194 ± 0.010	4.224 ± 0.347	–
<i>Armillariella mellea</i>	0.150 ± 0.018	0.180 ± 0.074	–	–
<i>Armillariella gallica</i>	–	0.158 ± 0.016	–	–
<i>Tricholoma populinum</i>	–	–	3.030 ± 0.230	–
<i>Lepista nuda</i>	–	–	3.202 ± 0.600	–

The greatest number of fungi species is presented in transit and accumulative ecosystems. Transit ecosystems that are the link between the eluvial and accumulative elements of geochemical catena are characterized by high dynamics of chemical migration and reducing of their concentration as soils wash from the slopes off. Chemical elements accumulate in depressions (accumulative ecosystems) with pit-run fines, which are carried from the slopes [21].

Se is actively redistributed over the relief elements of the Dniester Valley. Thus, Se concentrations in alluvial soils near the village Hrușca are twice more than in soils of the upper terrace above the floodplain [19]. Elevated levels of this trace element in floodplain soils are inherent to the whole the Dniester–Prut interfluvium [13]. This Se distribution pattern on the relief elements is reflected in Se accumulation by mushrooms from different geochemical catenae. Despite the small considered sample the average Se concentrations in mushrooms collected in accumulative ecosystem are definitely higher than in mushrooms growing in the eluvial and transit ecosystems (Table 1). The widest Se concentration range is observed for *Agaricus bisporus*. These mushrooms accumulate from 0.782 to 4.275 mg Se/kg in transit ecosystems, up to 24.921 mg/kg in alluvial ecosystems and about 0.583 – 0.828 mg/kg under artificial growing conditions. Mushrooms tend to accumulate much more Se amounts than crop plants, for which average Se concentrations are (mg/kg): sorghum – 0.147 , sunflower – 0.125 , maize – 0.117 , clover – 0.111 , alfalfa – 0.110 , oat – 0.107 , barley – 0.106 , wheat – 0.106 [19]. Comparable amounts of Se are accumulated by algae (up to 3.0 mg/kg) and hydrophytes (up to 1.7 mg/kg) [18].

The above data show that some fungi in the Dniester River Valley are able to accumulate Se concentrations exceeding the safe level of consumption. Calculation of daily Se consumption level with 300 g of fresh *Agaricus bisporus* reveals the value (0.75 mg) that exceeds the adequate daily consumption level of the element by 10.7 times and maximum permissible consumption level by 1.67 times. However, the issue of Se bioavailability from mushrooms to human organism remains controversial. Experiments on rats and humans have shown that ‘mushroom selenium’ is poorly absorbed by organism [2,6]. Along with Se mushrooms are

nutritional source of other chemical elements for human body. A.Gorbunov et al. [16] have shown that macroelement content in cultivated and wild growing mushrooms is approximately equal while trace element concentrations are significantly higher in wild ones.

Elemental analysis of *Agaricus bisporus* samples collected in accumulative ecosystem of Dniester floodplain and those grown under artificial conditions shows that Na and Ca concentrations are approximately equal. At the same time, cultivated mushrooms contain higher concentrations of K, Mg and P (Table 2).

Table 2

Macroelement concentrations in white button mushrooms (*Agaricus bisporus*) under the different growth conditions (mg/kg dry weight)

Element	Growth conditions:	
	artificial	wild
Na	1049±105	1053±105
K	36536±3654	24397±2440
Ca	528±53	721±72
Mg	1136±114	830±83
P	10229±1023	5694±569

Trace element ratio in cultivated and wild white button mushrooms shown on fig. 2 demonstrates enhanced accumulative ability of wild growing mushrooms in contrast with cultivated ones. Indeed, concentrations of Fe, Cr, Li, Sn, I in mushroom samples collected in the floodplain forest are twice higher, Cu, Al, Ni, V – more than 4 times higher, Co and Hg more than 20 times higher than in mushrooms cultivated in the local farms. Only Zn, Si, Mn, Sr, As content is similar in both samples.

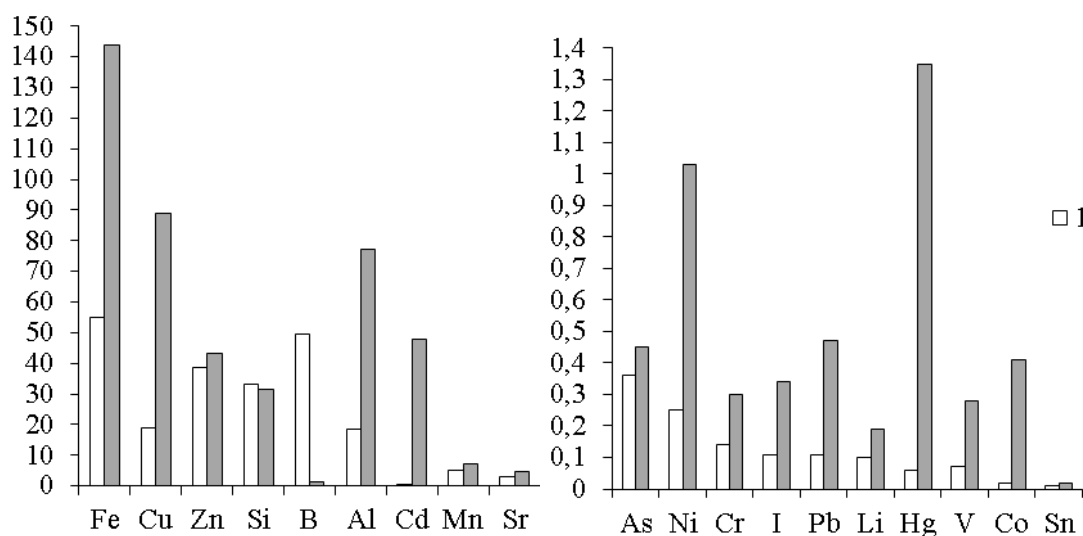


Fig.2. Trace element concentrations (mg/kg) in white button mushrooms (*Agaricus bisporus*) grown in artificial conditions (1) and collected in natural habitats (2).

It should be particularly noted that Cd concentration in wild mushrooms (47.69 ± 4.77 mg/kg) is almost 1,000 times higher than in cultivated ones. Nevertheless, Cd is shown to be low in soils (0.4 ± 0.2 mg/kg) and plants (1.0 ± 0.1 mg/kg) of the Dniester river Valley [17]. This fact requires additional studies to identify the source of toxicant entrance in the ecosystem. Notably, Cd, Mn and Zn content in canned mushrooms almost is not changed. Contrary, canned mushrooms lose large amount of B, Cu, Mg, Se, however high Cr, Ni, Hg concentrations are persisted [11].

Conclusions

1. Mushrooms growing in the Dniester River Valley usually accumulate Se much more active than agricultural crops ranging from 0.147 to 24.92 mg Se/kg dry matter.

2. Se accumulation differences among fungi appear more specifically at the species level rather than at the family level.

3. Se concentrations vary significantly in fungi fruit bodies even in the same species growing in different ecological and geochemical conditions. The average Se content in fungi collected in accumulative ecosystem is higher than in mushrooms grown in eluvial and transit ecosystems.

4. Macro- and trace element content in fruit bodies of cultivated mushrooms (*Agaricus bisporus*) and wild growing ones differs significantly.

References:

1. ALFTHAN, G. A micromethod for the determination of selenium in tissues and biological fluids by single-test-tube fluorimetry. In: *Analytica Chimica Acta.*, 1984, vol.165 (114), p.187-194.
2. CHANSLER, M.W., MUTANEN, M., MORRIS, V.C., LEVANDER, O.A. Nutritional bioavailability to rats of selenium in Brazil nuts and mushrooms. In: *Nutrition Research*, 1986, vol.6(12), p.1419-1428.
3. COSTA-SILVA, F., MARQUES, G., MATOS, C.C. et al. Selenium content of Portuguese commercial and wild edible mushrooms. In: *Food Chemistry*, 2011, vol.126, p.91-96.
4. Gadd G.M. Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation. In: *Mycological Research*, 2007, vol.111(1), p.3-49.
5. GANTHER, H.E., SUNDE, M.L. Effect of tuna fish and selenium on the toxicity of methylmercury: a progress report. In: *Journal of Food Science*, 1974, vol.39(1), p.1-5.
6. MUTANEN M. Bioavailability of selenium in mushrooms, *Boletus edulis*, to young women. In: *International Journal for Vitamin and Nutrition Research*, 1986, vol.56(3), p.297-301.
7. PETRINI O., COCCHI L., VESCOVI L., PETRINI L. Chemical elements in mushrooms: their potential taxonomic significance. In: *Mycological Progress*, 2009, vol.8, p.171-180.
8. PIEPPONEN, S., LIUKKONEN-LILJA, H., KUUSI, T. The selenium content of edible mushrooms in Finland. In: *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*, 1983, vol.177, p.257-260.
9. STIJVE, T. Selenium content of mushrooms. In: *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*, 1977, vol.164, p.201-203.
10. SPALLHOLZ, J., MARTIN, J., GANTHER, H.E. *Selenium in Biology and Medicine*. AVI Publishing Company Inc., Westport, Connecticut, 1981. 573 p.
11. VETTER, J. Chemical composition of fresh and conserved *Agaricus bisporus* mushroom. In: *European Food Research and Technology*, 2003, vol.217, p.10-12.
12. ZWOLAK, I., ZAPOROWSKA, H. Selenium interactions and toxicity: a review. In: *Cell Biology and Toxicology*, 2012, vol.28(1), p.31-46.
13. ГОЛУБКИНА, Н.А., КАПИТАЛЬЧУК, И.П., КАПИТАЛЬЧУК, М.В. Селен в почвах на разных высотных уровнях рельефа Днестровско-Прутского междуречья. В: *Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки»*, 2012, №1, с.98-101.
14. ГОЛУБКИНА, Н.А., ПАПАЗЯН, Т.А. *Селен в питании. Растения, животные, человек*. Москва: Печатный город, 2006. 254 с.
15. ГОЛУБКИНА, Н.А., ПИГАРОВА, И.Ю., ЖУКОВА, Е.Э. Специфика накопления селена грибами центрального региона России. В: *Экология моря*, 2000, том 546 с.75-82.
16. ГОРБУНОВ, А.В., ЛЯПУНОВ, С.М., ОКИНА, О.И. и др. *Оценка факторов, влияющих на микроэлементный состав базидиальных грибов европейской части России*. Дубна: ОИЯИ, 2009. 15 с.
17. КАПИТАЛЬЧУК, И.П., КАПИТАЛЬЧУК, М.В., ИЗМАЙЛОВА, Д.Н., БОГДЕВИЧ, О.П. Биогенные микроэлементы в почвах и растениях долины Днестра. В: *Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM*, 2011, nr.2, p.122-132.
18. КАПИТАЛЬЧУК, М.В., ГОЛУБКИНА, Н.А., ШЕШНИЦАН, С.С., КАПИТАЛЬЧУК, И.П. Особенности аккумуляции селена растениями водных экосистем Молдавии. В: *Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки»*, 2013, №3, с.104-109.
19. КАПИТАЛЬЧУК, М.В., КАПИТАЛЬЧУК, И.П., ГОЛУБКИНА, Н.А. Аккумуляция и миграция селена в компонентах биогеохимической цепи «почва–растения–человек» в условиях Молдавии. В: *Поволжский экологический журнал*, 2011, №3, с.323-335.
20. КАПИТАЛЬЧУК, М.В., КАПИТАЛЬЧУК, И.П., ГОЛУБКИНА, Н.А. Продукты питания как индикатор обеспеченности ландшафтов Молдавии селеном. В: *Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки»*, 2011, №4, с.90-93.
21. ПЕРЕЛЬМАН, А.И. *Геохимия ландшафта*. Изд. 2. Учебное пособие для студентов географ. и геолог. специальностей ун-тов. Москва: Высшая школа, 1975. 342 с.
22. ПОДДУБНЫЙ, А.В., ХРИСТОФОРОВА, Н.К., КОВЕКОВДОВА, Л.Т. Макромицеты как индикаторы загрязнения среды тяжелыми металлами. В: *Микология и фитопатология*, 1998, том 32, вып. 6, с.47-51.

Prezentat la 29.12.2014

ASPECTE PRIVIND STRUCTURA ETNICĂ A POPULAȚIEI DIN JUDEȚUL BOTOȘANI, ROMÂNIA

*Petru BUNDUC**, *Ionel MUNTELE**, *Vitalie SOCHIRCĂ*

Universitatea de Stat din Moldova

**Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, România*

Județul Botoșani a fost, de-a lungul istoriei, sub influența diferitelor fluxuri de grupuri etnice, ca urmare a poziției geografice la intersecția căilor comerciale importante care traversează județul. Românii, în calitate de etnie autohtonă, au cunoscut întotdeauna o rată ridicată, de peste 90%, în populația județului. În același timp, minoritățile etnice (în special armenii și evreii) au avut un rol semnificativ în sistemul social-economic al județului.

Cuvinte-cheie: județul Botoșani, populație, structură etnică, români, minorități etnice.

SOME ASPECTS OF THE ETHNIC STRUCTURE OF POPULATION IN BOTOȘANI COUNTY, ROMANIA

Botoșani County was historically under the influence of various ethnic groups' flows, due to the position of the intersection of important trade routes crossing the county. Romanians as indigenous ethnicity have always known a high rate of over 90%, the county's population. At the same time, ethnic minorities (especially Armenians and Hebrews) had a significant role in the county's socio-economic system.

Keywords: Botoșani county, population, ethnic structure, Romanians, ethnic minorities.

Introducere

Mobilitatea este o caracteristică general umană, determinând amestecuri de populație în diferite proporții, în diferite perioade, prin infiltrări, deportări, împrăștiări etc. Acestea își pun amprenta în regiunile de graniță sau în cele intersectate de mai multe drumuri comerciale, așa cum a fost actualul teritoriu al județului, pe toată perioada epocii feudale, chiar și la începutul perioadei moderne [1].

Județul Botoșani este situat în partea de nord-est a României (Fig.1). Din punctul de vedere al delimitării fizico-geografice, prezintă următoarele caracteristici: la vest, râul Siret trasează limita cu județul Suceava, în partea de nord și nord-est se învecinează cu Ucraina, granița fiind convențională până la intrarea în țară a râului Prut, în dreptul localității Orofteana; de la Orofteana, granița este naturală, pe Prut, până în dreptul localității Ivancăuți (comuna Păltiniș), de aici se realizează granița cu Republica Moldova; limita sudică este trasată de județul Iași. Între aceste limite, județul deține o suprafață de 4.965 km², ceea ce reprezintă 2,1% din suprafața României. Din punct de vedere administrativ, județul este compus din două municipii (Botoșani și Dorohoi), cinci orașe (Bucecea, Darabani, Flămânzi, Săveni, Ștefănești) și 71 de comune.

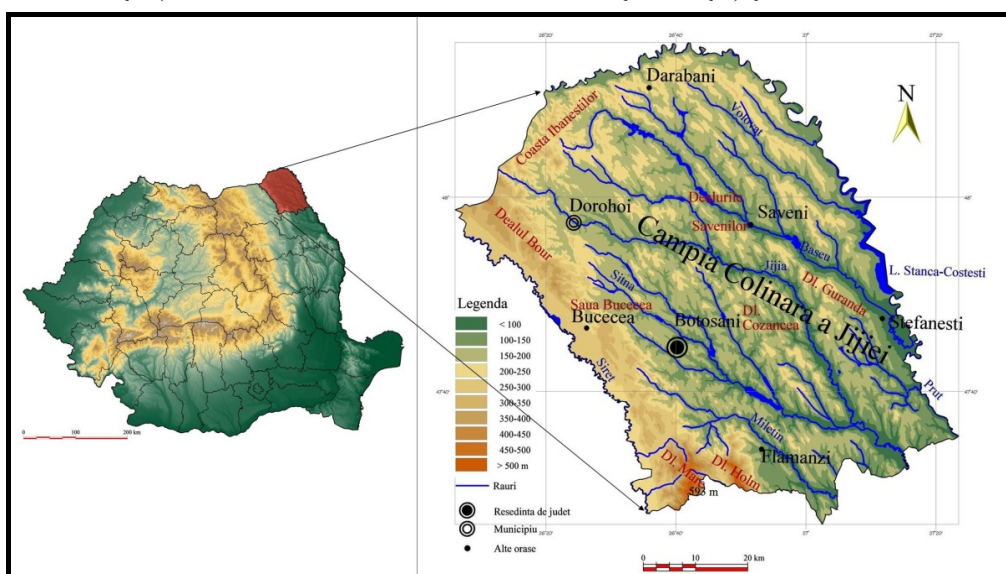


Fig.1. Poziția geografică a județului Botoșani.

Rezultate și discuții

Județul Botoșani a jucat un rol important pe scena economiei internaționale, fiind localizat la intersecția a două dintre cele mai importante drumuri comerciale din Europa: primul legând porturile Mării Baltice, prin Lvov (Liov), cu porturile de la brațele Dunării și cu cele ale Mării Negre, iar celălalt trecea peste Carpați legând orașele din Transilvania cu Europa Orientală. Poziția fizico-geografică favorabilă a condus la infiltrarea de diferite grupuri etnice, care, fie au fost prin tranzit, fie s-au stabilit în județ, și-au lăsat amprenta prin noi culturi ce au influențat pozitiv starea economică a județului în cursul istoriei.

Astfel, printre primii locuitori de altă etnie sunt armenii, care s-au stabilit la Botoșani încă din secolele XIV–XV în centrul orașului. Ei sunt considerați a fi cea mai veche comunitate de armeni din Moldova, fiind menționați la Botoșani în anul 1350. Un flux important de armeni (circa 20.000) ajung în târgurile moldovenești în anul 1475, în urma ocupației de către otomani a orașelor Caffa și Mangop. Între timp construiesc câteva biserici, devin foarte activi, ajung să fie principalii comercianți și meșteșugari din județ; în anul 1809 comunitatea armeană cuprindea circa 1.640 de membri (328 de familii) [2]. Astăzi ei au ajuns la doar 28 de persoane în municipiu; scăderea ponderii armenilor este un aspect care s-a desfășurat pe întreg teritoriul României, la fel ca și în Moldova dintre Prut și Nistru și în Transnistria [3], asimilarea armenilor de către populația autohtonă românească fiind principala cauză de reducere a numărului lor.

La începutul secolului al XVIII-lea în județul Botoșani sosesc primele valuri de evrei. Aceștia reprezentau partea sudică a evreilor europeni (evreii sefarzi) și utilizau ca limbă maternă iudeo-spaniola (sefardita). Din anul 1712 domniile fanariote încurajează instaurarea în târgurile mari ale Moldovei a unor comunități de comercianți greci și evrei sefarzi, veniți din Imperiul Otoman. După 1775 are loc o migrație masivă de evrei ashkenazi originari din Galiția Habsburgică în Bucovina. De asemenea, un număr important de evrei ashkenazi se stabilesc în Moldova după 1827, aceștia fiind încorporați în armata Rusiei țariste. Pondere cea mai importantă de evrei ashkenazi a fost în Regatul Poloniei, fiind vorbitori de limbă iudeo-germană – idiș; majoritatea evreilor atât din județul Botoșani, cât și din întreg teritoriul românesc dețin antroponime germanice. Printr-un spor natural pozitiv și prin sosirea altor evrei se ajunge ca în secolul al XIX-lea să dețină o pondere de 51% din populația orașului Botoșani, fluxuri importante provenind din Imperiul Rus, din care circa 3.222 de evrei au fost expulzați, fiind și ultimul val de migrație mai important, care au părăsit în scurt timp România pentru a se stabili tocmai în Argentina [4]. Desigur, un principal moment a fost cel de după 1878, când le este recunoscută cetățenia română, devenind astfel principalii comercianți și funcționari ai orașului Botoșani (fiind localizați în centrul vechi). În perioada 1957-1965 politica de emigrație devine mai relaxantă în România, se formează un flux de emigrație evreiască spre Israel, afectând majoritatea târgurilor din Moldova; între anii 1981-1989 au loc repatrieri ale unor minorități, germani și evrei în special (circa 40.000 de persoane). După căderea Cortinei de Fier se inițiază fluxuri importante de migrație etnică (germani, maghiari, evrei), aceasta conducând la o metamorfozare a structurii etnice (care a condus și la schimbarea problematicii migrației, aceasta devenind dintr-o migrație etnică una dominant economică); etnicii români încep să domine net, după ei urmând, într-un număr greu de cuantificat, etnicii țigani (rromi) [5] (Tab.1).

Tabelul 1

Principalele grupuri etnice din județul Botoșani 1859-2011

	1859	1900	1992	2002	2011
Români	185000	219000	454567	441023	393084
Evrei	30172	31185	256	112	58
Ruși-lipoveni	1844	1583	667	520	431
Armeni	2040	2316	21	31	48
Germani	1964	2289	74	36	26
Țigani (Rromi)	1891	3216	1039	2836	4236
Unguri	61	51	81	64	52
Greci	73	42	22	27	38

În a doua parte a secolului al XIX-lea în județ pătrund rușii și ucrainenii, veniți din Galiția și Ucraina, din cauza evenimentelor care au avut loc în Polonia sau în urma măsurilor represive luate de Imperiul Rus. Dar existența unui fond autohton puternic a exclus conturarea unor arii compacte ale populației migratoare, acestea localizându-se pe fostele așezări sau în târguri.

Județul Botoșani se caracterizează cu o pondere a populației românești care depășește 98% din totalul populației (deține locul 2 pe țară în privința ponderii populației românești, după județul Vaslui cu 98,84%). Recensământul populației din anul 1992 indică, pentru mediul rural, faptul că județul deține o populație omogenă etnic (99,4% români), constatându-se o diminuare de la un recensământ la altul a celor de altă naționalitate (0,6%) – țiganii (rromii), ucrainenii, evreii și rușii-lipoveni. Această reducere a cifrelor oficiale privind comunitățile etnice este greu de admis, nu reflectă întocmai realitatea județului, în afara evreilor, care sunt de înțeles prin plecările intense din țară. Putem discuta despre un fenomen de asimilare nederijată, în urma unei conviețuiri existente, cu populația locală majoritară sau acest fapt se datorează și „camuflării statistice” a populației, înregistrarea etniei bazându-se pe propria declarație a cetățeanului [6].

Dacă până în anul 1918 evreii constituiau o minoritate importantă în județ (circa 20.000 de persoane), locuind mai ales în vechile târguri (Frumușica, Trușești, Ștefănești, Mihăileni, Bucecea, Sulița, Rădăuți-Prut și Darabani), aceștia au emigrat intens, ajungând în anul 1992 să dețină 0,5% din totalul populației. Pentru anul 2011 ponderi mai importante dețin localitățile Bălușeni, Frumușica, Mihai Eminescu, Mihăileni și Ripiceni, acest procentaj fiind unul greu de validat; în mediul urban numărul acestora este de 148 în municipiul Botoșani, de 93 în Dorohoi și de 15 în Săveni.

