

RAPORTARE STIINTIFICA

Proiect 52 137 / 2008 - „Cresterea sigurantei si securitatii produselor agricole vegetale prin utilizarea de noi biostimulatori biodegradabili si netoxici “

X RST - Raport stiintific si tehnic in extenso etapa IV

CUPRINS

OBIECTIVELE GENERALE	1
OBIECTIVELE FAZEI	2
REZUMATUL FAZEI	2
DESCRIEREA STIINTIFICA SI TEHNICA	4
CONCLUZII	57
BIBLIOGRAFIE	59
SCURT RAPORT DESPRE DEPLASAREA IN STRAINATATE	60

Etapă a-IV-a

“Sinteza, caracterizarea structurală, toxicitate și evaluarea efectului biostimulator al sărurilor acizilor sulfonamido-fenoxiacetic”

Obiective generale

În baza rezultatelor obținute în etapele precedente de cercetare ale proiectului în derulare, s-au stabilit obiectivele generale ale etapei a-IV-a, obiective care urmăresc selectarea dintre derivații sintetizați a celor mai activi și mai accesibili reprezentanți sulfonamido-fenoxiacetici utilizabili ca substanțe reglatoare de creștere inovative, cu proprietăți biologice de biostimulatori pentru culturi agricole, netoxici, biodegradabili și performanți.

Obiective an 2011

În cadrul etapei a IV-a ne-am propus următoarele obiective:

1. Selectarea celor mai activi reprezentanți ai clasei de produse sulfonamido-fenoxiacetice sintetizate în cadrul etapelor precedente.
2. Alegerea metodelor de sinteză a derivaților selectați cu acțiune biologică maximă, accesibile din punct de vedere practic și economic.
3. Stabilirea etapelor de sinteză și a fluxurilor tehnologice de obținere a intermediarilor și a produselor finale selectate.
4. Stabilirea structurii produselor finale cu ajutorul metodelor fizico – chimice si studiul toxicologic.
5. Modelarea proceselor de bază din fluxurile tehnologice stabilite pentru obținerea produselor selectate.
6. Tehnici de obținere a formelor solubile pentru produsele selectate.
7. Efectuarea de observații fenologice și măsurători biometrice la culturile de grau si tomate.
8. Stabilirea influenței tratamentelor aplicate asupra producției la culturile de grau si tomate.
9. Raport de cercetare.
10. Depunere cerere de brevet.

Rezumatul etapei

In perioada 01.12.2010 – 30.09.2011, partenerii din cadrul consorțiului au realizat obiectivele specifice propuse in planul de realizare aprobat pentru etapa finala.

S-au sintetizat, purificat si caracterizat compusi din clasa sulfonamidelor derivatilor clorfenoxiacetici, s-au selectat compusii cu cea mai semnificativa activitate biologica si care sunt biodegradabili, ne toxici si accesibili din punct de vedere al sintezei dar si economic.

Partenerul P1 – Universitatea Tehnica “Gh. Asachi” a stabilit metodele de sinteza pentru compusii selectati, testati in anii precedenti de experimentare, care au dovedit o buna aplicabilitate in culturile agricole si au avut rezultate concludente.

A efectuat de asemenea modelarea proceselor de bază din fluxurile tehnologice stabilite pentru obținerea produselor selectate și a stabilit tehnicile de obținere a formelor solubile în vederea aplicării unor tratamente foliare la culturile biologice studiate.

În acest sens, partenerul a determinat următoarele: - clasa acizilor sulfonamido-clorfenoxiacetici posedă toxicitate redusă, biodegradabilitate, acțiune biostimulatoare remarcabilă, accesibilitate pentru sinteză sub aspect tehnic și economic; - clasa acizilor sulfonamido-triazin-clorfenoxiacetici se remarcă prin acțiune ierbicidă selectivă, toxicitate redusă, biodegradabilitate, efecte biostimulatoare reduse și accesabilitate la sinteză mai dificilă; - derivații de 1-sulfonamido-clorfenoxiacetil-3,5-dimetil pirazoli se remarcă prin toxicitate redusă, efecte biostimulatoare importante, efect erbicid selectiv la concentrații mai mari, biodegradabili și ușor de sintetizat.

În cadrul acestei etape s-au selectat produsele cele mai active pentru care s-au elaborat metodele de sinteză, s-au realizat studii de privind schemele generale de obținere, s-au realizat studii termodinamice și cinetice ale principalelor procese din schemele concepute, s-au realizat studii de modelare empirică și neuronală a principalelor etape din schema de sinteză și s-a definit o tehnologie de obținere.

Partenerul P 2 – Institutul National de Cercetare – Dezvoltare Chimico – Farmaceutica ICCF București a realizat studii de caracterizare structurală prin efectuarea de spectre IR și RMN ale produselor selectate cu cea mai bună activitate biologică, a colaborat cu partenerul P 1 în stabilirea metodelor de sinteză și a fluxurilor tehnologice pentru produsele selectate și a efectuat studii toxicologice pentru acești compusi în cadrul unor experimente cu animale de laborator, pentru a proba toxicitatea redusă a clasei de compusi din care fac parte derivații clorfenoxiacetici sulfonamidați studiați. S-au realizat studii analitice utilizând metode fizico-chimice în vederea confirmării structurii și purității intermediarilor și a compusilor selectați a avea cea mai bună activitate biologică.

S-au efectuat studii farmacologice asupra toxicității cronice a compusilor selectați a avea cea mai bună activitate biologică.

Coordonatorul de proiect – Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară “Ion Ionescu de la Brad” Iași a efectuat studii biologice ale compusilor selectați, care au fost în prealabil sintetizați, caracterizați și livrați într-o formă solubilă de către parteneri, prin aplicarea soluțiilor în diverse diluții, în combinație cu nutrienți sau fără, în culturi de grâu și tomate în

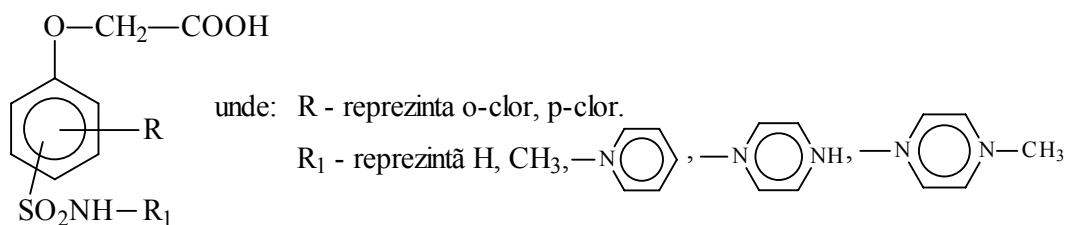
diferite faze de vegetatie. Au fost efectuate observatii fenologice si masuratori biometrice la aceste culturi pe toata durata dcresterii si dezvoltarii plantelor si au fost facute corelatii intre tratamentele aplicate si productia obtinuta la culturile in camp, prin calcularea valorilor unor parametri specifici culturilor respective.

Rezultatele obtinute au fost valorificate si diseminate prin prezentarea de lucrari stiintifice la simpozioane nationale si internationale, prin publicarea de articole in reviste cu factor de impact din domeniu si prin finalizarea unei teze de doctorat a unuia dintre membrii din partea coordonatorului de proiect (teza aflata in etapa de sustinere a prezentarii publice).

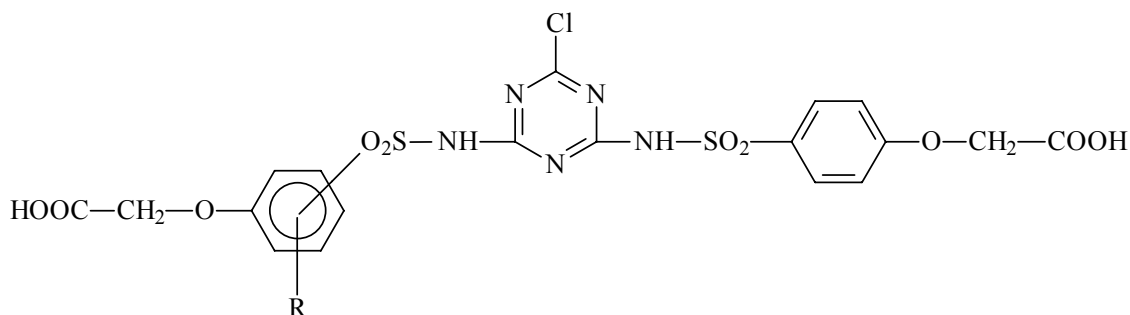
Descrierea stiintifica si tehnica

Printre obiectivele de executie a etapei a IVa se remarcă în primul rând selectarea produselor cu activitate biostimulatoare maximă. Au fost analizate următoarele clase de produse sintetizate:

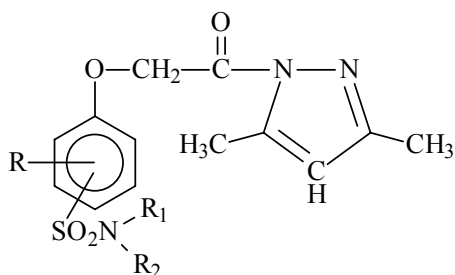
1. Acizi sulfonamido-clorfenoxiacetici reprezentați prin structura generală:



2. Acizii sulfonamido-triazin-clorfenoxi acetici reprezentați prin structura generală:



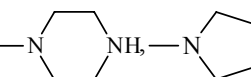
3. Derivații de 1-sulfonamido-fenoxiacetil-3,5-dimetil pirazol cu următoarea structură generală:



unde: R este o-clor, p-clor,

R₁ este H, -CH₃, -C₂H₅, —N—N—N—

R₂ este H, -CH₃, -C₂H₅.