Naționalitatea maghiară a suferit o scădere de-a lungul timpului, ajungând astăzi să fie reprezentată de circa 50 de persoane, fiind localizați în majoritatea comunelor, în mod special printre cadrele medicale specializate: Bucecea, Coțușca, Curtești, Hudești, Dersca, Ștefănești, Frumușica, Hilișeu-Horia, Rădăuți-Prut, Vorona și Albești. În 45 de comune ei lipsesc, fiind ori nedeclarați la recensământul din 2011 ori plecați definitiv, dar neînregistrați ca atare în mod oficial.

Rușii-lipoveni, minoritate slavă (originari din Rusia), având ocupația principală grădinăritul, formează un cartier în municipiul Botoșani, cu 431 de locuitori, reprezentând 0,36% din populația orașului, fiind răspunzători în piețele municipiului de comerțul cu flori și de activitățile legate de domeniul horticol.

Armenii și grecii locuiesc în continuare în municipiul Botoșani, chiar având o ușoară creștere numerică. Pentru armeni evoluția pozitivă este logică, ei formând unul dintre cele mai vechi cartiere ale orașului, locuind în oraș de la întemeierea acestuia. Grecii au rămas în județ de pe timpul domniilor fanariote (negustorii greci din anii 1712-1821), încercând să înființeze mici cartiere grecești în orașele județului [1].

Minoritatea ucraineană, care s-a localizat în județ orientându-se pe valea Siretului, prezintă 649 de locuitori (0,2% din totalul populației). Marea majoritate sunt în comuna Căndești (311 persoane), făcând parte din teritoriul Bucovinei, fiind situat la vest de râul Molnița, care a constituit granița dintre Vechiul Regat și Imperiul Austro-Ungar. Alți reprezentanți ai minorității ucrainene au fost asimilați de români (satul Huțani, comuna Vlădeni ș.a.).

În prezent, în județul Botoșani principalul grup minoritar îl constituie țiganii (rromii). Conform recensământului din anul 1992, ponderea acestora era de doar 986 de persoane, cifră cu siguranță „camuflată” statistic, mulți declarându-se români. Cifrele enumerate sunt în realitate mai mari, dacă ținem cont că la recensământul din anul 1930 existau 8.264 de țigani. Chiar și inițierea exterminării lor din timpul guvernării Antonescu, cu deportări, chiar cu asimilarea lor avansată, mai ales din mediul rural, nu poate explica aceasta cifră infimă. În urma recensământului din anul 2011, ponderea lor a crescut, ajungând azi la 4.236 de persoane (1,8%), ceea ce ilustrează și Tabelul 2, răspândiți cu precădere în mediul urban (2.547 de persoane).

Tabelul 2

Structura populației pe naționalități în anul 2011 în județul Botoșani

Etnie	Români	Rromi	Maghiari	Germani	Ucrainenii	Evrei	Ruși	Italieni	Alte etnii	Etnie nedecl.
Botoșani	98819	1284	26	19	25	41	431	12	71	171
Dorohoi	22179	348	4	3	8	17	-	-	12	31
Darabani	9519	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Săveni	6509	193	-	-	-	-	-	-	-	-
Bucecea	4167	8	-	-	4	-	-	-	-	-
Flămânzi	9212	239	-	-	-	-	4	-	-	-
Ștefănești	4612	474	-	-	-	-	-	-	-	4
Rural	238067	1690	20	4	649	-	-	6	20	27
În total	393084	4236	50	26	686	58	435	18	103	233

Dacă recensământul a înregistrat această pondere aflată în creștere, privim datele oferite de Biroul Județean pentru Rromi din județul Botoșani (Fig.2), ei înregistrând un număr de 13.107 persoane (2,88% din totalul populației județului). Astfel, considerăm că această camuflare statistică din 1992 și înregistrările lor, în general în perioadele de recensământ, nu sunt decât pârgii de a obține de la stat anumite facilități economice sau sociale, declarându-se fie român, fie țigan (rrom), în funcție de avantajele pe care le pot obține (ajutoare sociale etc.).

Minoritatea țigănească (rromă), localizată în Parcul Tineretului și în Centrul Vechi al municipiului Botoșani (din anul 2011 aceștia fiind mutați, în urma reabilitării și consolidării centrului vechi istoric), a cunoscut o creștere semnificativă: în anul 1992 erau 723 de persoane, iar în anul 2012 – 1284 de persoane. Fenomenul este asemănător și pentru alte orașe din județ: municipiul Dorohoi – de la 220 de persoane ajung la 348 de persoane; Săveni – de la 96 de locuitori astăzi la 193 de persoane. La recensământul din anul 2011 în orașul Darabani nu a fost declarată nicio persoană de etnie rromă – fapt foarte curios; declarația cetățeanului la recensământ fiind pe propria răspundere, cu siguranță s-a ajuns din nou la „camuflarea” statistică.

În mediul rural țiganii (rromii) dețin o pondere de 0,56% din populație. Distribuția lor în spațiul rural din județ este inegală, se remarcă o frecvență mai mare în partea central-sudică, unde se disting următoarele (Fig.2): în bazinul Miletinului, comuna Coșula (1530 loc.), Buda (130 loc.), Șupitca (99 loc.), Pădureni și Coșula (65 loc.); pe valea Jijiei, la Măscăteni (162 pers.), Todireni (55 loc.), Ionășeni (49 loc.), Trușești (48 loc.); la confluența Bașeu-Prut, Bădiuți (144 loc.), Ștefănești (136 loc.); la est de Dealul Holm, Nicolae Bălcescu (95 loc.), Flămânzi (84 loc.), Frumușica (38 loc). Trebuie remarcate satele Balta Arsă (comuna Corni), Baranca (comuna Hudești) și Bajura (aparține administrativ de orașul Darabani), sate care dețin populație de etnie rromă aproape în totalitate, majoritatea din care la ultimul recensământ s-au declarat români. În funcție de aspectul ocupațiilor, pe teritoriul județului întâlnim căldărarii și lingurarii. Căldărarii se ocupă în special cu realizarea unor obiecte metalice (cazane, căldări, ceaune, prelucrare aur și argint) și lingurarii așezați în satele mici, ocupându-se cu confecționarea obiectelor din lemn. O parte destul de însemnată dintre acești etnici rromi sunt antrenați în fluxurile migrației internaționale, în special spre Italia și Franța.

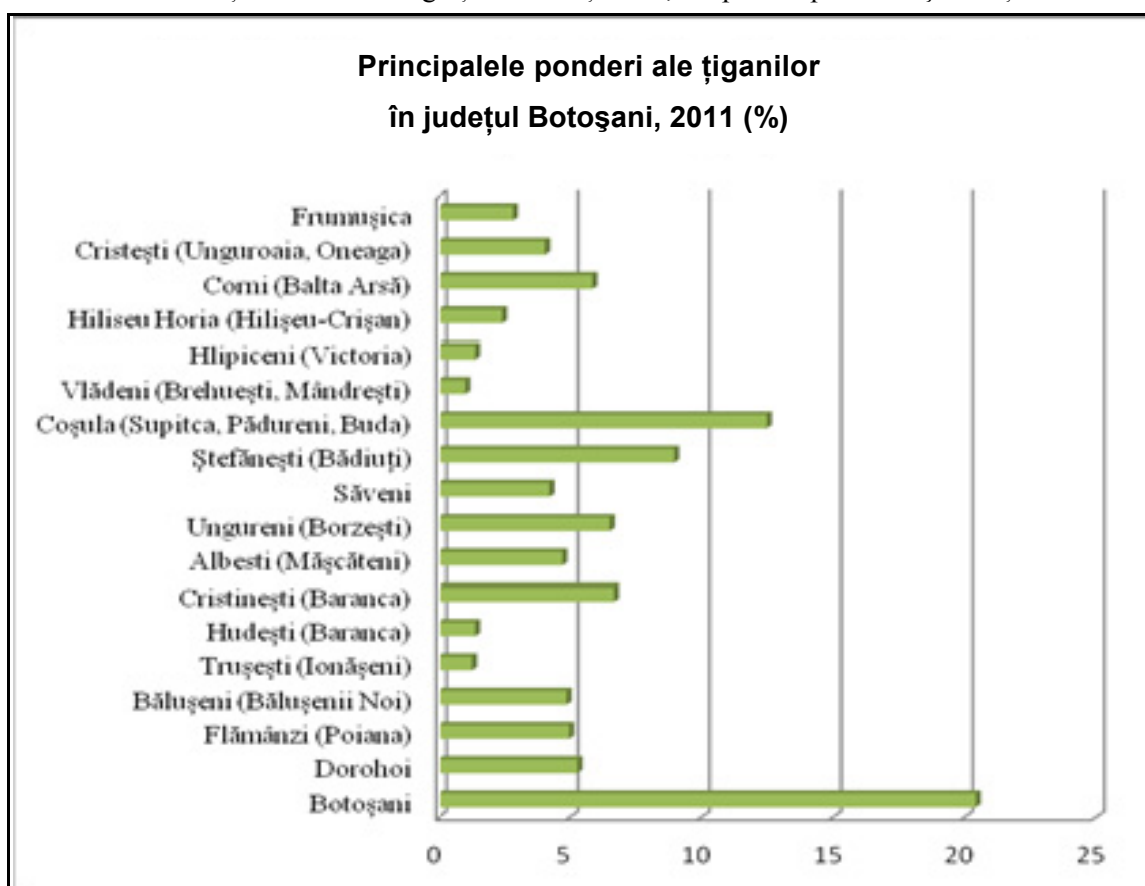


Fig.2. Localitățile cu cele mai mari ponderi ale țiganilor (rromilor) din județul Botoșani.

Sursa: Asociația comunității rromilor din județul Botoșani.

Concluzii

1. Județul Botoșani se caracterizează printr-o structură etnică omogenă a populației, conform datelor recensământului din anul 2011 românii depășind 98% din totalul populației (deține locul 2 pe țară, în privința ponderii populației românești, după județul Vaslui).

2. Deși suntem într-un areal deținut în totalitate de români, minoritățile etnice au adus un anumit aport în cultura și viața socioeconomică a județului. Reducerea ponderii armenilor și a evreilor este consecința emigrației, repatrierii, dar și asimilării lor de către populația autohtonă. Trebuie să remarcăm și „camuflarea statistică” pe care o realizează etnicii țigani (rromi), un studiu asupra evoluției lor în județ fiind dificil de realizat și foarte ușor de pus la îndoială (mai ales datele de la ultimele două recensăminte).

3. Există o relație strânsă între grupurile etnice și cultele confesionale, prin inițierea și conturarea rețelelor de migrație internațională.

Bibliografie:

1. POCLID, M. *Județul Botoșani în 2013: Monografie geografică*. Iași: Taida, 2013. 578 p. ISBN 978-606-514-164-3
2. GOROVEI, A. *Monografia orașului Botoșani*. Ediția Primăriei din Botoșani, 1923.
3. MĂTCU, M., SOCHIRCĂ, V. *Geografia umană a Republicii Moldova*. Chișinău: ARC, 2002. 200 p. ISBN 9975-61-158-3
4. MUNTELE, I. *Populația Moldovei în ultimele două secole*. Iași: CORSON, 1998. 258 p. ISBN 973-98259-5-8
5. DIMITRIU, R., MUNTELE, I. ș.a. *Migrațiile internaționale ale populației din Moldova*. Iași: Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza”, 2013. 202 p. ISBN 978-973-703-845-6
6. DIMITRIU, R., UNGUREANU, A. *Anul viitor, Acasă. Studiu asupra migrațiilor economice internaționale ale populației din Depresiunea Neamțului*. Iași: Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza”, 2007. 154 p. ISBN 978-973-703-237-9

Prezentat la 29.12.2014

ROLUL STRUCTURILOR CONFESIONALE ALE POPULAȚIEI ÎN CONTURAREA MIGRAȚIEI INTERNAȚIONALE DIN JUDEȚUL BOTOȘANI, ROMÂNIA

*Petru BUNDUC**, *Vitalie SOCHIRĂ*, *Tatiana BUNDUC***

Universitatea de Stat din Moldova

**Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, România*

***Institutul de Ecologie și Geografie, Academia de Științe a Moldovei*

În articol sunt prezentate rezultatele cercetărilor asupra particularităților confesionale în conturarea rețelelor de migrație a populației din județul Botoșani, România. Religia încă ocupă un loc primordial în societate, formează anumite rețele sociale destul de rezistente și active. Comparativ cu alte județe din țară, în județul Botoșani populația de confesiune creștin-ortodoxă a deținut mereu peste 90%. Neoprotestanții și catolicii joacă un rol important în circuitul emigrației internaționale din județ, iar „pioneri ai emigrației” pot fi denumiți reprezentanții cultelor neoprotestante, în special penticostalii.

Cuvinte-cheie: *județul Botoșani, populație, migrație internațională, rețele de migrație, religie ortodoxă, religii minoritare, forță de muncă.*

THE ROLE OF RELIGIOUS STRUCTURE OF POPULATION IN INTERNATIONAL MIGRATION SHAPING IN BOTOȘANI COUNTY, ROMANIA

This article conducts research on the role of religious particularities of population in migration networks shaping in Botoșani County, Romania. Religion still plays a primary role in society, formed some pretty strong and active social networks. Compared to other counties, in Botoșani County the population of Orthodox Christian confession always held more than 90%. Neo-Protestants and Catholics play an important role in international migration circuit in the county, and can be called "pioneers of emigration", especially Pentecostals.

Keywords: *Botoșani county, population, international migration, migration networks, orthodox religion, minority religions, labor force.*

Introducere

Localitatea Botoșani, creată, probabil, de cumano-tătari, după anul 1240, a fost încă de la începuturile sale târg, un centru de colectare a dărilor. Astfel, datorită rolului său foarte important de iarmaroc cunoscut pe plan internațional (ca punct de schimb de produse „la poarta Orientului”), determină o mobilitate demografică și confesională destul de rapidă, materializată prin captarea unor fluxuri autohtone și alogene (evrei, armeni, unguri, germani etc.) de comercianți, intelectuali, meșteșugari [1]. Această mobilitate de etnie și confesiuni își face remarcată prezența prin influența peisajelor în mediul urban și în cel rural, prin intermediul tradițiilor, obiceiurilor și al edificiilor religioase. Religiiile minoritare din județul Botoșani dețin și astăzi un rol destul de important pentru inițierea și conturarea rețelelor de migrație a populației. În studiile geografice asupra migrațiilor romano-catolicii din arealul municipiului Bacău sunt considerați „pioneri ai emigrației moldovenești”, iar pentru arealul nostru de cercetare îi putem denumi ca „pioneri ai emigrației botoșănene” pe reprezentanții cultelor neoprotestante.

Rezultate și discuții

Conexiunea foarte puternică între confesiune și emigrație denotă acutizarea peste medie a fenomenului în partea de nord a Moldovei Apusene, în Depresiunea Rădăuților (Fig.1), cu extinderi fie spre sud-est, spre municipiul Suceava, fie spre est, spre comuna Dersca și spre Dorohoi [2].

Comunitățile neoprotestante au cunoscut o expansiune considerabilă, fără să atingă gradul de dispersie din vestul țării. Cele patru confesiuni care vor fi analizate (penticostalii, creștinii după evanghelie, adventiștii și bapțiștii) cunosc o evoluție diferențiată [3].

Conform datelor oficiale din anul 1860, confesiunile din arealul cercetat erau răspândite în două județe: Dorohoi și Botoșani. Pentru județul Dorohoi, creștin-ortodocșii dețineau 88,4% din totalul populației (religia creștin-ortodoxă răsăriteană, ce aparținea de Bizanț), iar în județul Botoșani aceștia reprezentau 79,8% din populație. Evoluția pozitivă a populației în anii următori a condus și la creșterea procentelor: 94,1% în județul Dorohoi în anul 1899 și 81% în județul Botoșani. Ponderile mai reduse din județul Botoșani sunt datorate numărului ridicat de evrei din acea perioadă, ei fiind adepții cultului mozaic [4].

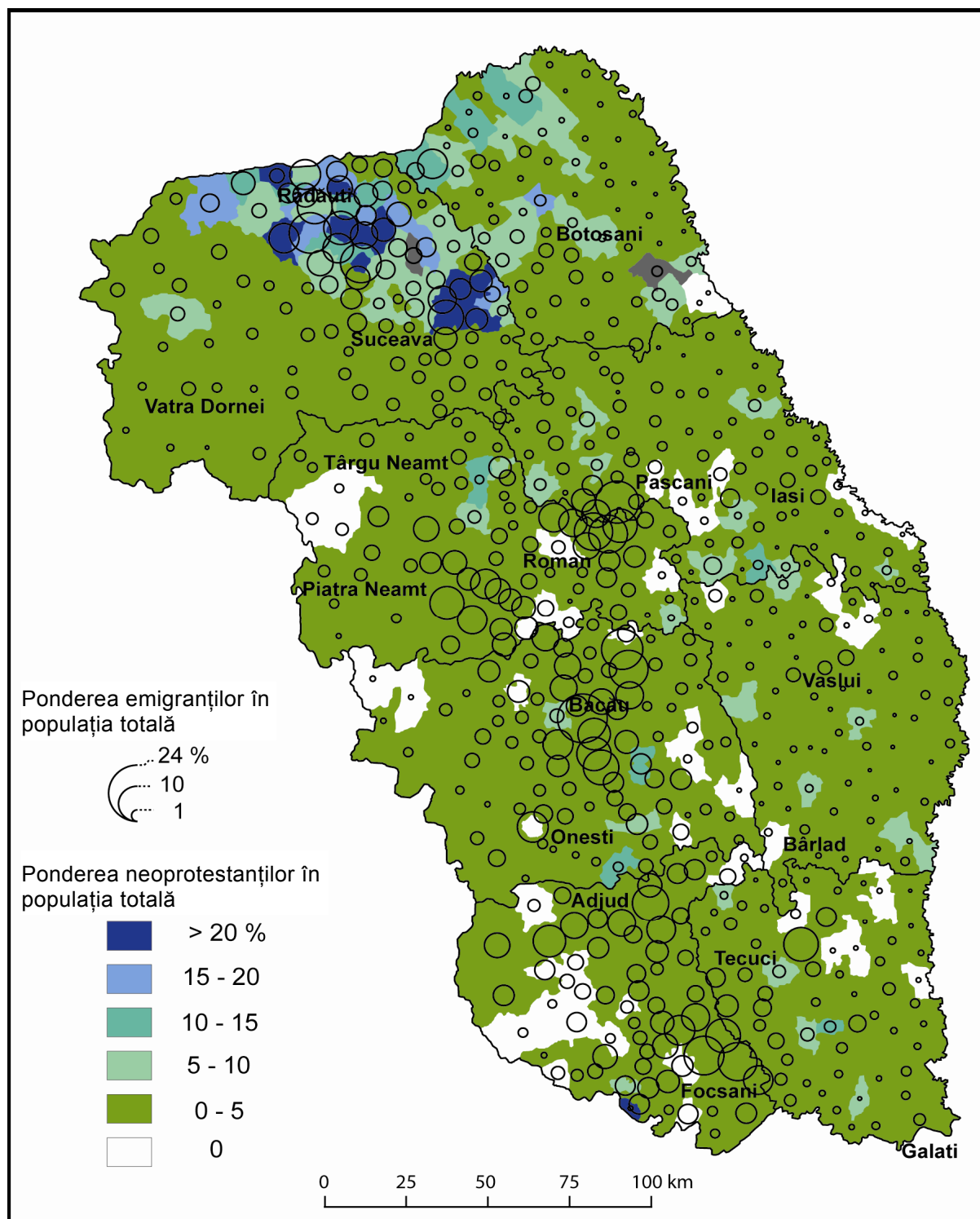


Fig.1. Pondere emigranților și a populației neoprotestante din Moldova Apuseană, 2011.

Cultura mozaică deținea ponderi însemnate mai ales în târguri, comparativ cu mediul rural, unde erau reprezentați de un număr restrâns – comercianți, arendași, funcționari (situație caracteristică și Moldovei dintre Prut și Nistru [5]). În județul Botoșani reprezentau 17% din populație, principalele târguri evreiești fiind: Hârlău (61%), Botoșani (52,1%), Bucecea (72%), Ștefănești (72,1%). În județul Dorohoi valorile mari oscilau tot în târguri: Herța (68%), Darabani (38%), Rădăuți (36,5%), Săveni (52%), Dorohoi (55%), Mihăleni (67%). O altă religie care se conturează era cea catolică, care deținea valori reduse în regiune.

Pentru anul 1930, datele recensământului denotă unele schimbări față de cel din 1860, mai importante pentru cultul mozaic, care crește procentual în târguri și orașe, modificând astfel valorile cultului creștin-ortodox, acesta ajungând la 93,8% din totalul populației. Se evidențiază în această perioadă apariția unor culte sectante, rezultate în urma unor dezbateri conflictuale între conducerile bisericilor.

La nivelul anului 2011, paralel cu celelalte județe din țară, județul Botoșani prezintă o populație în majoritate de religie creștin-ortodoxă – 94,6% din totalul de 398 938 locuitori (Fig.2). În mediul rural, din totalul populației rurale de 240 483 persoane, 96,4% sunt deținute de cultul ortodox. Creșterea ponderii ortodoxismului în urma celor opt decenii (1930-2011) se datorează în mare măsură diminuării radicale a altor structuri confesionale, cum ar fi cultul mozaic, care de la 17% în 1930 ajunge la 0,02% din populația județului în 2011.

Religia ortodoxă este confesată de majoritatea populației din toate comunele județului. O singură comună – Dobârceni – deține 100% de populație ortodoxă. Majoritatea, 64 de comune, prezintă ponderi de peste 90–99,9%, Vlăsinești, Mihălășeni, Tudora, Călărași și Hănești; cu 99,8% comune, precum Manoleasa, Lunca, Santa Mare și Vorniceni; 99,7% la Brăești, Curtești, Pomârla, Prăjeni și Vorona; iar 99,6% la Copălău, Dânceni și Sulița. Există trei comune, care dețin ponderi sub 90%: Ibănești (89%), Dersca (88,5%) și Nicșeni (87,6%), localități în care satele compacte practică diferite culte religioase.

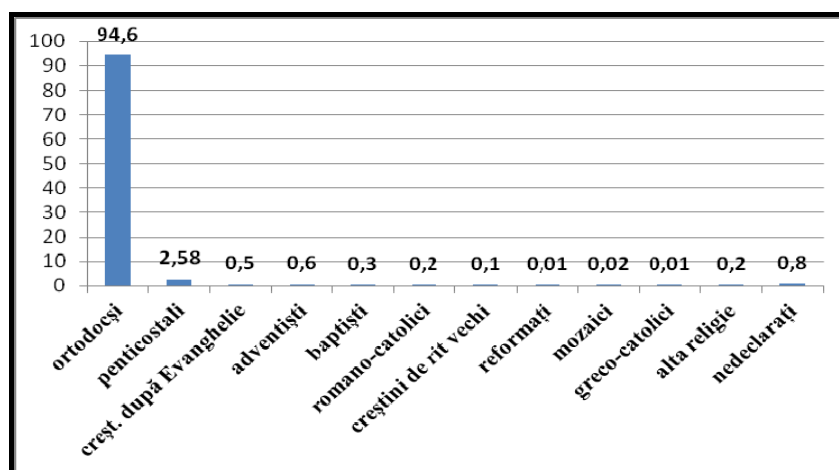


Fig.2. Județul Botoșani – structura confesională a populației (2011).