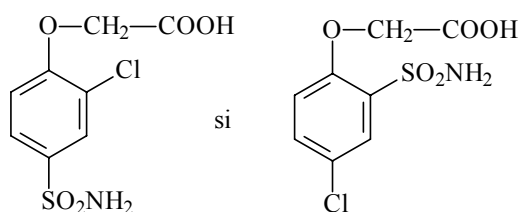
În urma sintezei acestor derivați și a caracterizărilor lor fizico-chimice și biologice s-au constatat următoarele:

Clasa acizilor sulfonamido-clorfenoxiacetici posedă toxicitate redusă, biodegradabilitate, acțiune biostimulatoare remarcabilă, accesibilitate pentru sinteză sub aspect tehnic și economic.

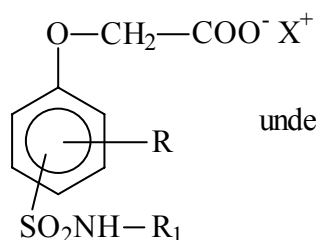
Clasa acizilor sulfonamido-triazin-clorfenoxiacetici se remarcă prin acțiune ierbicidă selectivă, toxicitate redusă, biodegradabilitate, efecte biostimulatoare reduse și accesabilitate la sinteză mai dificilă.

Derivații de 1-sulfonamido-clorfenoxiacetil-3,5-dimetil pirazoli se remarcă prin toxicitate redusă, efecte biostimulatoare importante, efect erbicid selectiv la concentrații mai mari, biodegradabili și ușor de sintetizat.

Având aceste informații s-a optat pentru continuarea studiilor cu doi derivați din clasa acizilor clor fenoxiacetici sulfonamidați cu următoarele structuri chimice:



Cum solubilitatea acestor doi derivați selectați este redusă, aceștia au fost transformați cu baze organice și anorganice în săruri solubile care se înscriu în următoarea structură generală:



unde: R - reprezintă o-clor, p-clor.

R₁ - reprezintă H, CH₃, C₂H₅

X⁺ este Na⁺, K⁺, -NH⁺(CH₃)₂, -NH⁺(C₂H₅)₂

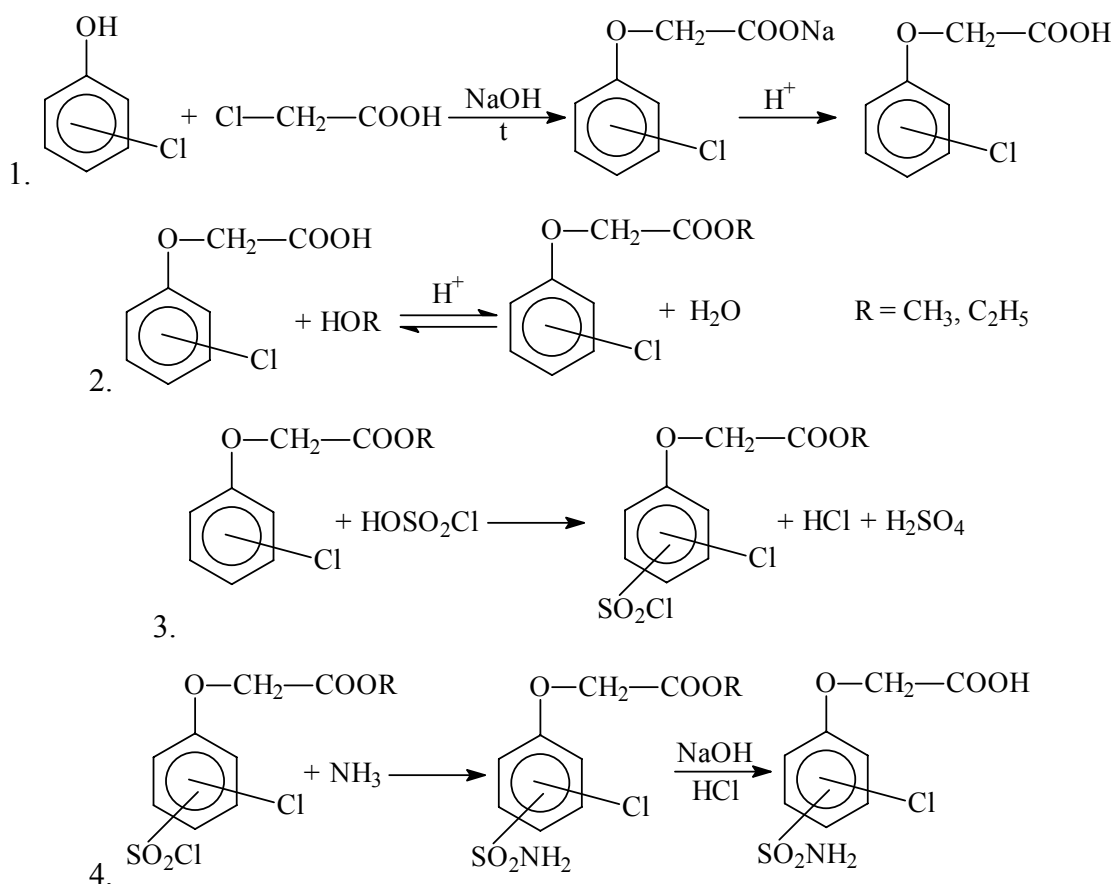
Pentru produsele selectate s-au ales metodele de sinteză cele mai adecvate sub aspect tehnic și economic, s-au elaborat scheme tehnologice de realizare la scară pilot a sintezei, s-au realizat

studii de modelare și optimizare a principalelor etape din sinteză și s-a elaborat o tehnologie de obținere la scară pilot a produselor selectate.

Activitatea IV.3. Sinteza biostimulatorilor selectați cu activitate biologică maximă în vederea experimentării în culturi agricole

După cum s-a arătat mai sus produsele cele mai active s-au dovedit a fi acidul 4-clor-2-amido-sulfonil-clorfenoxiacetic (denumire prescurtată BCO-4) și acidul 2-clor-4-amidosulfonil-clorfenoxiacetic (denumire prescurtată BCO-2).

Obținerea acestor acizi se face după o metodă comună care poate fi prezentată schematic conform următoarelor reacții succesive:

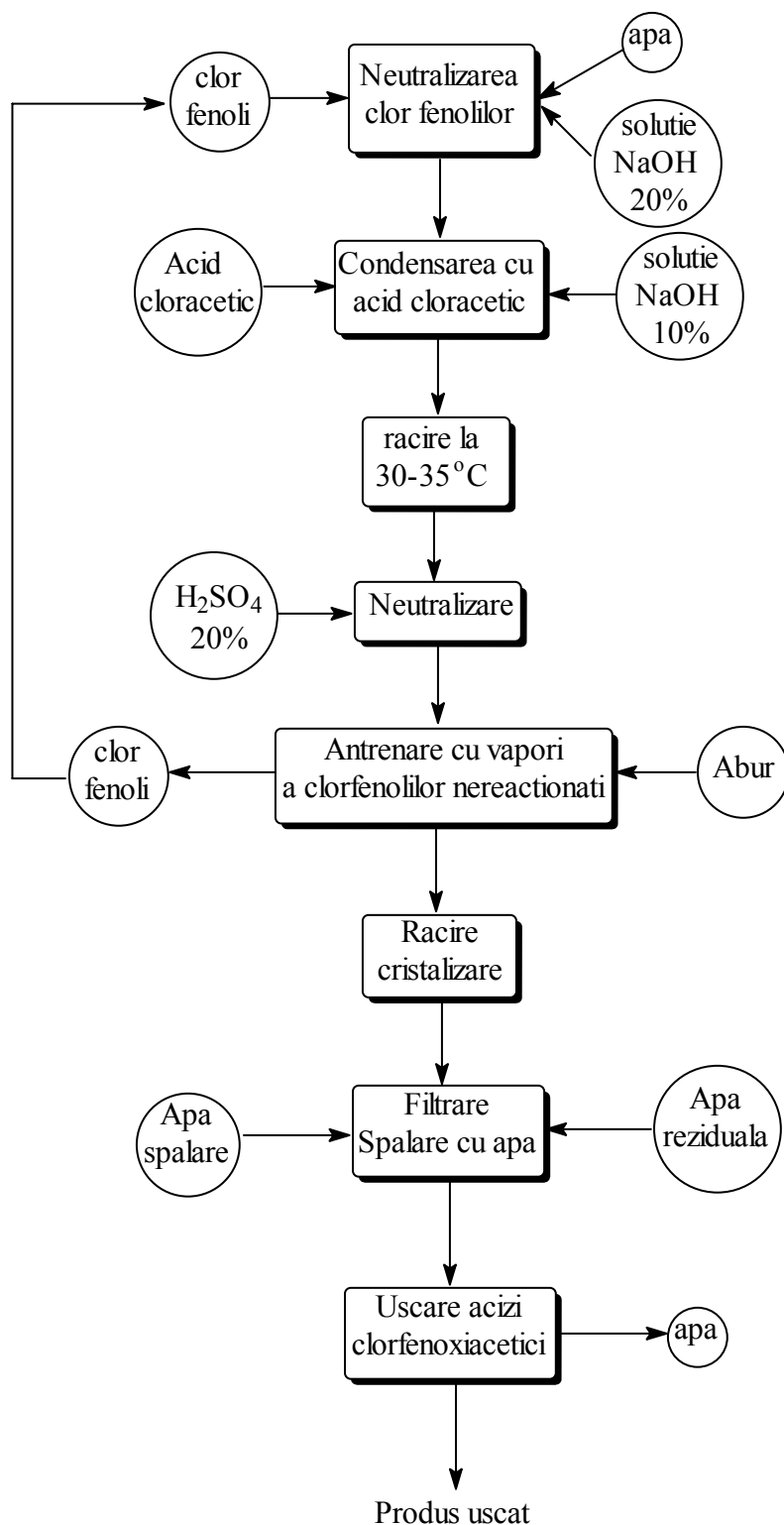


Conform acestor reacții chimice care descriu procese chimice implicate în sinteza biostimulatorilor pentru culturi agricole BCO-4 și BCO-2 rezultă că fiecare etapă descrisă mai sus se poate realiza în diferite variante care vor fi descrise mai jos și care analizate comparativ conduc la varianta optimă care oferă pentru fiecare etapă performanța maximă.

Etapa 1 de sinteză a acizilor clor-fenoxiacetici implică condensarea clorfenolilor cu acid monocloracetic sau derivați ai acestuia. O primă cale de sinteză a acizilor clorfenoxiacetici constă în condensarea clorfenolilor cu hidroxid de sodiu în soluție apoasă la temperaturi de 45-55°C urmată de adăugarea acidului monocloracetic neutralizat cu hidroxid de sodiu, apoi încălzirea amestecului de reacție la 95-96°C timp de 2-2,5 ore. În final masa de reacție se neutralizează cu un acid mineral (HCl sau H_2SO_4) până la pH=2 când precipită acidul clorfenoxiacetic. În acest procedeu de sinteză este necesar un exces de 10-12% acid monocloracetic care să compenseze reacțiile secundare de hidroliză a acidului cloracetic și să asigure un randament în acizi clorfenoxiacetici de 85-88%.

O altă cale de obținere a acizilor clorfenoxiacetici constă în condensarea clorfenolaților de sodiu cu ester monocloracetic în mediu de solvenți polari anhidri. Acest procedeu permite obținerea directă a esterilor acizilor clorfenoxiacetici cu randamente de 90-92%. Deși această cale pare rentabilă, ea impune obținerea clorfenolaților anhidri și a esterilor acidului monocloracetic anhidri. Obținerea acestor reactanți în stare perfect anhidră reclamă tehnici de lucru dificile și cheltuieli mari pentru realizarea acestora. Costurile de obținere a acizilor clorfenoxiacetici impun utilizarea primei variante de condensare în mediu apos, variantă aleasă și în studiile pe care le-am realizat.

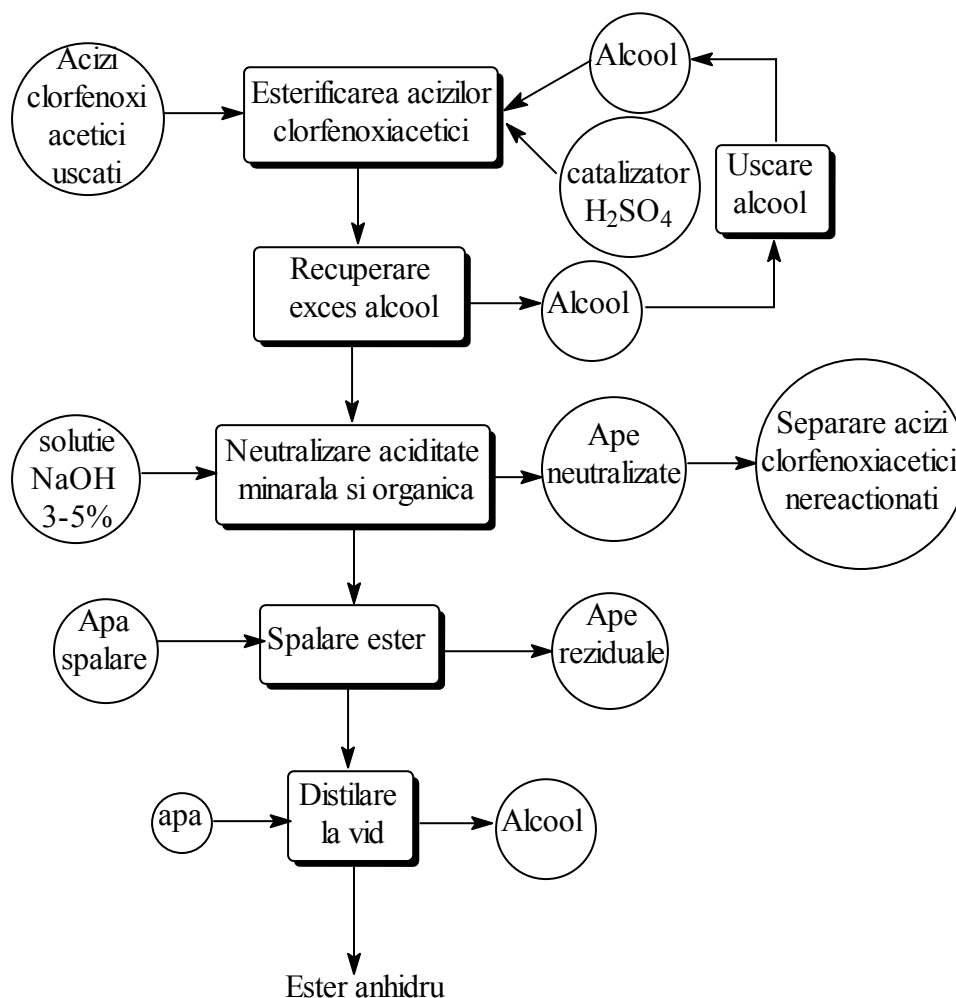
Schema fluxului tehnologic de obținere a acizilor clorfenoxiacetici este redată mai jos și include atât operațiile chimice cât și procesele fizice ce intervin în obținerea intermediarilor – acizii clor fenoxiacetici.



Etapa a doua de esterificare catalitică a acizilor clorfenoxiacetici cu alcool etilic sau metilic se poate realiza în cataliză acidă omogenă – folosind catalizator H₂SO₄ monohidrat – sau cataliză eterogenă cu catalizatori tip Amberlit, Amberlist, acid p-toluensulfonic, iar alegerea

variantei optime se face funcție de complexitatea instalației de sinteză, prețurile de cost ale catalizatorilor, ușurința de recuperare-recirculare a excesului de alcool și ușurința de separare a esterilor sintetizați. Datele economice pledează pentru varianta catalizei omogene care se realizează prin esterificarea acizilor clorfenoxiacetici cu exces de alcool, la reflux, în prezența acidului sulfuric monohidrat luat în cantități de 0,2-0,3% față de acidul clorfenoxiacetic.

Schema fluxului tehnologic de obținere a esterilor acizilor clorfenoxiacetici este redată mai jos și include atât transformările chimice, cât și procesele fizice însoțitoare.

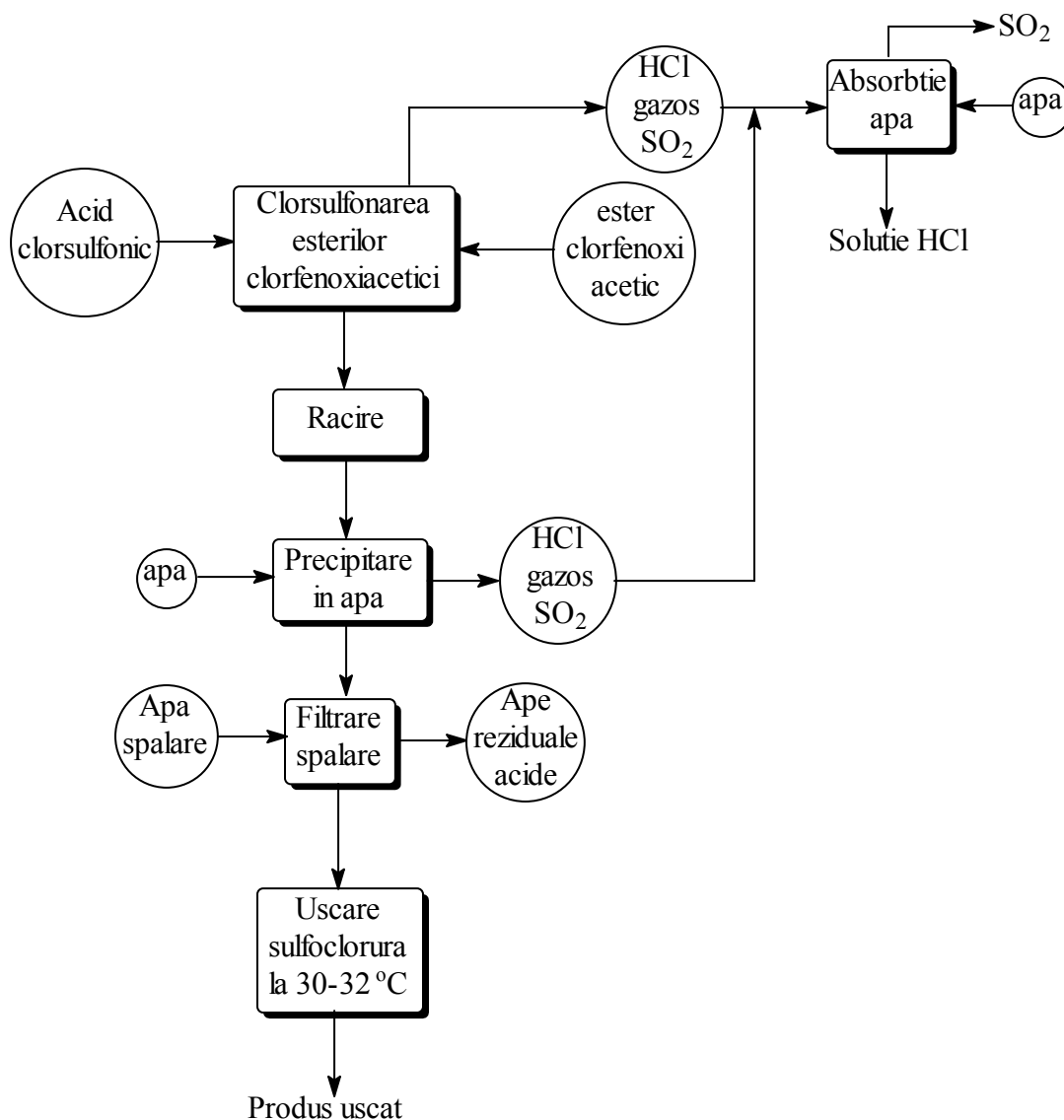


Etapa a treia din sinteză se referă la clorosulfonarea esterilor clorfenoxiacetici și obținerea esterilor sulfoclorurați. Această etapă, de importanță majoră, în obținerea biostimulatorilor BCO-4 și BCO-2 se realizează prin condensare, în mediu perfect anhidru, a esterilor cu acid clorsulfonic în exces, inițial la temperaturi de $-5 \div 0^\circ C$ cu perfectare la $35 \div 60^\circ C$, funcție de structura chimică a esterului clorfenoxiacetic. O altă metodă de obținere a sulfoclorurilor constă în tratarea esterilor cu acid clorsulfonic în raport echimolecular, folosind un solvent precum:

cloroform, diclormetan, dicloretan, iar apoi tratare cu clorură de sulfură sau chiar clorură de tionil, la reflux, timp de 2÷2,5 h.

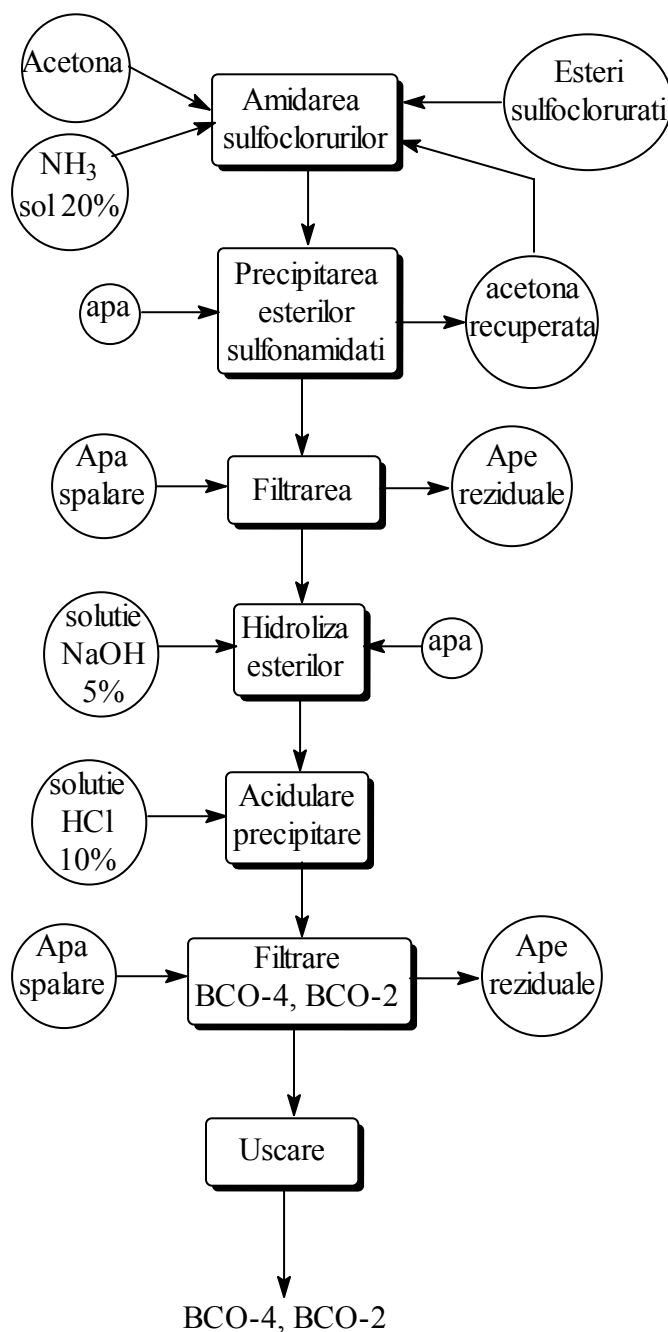
Se preferă varianta de clorosulfonare cu exces de acid clorsulfonic (4-6 moli/mol ester) și separarea sulfoclorurii obținute prin diluare cu apă.

Schema fluxului tehnologic de obținere a sulfoclorurilor esterilor clorfenoxiacetici este redată mai jos și include transformările chimice și procesele fizice.



Etapa a patra include faza de condensare a sulfoclorurilor cu amoniac, soluție în mediu de acetonă și apoi hidroliza esterilor sulfonamidați și acidulare, când rezultă acizi sulfonamido-clorfenoxiacetici.

Schema fluxului tehnologic pentru această etapă este redată mai jos împreună cu procesele fizice implicate.



Activitate IV.6. Studii privind modelarea și optimizarea principalelor procese ce intervin în sinteza produselor selectate.

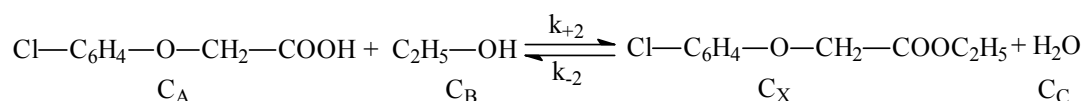
Procesele ce determină performanța în sinteza produselor selectate, prezente mai sus, sunt cele de esterificare a acizilor clorfenoxiacetici și de clorosulfonare a esterilor acizilor clorfenoxiacetici. Din aceste motive s-au realizat studii de modelare și optimizare a acestor două faze, studii prezentate mai jos.

a) Studiul procesului de esterificare a acizilor clorfenoxiacetici cu alcool etilic

Studiul reacției de esterificare a acizilor clorfenoxiacetici cu alcool etilic s-a realizat în două etape. În prima etapă s-a realizat studiul cinetic al procesului de esterificare, iar în etapa a doua modelarea acestui proces și stabilirea parametrilor optimi.