Sursa: Direcția Județeană de Statistică Botoșani.

O valoare de 4,6% este deținută de cultul neoprotestant, fiind principalul cult care deține un procent destul de însemnat de persoane emigrate (Fig.3). Din cadrul acestui cult, pentecostalii (confesiune desprinsă din cultul baptist) sunt cei mai reprezentativi, dețin 2,58% din totalul cultelor din județ, însumează 11 180 de persoane (sau 54,8% din cadrul cultul neoprotestant), inclusiv 2591 persoane în orașul Botoșani, 695 persoane în Dorohoi, 250 persoane în Darabani.

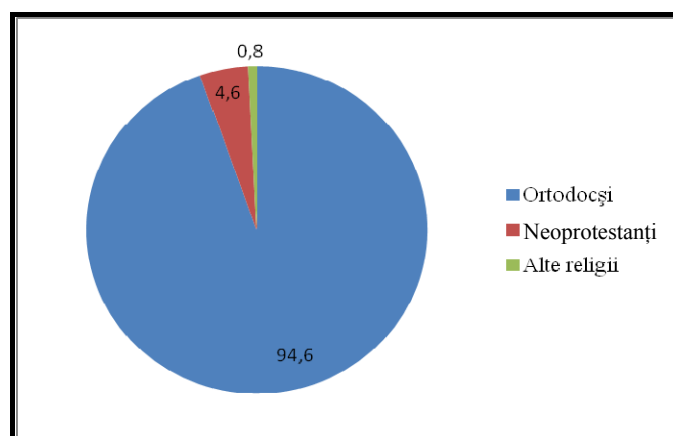


Fig.3. Structura confesională a emigranților din județul Botoșani.

Sursa: Direcția Județeană de Statistică Botoșani.

În mediul rural acest cult este evidențiat în comunele care prezintă interes pentru fenomenul de migrație: Dersca (566 pers.), Albești (914 loc.), Avrămeni (475 pers.), Hudești (388 pers.) (Fig.4). Sub 3% se găsesc în alte 52 de comune; există 11 comune care nu dețin niciun adept al acestui cult: Viișoara, Santa Mare, Răuseni, Dobârceni, Hănești, Manoleasa, Tudora, Mihălășeni, Prăjeni, Brăești.

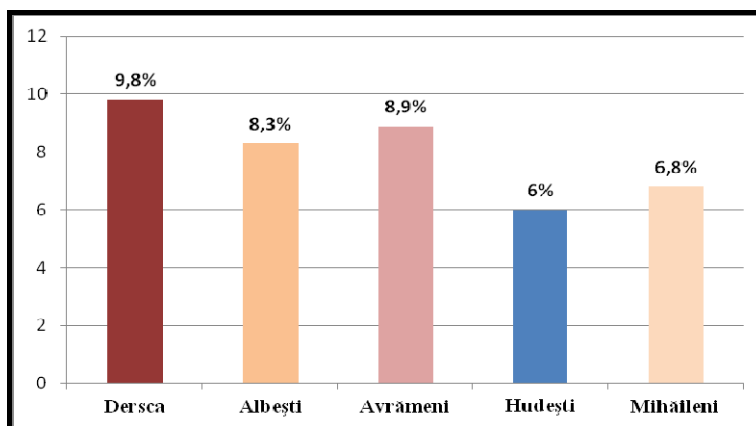


Fig.4. Ponderile principale ale pentecostalilor din mediul rural.
Sursa: Direcția Județeană de Statistică Botoșani.

De subliniat este rolul acestui cult în evoluția fenomenului migrația populației. Exemplificăm prin dezvoltarea foarte rapidă a unor localități monocefale, precum Dersca, plasată printre cele mai evolute localități, cu o dezvoltare locală armonioasă: o infrastructură model, înființări de societăți comerciale (70 la număr). Evoluția fenomenului migraționist a condus chiar la inițierea de curse de transport regulate săptămânale directe, cu traseul Dersca–Roma prin intermediul firmei de transport „Ramiro”.

Următorul cult, din punctul de vedere al răspândirii în județ, îl reprezintă cultul Creștin după Evanghelie. Cu o pondere generală sub 5%, se găsește evidențiat în 41 de comune: Românești (103 pers.), Vlădeni (125 pers.), Știubeni (88 pers.), Corni (142 pers.), Ibănești (101 pers.) (Fig.5), dar sunt 27 de comune care nu dețin niciun adept pentru acest cult. Se evidențiază și aici ponderi destul de însemnate de persoane care sunt antrenate în migrația internațională. În comuna Românești au fost conturate obiceiuri și însușiri ale compatrioților plecați în străinătate, deschiderea unui supermarket și a unui fast-food în localitate, lucruri mai puțin normale, având în vedere că avem de a face cu o comună de doar 1994 de locuitori.

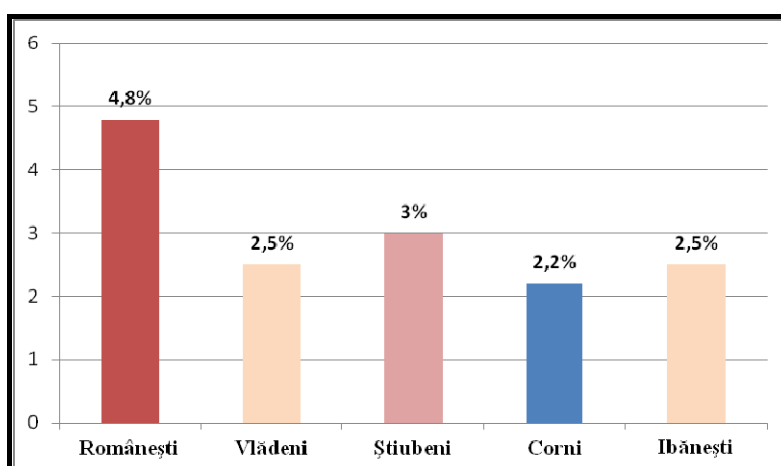


Fig.5. Principalele localități cu creștini după Evanghelie.
Sursa: Direcția Județeană de Statistică Botoșani.

Cultul Adventist (*adventus* – venire) are ca principali reprezentanți adventiștii de ziua a șaptea (sâmbeteștii), care au drept crez central iminenta revenire a lui Iisus Hristos pe pământ [6]. Cuprinde o pondere de 0,6% din populația județului (1216 pers.), fiind răspândit în 37 de comune: Concești (145 pers.), Cristinești

(129 pers.), Nicșeni (277 pers. sau circa 11%, dar trebuie să remarcăm că această pondere se datorează într-o mare măsură satului Dacia, unde adepții acestui cult sunt în totalitate), Văculești (48 pers.), Roma (42 pers.) ș.a. (Fig.6). În 31 de comune din județ Cultul Adventist nu a reușit să se infiltreze și nu deține adepți.

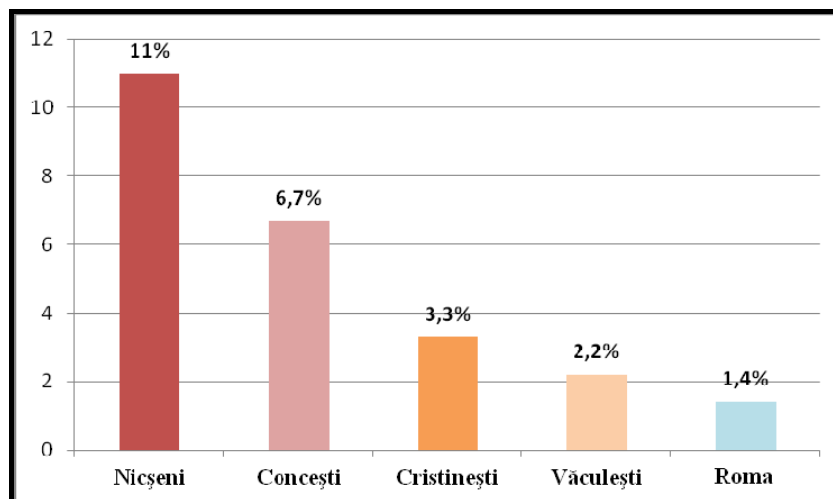


Fig.6. Principalele ponderi ale Cultului Adventist în mediul rural.

Sursa: Direcția Județeană de Statistică Botoșani.

Cu o pondere de 0,3% din populația județului este evidențiat Cultul Baptist (cel mai vechi cult neoprotestant din România). Județul Botoșani a deținut mereu o valoare scăzută pentru acest cult, dar există câteva comune cu ponderi mai însemnate: Știubeni (106 pers.), Havârna (212 pers.), George Enescu (73 pers.), Hudești (78 pers.). Ponderi reduse ale acestui cult mai există în 18 localități, dar în 50 de comune ponderea lui lipsește în totalitate (Fig.7).

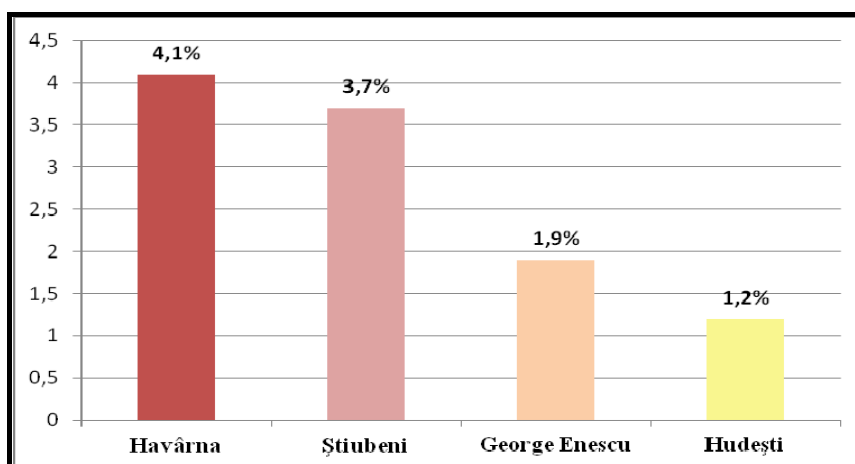


Fig.7. Principalele comune cu ponderi mai ridicate ale Cultului Baptist.

Sursa: Direcția Județeană de Statistică Botoșani.

Rolul neoprotestantismului de factor favorizant al migrațiilor internaționale este demonstrat de ponderea bisericilor din străinătate. Conform informațiilor oferite de Ambasada României în Regatul Spaniei, din cele 41 de biserici românești din acest stat 17 aparțin cultelor neoprotestante (41,5% din total), o supraprezentare clară, mai ales dacă avem în vedere ponderile acumulate ale acestor credințe la noi în țară [7].

Celelalte culte religioase dețin ponderi infime din totalul populației județului, dar dețin un anumit rol pentru comunitățile respective, mai ales în mediul urban: Cultul Romano-Catolic (deține un număr de 703 persoane în orașul Botoșani, iar în orașul Dorohoi sunt 67 de adepți); Cultul Mozaic s-a redus considerabil și ajunge astăzi să dețină 155 de adepți în Botoșani, 97 de persoane în Dorohoi, 14 persoane în orașul Săveni; Cultul Greco-Catolic prezintă o pondere mai însemnată în orașul Botoșani (78 de persoane); Biserica Ortodoxă

de Stil Vechi deține un număr de 82 de adepți, în special în rândul lipovenilor din județ; Cultul Reformat este reprezentat de 32 de adepți în Botoșani, 8 persoane în Dorohoi și 3 în Săveni; Cultul Armean a deținut o pondere importantă în județ, iar astăzi se rezumă la doar 15 persoane în Botoșani și la 9 în orașul Dorohoi; Cultul Unitarian este reprezentat de 7 persoane în județ; restul cultelor din județ dețin ponderi foarte reduse.

Pentru județul Botoșani este interesantă infiltrarea și evoluția surprinzător de rapidă a cultelor din Legiunea Arhanghelului Mihail și Martorii lui Iehova (cult interzis prin lege, înainte de 1989). Iehoviștii dețin ponderi mai importante în comunele Rădăuți-Prut (73 loc.), Viișoara (74 loc.), Coțușca (65 loc.), Havârna (80 loc.), Păltiniș (122 pers.). De asemenea, ponderea ateilor din județul Botoșani se află într-o creștere numerică; dacă în 2002 existau 192 de adepți, în 2011 numărul lor este de 223 de persoane; cu siguranță, această evoluție pozitivă va fi o problemă în perspectivă.

Concluzii

1. Subiectul analizat este unul de actualitate și interes pentru societatea românească actuală, inclusiv pentru județul Botoșani, avându-se în vedere analiza și evaluarea calitativ-cantitativă a fenomenului migraționist prin prisma structurilor confesionale;

2. Apartenența religioasă este dificil de cuantificat, cauza fiind lipsa informațiilor statistice valabile (mai ales în intervalul 1930-1992), ne rămân ca date veridice recensămintele realizate în anii 1930, 2002, 2011. Astfel, această situație conduce și la evitarea studiilor asupra particularităților confesionale din județ.

3. Județul Botoșani a deținut mereu ponderi de peste 90% a religiei creștin-ortodoxe. Însă, în demersul nostru științific cultele confesionale minoritare prezintă un interes aparte pentru migrațiile internaționale, în mod special cultele neoprotestante – „pionierii migrației botoșănene”. În această categorie se include în primul rând comuna monocefală Dersca, unde penticostalii dețin ponderi însemnate. Modul de organizare a acestor comunități, mai coezive social și cu o strategie comună urmată consecvent, precum și legăturile mai strânse cu frații întru credință din Occident, sunt explicația ponderii mai largi a emigrației.

4. Cultele confesionale minoritare joacă un rol important pe scena mobilității internaționale românești, prin inițierea și creionarea riguroasă a rețelelor de migrație internațională, acest „model” fiind pus în aplicare mai târziu și de populația creștin-ortodoxă din județul Botoșani.

Bibliografie:

1. BUNDUC, P. Migrația Internațională din județul Botoșani după 1989. Aspecte dinamice și structurale. În: *Analele Asociației Naționale a Tinerilor Istoric din Moldova* (Chișinău), 2014. nr.11, p.273-281. ISSN 2069-5527
2. DIMITRIU, R., MUNTELE, I. ș.a. *Migrațiile internaționale ale populației din Moldova*. Iași: Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza”, 2013. 202 p. ISBN 978-973-703-845-6
3. MUNTELE, I. *Populația Moldovei în ultimele două secole*. Iași: CORSON, 1998. 258 p. ISBN 973-98259-5-8
4. POCLID, M. *Județul Botoșani în 2013: Monografie geografică*. Iași: Taida, 2013. 578 p. ISBN 978-606-514-164-3
5. MĂTCU, M., SOCHIRĂ, V. *Geografia umană a Republicii Moldova*. Chișinău: ARC, 2002. 200 p. ISBN 9975-61-158-3
6. DIMITRIU, R. *Depresiunea Neamțului. Studiu de geografie umană*. Iași: Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza”, 2007. 432 p. ISBN 978-973-703-243-0
7. DIMITRIU, R., UNGUREANU, A. *Anul viitor, Acasă. Studiu asupra migrațiilor economice internaționale ale populației din Depresiunea Neamțului*. Iași: Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza”, 2007. 154 p. ISBN 978-973-703-237-9

Prezentat la 29.12.2014

**SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF NICKEL AND COPPER
COORDINATION COMPOUNDS OF 5-NITROFURAN-2-CARBALDEHYDE
N(4)-ALLYL-3-THIOSEMICARBAZONE**

Vasilii GRAUR, Elena ZARICIUC, Victor TSAPKOV,
Nina BARBA, Aurelian GULEA*

*Coordination Chemistry Laboratory, State University of Moldova
State University of Medicine and Pharmacy "Nicolae Testemitanu"

The paper presents the synthesis of the ligand 5-nitrofuran-2-carbaldehyde N(4)-allyl-3-thiosemicarbazone (HL) and eight coordination compounds of copper(II) and nickel(II) with this ligand. The structure of thiosemicarbazone HL was studied using ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. For the synthesized compounds their antimicrobial and antifungal activity was studied on a series of standard strains. For HL and $\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$ the antitumor activity towards human leukemia HL-60 cells was estimated. It was established that coordination compounds manifest better activity than free ligand.

Keywords: *complexes, 5-nitrofuran-2-carbaldehyde, thiosemicarbazone, biological activity.*

**SINTEZA ȘI ACTIVITATEA BIOLOGICĂ A COMPUȘILOR COMPLECȘI AI NICHELULUI ȘI
CUPRULUI CU N(4)-ALIL-3-TIOSEMICARBAZONA 5-NITROFURAN-2-CARBALDEHIDEI**

Lucrarea conține descrierea sintezei N(4)-alil-3-tiosemicarbazonei 5-nitrofuran-2-carbalhidei (HL) și a opt compuși coordinațivi ai cuprului (II) și nichelului (II) cu acest ligand. Structura tiosemicarbazonei HL a fost stabilită în baza datelor spectroscopiei RMN ^1H și ^{13}C . A fost studiată activitatea antimicrobiană și antifungică a compușilor sintetizați față de un spectru larg de tulpini standard. Cercetarea proprietăților antiproliferative a arătat că compușii HL și $\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$ inhibă creșterea și multiplicarea celulelor leucemiei mieloide umane HL-60. S-a stabilit că compușii coordinațivi manifestă o activitate mai bună decât ligandul.

Cuvinte-cheie: *complecși, 5-nitrofuran-2-carbaldehidă, tiosemicarbazonă, activitate biologică.*

Introduction

Thiosemicarbazide derivatives are widely used in medicine in treating various types of diseases [1]. All of them have a wide range of reactive atoms and form with metal ions coordination compounds with various composition, structure, and properties [2]. Many of these coordination compounds are biologically active substances [3]. They can be used as base materials for creating new antimicrobial, antifungal, and antitumor drugs, as well as for selective microbiologic nutritional media, disinfectants, antiseptics. Therefore, the synthesis and study of new coordination compounds of biometals with thiosemicarbazones is both of scientific and practical interest. 5-nitro-2-furaldehyde moiety can be found in some antimicrobial drugs, such as nitro-fural, nitrofurantoin, furazolidone [4].

The aim of this work is finding the conditions of synthesis, determination of the composition, structure, physicochemical, antimicrobial and antitumor properties of the coordination compounds of nickel and copper with 5-nitrofuran-2-carbaldehyde N(4)-allyl-3-thiosemicarbazone.

Experimental

Materials and methods

N(4)-allyl-3-thiosemicarbazide was synthesized by the reaction between allyl isothiocyanate and hydrazine hydrate [5]. 5-nitrofuran-2-carbaldehyde (Sigma-Aldrich) was used as received.

The NMR spectra of free ligand were determined in acetone- d^6 at room temperature on a Bruker DRX-400 spectrometer.

Magnetochemical research was made at room temperature using Gouy method [6].

Quantitative analyses on copper and nickel were made using titration methods [7,8].

Melting point of the free ligand was measured using capillary method [9].

Synthesis of the 5-nitrofuran-2-carbaldehyde N(4)-allyl-3-thiosemicarbazone (HL)

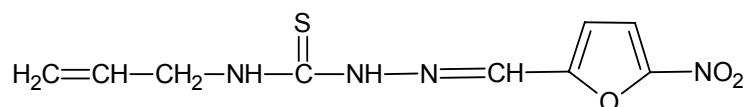
5-nitrofuran-2-carbaldehyde N(4)-allyl-3-thiosemicarbazone was synthesized by refluxing an equimolar mixture of N(4)-allyl-3-thiosemicarbazide with 5-nitrofuran-2-carbaldehyde. The solution of N(4)-allyl-3-thiosemicarbazide (1.31g, 0.01mol) in ethanol was added to the ethanolic solution of 5-nitrofuran-2-carbaldehyde

(1,41g, 0.01mol) and refluxed for 1h. After cooling and slow evaporation at room temperature the yellow precipitate of the synthesized substance appeared. It was filtered out from the solution and dried.

Melting point: 169-171^oC

¹H NMR (acetone-d⁶, δ (ppm)): 10.93 (br, 1H, NH), 8.52 (br, 1H, NH), 8.12 (s, 1H, CH=N), 7.62(d, 1H, CH from furan moiety, J=3.9Hz), 7.21 (d, 1H, CH from furan moiety, J=3.9Hz), 5.97 (m, 1H, CH from allyl moiety), 5.18 (m, 2H, CH₂=C), 4.35 (m, 2H, CH₂-N).

¹³C NMR (acetone-d⁶, δ (ppm)): 178.47 (C=S), 152.27, 134.26, 129.28, 115.60, 113.82, 113.36, 46.33.



Scheme 1. HL ligand

Synthesis of coordination compounds

The complexes (I-VIII) were obtained by stirring a hot solution of HL in ethanol with the corresponding copper and nickel salts in 2:1 molar ratio: CuCl₂·2H₂O (I), CuBr₂ (II), Cu(NO₃)₂·3H₂O (III), CuSO₄·5H₂O (IV), Cu(ClO₄)₂·6H₂O (V), NiCl₂·6H₂O (VI), Ni(NO₃)₂·6H₂O (VII), (CH₃COO)₂Ni·4H₂O (VIII). After cooling the brown precipitates of corresponding coordination compounds were filtered, washed with small amounts of cold ethanol and dried.

Antibacterial bioassay

The antibacterial activity of complexes was determined under liquid nutritive environment [2% of peptonate bullion (pH 7.0)] using successive dilutions method. *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Bacillus cereus* (GISK 8035), *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Salmonella abony* (GISK 03/03) standard stems were used as reference culture for in vitro experiment. The dissolution of studied substances in dimethylformamide, microorganisms' cultivation, suspension obtaining, determination of minimal inhibition concentration (MIC) and minimal bactericide concentration (MBC) were carried out according to the previously reported method.

Antifungal bioassay

Antimycotic properties of the synthesized substances were investigated in vitro on laboratory stems of *Candida albicans*. The activity was determined in liquid Sabouroud nutritive environment (pH 6.8). The inoculates were prepared from fungi stems which were harvested during 3–7 days. Their concentration in suspension is (2–4) or 10⁶ colonies forming units/mh. Sowings for levures and micelles were incubated at 37^oC during 7 and 14 days, respectively.

Cell culture. Human promyelocytic leukemia cells HL-60 (ATCC, Rockville, MD, USA) were routinely grown in suspension in 90% RPMI-1640 (Sigma, Saint Louis, USA) containing L-glutamine (2 nM), antibiotics (100 IU penicillin/ml, 100 μg streptomycin/ml) and supplemented with 10% (v/v) foetal bovine serum (FBS), in a 5% CO₂ humidified atmosphere at 37^oC. Cells were currently maintained twice a week by diluting the cells in RPMI 1640 medium containing 10% FBS.