Analiza cinetică a procesului de esterificare a acizilor clorfenoxiacetici cu alcool etilic

Esterificarea acizilor 2-clor și 4-clorfenoxiacetici cu alcool etilic are loc conform reacției:



Studiul cinetic a fost realizat în următoarele condiții:

- raport molar acid clorfenoxiacetic : alcool etilic = 1 : 10
- temperatura de lucru 78°C
- catalizator H₂SO₄ monohidrat 0,5% față de alcool
- puritatea reactanților: alcool etilic 95,57%, acid clorfenoxiacetic 98%

Variația concentrației reactanților în timpul procesului de esterificare s-a determinat prin înghețarea probelor prelevate și titrare cu soluție NaOH N/10, iar valorile obținute sunt redată în tabelele 1 și 2.

Tabel 1. Valori cinetice la esterificarea acidului 4-clorfenoxiacetic

$$C_{A0}=1,3261 \text{ mol l}^{-1}, C_{B0}=13,7738 \text{ mol l}^{-1}, C_{C0}=1,5884 \text{ mol l}^{-1}$$

Nr. crt.	Timp h	C _X mol l ⁻¹	C _{A0} -C _X mol l ⁻¹	C _{B0} -C _X mol l ⁻¹	C _{C0} +C _X mol l ⁻¹	$\frac{(C_{A0}-C_X)(C_{B0}-C_X)}{C_X(C_{C0}+C_X)}$	Randament %
1	0	0	1,3261	13,7738	1,5884	12,04	0
2	0,25	0,7142	0,6119	13,0616	2,3026	4,86	53,4
3	0,50	0,9213	0,4048	12,8546	2,5097	2,25	69,4
4	1,00	1,0177	0,3084	12,7583	2,6059	1,48	76,7
5	2,00	1,1345	0,1916	12,6413	2,7229	0,78	84,0
6	3,00	1,1545	0,1716	12,6213	2,7429	0,68	87,0

Tabel 2. Valori cinetice la esterificarea acidului 2-clorfenoxiacetic

$$C_{A_0}=1,3177 \text{ mol l}^{-1}, C_{B_0}=13,6882 \text{ mol l}^{-1}, C_{C_0}=1,5783 \text{ mol l}^{-1}$$

Nr. crt.	Timp h	C_X mol l ⁻¹	$C_{A_0}-C_X$ mol l ⁻¹	$C_{B_0}-C_X$ mol l ⁻¹	$C_{C_0}+C_X$ mol l ⁻¹	$\frac{(C_{A_0}-C_X)(C_{B_0}-C_X)}{C_X(C_{C_0}+C_X)}$	Randament %
1	0	0	1,3177	13,6882	1,5783	11,43	0
2	0,25	0,6630	0,6527	13,0232	2,2433	5,70	50,4
3	0,50	0,8681	0,4496	12,8201	2,4464	2,71	65,8
4	1,00	1,0276	0,2901	12,6606	2,6059	1,40	77,9
5	2,00	1,1388	0,1789	12,5494	2,7171	0,70	86,4
6	3,00	1,1433	0,1644	12,5349	2,7316	0,66	86,8

Viteza procesului de esterificare este descrisă de ecuația:

$$\frac{dc_x}{d\tau} = k_{+2}(C_{A_0} - C_x)(C_{B_0} - C_x) - k_{-2} \cdot C_x(C_x + C_{C_0}) \quad (1)$$

$$\text{sau} \quad \frac{dc_x}{d\tau} = k_{+2} \left[(C_{A_0} - C_x)(C_{B_0} - C_x) - \frac{k_{-2}}{k_{+2}} C_x(C_{C_0} + C_x) \right] \quad (2)$$

La echilibru $\tau \rightarrow \tau_{\text{echilibru}}$ și $c_x \rightarrow c_{x \text{ echilibru}}$) viteza procesului de acumulare a esterului se anulează.

Deci $dc_x/d\tau = 0$ de unde rezultă:

$$\frac{k_{-2}}{k_{+2}} = \lim_{\substack{\tau \rightarrow \tau_{\text{echil}} \\ C_x \rightarrow C_{x \text{ echil}}}} \frac{(C_{A_0} - C_x)(C_{B_0} - C_x)}{C_x(C_x + C_{C_0})} \quad (3)$$

Prin reprezentarea grafică a raportului concentrațiilor în funcție de timp se determină raportul constantelor de viteză k_{-2}/k_{+2} , iar prin integrarea ecuației (2) rezultă:

$$k_{+2} \cdot \tau = \int \frac{dC_x}{C_x^2 \left(1 - \frac{k_{-2}}{k_{+2}}\right) - C_x(C_{A_0} + C_{B_0} + C_{C_0} \frac{k_{-2}}{k_{+2}}) + C_{A_0} C_{B_0}} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{Notand} \quad A &= 1 - \frac{k_{-2}}{k_{+2}} \\ B &= -(C_{A_0} + C_{B_0} + C_{C_0} \frac{k_{-2}}{k_{+2}}) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} C &= C_{C_0} \cdot C_{B_0} \\ \text{rezultă} \quad k_{+2} \cdot \tau &= \int \frac{dC_x}{AC_x^2 + BC_x + C} \end{aligned} \quad (6)$$

Forma integrată a ecuației 6, care permite calculul constantei de viteză a reacției de esterificare este:

$$k_{+2} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{\sqrt{B^2 - 4AC}} \ln \frac{B + 2AC_x - \sqrt{B^2 - 4AC}}{B + 2AC_x + \sqrt{B^2 - 4AC}} + C_1 \quad (7)$$

Ultima ecuație reprezintă ecuația unei drepte de forma $k_{+2} = \square_x + C_1$, în care $\square$ este variabila independentă, iar $C_{x(\square)}$ variabila dependentă. Stabilind perechi de valori $C_{x(\square)} - \square$ și introducându-le în ecuația 7 împreună cu valorile inițiale ale concentrațiilor (C_{A0} , C_{B0} , C_{C0}) și a rapoartelor $k_{-2}/k_{+2} = 0,65$ pentru esterificarea acidului 4-clorfenoxiacetic se obțin datele din tabelul 3

Tabel 3. Valorile funcției $\square_{(X)}$

Nr. crt.	Acid 2-clorfenoxiacetic			Acid 4-clorfenoxiacetic		
	$\square$, h	C_X mol l ⁻¹	$\square_{(X)}$	$\square$, h	C_X mol l ⁻¹	$\square_{(X)}$
1	0	0,0	0,112	0	0,0	0,112
2	0,25	0,6650	0,129	0,25	0,7142	0,129
3	0,50	0,8681	0,144	0,50	0,9213	0,141
4	1,00	1,0276	0,178	1,00	1,0177	0,174
5	2,00	1,1388	0,245	2,00	1,1345	0,236

Prin reprezentarea ecuației 7 în coordonatele $\square_x - \square$ se trasează dreptele din ale căror pante se determină valorile constantelor de viteză la esterificare, valorile constantei pentru reacția reversibilă și valorile constantei pentru reacția reversibilă și valorile constantelor de echilibru, valori prezentate în tabelul 4

Tabel 4. Valorile constantelor de viteză și echilibru pentru reacțiile de esterificare a acizilor clorfenoxiacetici.

Denumire acid	k_{+2} , l mol ⁻¹ h ⁻¹	k_{-2}/k_{+2}	k_{-2} , l mol ⁻¹ h ⁻¹	$K_{echilibru}$
Acid 2-clorfenoxiacetic	6,66	0,65	4,329	1,48
Acid 4-clorfenoxiacetic	6,69 10-2	0,67	4,48	1,49

Valorile constantelor de viteză s-au folosit în continuare pentru modelarea procesului de esterificare și stabilirea parametrilor optimi pentru acest proces.

Modelul procesului de esterificare a acizilor clorfenoxiacetici cu alcool etilic

Modelarea procesului de esterificare a acizilor clorfenoxiacetici cu alcool etilic s-a realizat pe calculator analogic. Procesul de esterificare a acizilor clorfenoxiacetici cu alcool etilic are loc în regim izoterm, iar vitezele de reacție sunt descrise de sistemul de ecuații diferențiale:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{dC_B}{d\tau} = \frac{dC_x}{d\tau} = k_{+2} \cdot (C_{A_0} - C_x)(C_{B_0} - C_x) - k_{-2} \cdot C_x(C_x + C_{C_0})$$

Concentrațiile inițiale și cele maxime ale componentilor de reacție sunt:

Pentru acidul 2-clorfenoxiacetic:

$$C_{A_0} = 1,3177 \text{ mol l}^{-1}$$

$$C_{A_{\max}} = 1,3177 \text{ mol l}^{-1}$$

$$C_{B_0} = 13,688 \text{ mol l}^{-1}$$

$$C_{B_{\max}} = 13,6882 \text{ mol l}^{-1}$$

$$C_{X_0} = 0$$

$$C_{X_{\max}} = 1,143 \text{ mol l}^{-1}$$

$$C_{C_0} = 1,5783 \text{ mol l}^{-1}$$

$$C_{C_{\max}} = 2,7213 \text{ mol l}^{-1}$$

Pentru acidul 4-clorfenoxiacetic

$$C_{A_0} = 1,3261 \text{ mol l}^{-1}$$

$$C_{A_{\max}} = 1,3261 \text{ mol l}^{-1}$$

$$C_{B_0} = 13,7738 \text{ mol l}^{-1}$$

$$C_{B_{\max}} = 13,7738 \text{ mol l}^{-1}$$

$$C_{X_0} = 0$$

$$C_{X_{\max}} = 1,1545 \text{ mol l}^{-1}$$

$$C_{C_0} = 1,5884 \text{ mol l}^{-1}$$

$$C_{C_{\max}} = 2,7429 \text{ mol l}^{-1}$$

Scalarea în amplitudine s-a realizat prin metoda normalizării, iar normele au fost alese conform relației: $N_c \geq [|C_{\max}| > 0$

Simulând pe calculator procesul de esterificare a acizilor clorfenoxiacetici cu alcool etilic la diverse valori ale raportului molar dintre alcool etilic și acizi clorfenoxiacetici se obțin diferite valori pentru C_x și, corespunzător, valorile randamentelor în esteri. Datele sunt prezentate în tabelul 5.