Cell proliferation assay. The cell proliferation assay was performed using 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-5-(3-carboxymethoxyphenyl)2-(4-sulfophenyl)-2H-tetrazolium (MTS) (Cell Titer 96 Aqueous, Promega, USA), which allowed us to measure the number of viable cells. In brief, triplicate cultures of 1 x 10⁴ cells in a total of 100 μl medium in 96-well microtiter plates (Becton Dickinson and Company, Lincoln Park, NJ, USA) were incubated at 37^oC, 5% CO₂. Compounds were dissolved in ethanol to prepare the stock solution of 1 x 10⁻² M. These compounds and doxorubicin (Novapharm, Toronto, Canada) was diluted at multiple concentrations with culture media, added to each well and incubated for 3 days. Following each treatment, 20 μl MTS was added to each well and incubated for 4 h. MTS is converted to water-soluble colored formazan by a dehydrogenase enzyme present in metabolically active cells. Subsequently, the plates were read at 490 nm using a microplate reader (Molecular Devices, Sunnyvale, CA).

Results and discussion

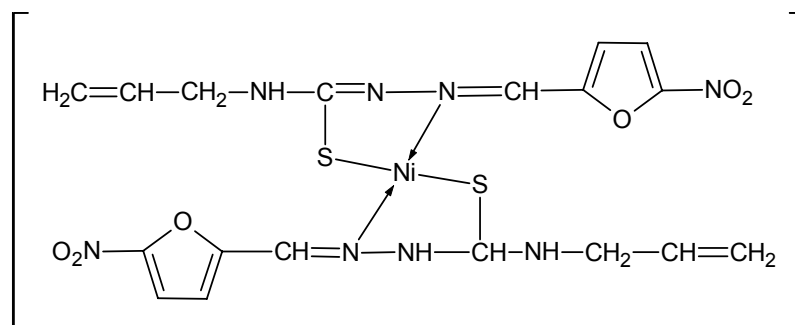
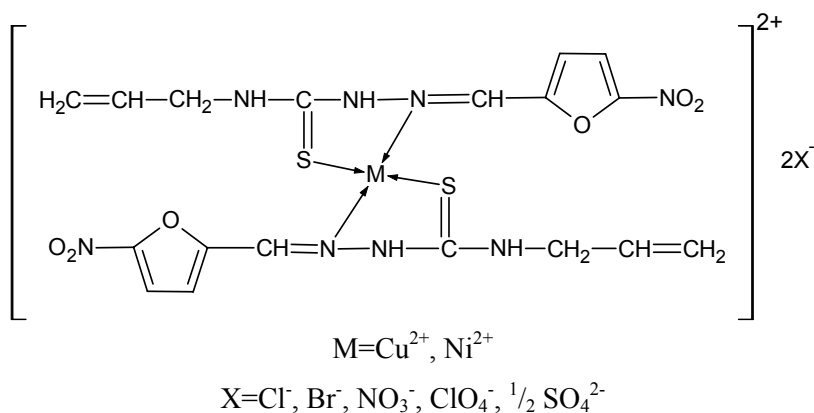
The Schiff base HL has been prepared by a known method [10]. The structure of HL was determined by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. All complexes were prepared by the direct reaction between the ligand HL and the corresponding metal salts. The obtained coordination compounds are microcrystalline solids and are stable in air. The elemental analyses on copper and nickel suggest the general formulae M(HL)₂X₂ (M=Cu²⁺, Ni²⁺; X=Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, ClO₄²⁻, ½SO₄²⁻) and NiL₂.

Table 1

Physical and analytical data of the metal complexes (I-VIII)

No.	Compound	Formula	Found / calculated, Cu %	μ_{eff} MB
I	$\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{CuCl}_2\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_2$	9,69/9,88	1,81
II	$\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Br}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{CuBr}_2\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_2$	8,73/8,68	2,20
III	$\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{CuN}_{10}\text{O}_{12}\text{S}_2$	9.32/9,13	1,78
IV	$\text{Cu}(\text{HL})_2\text{SO}_4$	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{CuN}_8\text{O}_{10}\text{S}_3$	9,44/9,51	1,82
V	$\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{ClO}_4)_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{CuCl}_2\text{N}_8\text{O}_{14}\text{S}_2$	8.65/8.24	1,92
VI	$\text{Ni}(\text{HL})_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NiCl}_2\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_2$	9,37/9,20	diamagnetic
VII	$\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NiN}_{10}\text{O}_{12}\text{S}_2$	8,58/8,49	diamagnetic
VIII	NiL_2	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NiN}_8\text{O}_6\text{S}_2$	9,97/10.35	diamagnetic

The magnetochemical research showed that the synthesized coordination compounds of copper are monomeric, coordination compounds of nickel have a square-planar structure. It was supposed that the synthesized thiosemicarbazone HL behaves as neutral or mono-deprotonated bidentate ligand with N, S set of donor atoms. It coordinates to the central ions with azomethinic nitrogen atom and sulfur atom forming a five-membered metallacycle. The proposed structures of the coordination compounds are shown in scheme 2.



Scheme 2. Proposed structures of the metal complexes.

In order to find out the biological properties of complexes it was studied their antimicrobial and antifungal activity. The results are shown in table 2.

Table 2

**The minimum inhibitory concentration (MIC) and
minimum bactericide concentration (MBC) (mg/mL)**

Compound	<i>Escherichia coli</i> , ATCC 25922		<i>Salmonella abony</i> GISK 03/03		<i>Staphylococcus aureus</i> , ATCC 25923		<i>Bacillus cereus</i> GISK 8035		<i>Candida albicans</i>	
	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC
HL	>10,0	>10,0	>10,0	>10,0	>10,0	>10,0	>10,0	>10,0	>10,0	>10,0
I	0,5	1.0	0,25	0,5	0,25	0,5	0,25	0,5	0,5	2.0
II	0.25	0.5	0.25	0.25	0.25	0.5	0.25	0.5	0.5	0.5
III	0.5	1.0	0.25	0.5	0.25	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5
IV	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0
V	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0
VI	0.25	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0
VII	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
VIII	0.12	0.5	0.25	0.5	0.12	0.25	0.25	0.5	0.12	0.25

It was found, that the thiosemicarbazone HL doesn't manifest antimicrobial and antifungal activities in the studied range of concentrations. On the other hand, the coordination compounds show selective antimicrobial and antifungal activity towards a series of standard strains *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Bacillus cereus* (GISK 8035), *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Salmonella abony* (GISK 03/03), and *Candida albicans* in the range of concentration 0.12-2.0 mg/mL. It was shown that the nature of the acid residue has an influence on the antimicrobial activity of these complexes. For the homotypic complexes the minimal bacteriostatic and bactericidal concentrations diminish in the following way: $\text{ClO}_4^- \approx \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$.

It was also studied the antitumor activity of two of these substances. The percent of inhibited human leukemia HL-60 cells is shown in the table 3.

Table 3

Percent of inhibited human leukemia HL-60 cells^a, %

Compound	Concentration, mol/L		
	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
HL	57.7	0	0
$\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$	66.0	0	0

^a - SEM \pm 4% of a single experiment in triplicate

It is determined that the studied copper coordination compound is more active than the free ligand at the concentration 10^{-5} mol/L. Both ligand and coordination compound lose antitumor activity at lower concentrations (10^{-6} and 10^{-7} mol/L).

Conclusions

In this work 5-nitrofur-2-carbaldehyde N(4)-allyl-3-thiosemicarbazone was synthesized and studied using NMR spectroscopy. This ligand was used for synthesis of eight coordination compounds of copper and nickel. These compounds were studied using elemental analysis, magnetochemistry, and biological testing. It was determined, that the coordination compounds show antibacterial and antifungal activities. Coordination compound $\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$ and free ligand HL show antitumor activity. They inhibit the proliferation of the human leukemia HL-60 cells at the concentration 10^{-5} mol/L by 66.0 and 57.7%, respectively. Coordination compounds are more active than the free ligand.

Acknowledgements

We would like to thank Professor Donald Poirier from the Oncology and Molecular Endocrinology Research Center CHUL, Laval University for determination of the antitumor activity of our substances.

This work was fulfilled with the financial support of the Institutional Project 11.817.08.48A and Project 14.518.04.07A of the State Program.

References:

1. RODRIGUEZ-ARGUELLES M.C., LOPEZ-SILVA, E.C., SANMARTIN, J., BACCHI, A., PELIZZI, C., ZANI, F. Cobalt and nickel complexes of versatile imidazole- and pyrrole-2-carbaldehyde thiosemicarbazones. Synthesis, characterisation and antimicrobial activity. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2004, vol.357, p.2543-2552.
2. HU, W., ZHOU, W., XIA, C, WEN, X. Synthesis and anticancer activity of thiosemicarbazones. In: *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2006, vol.16, p.2213-2218.
3. AFRASIABI, Z., SINN, E., PADHYE, S., DUTTA, S., PADHYE, S., NEWTON, C., ANSON, C.E., POWELL, A.K., Transition metal complexes of phenanthrenequinone thiosemicarbazone as potential anticancer agents: synthesis, structure, spectroscopy, electrochemistry and in vitro anticancer activity against human breast cancer cell-line, T47D. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2003, vol.95, p.306-314.
4. MIURA, K., RECKENDORF, H.K. The Nitrofurans. In: *Progress in Medicinal Chemistry*, 1967, vol.5, p.320-381.
5. BERNSTEIN, J., YALE, H.L., LOSEE, K., HOLSING, M., MARTINS, J., LOTT, W.A. The chemotherapy of experimental tuberculosis. III. The synthesis of thiosemicarbazones and related compounds. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, vol.73, p.906-912.
6. РАКИТИН, Ю.В., КАЛИННИКОВ, В.Т. *Современная магнетохимия*. СПб.: Наука, 1994. С. 18-30.
7. ПОДЧАЙНОВА, В.Н., СИМОНОВА, Л.Н. *Медь. Аналитическая химия элементов*. Москва: Наука, 1990, с.78-80.
8. ПЕШКОВА, В.М., САВОСТИНА, В.М. *Аналитическая химия никеля*. Москва: Наука, 1966. 83-90 с.
9. Межгосударственный стандарт. ГОСТ 18995.4-73. Методы определения интервала температуры плавления, 1973.
10. ANDERSON, F.E., DUCA, C.J., SCUDI, J.V. Some heterocyclic thiosemicarbazones. In: *J. Am. Chem. Soc.* 1951, vol.73, p.4967-4968.

Prezentat la 23.12.2014

**COMPUȘI COORDINATIVI BI- ȘI POLINUCLEARI
AI UNOR METALE TRANZIȚIONALE CU LIGANZI DIOXIMICI
ÎN BAZA PUNȚILOR BIPYRIDINICE**

Eduard COROPCEANU

Institutul de Chimie al AȘM

A fost elaborată strategia de evoluție a sintezei compușilor mono-, bi- și polinucleari cu liganzi dioximici în baza punților bipiridinice. A fost realizată sinteza orientată a 11 complecși binucleari ai cuprului, zincului și cadmiului și a 9 polimeri coordinativi ai zincului și cadmiului, compoziția și structura cărora au fost determinate cu ajutorul metodelor de cercetare contemporane: spectroscopia în IR, analiza cu raze X. S-a stabilit că zincul și cadmiul, manifestând numărul de coordinare 6, pot forma polimeri coordinativi, iar natura anionilor din sarea inițială are un aport determinant în constituirea arhitecturii lor moleculare. Natura ligandului punte influențează asupra specificității lanțului polimeric. Capacitatea anionilor sulfat de a coordina prin atomii de oxigen la cationii generatorului de complex permit legarea lanțurilor polimerice între ele.

Cuvinte-cheie: *compuși coordinativi, binucleari, polimeri coordinativi, cupru, zinc, cadmiu.*

**ASSEMBLY OF BI- AND POLYNUCLEAR COORDINATION COMPOUNDS OF SOME
TRANSITION METALS WITH DIOXIME LIGANDS BASED ON BRIDGING BIPYRIDINES**

The strategy of evolving synthesis of mono-, bi- and polynuclear compounds with dioxime ligands based on bridging bipyridines has been developed. Oriented synthesis of 11 copper, zinc and cadmium binuclear complexes and 9 zinc and cadmium coordination polymers has been performed. Their composition and structure were determined by modern investigation methods: IR spectroscopy, X-ray analysis. It was established that zinc and cadmium, are able to form coordination polymers with coordination number 6 and anions nature of the initial salt has a decisive contribution on building up their molecular architecture. The type of bridging ligand influences the specificity of polymeric chain. The ability of sulfate anions to coordinate by the oxygen atoms to the cation of central atom allows the binding of the polymeric chains with each other.

Keywords: *coordination compounds, binuclear, coordination polymers, copper, zinc, cadmium.*

Introducere

Complecșii metalelor tranziționale cu liganzi chelați ocupă un loc important în chimia compușilor coordinativi. Din această clasă fac parte și dioximații, care se deosebesc prin stabilitatea poliedrului de coordinare și prezintă obiecte interesante din punctul de vedere atât al studiilor teoretice, cât și practice [3,5,6]. Compușii coordinativi ai dioximelor cu cuprul sunt mai bine cunoscuți în literatură [2,13,15,20,21,22], pe când informații despre complecșii zincului și cadmiului sunt rar întâlnite [1,4,18].

În compușii coordinativi cu dioximele cuprul poate avea numărul de coordinare 4,5 sau 6 [15,20,21], manifestând capacitatea de a coordina atât prin intermediul atomului de azot, cât și al celui de oxigen în dependență de condițiile de sinteză [15,20]. Dioximele pot coordina la atomul de cupru ca ligand neutru, monodeprotonat sau bideprotonat [2,13,21]. În literatură sunt descriși compuși în care se urmărește evoluția de la complecși cu nuclearitate joasă ai cuprului cu liganzi oximici spre cei polinucleari [14,19]. Un interes deosebit prezintă includerea liganzilor cu funcție de punte între atomii generatorului de complex, care creează condiții pentru formarea compușilor bi- și polinucleari [14,23,26]. În unii polimeri ai Cu(II) descriși anterior funcția de punte este îndeplinită de anioni anorganici [26]. Liganzii bipiridinici s-au manifestat în calitate de punți organice comode pentru sinteza complecșilor bi- și polinucleari [16,17] cu dioximele.

Discuții

Cu scopul studierii condițiilor de sinteză a compușilor cu liganzi dipiridinici din sistemul $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{CuF}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - y\text{L} - x\text{DioxH}_2$, unde DioxH_2 – ligand dioximic, iar L – ligand bipiridinic, a fost realizată sinteza unei serii de complecși ai cuprului: $[\text{Cu}_2(\text{DH})_4\text{bpy}]_2(\text{DH}_2)_4$ (**1**) [8], $[\text{Cu}_2(\text{DH})_4\text{bpy}][\text{Cu}(\text{DH})_2\text{bpy}](\text{bpy})(\text{DH}_2)_2$ (**2**) [8], $[\text{Cu}_2(\text{DfH})_4\text{bpy}]_2\text{DMF}$ (**3**) [25], $[\text{Cu}_2(\text{DH})_4\text{bpe}]$ (**4**) [7], $[\text{Cu}_2(\text{NioxH})_4\text{bpe}]$ (**5**) [7], $[\text{Cu}_2(\text{DfH})_4\text{bpe}]$ (**6**) [7], $[\text{Cu}_2(\text{DfH})_4\text{bpe}][\text{Cu}(\text{DfH})_2\text{bpe}]_2\text{DMF}$ (**7**) [7], a căror structură a fost stabilită cu ajutorul analizei cu raze X. În complecșii **1**, **2**, **7** compoziția a fost determinată de raporturile stoechiometrice ale substanțelor inițiale (variarea excesului de ligand dioximic și bipiridinic).

În baza analizei spectrelor IR ale compușilor **1** și **2** poate fi formulată concluzia că benzile la ~ 2920 și 2855 cm^{-1} corespund vibrațiilor $\nu(\text{CH}_3)$. Oscilațiile de deformare ale grupelor metil $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ au fost înregistrate la ~ 1468 - 1462 și $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\sim 1377$ - 1375 cm^{-1} . Grupul oximic este caracterizat de benzile $\nu_{\text{as}}(\text{N-O})\sim 1225$ - 1217 cm^{-1} și $\nu_{\text{s}}(\text{N-O})\sim 1111$ - 1104 cm^{-1} . Benzile din regiunea 1072 - 1006 cm^{-1} corespund vibrațiilor $\nu(\text{C-C})$, în timp ce $\rho(\text{CH})$ au fost înregistrate în regiunile 774 - 771 , 724 și 699 - 694 cm^{-1} . Benzile intense ale vibrațiilor de deformare $\delta(\text{CNO})$ au fost observate la $\sim 963\text{ cm}^{-1}$. Pe lângă oscilațiile $\nu(\text{C=N})$ ale ligandului bpy coordonat înregistrate la 1603 (**1**) și 1601 cm^{-1} (**2**), pentru ultimul se observă banda 1590 cm^{-1} , care, probabil, corespunde ligandului necoordinat. În intervalul 664 - 569 cm^{-1} au fost înregistrate vibrațiile $\gamma(\text{CCC})$ și $\gamma(\text{CNC})$, care aparțin ligandului ciclic. Oscilațiile de valență $\nu_{\text{as}}(\text{Cu-N})$ au fost înregistrate în intervalul 484 - 482 cm^{-1} .

Compusul coordinat **1** este format din complecși binucleari $[\text{Cu}_2(\text{DH})_4\text{bpy}]$ și molecule necoordinate DH_2 . La ionul de cupru coordonează patru atomi de azot de la doi monoanioni ai dimetilgloximei, iar în poziția a cincea coordonează atomul de azot al ligandului punte bpy. Molecula liberă DH_2 adoptă o conformație *trans*, participând prin legături de hidrogen intermoleculare la formarea lanțurilor cu moleculele binucleare [8].

În complexul **2** se realizează asamblarea unui compus coordinativ ce conține doi complecși ai cuprului – unul binuclear, iar altul – mononuclear. Datorită excesului liganzilor DH_2 și bpy, este posibilă formarea unității mononucleare $[\text{Cu}(\text{DH})_2\text{bpy}]$, în care 4,4'-bipiridilul are rolul de ligand coordinat numai cu unul dintre cei doi atomi de azot. În unitatea mononucleară $[\text{Cu}(\text{DH})_2\text{bpy}]$ centrul de coordinare nu diferă esențial de cel din unitatea binucleară. Molecula necoordinată de DH_2 adoptă, ca și în **1**, o conformație *trans* cu respectarea legăturii centrale C-C. Molecula liberă bpy este într-o formă ușor răsucită cu unghiul diedru dintre inelele piridinice egal cu 26.1° . La împachetarea componentelor în cristal contribuie esențial: legăturile de hidrogen și interacțiunile de tip „ π - π stacking” dintre sistemele π -delocalizate. Așa cum s-a subliniat mai sus, legăturile de hidrogen acționează între liganzii coordinați și liberi de DH_2 . Două molecule libere DH_2 leagă unitățile binucleare $[\text{Cu}_2(\text{DH})_4\text{bpy}]$ prin legăturile de hidrogen $\text{OH}\cdots\text{O}$ cu formarea rețelei unite prin legături de hidrogen; astfel, în fiecare „celulă închisă” sunt combinați patru dimeri și patru molecule DH_2 .

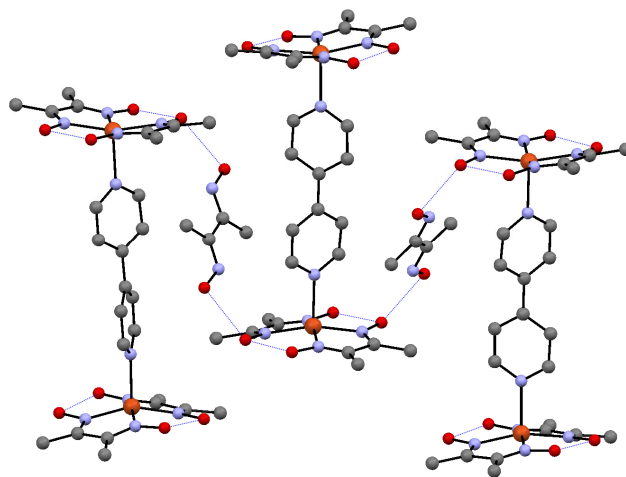


Fig.1. Fragment al lanțului format din complexul $[\text{Cu}_2(\text{DH})_2\text{bpy}]$ și moleculele necoordinate DH_2 în **1**.

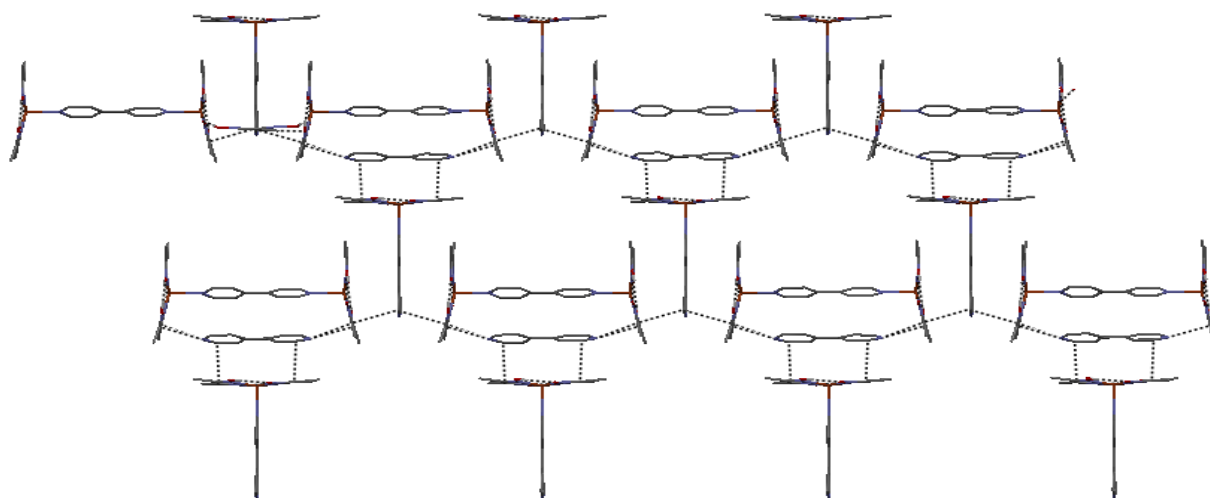


Fig.2. Asocierea a două lanțuri vecine prin medierea cu molecule de bpy în **2**.

Unitățile mononucleare și binucleare sunt aranjate în așa mod, încât fragmentul liber al moleculei de bpy este aranjat între două unități binucleare vecine, fiind practic paralel cu planul mediu al metalociclului. Combinarea unităților binucleare și mononucleare duce la formarea canalelor rectangulare umplute cu molecule libere de bpy și DH_2 .