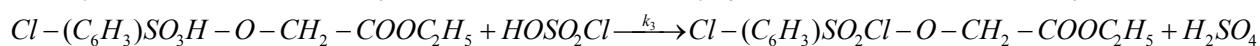
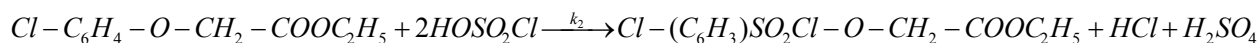
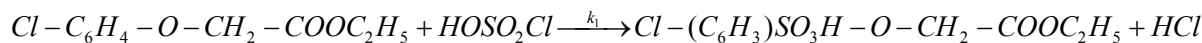
Tabelul 5. Valorile randamentului în ester funcție de raportul molar alcool / acid fenoxiacetic

Raport molar	Randament în ester %				
	1	3	4	5	6
Timp, h	2	3	4	5	6
acid 4-clorfenoxiacetic	42	84,8	85,0	85,5	85,6
acid 2-clorfenoxiacetic	42,5	85,3	85,42	86,3	86,3

Din analiza acestor date se poate concluziona că raportul molar 6 și un timp de reacție de 5,26 h asigură un randament în esteri de 86-87%, la temperatura de fierbere 78°C.

b) Studiul procesului de clorosulfonare a esterilor etilici ai acizilor clorfenoxiacetici

Procesul de clorosulfonare a esterilor clorfenoxiacetici cu acid clorsulfonic poate fi descris prin următoarele reacții chimice:

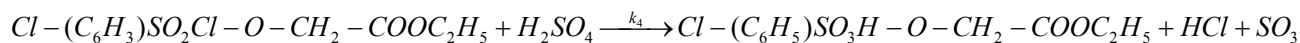


Pentru a vedea care este schema de reacție corectată s-au calculat variațiile energiilor libere și a entropiilor pentru schema propusă. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 6

Tabel 6. Mărimile termodinamice pentru reacția de clorosulfonare a esterilor clorfenoxiacetici

Nr crt	Denumire produs	$\Delta_R H^\circ_{298}$, kJ mol ⁻¹			$\Delta_R S^\circ$, J mol ⁻¹			$\Delta_R G^\circ_{298}$, kJ mol ⁻¹		
		Reacția 1			Reacția 2			Reacția 3		
		$\Delta_R H^\circ_{298}$	$\Delta_R S^\circ$	$\Delta_R G^\circ_{298}$	$\Delta_R H^\circ_{298}$	$\Delta_R S^\circ$	$\Delta_R G^\circ_{298}$	$\Delta_R H^\circ_{298}$	$\Delta_R S^\circ$	$\Delta_R G^\circ_{298}$
1	ester 2-clor fenoxiacetic	-24,3	+72,23	-45,52	-46,09	-55,72	-29,48	-55,89	-33,43	-10,8
2	ester 4-clor fenoxiacetic	-23,1	+71,18	-42,61	-43,13	-54,5	-22,17	-52,95	-31,83	-11,1

Din analiza datelor din tabelul 6 rezultă că la acțiunea acidului clorsulfonic asupra esterilor clorfenoxiacetici ar fi posibilă atât formarea de acizi sulfonici (reacția 1), cât și a sulfoclorurilor (reacția 2) deoarece energia liberă $\Delta_R G^\circ_{298}$ pentru cele două reacții este negativă. Probabilitatea reacției de formare a acizilor sulfonici este mult mai mare și, ca urmare, procesul de clorosulfonare decurge aproape exclusiv prin intermediul acidului sulfonic (reacțiile 1 și 3). Energia liberă la reacția 3 fiind mult mai mică sugerează faptul că reacția 3 este endotermă, fapt care conduce la concluzia că procesul de clorosulfonare se desfășoară în două etape termice: prima la rece, a doua la cald. În continuare se realizează un studiu cinetic al procesului de clorosulfonare luând în considerare și reacția de hidroliză a sulfoclorurii cu acidul sulfuric apărut în timpul procesului de clorosulfonare



Prezența acestei reacții conduce la concluzia că procesul de clorosulfonare este un proces de pseudoechilibru, care analizat cinetic conduce la următoarea ecuație a distribuției calitative a produselor rezultate:

$$\frac{C_{SCI}}{C_{A_0} - C_{SCI}} = -\frac{k_3}{k_4} \cdot \frac{C_{A_0}(M-1) - C_{SCI}}{C_{C_0} + C_{SCI}}$$

unde: C_{A_0} – concentrația inițială a esterului fenoxiacetic, mol l⁻¹

C_{B_0} – concentrația inițială a acidului clorsulfonic, mol l⁻¹

C_{sol} – concentrația momentană a sulfoclorurii, mol l⁻¹

C_{C_0} – concentrația inițială a acidului sulfuric în acidul clorsulfonic, mol l⁻¹

k_3 , și k_4 – constantele vitezelor de reacție la formarea esterului sulfoclorurat și la acidoliza acestuia, l mol⁻¹ h⁻¹

$M = C_{B_0} / C_{A_0}$ – raportul substituenților

Din analiza ecuației de distribuție a produselor de reacție în procesul de clorosulfonare (8) rezultă că randamentul în ester sulfoclorurat este dependent de raportul molar acid clorsulfonic / ester clorfenoxiacetic, de temperatură (care trebuie să favorizeze reacția 3) și de timpul de reacție (reacția de clorosulfonare fiind o reacție de pseudoechilibru înseamnă că prelungirea timpului favorizează reacția de hidroliză a sulfoclorurii).

Pentru stabilirea valorilor optime pentru acești parametri s-a realizat modelarea procesului de clorosulfonare a esterilor acizilor clor-fenoxiacetici. Modelarea este redată în detaliu pentru clorosulfonarea esterului 2-clorfenoxiacetic și sumar pentru esterul acidului 4-clor fenoxiacetic.

Modelarea s-a realizat prin două procedee, modelarea empirică prin planificarea experimentelor și utilizarea ecuațiilor de regresie și apoi prin modelare neuronală.

a) Modelarea empirică a procesului de clorosulfonare a esterului 2-clorfenoxiacetic

Prin modelarea empirică se urmărește stabilirea unei corelații optime între cantitatea de ester sulfoclorurat obținut și variabilele ce influențează acest proces (raportul molar, temperatura, timpul). Reacția s-a realizat într-un vas de sticlă de 500 ml prevăzut cu agitator, termostat și dispozitive de alimentare și evacuare a gazelor dezvoltate în timpul reacției. Determinările s-au realizat inițial la 0-5°C (temperatura de contactare a reactanților) iar apoi la temperaturi prescrise conform programului de experimentare. Produsul s-a separat prin diluare cu apă, cristalizare, spălare, uscare.

În studiile realizate s-a urmărit influența raportului molar, a temperaturii și timpului asupra randamentului în ester sulfoclorurat. În acest scop s-au ales arbitrar valori reale pentru variabilele procesului, limita lor de variație și codificarea acestora (tabelul 7)

Tabel 7. Nivelul variabilelor independente la clorosulfonarea esterului 2-clorfenoxiacetic

Variabila	Codificarea	Nivel de codificare			Interval de variație
		-1	0	+1	
Raport molar M HSOCl ₂ : ester	x ₁	4	6	8	2
Temperatura °C	x ₂	25	35	45	10
Durata, min.	x ₃	60	90	120	30

Corelația dintre cantitatea sau randamentul în ester sulfoclorurat obținut și variabilele independente s-a propus următorul model:

$$\square = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 \quad (9)$$

Matricea experimentală pentru 3 parametrii cu 2 nivele are forma prezentată în tabelul 8

Tabel 8. Matricea experimentală

Nr det	Variante independente			Randament în sulfoclorură	
	x1	x2	x3	experiment	calculat
1	-1	-1	-1	60,27	60,26
2	+1	-1	-1	82,63	82,02
3	-1	+1	-1	74,40	74,42
4	+1	+1	-1	90,40	90,38
5	-1	-1	+1	69,20	69,20
6	+1	-1	+1	86,50	86,28
7	-1	+1	+1	80,32	80,32
8	+1	+1	+1	91,75	91,69
9	0	0	0	89,45	-
10	0	0	0	90,20	-
11	0	0	0	89,80	-
12	0	0	0	89,83	-

Cu datele din tabelul 8 s-au calculat conform literaturii coeficienții de regresie a_j , suma pătratelor coeficienților de regresie SPa_j și eroarea experimentală. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 9.