Din sistemul $2Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O - bpy - 4DfH_2$ a fost sintetizat complexul binuclear $[Cu_2(DfH)_4bpy]2DMF$ (**3**) [25]. În spectrul IR al complexului **3** banda de absorbție la 1601 cm^{-1} poate fi atribuită la oscilațiile de valență $\nu(C=C)$, precum și $\nu(C=N)$, fiind determinate de prezența moleculelor bpy în complex. Oscilațiile de valență $\nu(CH_3)=2932$ și 2848 cm^{-1} indică la prezența moleculelor de dimetilformamidă în complex. Valoarea înaltă a frecvenței $\nu(C=O)=1678\text{ cm}^{-1}$, atribuită grupei carbonilice a DMF, indică la faptul că molecula solventului nu este coordonată la atomul metalului. În spectrul 1H RMN două semnale 2.81 și 2.88 ppm corespund atomilor de hidrogen ai grupelor metilice, iar semnalul de la 7.93 ppm – atomului de hidrogen aldehidic al moleculei DMF. Multipletii din diapazonul 6.67-7.55 ppm caracterizează atomii de hidrogen ai inelelor benzenice și piridinice a liganzilor. Structura cristalină a compusului **3** este compusă din molecule binucleare $[Cu_2(DfH)_4bpy]$, iar în cavitățile formate de aceste molecule la împachetarea cristalină sunt amplasate molecule de DMF.

Din sistemul $Cu(CH_3COO)_2 / CuF_2 - bpe - dioximă (DH_2, NioxH_2, DfH_2)$ au fost obținuți trei complecși binucleari – **4**, **5** și **6**. În moleculele binucleare fiecare cation de Cu(II) leagă patru atomi de azot a doi anioni dioximici monodeprotonați care formează planul bazal și atomul de azot al moleculei bidentate de tip punte bpe în poziția axială, cu formarea sferei geometrice pătrat piramidală în jurul metalului – CuN_5 [7]. În toate moleculele binucleare ligandul bpe adoptă conformația *trans*. Inelele piridilice sunt aranjate în plane paralele în moleculele centrosimetrice, pe când în **6** ele formează unghiul diedru egal cu $15.1(3)^\circ$. La sinteza complexului **6**, dar în exces al ligandului bpe, a fost obținut complexul **7**, care constă din unități binucleare $[Cu_2(DfH)_4bpe]$ și mononucleare $[Cu(DfH)_2bpe]$, precum și molecule de DMF.

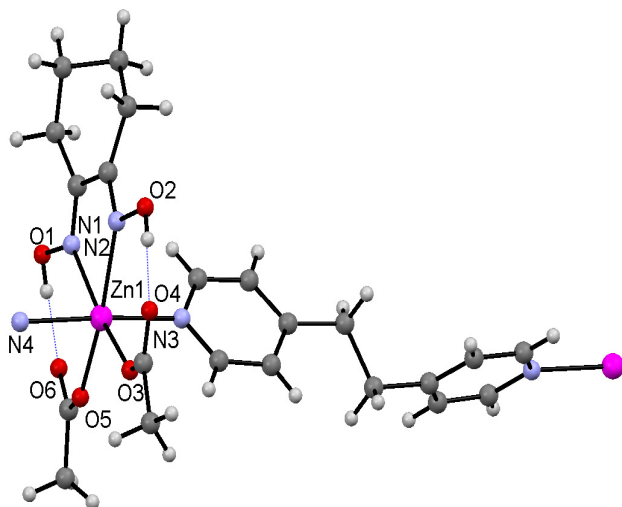


Fig.3. Fragment al polymerului coordinativ $\{[Zn(NioxH_2)(CH_3COO)_2bpe]H_2O\}_n$.

în care la atomul central coordonează bidentat o moleculă de $NioxH_2$, doi ioni acetat/formiat, iar pozițiile axiale sunt ocupate de un atom de azot al ligandului bipyridinic și de atomul de oxigen al moleculei de apă.

Coordinarea moleculelor de apă blochează formarea lanțului polimeric, de aceea s-a hotărât de a omite apa din sistemul de sinteză. Cu ajutorul variației componentilor inițiali: a naturii cationului, anionilor ($HCOO^-$, CH_3COO^- sau SO_4^{2-}), precum și a liganzilor bidentati ce joacă rol de punte (bpy, bpe, bps), a fost obținută o serie de complecși polinucleari cu structură polimerică. În calitate de ligand dioximic a servit $NioxH_2$, care, chiar luat în exces, coordonează la atomul central doar în raport de 1:1. Aceasta se datorează în primul rând afinității înalte a zincului și cadmiului față de atomul de oxigen, fapt ce condiționează păstrarea anionilor formiat, acetat și sulfat în calitate de liganzi, care ocupă două poziții de coordonare ale atomului central. În pozițiile 1,6 coordonează atomii de azot ai liganzilor punte.

Se constată faptul că, deși ligandul bpe oferă o distanță $Cu \cdots Cu$ mai mare în comparație cu ligandul bpy, acest lucru nu poate fi considerat un factor decisiv în creșterea cavităților accesibile pentru solvenți în rețeaua cristalină. Geometria de tip scară a bpe prevede posibilitatea unei împachetări cristaline mai eficiente și care rezultă cu lipsa moleculelor de tip „oaspete” incluse în rețeaua cristalină în compuziții **4-6**.

O altă serie de sinteze a dus la obținerea unor compuzi bi- și polinucleari ai zincului și cadmiului. Din sistemul $Zn^{2+}/Cd^{2+} - NioxH_2 - bpy/bpe$ în mediul $H_2O-CH_3OH-DMF$ au fost sintetizați complecșii binucleari

$[Zn_2(CH_3COO)_4(NioxH_2)_2(H_2O)_2bpy]$ (**8**) [9],

$[Cd_2(CH_3COO)_4(NioxH_2)_2(H_2O)_2bpy]$ (**9**) [9],

$[Cd_2(HCOO)_4(NioxH_2)_2(H_2O)_2bpy]$ (**10**) [9],

$[Cd_2(CH_3COO)_4(NioxH_2)_2(H_2O)_2bpe]$ (**11**) [10],

În polimerul coordinativ 1D $\{[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NioxH}_2)\text{bpe}](\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**12**) [10], asamblat din sistemul $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{NioxH}_2 - \text{bpe}$, poliedrul de coordonare al Zn(II) este octaedric format de setul de atomi donori N_4O_2 . Al doilea atom de oxigen al anionilor CH_3COO^- , necoordinat la centrul metalic, este implicat în legăturile de hidrogen $\text{OH} \cdots \text{O}$ cu grupele hidroxil oximice [10]. Ligandul bpe adoptă o conformație *trans* cu unghiul de torsiune $\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}$ de 176.9° și inelele piridilice aproape perpendiculare reciproc (unghiul interplanar fiind de 72.48°). Distanța $\text{Zn} \cdots \text{Zn}$ de-a lungul ligandului bpe este egală cu 13.651 \AA .

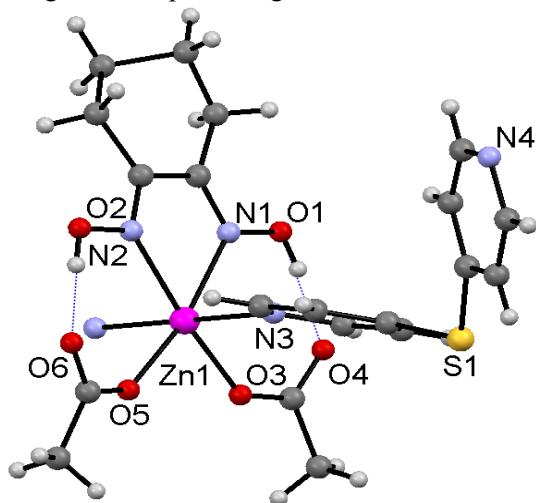


Fig.5. Fragment al polimerului coordinativ **15**.

cinci membri și doi liganzi piridilici neutri cu funcție „punte” (Fig.5). Atomii de oxigen carboxilici necoordinati la centrul metalic sunt implicați în legăturile de hidrogen $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ cu grupele hidroxil oximice, dând naștere astfel platformei bazale extinse a metalului cu formarea a două inele din șase membri unite prin hidrogen.

Extinderea compușilor **14-16** prin intermediul ligandului bps în formă unghiulară [unghiul $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ este în intervalul $102.4(2) - 105.2(1)^\circ$] generează lanțuri elicoidale cu chiralitate opusă, care se întinde de-a lungul axei cristalografice *b*.

În continuare, din sistemul $\text{MSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}$) - $\text{NioxH}_2 - \text{bpy/bpe}$ au fost obținuți polimerii $\{[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{NioxH}_2)\text{bpy}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}\}_\infty$ (**17**) [12], $\{[\text{Cd}(\text{SO}_4)(\text{NioxH}_2)\text{bpy}](\text{NioxH}_2)(\text{H}_2\text{O})_3\}_n$ (**18**) [9], $[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{NioxH}_2)\text{bpe}]_\infty$ (**19**) [12] și $[\text{Cd}(\text{SO}_4)(\text{NioxH}_2)\text{bpe}]_\infty$ (**20**) [12]. Pe lângă faptul că liganzii bipiridinici creează premise pentru asamblarea lanțului polimeric, determinant este și aportul anionilor sulfat, care de asemenea au rolul de punte, legând lanțurile polimerice între ele. În **17** și **18** între lanțurile polimerice sunt incluse molecule de solvent sau NioxH_2 , fapt ce indică la ideea că complexii acestei serii ar putea poseda cavități intermoleculare și, respectiv, proprietăți adsorbante (Fig.6).

Extinderea structurii prin intermediul punților formate de anionii sulfat, axele binare elicoidale generează elici homochirale de dreapta. Distanțele $\text{Zn} \cdots \text{Zn}$ dintre atomii uniți prin SO_4^{2-} sunt egale cu 5.456 \AA . Pasul elicoidal este egal cu parametrul rețelei *b*, care are valoarea de 9.230 \AA . Elicele adiacente sunt interconectate

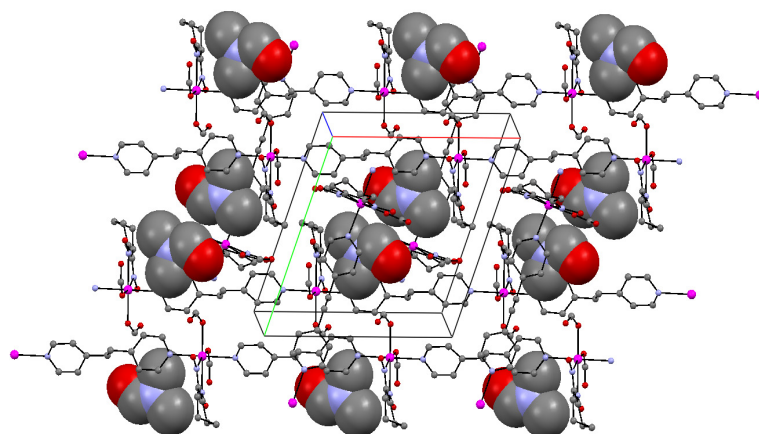


Fig.4. Fragment al împachetării cristaline în **13**. Moleculele oaspete de DMF sunt arătate în modul „spațios”.

În complexul $\{[\text{Cd}(\text{HCOO})_2(\text{NioxH}_2)\text{bpe}] \cdot \text{DMF}\}_n$ (**13**) [11] la fiecare ion de metal coordonează doi anioni formiat în mod monodentat, o moleculă de NioxH_2 prin atomii de azot oximici și doi liganzi bipiridinici bpe [10]. Atomii de oxigen carboxilici necoordinati la centrul metalic sunt implicați în legăturile de hidrogen $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ cu grupele hidroxil oximice. Folosind programul PLATON [24], au fost calculate golurile accesibile pentru solvent în cristalul ipotetic **13**. După îndepărtarea *DMF* s-a obținut valoarea 427.5 \AA^3 sau 16.5% pe unitate de volum a celulei, care indică posibilitatea de a include molecule suplimentare de solvent în spațiul dintre lanțuri (Fig.4).

Combinarea NioxH_2 , a liganzilor piridilici flexibili bps și a sărurilor de zinc sau cadmiu a permis obținerea polimerilor coordinativi 1D $[\text{Cd}(\text{CHOO})_2(\text{NioxH}_2)\text{bps}]_n$ (**14**) [11], $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NioxH}_2)\text{bps}]_n$ (**15**) [11], $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NioxH}_2)\text{bps}]_n$ (**16**) [11].

La fiecare ion de metal coordonează două grupe carboxilice în mod monodentat, o moleculă de NioxH_2 prin atomii de azot oximici, conducând astfel la formarea ciclului chelatic din

prin intermediul liganzilor „punte” bpy pentru a genera un strat chiral. În polimerul **17** moleculele de apă sunt fixate în straturi prin intermediul legăturilor de hidrogen OH...O formate cu anionii sulfat coordinați. Moleculele de DMF dintre straturi se intercalează între fragmentele piridinice ale liganzilor bpy. Polimerul 2D

$\{[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{NioxH}_2)\text{bpy}]0.5\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMF}\}_\infty$ și polimerul 1D de tip scară

$\{[\text{Cd}(\text{SO}_4)(\text{NioxH}_2)\text{bpy}](\text{NioxH}_2)(\text{H}_2\text{O})_3\}_n$

reprezintă izomeri pseudo-supramoleculari [12] descriși de aceeași formulă moleculară generală $[\text{M}(\text{SO}_4)(\text{NioxH}_2)\text{bpy}]$ (M=Zn, Cd), dar diferă prin modurile de coordinare a anionului sulfat, fiind legat prin modul μ_1 , μ_2 în primul caz și prin modul μ_2 în cel de-al doilea caz; ca urmare, acești compuși diferă prin dimensionalitatea structurilor lor polimerice. Cu toate acestea, ambii complecși, din cauza coordinării ligandului voluminos NioxH₂ la centrul metalic, reprezintă materiale poroase cu goluri completate cu solvenți polari (H₂O, DMF) în **17** sau de amestecul alcătuit din apă și NioxH₂ liberă în **18**, fixate în rețelele cristaline prin legăturile de hidrogen și interacțiunile de tip „ π - π stacking”.

În compușii $[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{NioxH}_2)\text{bpe}]_n$ (**19**) și $[\text{Cd}(\text{SO}_4)(\text{NioxH}_2)\text{bpe}]_n$ (**20**) ligandii bpe adoptă conformații de tip *trans* cu unghiurile de torsiune C-CH₂-CH₂-C practic egale și cu unghiurile diedre dintre inelele piridil puțin diferite, acestea fiind egale cu 176.86° și 22.88° în **19** și cu 176.17° și 27.60° în **20**.

Similar compusului **17**, elicele din **19** și **20** sunt legate de anionii sulfat tetraedrici, fiind în cristalul chiral **20** exclusiv de stânga, iar în cristalul centrosimetric **19** – atât de stânga, cât și de dreapta. Lanțul polimeric elicoidal în **19** este extins de-a lungul direcției *b* cu pasul elicei de 9.34 Å și de-a lungul direcției *a* în **20** cu pasul elicei de 9.58 Å. În ambele structuri pașii elicoidali sunt egali cu parametrii celulelor elementare corespunzătoare. Ligandii „punte” bpe interconectează elicele de stânga în straturi chirale în **20**, iar în **19** elicele de dreapta și de stânga formează straturi cu chiralitate opusă. Aranjarea stratului chiral în aceste două structuri este similară celei din compusul **17**.

Concluzii

A fost elaborată strategia evoluției de la complecși dioximici mononucleari spre bi- și polinucleari în baza liganzilor biperidiniici. Complecșii cuprului sunt *bis*-dioximici, iar cei ai zincului și cadmiului sunt *mono*-dioximici, ceea ce permite resturilor acizilor formic/actic/sulfuric să păstreze legăturile trainice cu generatorul de complex. Compoziția și structura complecșilor asamblați se află în dependență de natura cationului metalului, ligandului punte, restului acid și a solvenților utilizați în sinteză.

Bibliografie:

1. BIRKELBACH, F., WEYHERMULLER, T., LENGEN, M. et al. Linear trinuclear oximate-bridged complexes $\text{Mn}^{\text{III,IV}}\text{Mn}^{\text{III,IV}}$ (M=Zn, Cu or Mn): synthesis, structure, redox behavior and magnetism. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1997, p.4529-4537. ISSN 1477-9226
2. BISHOP, M., LEE, A., LINDOY, L. et al. Self-assembly of hydrogen-bonded supramolecular structures based on the neutral pseudo-macrocyclic complex bis(dimethylglyoximate)copper(II). In: *Supramol. Chem.*, 2005, vol.17, p.37-45. ISSN 1061-0278
3. BRESCIAN-PAHOR, N., FARCOLIN, M., MARZILLI, L.G. et al. Organocobalt B₁₂ models: axial ligand effects on the structural and coordination chemistry of cobaloximes. In: *Coord. Chem. Rev.*, 1985, vol.63, p.1-125. ISSN: 0010-8545
4. CANPOLAT, E., KAYA, M., YAZICI, A. Synthesis and characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with a new vic-dioxime (E,E)-N-hydroxy-2-(hydroxyimino)-N-(4-[(2-phenyl-1,3-dioxolan-4yl)methyl]amino}butyl) ethanimidamide. In: *Russ. Journ. Coord. Chem.*, 2004, vol.30, no.2, p.87-93. ISSN 1070-3284
5. CHAKRAVORTY, A. Structural chemistry of transition metal complexes of oximes. In: *Coord. Chem. Rev.*, 1974, vol.13, p.1-46. ISSN 0010-8545

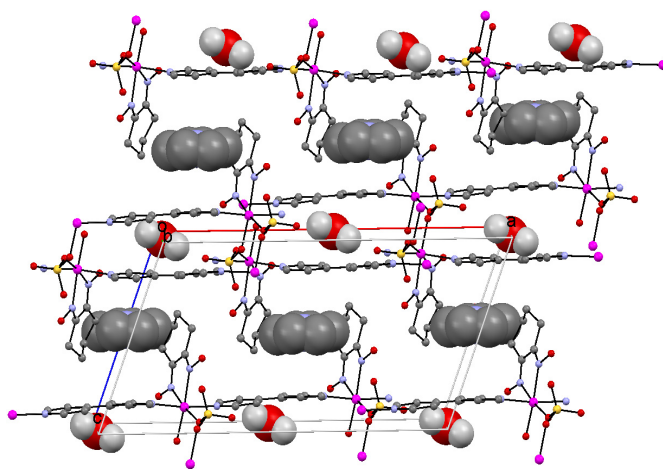


Fig.6. Împachetarea straturilor de-a lungul axei *b* în **17**. Solvenții sunt prezentați în mod „spațios”.

6. CHAUDHURI, P. Homo- and hetero-polymetallic exchange coupled metal-oximates. In: *Coord. Chem. Rev.*, 2003, vol.243, p.143-190. ISSN 0010-8545
7. COROPCEANU, E.B., CROITOR, L., BOTOSHANSKY, M.M., FONARI, M.S. „Wheel-and-axle” binuclear Cu(II) dioximates mediated by 1,2-bis(4-pyridyl)ethane: synthesis and X-ray study. In: *Polyhedron*, 2011, no.30, p.2592-2598. ISSN 0277-5387
8. COROPCEANU, E.B., CROITOR, L., WICHER, B. et al. Synthesis, Spectroscopic and X-ray study of $[\text{Cu}_2(\text{Hdmg})_4(\gamma,\gamma'-dipy)] $_2(\text{H}_2\text{dmg})_4$ and $[\text{Cu}_2(\text{Hdmg})_4(\gamma,\gamma'-dipy)][\text{Cu}(\text{Hdmg})_2(\gamma,\gamma'-dipy)] $(\gamma,\gamma'-dipy)(\text{H}_2\text{dmg})_2$. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2009, no.362, p.2151-2158. ISSN 0020-1693$$
9. CROITOR, L., COROPCEANU, E., JEANNEAU, E. et al. Anion-induced generation of binuclear and polymeric Cd(II) and Zn(II) coordination compounds with 4,4-bipyridine and dioxime ligands. In: *Crystal Growth & Design*, 2009, vol.9, p.5233-5243. ISSN 1528-7483
10. CROITOR, L., COROPCEANU, E., SIMINEL, A. et al. Synthesis, structures, and luminescence properties of mixed ligand Cd(II) and Zn(II) coordination compounds mediated by 1,2-bis(4-pyridyl)ethane. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2011, no.370, p.411-419. ISSN 0020-1693
11. CROITOR, L., COROPCEANU, E., SIMINEL, A. et al. 1,2-Cyclohexanedionedioxime as a useful co-ligand for fabrication of one-dimensional Zn(II) and Cd(II) coordination polymers with wheel-and-axle topology and luminescent properties. In: *Cryst.Eng.Comm.*, 2012, no.14, p.3750-3758. ISSN 1499-8033
12. CROITOR, L., COROPCEANU, E., SIMINEL, A. et al. Polymeric Zn(II) and Cd(II) Sulfates with Bipyridine and Dioxime Ligands: Supramolecular Isomerism, Chirality, and Luminescence. In: *Crystal Growth & Design*, 2011, vol.11, p.3536-3544. ISSN 1528-7483
13. FRASSON, E., BARDI, R., BEZZI, S. Structure of copper-dimethylglyoxime at low temperature. In: *Acta Cryst.*, 1959, vol.12, p.201-205. ISSN 1600-5368
14. KAWATA, S., KITAGAWA, S., MACHIDA, H. et al. Oxamide oxime-based copper(II) coordination polymers. Two- and three-dimensional structures controlled by dicarboxylates. In: *Inorg. Chim. Acta*, 1995, vol.229, p.211-219. ISSN 0020-1693
15. KOMAN, M., MARIASSY, M., ONDREJOVIC, G. Structure of bis(3,4-hexanedione dioximato)bis(thiourea)copper(II). In: *Acta Cryst. C.*, 1990, vol.46, p.2041-2043. ISSN 2053-2296
16. KUBEL, F., STRAHLE, J. Die Kristallstruktur von polymerem Bis(dimethyl-glyoximato)-pyrazin-eisen(II). In: *Z. Naturforsch.*, 1983, vol.38, p.258-259. ISSN 0932-0776
17. KUBEL, F., STRAHLE, J. Polymere Dimethyl- und Diphenylglyoximatocomplexe des Cobalt und Eisens mit Pyrazin als Brückenligand. Die Kristallstruktur des Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-cobalt(II). In: *Z. Naturforsch.*, 1981, no.36, p.441-446. ISSN 0932-0776
18. KURTOGLU, M., ISPIR, E., KURTOGLU, N., SERIN, S. Novel vic-dioximes: Synthesis, complexation with transition metal ions, spectral studies and biological activity. In: *Dyes and Pigments*, 2008, vol.77, p.75-80. ISSN 0143-7208
19. LIU, X.-W., CHU, S., WANG, X.-Q. et al. Crystal structure of a new oximato-bridged one-dimension(1D) chain-like copper complex polymer $\{[\text{Cu}_4(\text{dmg})_2(\text{Hdmg})_2(\text{H}_2\text{dmg})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$. In: *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, vol.5, p.1086-1089. ISSN 1387-7003
20. NANDA, P.K., RAY, D. Synthesis and crystal structure of a cis-oxime-oximate bridged tetra coordinated open-book shaped new dicopper(II/II) complex $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hdmg})_2(\text{Hdmg})]\text{ClO}_4$: First report of unusual oxime OH bridging. In: *Inorg. Chim. Acta*, 2005, vol.358, p.4039-4044. ISSN 0020-1693
21. RASTON, C.L., SKELTON, B.W., WHITE, A.H. Structure and bonding in the neutral and anionic forms of dimethylglyoxime and its complexes. In: *Aust. J. Chem.*, 1980, vol.33, p.1519-1528. ISSN 0004-9425
22. RUIZ, R., SANZ, J., CERVERA, B. et al. Oximato complexes. Part 1. Solution study, synthesis, structure, spectroscopic and magnetic properties of polynuclear copper(II) complexes containing dimethylglyoxime. In: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, p.1623-1628. ISSN 1477-9226
23. RUIZ, R., SANZ, J., LLORET, F. et al. Oximato complexes. Part 2. Dinuclear dimethylglyoximato complexes of copper (II) with a new co-ordination mode of the oximate ligand. In: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, p.3035-3039. ISSN 1477-9226
24. SPEK, A.L. Single-crystal structure validation with the program PLATON. In: *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, vol.36, p.7-13. ISSN 1600-5767
25. КОРОПЧАНУ, Э.Б., КРОИТОР, Л., ЧУМАКОВ, Ю.М., ФОНАРЬ, М.С. Синтез и строение комплекса $[\text{Cu}_2(\text{DfH})_4(\gamma,\gamma'-dipy)] \text{DMF}$. В: *Кристаллография*, 2009, том 54, №.5, с.883-886. ISSN 0023-4761
26. СИМОНОВ, Ю.А., ДВОРКИН, А.А., МАЛИНОВСКИЙ, Т.И. и др. Кристаллическая и молекулярная структура катена-μ-йодо-(1,2-циклогександион-диооксим)меди(I). В: *Доклады АН СССР*, 1982, том 263, №5, с.1135-1138. ISSN 0869-5652

Prezentat la 18.11.2014

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A COMPUSULUI TRINUCLEAR ÎN BAZA N¹,N⁴-BIS(SALICILIDEN)-S-METIL-IZOTIOSEMICARBAZIDEI

Mihail SECU, Oleg PALAMARCIUC,
Pierre DECHAMBENOIT*, Rodolphe CLÉRAC*

Universitatea de Stat din Moldova

*Centrul de Cercetări „Paul Pascal”, CRPP-CNRS, Pessac, Franța

Un nou compus coordinativ $[\{Mn^{III}(L)\cdot(CH_3OH)_2\}_2\{Fe^{II}(CN)_5(NO)\}]\cdot 2CH_3OH$ a fost sintetizat și caracterizat structural prin metoda difracției cu raze X pe monocristal. Analiza structurală arată că complexul constă dintr-o unitate trinucleară lineară $[\{Mn^{III}(L)\cdot(CH_3OH)_2\}_2\{Fe^{II}(CN)_5(NO)\}]$, unde anionul de nitroprusiat de Fe(II) coordonează prin doi atomi de azot ai cianurilor *trans* la pozițiile axiale a două entități de $[Mn^{III}(L)]^+$ ($H_2L = N^1, N^4$ -bis(saliciliden)-S-metil-izotiosemicarbazida). Analiza elementală și spectrul IR confirmă puritatea produsului final.

Cuvinte-cheie: N^1, N^4 -bis(saliciliden)-S-metil-izotiosemicarbazida, compus coordinativ de mangan(III), nitroprusiat de Fe(II), structură cristalină, IR.

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF TRINUCLEAR COMPOUND BASED ON N¹,N⁴-BIS(SALICILIDEN)-S-METIL-IZOTIOSEMICARBAZIDE

New coordination compounds $[\{Mn^{III}(L)\cdot(CH_3OH)_2\}_2\{Fe^{II}(CN)_5(NO)\}]\cdot 2CH_3OH$ was synthesized and structurally characterized by X-ray single-crystal diffraction. The structural analysis shows that complex consists of the discrete linear trinuclear $[\{Mn^{III}(L)\cdot(CH_3OH)_2\}_2\{Fe^{II}(CN)_5(NO)\}]$ unit, where the nitroprusside Fe(II) anion coordinates to the axial sites of the two $[Mn^{III}(L)]^+$ ($H_2L = N^1, N^4$ -bis(salicylidene)-S-methylisothiosemicarbazide) entities through its two *trans*-cyanido nitrogen atoms. Elemental analysis and IR confirms the purity of the final product.

Keywords: N^1, N^4 -bis(salicylidene)-S-methylisothiosemicarbazide, manganese(III) complex, nitroprusside, crystal structure, IR.

Dedicat memoriei prof. Mihail REVENCO

Introducere

Sistemele supramoleculare au o importanță deosebită în chimia coordinativă grație proprietăților magnetice sau fotomagnetice nontriviale pe care le posedă și care condiționează aplicarea lor în calitate de materiale pentru stocarea informației [1,2]. Elaborarea metodelor de sinteză și organizarea unităților fotomagnetice în sisteme supramoleculare devine o prioritate științifică, cu repercusiuni de aplicare în tehnologiile informaționale.

Ansamblul de idei cunoscute până astăzi permit trasarea căilor generale de rezolvare a diferitelor aspecte de sinteză a materialelor fotomagnetice. În acest sens este importantă selectarea corectă a *componentelor fotosensibile și magnetice*, care prin „asamblare” vor forma un material cu o anumită structură chimică ce determină proprietățile propriu-zise.

Una dintre modalitățile folosite pe scară largă pentru sinteza acestor materiale magnetice este utilizarea liganzilor organici capabili de a bloca site-urile de coordonare ecuatoriale. Pentru acest scop sunt utilizați liganzii de tip *salen*, iar în studiul dat ligandul tetradentat $H_2L = N^1, N^4$ -bis(saliciliden)S-metil-izotiosemicarbazida (Fig.1). Cele două poziții axiale accesibile în compuşii octaedrici pot fi ocupate de către unități punte, care leagă centrele de metal paramagnetic adiacente. Compușii manganului(III) cu liganzii tetradentați de tip *salen*, care se află în stare fundamentală cu spinul sumar ($S = 2$) și o anizotropie magnetică a centrului de Mn(III) hexacoordinat datorată distorsiunii *Jahn-Teller*, sunt candidații preferențiali în calitate de building block-uri paramagnetice pentru asamblarea de structuri noi cu proprietăți magnetice originale [3].

În calitate de componentă fotosensibilă este frecvent folosit ionul nitroprusiat $[Fe^{II}(CN)_5NO]^{2-}$. Astfel, la iradierea nitroprusiatului de Fe(II) în intervalul lungimelor de undă 400-530 nm, la temperatură joasă, are loc un transfer de electron de pe orbitalul *d* al ionului de Fe^{2+} pe orbitalul π al grupării nitrosil NO^+ (transfer de electron *metal-ligand*). În rezultat, Fe^{2+} se oxidează la Fe^{3+} , iar NO^+ se reduce la NO^\bullet formând complexul $[Fe^{3+}-NO^\bullet]$ cu o durată de viață la temperatura de 80 K de 20-80 μs [4,5]. În acest context, prezintă interes „conectarea” nitroprusiatului cu diferiți compuși ce manifestă proprietăți magnetice relevante (componentă magnetică). Astfel, se pot obține noi materiale heterometalice cu proprietăți fotomagnetice originale.

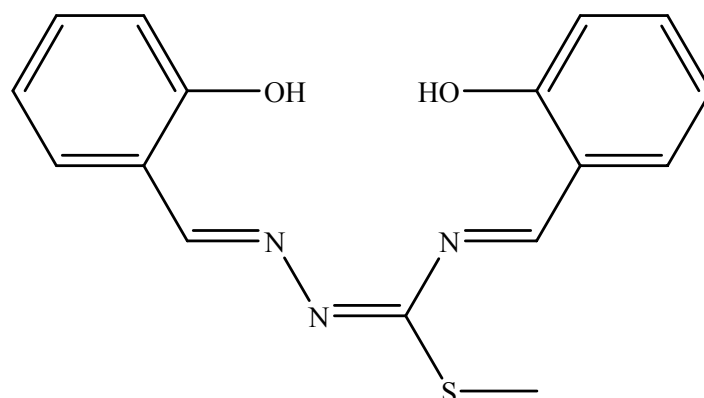


Fig.1. Schema ligandului $H_2L = N^1, N^4$ -bis(saliciliden)S-metil-izotiosemicarbazida.

În lucrarea de față este raportată sinteza și studiul cristalografic al unui nou compus trinuclear de tip Mn_2Fe obținut prin asocierea componentelor $[Mn^{III}(L)]^+$ ($H_2L = N^1, N^4$ -bis(saliciliden)-S-metil-izotiosemicarbazida) cu nitroprusiatul de tetrabutilamoniu. Acesta este primul compus întâlnit în literatura de specialitate în care s-a reușit asocierea compușilor coordinativi ai mangan(III) cu N^1, N^4 -bis(saliciliden)-S-metil-izotiosemicarbazida cu un cianocomplex.

I. Partea experimentală

I.1. Reactivi și metode de cercetare

Reactivii organici și anorganici de calitate superioară (97-99.99%) au fost procurați de la companiile „Sigma-Aldrich”, „Acros Organics” sau „Alfa Aesar”, fiind folosiți în sinteză fără o purificare prealabilă. Sinteza $(NBu_4)_2[Fe^{II}(CN)_5(NO)] \cdot 2H_2O$ (NBu_4^+ = tetrabutilamoniu) a fost realizată conform [6], iar $[Mn^{III}(L)(CH_3OH)(Cl)]$ conform metodei descrise în [7].

Determinarea elementelor C, H, N, S

Pentru analiza elementală a substanțelor studiate s-a utilizat analizatorul de elemente automat FlashEATM 1112 de la Institutul de Chimie a Materiei Condensate (Bordeaux, Franța).

Principiul de bază al analizei cantitativă C,H,N,S este combustia probei solide. Gazele de combustie sunt purificate, separate pe componente și analizate cu un detector corespunzător. Analizorul utilizează Heliul ca gaz portant și oxigenul – gaz de combustie. Cu ajutorul unei balanțe analitice au fost cântărite 1-2 mg din probele supuse analizei. Probele au fost supuse combustiei (arderea probei la componentele elementare: N_2 , CO_2 , H_2O și SO_2) în reactorul de combustie la o temperatură de până la 1700-1800°C.

Gazele rezultate în urma procesului de ardere au fost transportate cu ajutorul gazului portant (He) în coloana cromatografică de separare, unde au fost separate și detectate secvențial de detectorul de conductivitate termică (TCD). Detectorul TCD generează un semnal proporțional cu cantitatea elementului în proba respectivă. Software-ul dedicat (Eager 300) compară intensitățile elementare cu cele ale unui standard cunoscut (Acetanilidă etc.) cu care s-a făcut în prealabil calibrarea și generează un raport pentru fiecare element detectat, pe baza greutății sale.

Spectroscopia IR

Spectrele IR au fost înregistrate în Laboratorul „Centrul de Cercetări „Paul Pascal”, CRPP, CNRS (Bordeaux, Franța), la aparatul NICOLET 6700 FT-IR, în domeniul $550 \div 4000 \text{ cm}^{-1}$.

Analiza cu raze X

Investigația cristalografică prin difracție cu raze X pe monocristal a fost efectuată la difractometrul Bruker Apex II în Laboratorul „Centrul de Cercetări „Paul Pascal””. Probele au fost supuse iradierii cu o sursă de Mo-K α pe monocromator de grafit ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Pentru integrarea datelor a fost utilizat programul SAITN, iar pentru omiterea efectelor de polarizare Lorentz – programul SADABS [8]. Structurile au fost determinate și confirmate prin metoda directă, apoi rafinate prin metoda semipătratică F^2 utilizând programul SHELXTL-97 [9]. Toți atomii, cu excepția celor de hidrogen, au fost rafinați anizotropic. Atomii de hidrogen au fost atribuiți în pozițiile ideale cu ajutorul comenzii HFIX din programul SHELXL-97. Datele cristalografice sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1

Datele cristalografice

Formula empirică	C ₄₁ H ₄₂ FeMn ₂ N ₁₂ O ₉ S ₂
Masa moleculară	1076.70
Temperatura, K	120
Sistemul cristalin	Triclinic
Grupul de spațiu	P-1
Parametrii celulei elementare	
<i>a</i> , Å	10.036(5)
<i>b</i> , Å	11.093(5)
<i>c</i> , Å	11.390(5)
<i>α</i> , deg	76.441(5)
<i>β</i>	70.728(5)
<i>γ</i>	83.675(5)
<i>V</i> , Å ³	1162.9(9)
<i>Z</i> ,	1
<i>ρ</i> _{calc} , g/cm ³	1.538
<i>μ</i> _{M₀} , mm ⁻¹	0.999
<i>F</i> (000)	552.0
Dimensiunea cristalului, mm	0.08 x 0.1 x 0.12
<i>θ</i> , grade	1.89 - 25.65
Index de colectare a datelor	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Reflecții colectate/unice	12012 / 4290
Integralitatea <i>θ</i> = 25.65, %	97.3
Reflecții cu <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3685
Numărul de parametri reînnoiți	320
GOOF	1.233
<i>R</i> (pentru <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0480 <i>wR</i> ₂ = 0.1208
<i>R</i> (pentru toate reflecțiile)	<i>R</i> ₁ = 0.0592 <i>wR</i> ₂ = 0.135
Δ <i>ρ</i> _{max} / Δ <i>ρ</i> _{min} , e·Å ⁻³	0.863/ -0.996

I.2. Metode de sinteză

La o soluție metanolică (10 ml) de (NBu₄)₂[Fe^{II}(CN)₅(NO)] (0.368 g, 0.5 mmol) se adaugă, prin picurare o soluție metanolică (20 ml) de [Mn^{III}(L)(CH₃OH)(Cl)] (0.218 g, 0.5 mmol). Soluția brună rezultată se agită timp de 15 minute, apoi se filtrează. După filtrare soluția rezultată se supune unei cristalizări prin difuzie lentă cu vapori de eter dietilic. Cristalele brune care se obțin după câteva zile se spală pe filtru cu un amestec de metanol - eter dietilic și se usucă la aer. Randament 70%. Anal. Element. Calc. pentru C₄₁H₄₂FeMn₂N₁₂O₉S₂ (M= 1076.70 g/mol): C, 45.74; H, 3.93; N, 15.61; S, 5.96%. Găsit: C, 45.67; H, 4.02; N, 15.56; S, 5.88%.

II. Rezultate și discuții**II.1. Sinteza și caracterizarea structurală**

Compusul [Mn^{III}(L)(CH₃OH)(Cl)] interacționează cu ionul nitroprusiat de Fe(II) prin intermediul punților CN (Fig.2) în urma unui schimb ionic, formând astfel un sistem trinuclear cu geometrie liniară, structură confirmată prin metoda de difracție cu raze X pe monocristal (DRX).

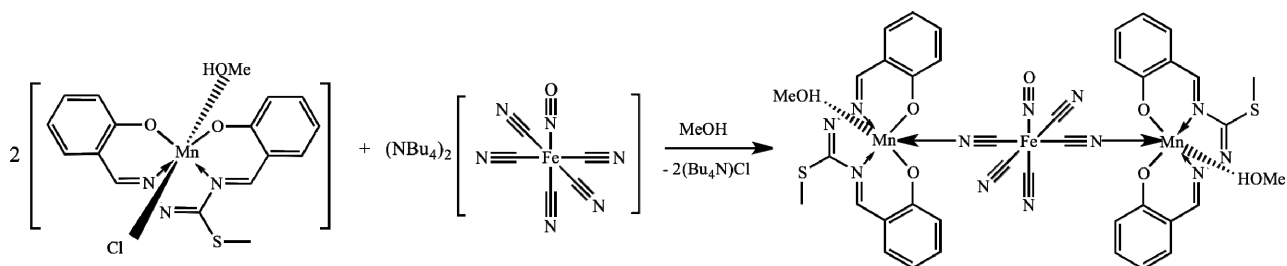


Fig.2. Schema de sinteză a compusului trinuclear $[\{Mn^{III}(L)\cdot(CH_3OH)_2\}_2\{Fe^{II}(CN)_5(NO)\}]\cdot 2CH_3OH$.

Compusul coordinativ $[\{Mn^{III}(L)\cdot(CH_3OH)_2\}_2\{Fe^{II}(CN)_5(NO)\}]\cdot 2CH_3OH$ cristalizează în sistemul cristalin *triclinic*, grupul spațial centrosimetric *P-1*, și conține o moleculă în celula elementară. Acesta este compus dintr-o unitate trinucleară neutră $[\{Mn^{III}(L)\cdot(CH_3OH)_2\}_2\{Fe^{II}(CN)_5(NO)\}]$ (Fig.3) și două molecule de metanol de cristalizare. Principalele distanțe și unghiuri sunt prezentate în Tabelul 2. Unitatea trinucleară prezentată în Figura 3 este formată din două fragmente de $[Mn^{III}(L)]^+$ conectate la cianocomplexul anionic $[Fe^{II}(CN)_5(NO)]^{2-}$. Ambele centre de Mn(III) sunt hexa-coordonate, fiind conectate în planul ecuatorial cu doi atomi de azot și doi de oxigen ai ligandului N^1, N^4 -bis(saliciliden)S-metil-izotiosemicarbazida, iar în pozițiile axiale având atașate câte o moleculă de metanol și câte un ligand cianură derivat de la cianocomplexul anionic $[Fe^{II}(CN)_5(NO)]^{2-}$. Distanțele legăturilor în pozițiile axiale $[Mn-N(4) = 2.279(3) \text{ \AA}$, $Mn-O(3) = 2.292(3) \text{ \AA}$] sunt mult mai lungi decât cele din planul ecuatorial (variind între 1.869 și 1.988 Å). Această mărire a distanțelor axiale se poate datora unui efect *Jahn-Teller* de alungire în octaedrul ionilor de mangan(III).

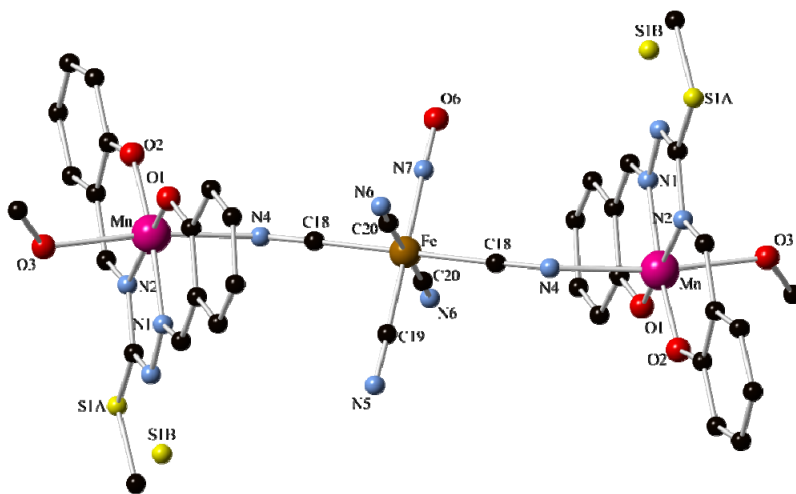


Fig.3. Structura cristalină a complexului trinuclear $[\{Mn^{III}(L)\cdot(CH_3OH)_2\}_2\{Fe^{II}(CN)_5(NO)\}]$.

Tabelul 2

Valorile lungimilor legăturilor (Å) și a unghiurilor (°)

Legături	Valoarea (Å)	Legături	Valoarea (Å)
Mn—O(1)	1.869 (3)	Fe—C(19) ⁱ	1.810 (4)
Mn—O(2)	1.875 (3)	Fe—C(19)	1.810 (4)
Mn—N(1)	1.976 (3)	Fe—C(18) ⁱ	1.935 (4)
Mn—N(2)	1.988 (3)	Fe—C(18)	1.935 (4)
Mn—N(4)	2.279 (3)	Fe—C(20) ⁱ	1.945 (4)
Mn—O(3)	2.292 (3)	Fe—C(20)	1.945 (4)
Fe—N(7) ⁱ	1.810 (4)		

Unghiuri	Valoarea (°)	Unghiuri	Valoarea (°)
O(1)—Mn—O(2)	95.68 (11)	N(7) ⁱ —Fe—C(18) ⁱ	90.74 (16)
O(1)—Mn—N(1)	92.85 (12)	C(19) ⁱ —Fe—C(18) ⁱ	90.74 (16)
O(2)—Mn—N(1)	170.74 (12)	C(19)—Fe—C(18) ⁱ	89.26 (16)
O(1)—Mn—N(2)	170.54 (12)	N(7) ⁱ —Fe—C(18)	89.26 (16)
O(2)—Mn—N(2)	92.36 (12)	C(19) ⁱ —Fe—C(18)	89.26 (16)
N(1)—Mn—N(2)	78.83 (13)	C(19)—Fe—C(18)	90.74 (16)
O(1)—Mn—N(4)	88.95 (12)	C(18) ⁱ —Fe—C(18)	180
O(2)—Mn—N(4)	98.18 (12)	N(7) ⁱ —Fe—C(20) ⁱ	87.83 (17)
N(1)—Mn—N(4)	85.54 (12)	C(19) ⁱ —Fe—C(20) ⁱ	87.83 (17)
N(2)—Mn—N(4)	94.83 (12)	C(19)—Fe—C(20) ⁱ	92.17 (17)
O(1)—Mn—O(3)	90.48 (11)	C(18) ⁱ —Fe—C(20) ⁱ	88.74 (16)
O(2)—Mn—O(3)	90.51 (11)	C(18)—Fe—C(20) ⁱ	91.26 (16)
N(1)—Mn—O(3)	85.83 (11)	N(7) ⁱ —Fe—C(20)	92.17 (17)
N(2)—Mn—O(3)	84.47 (11)	C(19) ⁱ —Fe—C(20)	92.17 (17)
N(4)—Mn—O(3)	171.31 (11)	C(19)—Fe—C(20)	87.83 (17)
N(7) ⁱ —Fe—C(19) ⁱ	0.0 (3)	C(18) ⁱ —Fe—C(20)	91.26 (16)
N(7) ⁱ —Fe—C(19)	180	C(18)—Fe—C(20)	88.74 (16)
C(19) ⁱ —Fe—C(19)	180	C(20) ⁱ —Fe—C(20)	180.0 (2)

Simetria: (i) $-x+1, -y+1, -z$.