Tabel 9. Date pentru selectarea valorilor coeficienților de regresie

Coeficient	Valoare	SPa_j	Coeficienți reținuți
a_0	79,35	51,197	+
a_1	8,31	552,45	+
a_2	4,86	188,96	+
a_3	2,58	53,25	+
a_{12}	-1,45	16,86	+
a_{13}	-1,12	10,04	+
a_{23}	-0,77	4,78	+

Ecuția (9) ce descrie procesul de clorosulfonare a esterului 2-clorfenoxiacetic devine:

$$\square = 79,35 + 8,31x_1 + 4,86x_2 + 2,58x_3 - 1,45x_1x_2 - 1,12x_1x_3 - 0,77x_2x_3 \quad (10)$$

Prelucrând ecuația 10 prin diferențierea ei în raport cu X_1 , X_2 și X_3 anulând derivatele și rezolvând sistemul de ecuații rezultă că parametrii optimi pentru acest proces sunt cei prezentați în tabelul 10 care conduc la un randament de 90-91%.

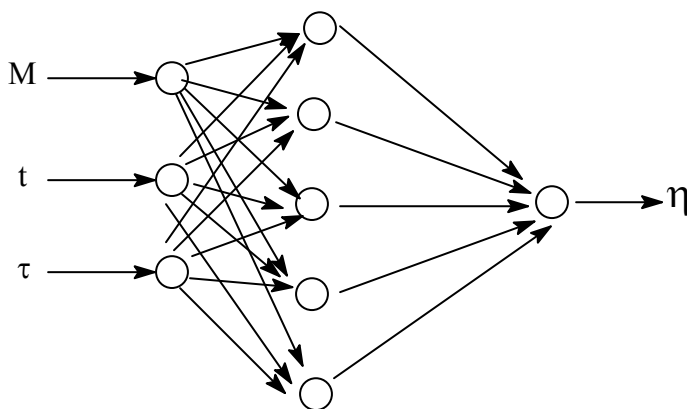
Tabel 10. Parametrii optimi pentru clorosulfonarea esterului 2-clorfenoxiacetic

Valori de bază la experimentare	Restricții impuse	Parametri optimi
Raport molar 6	$4 \leq x_1 \leq 8$	6,79
Temperatură 35°C	$25 \leq x_2 \leq 45$	36,15°C
Durată 90 minute	$60 \leq x_3 \leq 120$	95,5 minute

Modelarea empirică a oferit informații privind modul în care valori impuse pentru parametrul influențează asupra randamentului în ester sulfoclorurat. Pentru a avea o imagine inversă în sensul că impunem o valoare pentru randament și găsim valorile parametrilor am apelat la modelarea neuronală.

b) Modelarea neuronală a procesului de clorosulfonare a 2-clor-fenoxiacetatului de etil

Pentru rezolvarea problemei puse s-au testat inițial câteva rețele neuronale reținându-se pentru studiul procesului de clorosulfonare a 2-clorogenoxiacetatului un model MLP (multi-layer perceptron) cu 5 neuroni ascunși în rețeaua reprezentată mai jos cu 3 intrări (raport molar, timp, temperatură) și o ieșire – randamentul.



Modelul MLP (3:5:1) a fost utilizat întâi în modelarea directă când s-a estimat randamentul în sulfoclorură în diverse condiții de reacție (au variat valorile pentru M, t și τ) și apoi în modelarea inversă când s-a impus un randament dorit, s-au stabilit condițiile de temperatură și timp și s-a determinat raportul molar optim ce asigură obținerea randamentului impus.

Pentru început în modelarea neuronală s-au stabilit valori pentru M, t și τ și s-au realizat experimente obținându-se valori pentru randament experimental în sulfoclorură. Apoi, utilizând modelul rețelei MLP (3:5:1) s-au determinat valorile randamentului pentru condițiile de lucru impuse, obținându-se valori ale randamentului în sulfoclorură apropiate valorilor experimentale. Aceste valori sunt prezentate în tabelul 11 care validează modelul MLP adoptat.

Tabelul 11. Valori experimentale pentru randament în sulfoclorură și
predicțiile modelului MLP (3 : 5 : 1)

Parametrii			□ experimental	□ rețea neuronală
M	t, °C	□, h	%	%
4	30	1,8	62	71
4,5	35	1,5	76	79
5	38	2,1	84	89
6	36	1,6	92	95
6,5	32	2,1	93	97
7	34	1,9	95	97

Utilizând modelul neuronal MLP (3:5:1) a fost simulat procesul de clorosulfonare în diverse condiții impunând pentru M valori de la 3 până la 8, pentru t valori de 25-35°C și pentru □ de la 1 – 2 ore.

Rezultatele simulării sunt prezentate în tabelul 12.

Tabel 12. Rezultatele simulării procesului de clorosulfonare a
2-clorfenoxiacetatului de etil prin modelare directă MLP (3:5:1)

M	t, °C	□, h	□	M	t, °C	□, h	□	M	t, °C	□, h	□
3	25	1	18,14	4,5	35	1	85,49	6,5	30	1	95,20
3	25	1,5	20,78	4,5	35	1,5	93,82	6,5	30	1,5	97,82
3	25	2	40,76	4,5	35	2	97,06	6,5	30	2	98,63
3	30	1	19,39	5	25	1	65,40	6,5	35	1	90,58
3	30	1,5	32,93	5	25	1,5	83,87	6,5	35	1,5	95,12
3	30	2	63,49	5	25	2	92,31	6,5	35	2	97,90
3	35	1	32,47	5	30	1	89,12	7	25	1	97,37
3	35	1,5	55,26	5	30	1,5	95,22	7	25	1,5	98,34
3	35	2	67,93	5	30	2	97,19	7	25	2	98,73
3,5	25	1	21,94	5	35	1	88,50	7	30	1	95,34
3,5	25	1,5	34,84	5	35	1,5	94,80	7	30	1,5	97,94
3,5	25	2	69,10	5	35	2	97,58	7	30	2	98,74
3,5	30	1	30,40	5,5	25	1	86,15	7	35	1	90,73
3,5	30	1,5	60,31	5,5	25	1,5	93,56	7	35	1,5	94,92
3,5	30	2	77,86	5,5	25	2	96,41	7	35	2	97,83
3,5	35	1	57,39	5,5	30	1	93,24	7,5	25	1	97,37
3,5	35	1,5	69,39	5,5	30	1,5	96,85	7,5	25	1,5	98,17
3,5	35	2	75,36	5,5	30	2	98,03	7,5	25	2	98,50
4	25	1	23,39	5,5	35	1	89,72	7,5	30	1	96,22
4	25	1,5	32,92	5,5	35	1,5	95,15	7,5	30	1,5	97,63
4	25	2	51,75	5,5	35	2	97,82	7,5	30	2	98,24
4	30	1	51,15	6	25	1	93,83	7,5	35	1	94,18
4	30	1,5	76,57	6	25	1,5	96,69	7,5	35	1,5	96,66
4	30	2	89,00	6	25	2	97,85	7,5	35	2	97,76
4	35	1	77,47	6	30	1	94,68	8	25	1	97,54
4	35	1,5	91,14	6	30	1,5	97,52	8	25	1,5	98,21

4	35	2	95,85
4,5	25	1	37,64
4,5	25	1,5	59,25
4,5	25	2	79,52
4,5	30	1	77,04
4,5	30	1,5	90,57
4,5	30	2	95,10

6	30	2	98,42
6	35	1	90,28
6	35	1,5	95,21
6	35	2	97,91
6,5	25	1	96,40
6,5	25	1,5	97,84
6,5	25	2	98,44

8	25	2	98,53
8	30	1	96,61
8	30	1,5	97,74
8	30	2	98,29
8	35	1	95,07
8	35	1,5	96,95
8	35	2	97,87

Printre valorile simulate se regăesc și cele la care s-a realizat experimentul, iar rezultatele în ambele cazuri sunt foarte apropiate.

În continuare folosind aceeași rețea MLP (3:5:1) s-a realizat modelarea neuronală inversă impunând un randament și valori pentru temperatură în domeniul 25-35°C și menționând timpul constant 2 ore s-au obținut valorile prezentate în tabelul 13.