Ca urmare a împachetării a două forme de enantiomeri, fragmentul S-metil-izotiosemicarbazidic s-a dovedit a fi dezordonat în două poziții cu factorii de ocupare 0.86 și 0.14 pentru atomii S(1A) și, respectiv, S(1B) (Fig.3). Această stare este caracteristică fragmentului S-alkil-izotiosemicarbazidic, fiind observată la un număr mare de complecși [7,10,11]. Anionul de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ este prins între perechea de cationi $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})\cdot(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$; două grupe CN^- din pozițiile *trans* ale cianocomplexului anionic $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ acționează în calitate de punte între cei doi ioni de mangan(III), rezultând construcția unui compus trinuclear unic $\text{CH}_3\text{OH}(\text{L})\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-NC})\text{-Fe}(\text{CN})_3\text{NO}(\text{CN}-\mu)\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})\text{CH}_3\text{OH}$. Anionul de nitroprusiat adoptă o geometrie liniară, având unghiul Fe-C(18)-N(4) de $178.4(4)^\circ$, în timp ce unghiul Mn-N(4)-C(18) este de $155.0(3)^\circ$, ceea ce reflectă natura coordinării puțin distorsionată a ionilor de mangan(III). Separarea intramoleculară între ionii de Mn(III) este de $10.473(4)$ Å. Atomul de Fe din nitroprusiat ocupă un centru de inversiune, dând naștere la o dezordine a grupării nitrozil între două poziții *trans*. Lungimea legăturilor Fe-N(7)ⁱ/C(19)ⁱ (1.810 Å) are o valoare intermediară între Fe-N și Fe-C, tipic anionilor de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ [12].

În Figura 4 este reprezentată împachetarea unităților trinucleare $[\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})\cdot(\text{CH}_3\text{OH})_2\}_2\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO})\}]$, unde se observă aranjarea moleculelor în lungul aceleiași direcții. Mai mult decât atât, la nivel supramolecular se observă prezența unei rețele de legături de hidrogen care implică atomii de oxigen de la metanolul de coordonare și moleculele de metanol de rețea ($\text{O}(3)\text{-H}(3\text{W})\cdots\text{O}(4)^i = 1.76(7)$ Åⁱ = $1-x, 1-y, 1-z$), precum și moleculele de metanol de rețea și atomii de azot de la grupările CN ($\text{O}(4)^i\text{-H}(4\text{A})\cdots\text{N}(6)^i = 1.951(4)$ Åⁱ = $1-x, 1-y, 1-z$) cu formarea unui sistem 1D.

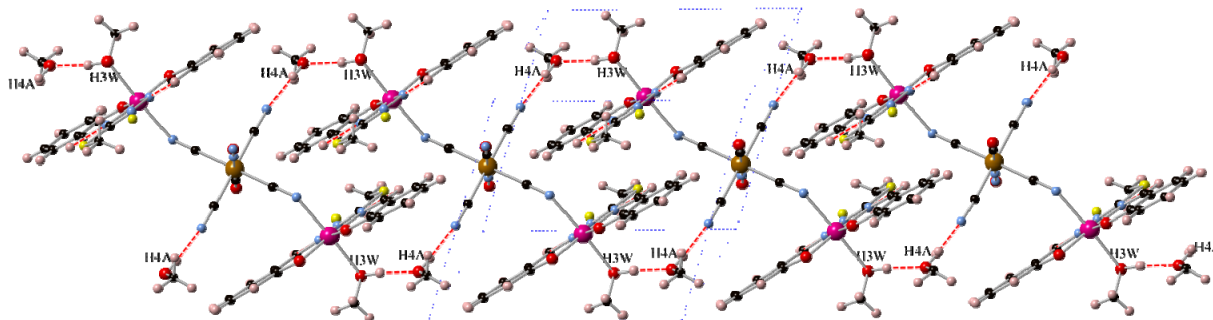


Fig.4. Diagrama de împachetare și formarea sistemului 1D rezultat prin legături de hidrogen în compusul $[\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})\cdot(\text{CH}_3\text{OH})_2\}_2\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO})\}]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.

II.2. Spectrul Ir

Spectrul în domeniul IR al complexului $[\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})\cdot(\text{CH}_3\text{OH})_2\}_2\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO})\}]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ este ilustrat în Figura 5. Prezența moleculelor de metanol este demonstrată de apariția benzii de la 3201.06 cm^{-1} , caracteristică vibrației de întindere a legăturii OH, $\nu(\text{OH})$. Banda intensă localizată la 2151.30 cm^{-1} poate fi atribuită vibrațiilor de întindere ale grupărilor cianură $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. Această bandă este totuși mai puțin intensă decât cea a precursorului $(\text{NBu}_4)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ observată în [6], ceea ce sugerează coordinarea unor grupări de cianură din cadrul nitroprusiatului.

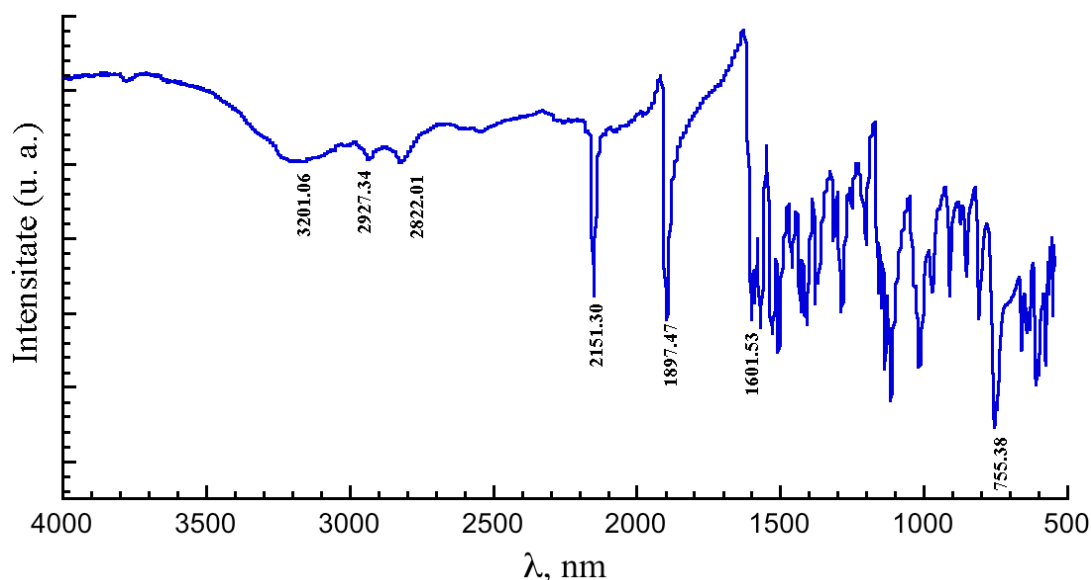


Fig.5. Spectrul de vibrație IR al compusului $[\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})\cdot(\text{CH}_3\text{OH})_2\}_2\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO})\}]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.

Banda caracteristică vibrației de întindere a grupării nitrozil $\nu(\text{N}\equiv\text{O})$ apare la valoarea 1897.47 cm^{-1} , care este ușor deplasată către valori mai mari decât în precursor (1887.4 cm^{-1}) [6]. Valori asemănătoare ale spectrului infraroșu pentru $\nu(\text{N}\equiv\text{O})$ au putut fi observate în sisteme analoage, precum: $[\text{Mn}^{\text{III}}(5\text{-Br-salpn})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1908.6 cm^{-1}) (5-Br-salpnH₂ = N,N'-bis(5-Br-saliciliden)-1,3-diaminopropan) sau $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (1923 cm^{-1}) (salenH₂ = N,N'-etilenbis(salicilimină)) [13,14].

Benzile caracteristice bazei Schiff N¹,N⁴-bis(saliciliden)-S-metil-izotiosemicarbazida coordonate la ionii de mangan(III) se situează în jurul valorilor 1601.53 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{N})$, 2927.34 și 2822.01 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{H})$ și 755.38 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{S})$.

Concluzii

În studiul dat se descrie un nou compus coordinativ care are la bază *building block-urile* de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})]^+$ (L = N¹,N⁴-bis(saliciliden)-S-metil-izotiosemicarbazida) și $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. Acesta este primul compus obținut prin asocierea complecșilor de mangan(III) ai N¹,N⁴-bis(saliciliden)-S-metil-izotiosemicarbazidei cu un cianocomplex. Structura acestui compus a fost confirmată prin metoda de difracție cu raze X pe monocristal (DRX). Analiza structurală a arătat că compusul coordinativ constă dintr-o unitate lineară trinucleară având formula generală $[\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})\cdot(\text{CH}_3\text{OH})_2\}_2\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO})\}]$. Prezența aceleiași forme de compus în proba policristalină a fost demonstrată prin analiza elementelor și prin spectroscopia IR.

Bibliografie:

1. WERNSDORFER, W., SESSOLI, R. Quantum phase interference and parity effects in magnetic molecular clusters. In: *Science*, 1999, vol.284, no.5411, p.133-135.
2. LEUENBERGER, M.N., LOSS, D. Quantum computing in molecular magnets. In: *Nature*, 2001, vol.410, p.789-793.
3. FERBINTEANU, M., MIYASAKA, H., WERNSDORFER, W., NAKATA, K., SUGIURA, K.I., YAMASHITA, M., COULON, C., CLÉRAC, R. Single-chain magnet $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ made of Mn(III)-Fe(III)-Mn(III) trinuclear single-molecule magnet with an $S(T) = 9/2$ spin ground state. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, vol.127, p.3090-3099.

4. CARDUCCI, M.D., PRESSPRICH, M.R., COPPENS, P., Diffraction studies of photoexcited crystals: metastable nitrosyl-linkage isomers of sodium nitroprusside. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, vol.119, p.2669-2678.
5. VILLALBA, C.M.E., GÜIDA, J.A., VARETTI, E.L., AYMONINO, P.J. The structure of the FeNO group in two metastable states (MS1 and MS2) of the nitroprusside anion in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Infrared spectra and quantum chemistry calculations for the normal and the ^{15}NO and ^{18}O isotopic substituted substance. In: *Inorg. Chem.*, 2003, vol.42, p.2622-2627.
6. VILLALBA, M.E.C., GÜIDA, J.A., PIRO, O.E., CASTELLANO, E.E., AYMONINO, P.J. Crystal structure of tetrabutylammonium nitroprusside dihydrate, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and vibrational spectra of ground and metastable excited states of the dihydrate and the anhydrate. In: *Journal of Chemical Crystallography*, 2001, vol.31, p.155-166.
7. РЕВЕНКО, М.Д., ГЭРБЭЛЭУ, Н.В., РУСУ, В.Г., ШОВА, С.Г., СИМОНОВ, Ю.А., Координационные соединения марганца с S-алкил- N1, N4-ди(салицилиден) изотиосемисарбазидами; кристаллическая структура метанольного аддукта S-алкил- N1, N4-ди(салицилиден) изотиосемисарбазида хлоромарганца (III). В: *Ж. неорг. химии*, 1986, том 31, с.1737-1743.
8. SHELDRIK, G.M., SADABS, Version 2.03, Bruker Analytical X-Ray Systems, Madison, WI, 2000.
9. SHELDRIK, G.M. A short history of SHELX. In: *Acta Cryst. Sec. A*, 2008, vol.64, p.112-122.
10. ARION, V.B., KRAVTSOV, V.C., GRADINARU, J.I., SIMONOV, YU.A., GERBELEU, N.V., LIPKOWSKI, J., WIGNACOURT, J.-P., VEZIN, H., MENTRE, O. Potassium-controlled synthesis of heterotopic macrocycles based on isothiosemicarbazide. In: *Inorg. Chim. Acta*, 2002, vol.328, p.123-133.
11. ARION, V.B., KRAVTSOV, V.C., GODDARD, R., BILL, E., GRADINARU, J.I., GERBELEU, N.V., LEVITSCHI, V., VEZIN, H., SIMONOV, Y.A., LIPKOWSKI, J., BELSKII, V.K. Oxovanadium(IV) and oxovanadium(IV)-barium(II) complexes with heterotopic macrocyclic ligands based on isothiosemicarbazide. In: *Inorg. Chim. Acta*, 2001, vol.317, p.33-44.
12. CLEMENTE-LEÓN, M., CORONADO, E., GALÁN-MASCARÓS, J.R., GÓMEZ-GARCÍA, C.J., WOIKE, T.H., CLEMENTE-JUAN, J.M. Bimetallic cyanide-bridged complexes based on the photochromic nitroprusside anion and paramagnetic metal complexes. Syntheses, structures, and physical characterization of the coordination compounds $[\text{Ni}(\text{en})_2]_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{en})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5]$. In: *Inorg. Chem.*, 2001, vol.40, p.87-94.
13. ABABEI, R., LI, Y.-G., ROUBEAU, O., KALISZ, M., BRÉFUEL, N., COULON, C., HARTÉ, E., LIU, X., MATHONIERE, C., CLÉRAK, R. Bimetallic cyanido-bridged magnetic materials derived from manganese(III) Schiff-base complexes and pentacyanonitrosylferrate(II) precursor. In: *New J. Chem.*, 2009, vol.33, p.1237-1248.
14. SHAIKH, N., PANJA, A., GOSWAMI, S., BANERJEE, P., KUBIAK, M., CIUNIK, Z., PUCHALSKA, M., LEGENDZIEWICZ, J. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of cyanide bridged 2D coordination polymers $[\text{Mn}(\text{salen})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ and $[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. In: *Indian Journal of Chemistry*, 2004, vol.43A, p.1403-1408.

Notă: Lucrarea a fost realizată în cadrul Proiectului 14.518.02.01.A din Programul de Stat **Design-ul substanțelor chimice și dirijarea arhitecturii materialelor pentru diverse aplicații.**

Prezentat la 11.11.2014

APEDUCTE, SISTEME DE CANALIZARE ȘI STAȚII DE EPURARE ÎN REPUBLICA MOLDOVA

Maria GONȚA, Angela LIS, Larisa MOCANU

Universitatea de Stat din Moldova

În majoritatea orașelor, gradul de acces al populației la serviciul public de canalizare este redus și nu depășește nivelul de 50%. Nivelul de asigurare a localităților cu sisteme de canalizare în Republica Moldova actualmente rămâne a fi destul de jos și diferă în funcție de regiune.

Din datele statistice se constată că numărul sistemelor de canalizare din republică este în descreștere, iar starea tehnică a acestor sisteme nu se ameliorează considerabil.

Comparativ cu localitățile urbane, în localitățile rurale situația cu privire la epurarea apelor reziduale este deplorabilă. Datele indică faptul că sistemele de apeduct nu sunt construite în paralel cu sistemele de canalizare și epurare a apelor reziduale, lipsa acestora având impact asupra poluării active a mediului, în special a solului, apelor de suprafață și a celor freatice.

Apele neepurate cu conținut depășit de substanțe chimice, fiind deversate în râuri, au un impact negativ asupra procesului de autopurificare. Sub influența poluanților scade concentrația oxigenului dizolvat. Deficitul de oxigen în apă influențează negativ asupra biotei și poate surveni moartea peștilor.

Cuvinte-cheie: ape uzate, sisteme de canalizare, ape evacuate, procese de autopurificare.

WATER SUPPLY SYSTEMS, SEWERAGE SYSTEMS AND WASTEWATER TREATMENT PLANTS IN THE REPUBLIC OF MOLDOVA

In most urban areas of the Republic the access of the population to public sewer service is limited and does not exceed the level of more than 50%. The number of sewage systems which serve urban and rural areas in RM currently remains quite low and varies by region.

The statistical data shows that the number of sewer systems in the country is decreasing and technical condition of these systems does not improve considerably.

Compared to urban areas, in rural areas the situation regarding waste water treatment is deplorable. The data indicate that water supply systems are not built in parallel with sewer systems and wastewater treatment. The lack of these combined systems has a detrimental impact on environment, especially for soil, surface water and groundwater.

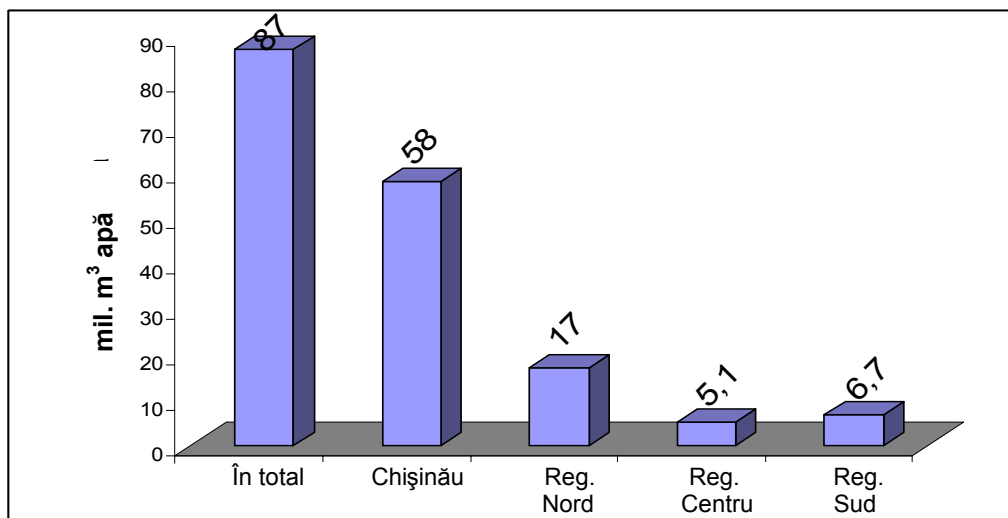
Untreated water contaminated with an exceeded content of chemicals is being discharged into rivers and may have a negative impact on the process of self-purification. Under the influence of pollutants the concentration of dissolved oxygen decreases. Deficiency of dissolved oxygen in water could have negative effects on biota and even may cause illness or death to fish.

Keywords: waste water, sewage system, discharged water, auto-purification.

Situația curentă a apelor uzate și a sistemelor de canalizare în Republica Moldova

Conform informației oferite de BNS, din 1990 și până în 2009 volumul total estimat de ape evacuate a scăzut de 4 ori – de la 2,7 mld. m³ până la 677 mil. m³. S-a constatat ca principalii factori sunt: reducerea volumului producției industriale și agricole, starea deplorabilă și stoparea funcționării multor stații de epurare. În ultimii 5 ani din această perioadă se atestă o scădere lentă, iar media este de 689 mil. m³ de ape reziduale pe an. Dintre acestea, 587 mil. m³, sau 85%, sunt evacuate de întreprinderile din stânga Nistrului, inclusiv 533 mil. m³ (77%) de CET Dnestrovsc. Astfel, au fost evacuate, în medie (fără Transnistria) doar 87 mil. m³, sau 13%. Conform datelor prezentate în [1], cea mai mare parte de ape reziduale revine municipiului Chișinău.

În municipiul Chișinău au fost evacuate, în medie, 58 mil. m³, iar în Regiunea Nord – 17 mil. m³, inclusiv în mun. Bălți – 7,5 mil. m³, în r-nul Briceni – 3,1 mil. m³ și în r-nul Edineț – 1,8 mil. m³. În raioanele centrale au fost evacuate, în medie, 5,1 mil. m³, inclusiv 1,2 mil. m³ în Orhei, iar în Regiunea de Sud – 6,7 mil. m³, inclusiv în r-nul Cahul – 2,1 mil. m³, în r-nele Ștefan-Vodă, Căușeni și în UTA Găgăuzia – câte 1 mil. m³ (Fig.1). Diferența mare dintre volumul apelor evacuate în Regiunea de Nord și în celelalte regiuni se explică prin gradul mai înalt de industrializare a acestei regiuni [8].

Fig.1. Volumul de ape evacuate, mil.m³.

Accesul la sistemul de canalizare a apelor uzate

Serviciile publice de alimentare cu apă și sanitație se află în centrul atenției Guvernului Republicii Moldova și a autorităților publice locale. Din Strategia de alimentare cu apă și sanitație, adoptată prin Hotărârea Guvernului RM în martie 2014, constatăm că avem probleme mari în ce privește epurarea apelor reziduale din Republica Moldova [1,5].

În prezent, în Republica Moldova sunt 1032 localități cu sisteme centralizate de alimentare cu apă potabilă, dintre care 3 municipii și 52 orașe.

Apele uzate rezultate în urma diferitelor activități umane sunt, în general, colectate și transportate printr-o rețea de canalizare la o stație de epurare, iar după epurare sunt evacuate în receptor. Ele pot fi stocate într-un bazin impermeabil, de unde sunt transportate ulterior într-o rețea de canalizare. În unele cazuri, apele uzate sunt evacuate direct în receptor, fără a fi epurate [6].

În prezent, de rețele de canalizare publică dispun 623 centre populate, inclusiv: 3 municipii, 52 orașe, 556 localități rurale.

Din toată populația republicii, care are acces la sistemele comunale de alimentare cu apă, 49% locuiesc în zona construcțiilor necanalizate.

În majoritatea orașelor gradul de acces al populației la serviciul public de canalizare este redus și nu depășește nivelul de 50%. Actualmente, nivelul de asigurare a localităților cu sisteme de canalizare în Republica Moldova rămâne a fi destul de jos și diferă în funcție de regiune.

Rezultatele prezentate în Raportul de performanță elaborat de V.Chivriga și P.Panaite [8] cu privire la gradul de acces al populației la serviciul public de canalizare sunt următoarele (Fig.2).

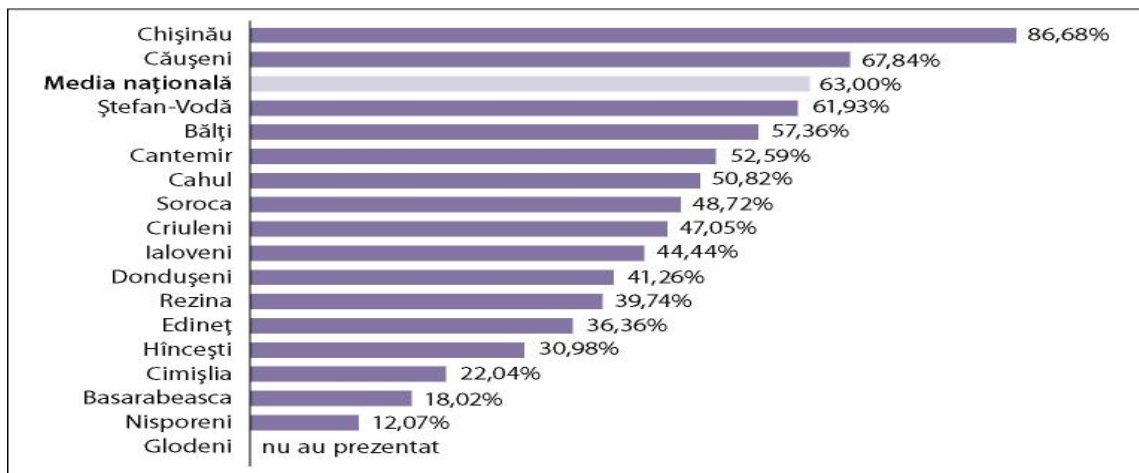
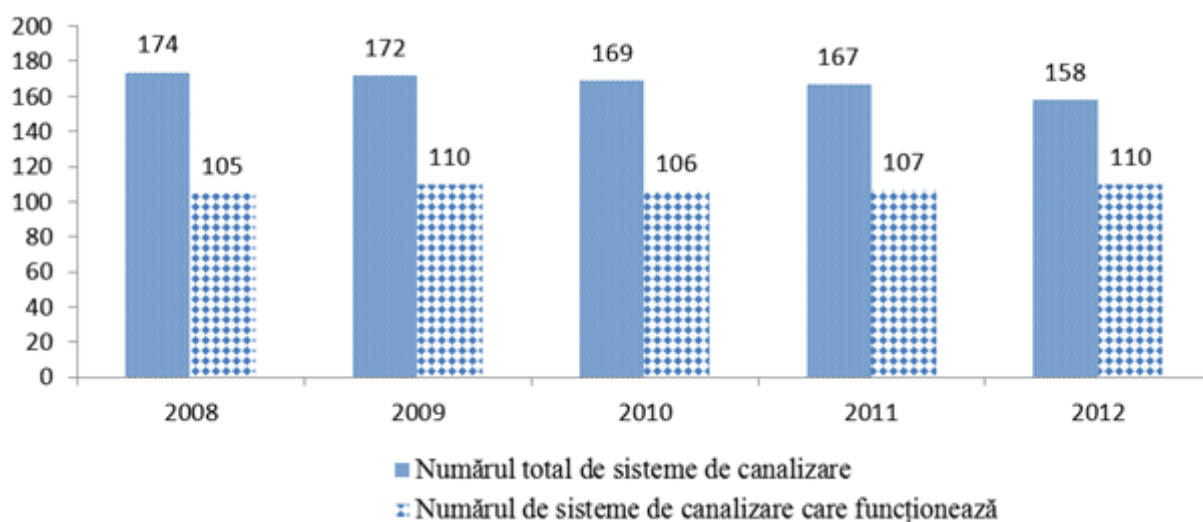


Fig.2. Gradul de acces al populației Republicii Moldova la serviciul public de canalizare, %.

Conform datelor prezentate în Raportul de performanță [8], numai în două localități, Căușeni și municipiul Chișinău, accesul populației urbane la serviciul public de canalizare este peste media națională (Fig.2). Gradul de acces al populației la serviciul public de canalizare în aceste localități constituie, respectiv, 67,84% și 86,68%, media pe republică fiind de 63%. Un nivel mai redus, dar apropiat de media pe republică, este înregistrat în orașele Ștefan-Vodă (61,93%), Cantemir (52,59%), Cahul (50,82%) și în municipiul Bălți (57,36%).

Sistemul comunal de canalizare a apelor reziduale ale localităților din Republica Moldova este alcătuit din 464 stații de epurare, 557 stații de pompare și rețele de canalizare cu lungimea totală de 2602 km. Din datele statistice prezentate în Strategia de alimentare cu apă și sanitație constatăm că în republică numărul sistemelor de canalizare este în descreștere (Fig.3), iar starea tehnică a acestor sisteme nu se ameliorează considerabil.

Analizând Figura 3 observăm că în jur de 35% din sistemele de canalizare prezente pe teritoriul Republicii Moldova nu funcționează. Una dintre problemele principale ce persistă în domeniul managementului apelor reziduale este lipsa și starea tehnică nesatisfăcătoare a sistemelor de canalizare.

**Fig.3.** Sisteme de canalizare existente în perioada 2008-2012 în Republica Moldova.

Potrivit datelor statistice, numărul populației cu acces la servicii de canalizare a constituit 761 mii persoane, sau 21,4% din totalul populației, inclusiv 50,1% în localitățile urbane și numai 1,0% în localitățile rurale. Cea mai mare pondere a populației cu acces îmbunătățit la servicii de canalizare este înregistrată în Regiunea Nord – 23,4%, urmată de regiunile Centru – 10,2% , Sud – 6,7% și UTA Găgăuzia – 2,2% (Fig.4).

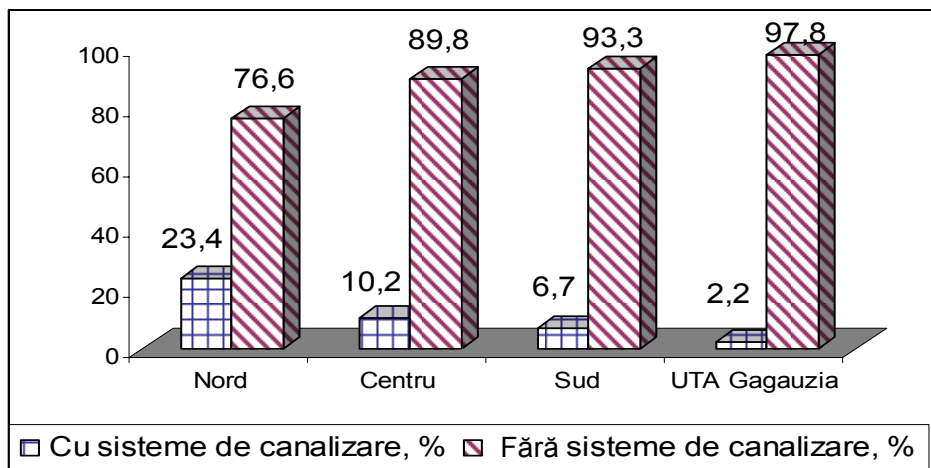


Fig.4. Nivelul de asigurare a localităților din Republica Moldova (pe regiuni) cu sisteme de canalizare.

În anul 2012 lungimea totală a rețelei de canalizare a constituit 2,6 mii km (Tab.1), din care *de facto* au funcționat 2,4 mii km (92,3%).

Tabelul 1

Rețeaua sistemelor de canalizare, 2009-2012

	2009	2010	2011	2012
Numărul localităților cu sisteme de canalizare	135	134	135	130
Sisteme de canalizare, unități	172	169	167	158
Inclusiv dotate cu stații de epurare	128	126	132	124
Lungimea totală a rețelei de canalizare, km	2548,5	2586,5	2592,1	2602,1

Din datele prezentate în Tabelul 1 observăm că lungimea totală a rețelei de canalizare este în creștere, însă creșterea este lentă, din lipsa de resurse financiare.

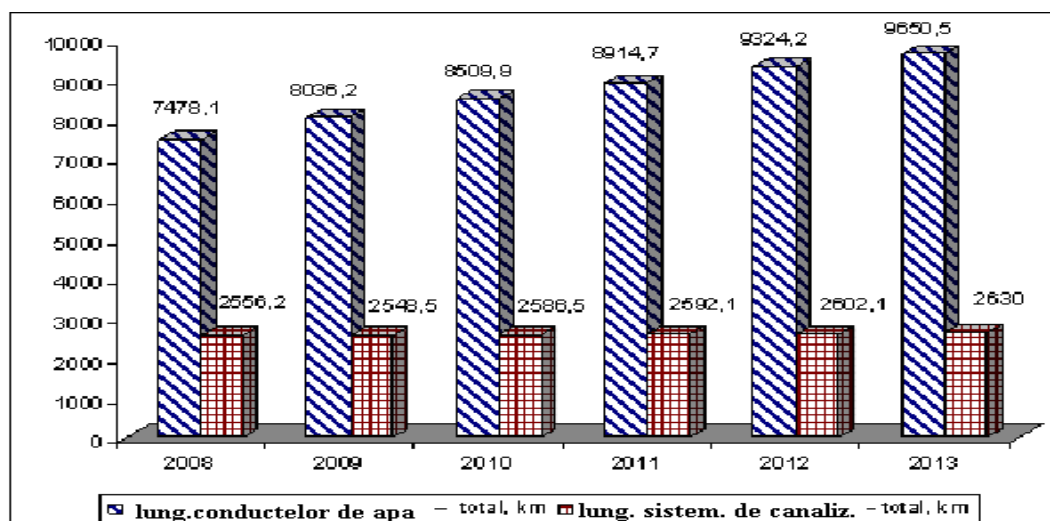


Fig.5. Lungimea sistemelor de alimentare cu apă și canalizare, km.

Datele din Figura 5 relevă că, deși construcția sistemelor de alimentare cu apă înregistrează un spor, aceasta nu este susținută de construcția sistemelor de canalizare, fapt ce presupune riscul de poluare a apelor, impunându-se cerințe privind protecția mediului împotriva efectelor negative ale evacuărilor de ape uzate. Comparativ cu anul 2008, numărul sistemelor de canalizare s-a redus cu 5 unități, iar lungimea sistemelor de canalizare rămâne practic aceeași.

Sistemele de epurare în localitățile rurale

Comparativ cu localitățile urbane, în localitățile rurale starea de lucruri cu privire la epurarea apelor reziduale este nesatisfăcătoare. Rezultatele statistice comparative sunt prezentate în Figura 6.

Datele din Figura 6 denotă un decalaj semnificativ al cotei populației cu acces la serviciile de aprovizionare cu apă și de canalizare din mediul urban și din cel rural, deși în structura populației predomină populația din mediul rural (58,4%). Datele indică faptul că sistemele de apeduct nu sunt construite în paralel cu sistemele de canalizare și epurare a apelor reziduale, lipsa acestora având impact asupra poluării active a mediului, în special a solului, apelor de suprafață și a celor freatice. Deși accesul la apă și sanitație este important pentru un mod adecvat de viață, acesta, în special în mediul rural, este scăzut. Astfel, trebuie majorat numărul sistemelor de apă și canalizare în zonele rurale, prin investiții axate pe extinderea și modernizarea rețelelor de apă

și canalizare, construcția stațiilor de epurare, precum și prin eficientizarea serviciilor publice de apă și canalizare. Toate datele referitoare la canalizarea apelor uzate în Republica Moldova sunt prezentate în Tabelul 2.

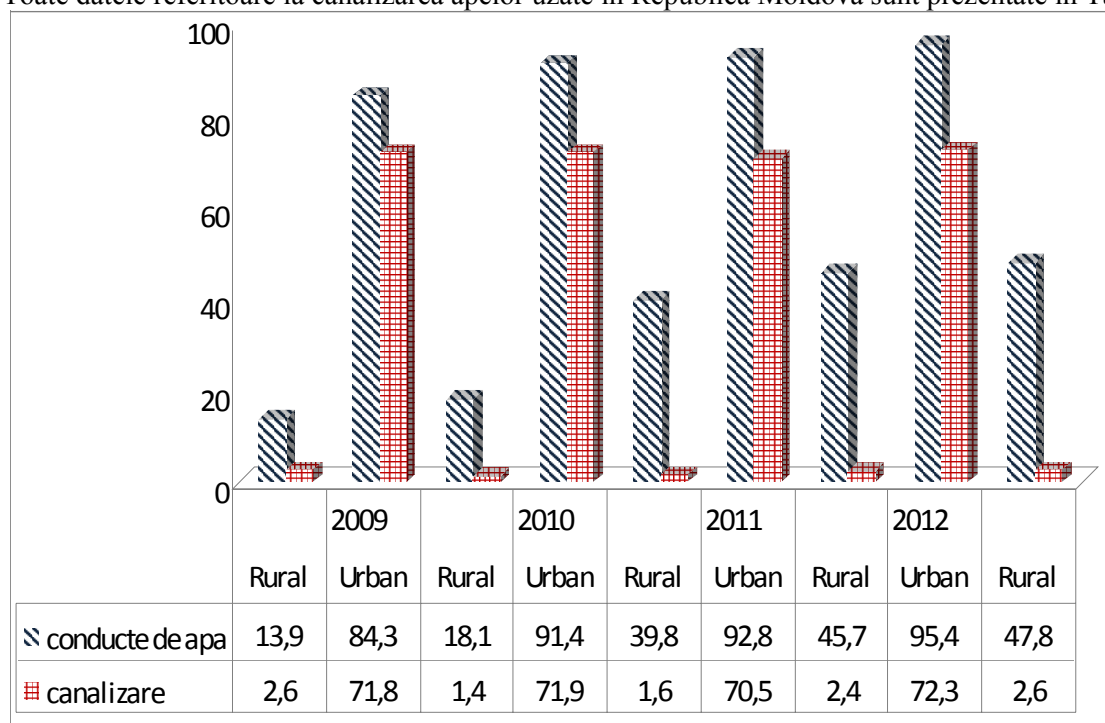


Fig.6. Ponderea sistemelor de alimentare cu apă și canalizare (%) în localitățile rurale și urbane.

Tabelul 2

Lungimea sistemelor de canalizare a apelor uzate în Republica Moldova

Lungimea totală a rețelelor de canalizare, km	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
În total, inclusiv în	2540,1	2552,0	2556,2	2548,5	2586,5	2592,1	2602,1
localități urbane	2083,7	2103,9	2128,6	2141,9	2182,3	2235,9	2241,4
localități rurale	456,4	448,1	427,6	406,6	404,2	356,2	360,7
Capacitatea stabilită a stațiilor de epurare a apelor uzate, mii m ³ în 24 ore, inclusiv în	742,8	741,0	723,0	723,6	723,9	732,3	729,1
localități urbane	701,2	699,6	682,8	684,3	684,3	687,2	686,0
localități rurale	41,6	41,4	40,2	39,3	39,6	45,1	43,1
Volumul de ape uzate colectate, mil. m ³ , inclusiv în	76,3	73,9	73,2	70,8	72,1	67,9	66,5
localități urbane	75,2	72,7	72,0	69,7	71,0	67,2	65,7
localități rurale	1,1	1,2	1,2	1,1	1,1	0,7	0,8
Volumul de ape uzate trecute prin stațiile de epurare, mil. m ³ , inclusiv în	74,6	71,2	68,8	70,1	66,3	72,2	64,4
localități urbane	73,8	71,3	70,5	68,3	69,6	65,8	63,9
localități rurale	0,8	0,9	0,7	0,5	0,5	0,5	0,5
Volumul de ape uzate trecute prin stațiile de epurare (în %) față de total ape uzate colectate, inclusiv în	97,8	97,6	97,2	97,2	97,3	97,7	96,8

localități urbane	98,2	98,0	98,0	98,0	98,1	98,0	97,2
localități rurale	72,9	72,7	56,9	43,5	44,3	62,7	63,6

În prezent, 977 localități rurale (66%) dispun de sisteme centralizate de alimentare cu apă potabilă. Principalele surse de apă din zonele rurale sunt apele subterane extrase manual din fântâni private sau publice. În 565 localități rurale este un anumit tip de infrastructură centralizată pentru managementul apei uzate. În majoritatea zonelor rurale această infrastructură este învechită, abandonată și nefuncțională, 49% din populație locuiește în comunități în care clădirile nu sunt racordate la rețele de canalizare [2].

Din totalul localităților rurale, de sisteme centralizate de canalizare dispun 251 localități (17%). În raionul Orhei numai 5 centre populate dispun de sisteme comunale de alimentare cu apă potabilă și de canalizare, 47 localități utilizează apele freactice din fântâni, 31 din 68 centre populate rurale din raionul Soroca nu dispun de alimentare centralizată cu apă potabilă, iar apeduct și canalizare există numai în or. Soroca. Lipsesc sisteme centralizate de alimentare cu apă în 30 localități din raionul Râșcani și în 37 localități din raionul Leova.

Datele privind canalizarea apelor uzate au fost comparate în raport cu sistemele de alimentare cu apă (Tab.3).

Tabelul 3

Sistemele de alimentare cu apă și canalizare în Republica Moldova

	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Lungimea apeductelor și rețelelor de alimentare cu apă – în total, km	6765,8	6847,2	7100,7	778,1	8036,2	8509,9	8914,7	9324,2
în localități urbane	4045,0	4150,5	4196,2	4216,7	4371,8	4462,4	4545,9	4585,2
în localități rurale	2720,8	2696,7	2904,5	3261,4	3664,4	4047,5	4368,8	4739,0
Apă livrată tuturor consumatorilor – în total, mil. m³	67,1	67,9	84,5	82,8	78,1	75,0	73,5	74,9
în localități urbane	62,3	62,7	78,3	76,3	70,9	67,9	66,1	66,6
în localități rurale	4,8	5,2	6,2	6,5	7,2	7,1	7,4	8,3
Din care, apă livrată populației, mil. m³	47,9	49,2	53,2	53,2	53,5	51,3	51,2	52,1
în localități urbane	44,5	45,3	48,3	48,1	47,5	45,5	44,8	44,8
în localități rurale	3,4	3,9	4,9	5,1	6,0	5,8	6,4	7,3
Lungimea rețelelor de canalizare – în total, km	2592,2	2540,1	2552,0	2556,2	2548,5	2586,5	2592,1	2602,1
în localități urbane	2078,7	2083,7	2103,9	2128,6	2141,9	2182,3	2235,9	2241,4
în localități rurale	513,5	456,4	448,1	427,6	406,6	404,2	356,2	360,7
Ape uzate trecute prin stațiile de epurare – în total, mil. m³	76,4	74,6	72,2	71,2	68,8	70,1	66,3	64,4
în localități urbane	75,4	73,8	71,3	70,5	68,3	69,6	65,8	63,9
în localități rurale	1,0	0,8	0,9	0,7	0,5	0,5	0,5	0,5

De menționat că cea mai mare parte de ape uzate vin de la populație, sub formă de ape menajere (Fig.7).

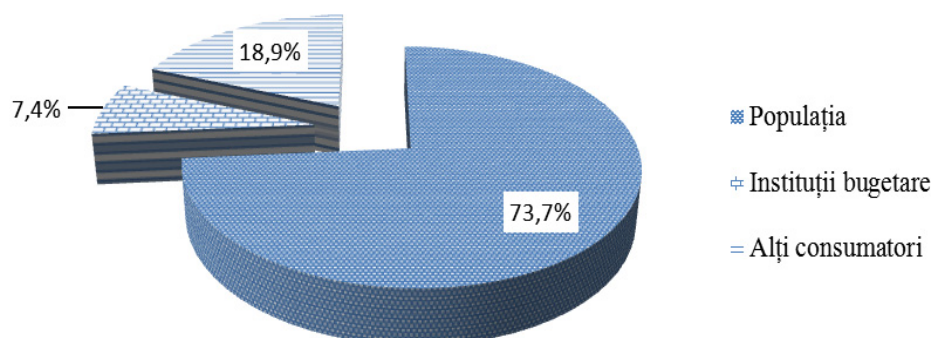


Fig.7. Distribuția volumului de ape uzate recepționate de la abonați, în 2012.

Informațiile din figurile și tabelele expuse mai sus prezintă starea sectorului de canalizare a apelor uzate în Republica Moldova, care se caracterizează prin:

- accesul limitat al populației la rețelele de alimentare cu apă și canalizare;
- decalajul semnificativ dintre localitățile urbane și cele rurale privind accesul la sistemele de apă și canalizare;
- diminuarea ponderii stațiilor de canalizare în raport cu sistemele de alimentare cu apă.

Rezultatele auditului realizat în 2014 [2] constată că toate aceste probleme sunt stringente și necesită rezolvare. Apele neepurate cu conținut depășit de substanțe chimice fiind deversate în râuri au un impact negativ asupra procesului de autopurificare [3]. Sub influența poluanților scade concentrația oxigenului dizolvat, care se consumă pentru oxidarea lor. Deficitul de oxigen în apă influențează negativ asupra biotei, poate surveni moartea peștilor.

Stațiile de epurare din țară realizează indici foarte reduși și necesită reconstrucție capitală, deoarece apele reziduale neepurate se deversează în râuri. În anii 2010-2012 numărul stațiilor care funcționează eficient continuă să scadă, situație redată în Tabelul 4.

Tabelul 4

Numărul stațiilor care funcționează eficient

Anul	Total, unități	Funcționează		Nu funcționează	Epurare insuficientă
		eficient	neeficient		
2010	242	26	99	117	80%
2011	198	17	112	69	92%
2012	165	4	114	48	

Sursă: Rapoartele anuale ale IES, anii 2010-2012

Conform informației IES, și stația de epurare a S.A. „Apă-Canal Chișinău” epurează insuficient apele uzate, cauza fiind volumele insuficiente de ape reziduale recepționate și concentrația excesivă de substanțe nocive, care dereglează funcționarea optimă a procesului tehnologic de epurare a apelor uzate la stație.

În [4] se constată că probele apelor deversate prelevate de către IES denotă depășiri ale concentrațiilor maximale admisibile, apele râului Bâc fiind afectate regulat. O sursă de poluare a râului Bâc este și stația de epurare Bulboaca, care captează apele uzate din or. Anenii Noi, aceasta având o stare avansată de uzură, ce provoacă numeroase avarieri ale rețelelor, iar ca rezultat apele uzate sunt deversate direct în râul Bâc.

Concluzii

Apele neepurate cu conținut depășit de substanțe chimice fiind deversate în râuri au un impact negativ asupra procesului de autopurificare. Sub influența poluanților scade concentrația oxigenului dizolvat, care se consumă pentru oxidarea lor. Deficitul de oxigen în apă influențează negativ asupra biotei, poate surveni moartea peștilor.

Depășirile concentrațiilor maxime de poluanți în apele uzate epurate se depistează la amoniu, substanțe în suspensii și substanțe organice exprimate în CBO₅.

De menționat că un impact deosebit de mare asupra mediului îl provoacă gestionarea neadecvată a apelor pluviale, care este doar parțial organizată în cele mai mari orașe, fiind foarte redusă în centrele raionale.

Gestionarea nămolului produs la instalațiile de epurare a apelor uzate nu este efectuată adecvat și nu corespunde cerințelor actelor normative în vigoare.

Bibliografie:

1. Hotărârea Guvernului Republicii Moldova nr.199 din 20.03.2014 „Cu privire la aprobarea Strategiei de alimentare cu apă și sanitație (2014-2028)”. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*, 2014, nr.72-77.
2. Raportul auditului privind protecția și utilizarea durabilă a apelor din râuri și fluvii. Chișinău, 2014.
3. Raportul de audit în domeniul mediului – aprovizionare cu apă și canalizare. Chișinău, 2012.
4. GONCEAR, V., GUVIR, T. Proiectul Programului și Planului de măsuri pentru implementarea prevederilor ce țin de Protocolul Apă și Sănătate. Chișinău, 2014.
5. Strategia de alimentare cu apă și sanitație a Republicii Moldova. Chișinău, 2013. 50 p.
6. BACAL, P. *Gestiunea protecției mediului înconjurător în Republica Moldova (aspecte teoretice și aplicative)*. Chișinău: Editura ASEM, 2010. 240 p. ISBN 978-9975-75-536-8
7. Programul Național pentru Asigurarea Securității Ecologice [online]. Centrul informațional de Mediu. [Accesat la 18.02.2014]. Disponibil: <http://cim.mediu.gov.md/infmed/view3.htm>
8. CHIVRIGA, V., PANAINTE, P. *Serviciile publice de gospodărire comunală în municipii și centre raionale: RAPORT DE PERFORMANȚĂ*. Chișinău: ARC, 2013. 88 p. ISBN 978-9975-61-732-1

Notă: Aceste cercetări au fost realizate în cadrul Proiectului *CISWastewater - Continuous improvement strategy for increasing the efficiency of wastewaters treatment facilities in the Black Sea coastal states*, Contract nr.2.2.3.72546.202, MIS-ETC 2177

Prezentat la 28.11.2014