Tabel 13. Predicția neuronală MLP (3:5:1) în modelarea inversă a procesului de clorosulfonare a 2-clorfenoxiacetatului de etil

Nr	t	□	□	M
1	25	2	96	6,37
2	25	2	97	6,42
3	25	2	98	6,45
4	30	2	96	4,47
5	30	2	97	4,47
6	30	2	98	4,48
7	35	2	96	6,36
8	35	2	97	6,37
9	35	2	98	6,39

Din modelarea inversă rezultă că pentru a obține un randament în sulfoclorură de 96-97% la 25°C și 2 h este necesar un raport molar $M = 6,37 - 6,5$ în timp ce pentru același randament în sulfoclorură la 30°C și 2 h este suficient un raport molar 4,7-4,8. La creșterea temperaturii la 35°C se favorizează reacția de hidroliză a sulfoclorurii formate, iar pentru a reduce acest efect este necesară creșterea raportului molar M.

Prin urmare în urma studiului realizat se poate afirma cert că parametrii procesului de clorosulfonare a esterului etilic al acidului 2-clorfenoxiacetic sunt:

$$M = 4,7 \div 5$$

$$t = 30^{\circ}\text{C}$$

$$\tau = 2 \text{ h}$$

În mod similar pentru esterul acidului 4-clorfenoxiacetic au fost vstabiliți parametrii de lucru la valorile:

$$M = 5,2$$

$$t = 45^{\circ}\text{C}$$

$$\tau = 1,8 \div 2 \text{ h}$$

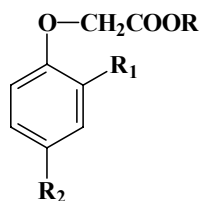
Rezultatele obtinute au fost prezentate la manifestari stiintifice, la sesiuni de comunicari si prin publicatii in reviste de larga circulatie cu indice de impact.

Caracterizarea fizico-chimică și studii farmacologice

Studii analitice

Studiile analitice efectuate au confirmat structura si puritatea intermmediarilor si a compusilor selectati a avea cea mai buna activitate biologica. Metodele fizico-chimice utilizate au fost: analiza elementala, studii spectrale IR , H-RMN si C-RMN, cromatogrfie in strat subtire.

Studiile analitice si efectuate asupra intermediarilor sunt redade in continuare:



Nr. Crt.	Denumire intermediar	R	R ₁	R ₂	p.t. °C	p.f. °C	Analiza elementala %				
							C _t / C _g	H _t /H _g	Cl _t / Cl _g	N _t / N _g	S _t / S _g
1	Acid 4-cloro-fenoxi acetic	H	H	Cl	157,5 -159	-	51,5/ 51,23	3,78/ 3,65	19/ 18,86	-	-
2	Acid 2-cloro-fenoxi acetic	H	Cl	H	147,1 - 148,3	-	51,5/ 51,24	3,78/ 3,63	19/18, 9	-	-
3	Esterul etilic al acidului 4-cloro-fenoxi acetic	C ₂ H ₅	H	Cl	49- 50,1-	140-143 (15-18 mm Hg)	55,96/ 56,03	5,16/ 4,95	16,52/ 16,42	-	-
4	Esterul etilic al acidului 2-cloro-fenoxi acetic	C ₂ H ₅	Cl	H	29,7 30,7	135-138 (15-20 mm Hg)	55,96/ 56,19	5,16/ 5,01	16,52/ 16,36	-	-
5	Esterul etilic al acidului 2-clorosulfonil 4-cloro-fenoxi acetic	C ₂ H ₅	SO ₂ Cl	Cl	74,2- 75,8	-	38,35/ 38,88	3,22/ 3,09	22,64/ 22,18	-	10,24/ 10,16
6	Esterul etilic al acidului 2-cloro-4-clorosulfonil 4 - fenoxi acetic	C ₂ H ₅	Cl	SO ₂ Cl	67,1- 68,7	-	38,35/ 38,63	3,22/ 2,96	22,64/ 22,43	-	10,24/ 10,15

7	Esterul etilic al acidului 2-sulfonamido-4-cloro-fenoxi acetic	C ₂ H ₅	SO ₂ NH ₂	Cl	135-136					4,76 /4,74	
8	Esterul etilic al acidului 2-cloro-4-sulfonamido-fenoxi acetic	C ₂ H ₅	Cl	SO ₂ NH ₂	132					4,76 /4,73	

Date spectrale :Acidul *para*-cloro-fenoxi acetic

FT-IR(ATR in solid, ν cm⁻¹): 3040 CH aromatic, 1619,1595,1487 C=C nucleu fenilic, 1115,1086,1022 CH fenilic, 796 fenil *para*-substituit 1269 C-O(fenolic), 1274, 1576, 1731,1702, 1427, 1230, 930 COOH, 1450 CH₂ adiacent grupei COOH, 631 C-Cl

Acidul *orto*-cloro-fenoxi

FT-IR(ATR in solid, ν cm⁻¹): 3040 CH aromatic (nucleu fenilic), 1587,1522,1483 C=C nucleu fenilic, 1136,1086,1051 CH fenil, 1288 C-O(fenolic), 742 fenil *orto*-substituit, 1241, 1578, 1707, 1739, 1421, 1241, 937 COOH, 1444 CH₂ adiacent grupei COOH, 666 C-Cl

Esterul etilic al acidului *para*-cloro-fenoxi acetic

FT-IR(ATR in solid, ν cm⁻¹): 3062 CH nucleu fenilic 1683,1595,1483 C=C nucleu fenilic, 1110,1096,1022 CH nucleu fenilic, 786 fenil *para*-substituit, 1281 C-O(fenolic), 1742, 1389, 1213 COOR, 1447 CH₂ adiacent grupei COOR, 631 C-Cl

Esterul etilic al acidului *orto*-cloro-fenoxi acetic

FT-IR(ATR in solid, ν cm⁻¹): 3064 CH nucleu fenilic, 1703,1590, 1479 C=C nucleu fenilic, 1136,1081,1041 CH nucleu fenilic, 747 fenil *orto*-substituit, 1281 C-O (fenolic), 1740, 1377, 1242 COOR, 1447 CH₂ adiacent grupei COOR, 682 C-Cl.

Esterul etilic al acidului 2-clorosulfonil 4-cloro-fenoxi acetic

FT-IR(ATR in solid, ν cm⁻¹): benzi specifice substitutiei 1,2,4 din nucleul aromatic sulfoclorurat la 830 cm⁻¹ si 885 cm⁻¹; benzi specifice vibratiei simetrice respectiv asimetrice a gruparii SO₂ din functia SO₂Cl la 1171 cm⁻¹ respectiv la 13765 cm⁻¹.

Esterul etilic al acidului 2-cloro-4-clorosulfonil 4 -fenoxi acetic

FT-IR (ATR in solid, ν cm⁻¹): benzi specifice substitutiei 1,2,4 din nucleul aromatic sulfoclorurat la 845 cm⁻¹ si 891 cm⁻¹;benzi specifice vibratiei simetrice respectiv asimetrice a gruparii SO₂ din functia SO₂Cl la 1170 cm⁻¹ respectiv 1379 cm⁻¹

Esterul etilic al acidului 2-sulfonamido-4-cloro-fenoxi acetic

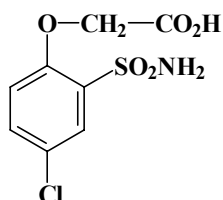
FT-IR (ATR in solid, ν cm⁻¹): ν SO₂-NH₂: 3350 cm⁻¹ , 3430 cm⁻¹

Esterul etilic al acidului 2-cloro-4-sulfonamido-fenoxiacetic

FT-IR (ATR in solid, ν cm⁻¹): ν SO₂-NH₂: 3300 cm⁻¹ , 3440 cm⁻¹

Studiile analitice si efectuate asupra compusilor selectati a avea cea mai buna activitate biologica sunt redate in continuare:

Acidul 2-sulfonamido-4-cloro-fenoxi acetic –BCO-4



C₈H₈ClNSO₅ : M= 265,6662 g/mol

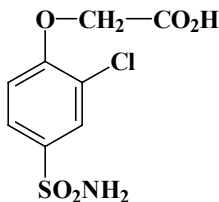
Valori teoretice: C: 36,17 % H: 3,03% N: 5,29 % S: 12,06 %

Valori gasite : C: 36,05 % H: 3,04% N: 5,63 % S: 12,05 %

Date spectrale :

FT-IR (ATR in solid, ν cm⁻¹): ν NH₂ sulfonamida- 3383 si 3300 cm⁻¹, ν CH inel fenilic – 3040 cm⁻¹, ν COOH -1725 cm⁻¹, ν C=C inel fenilic – 1590, 1581, 1472 cm⁻¹, ν CH₂ – 1423 cm⁻¹, ν_{as} SO₂-1329 cm⁻¹, ν_s SO₂-1160 cm⁻¹, ν CH aromatic – 1079 cm⁻¹, ν S-N – 951 cm⁻¹, ν C-Cl -821 cm⁻¹.

Acidul 2-cloro-4-sulfonamido-fenoxiacetic-BCO-2



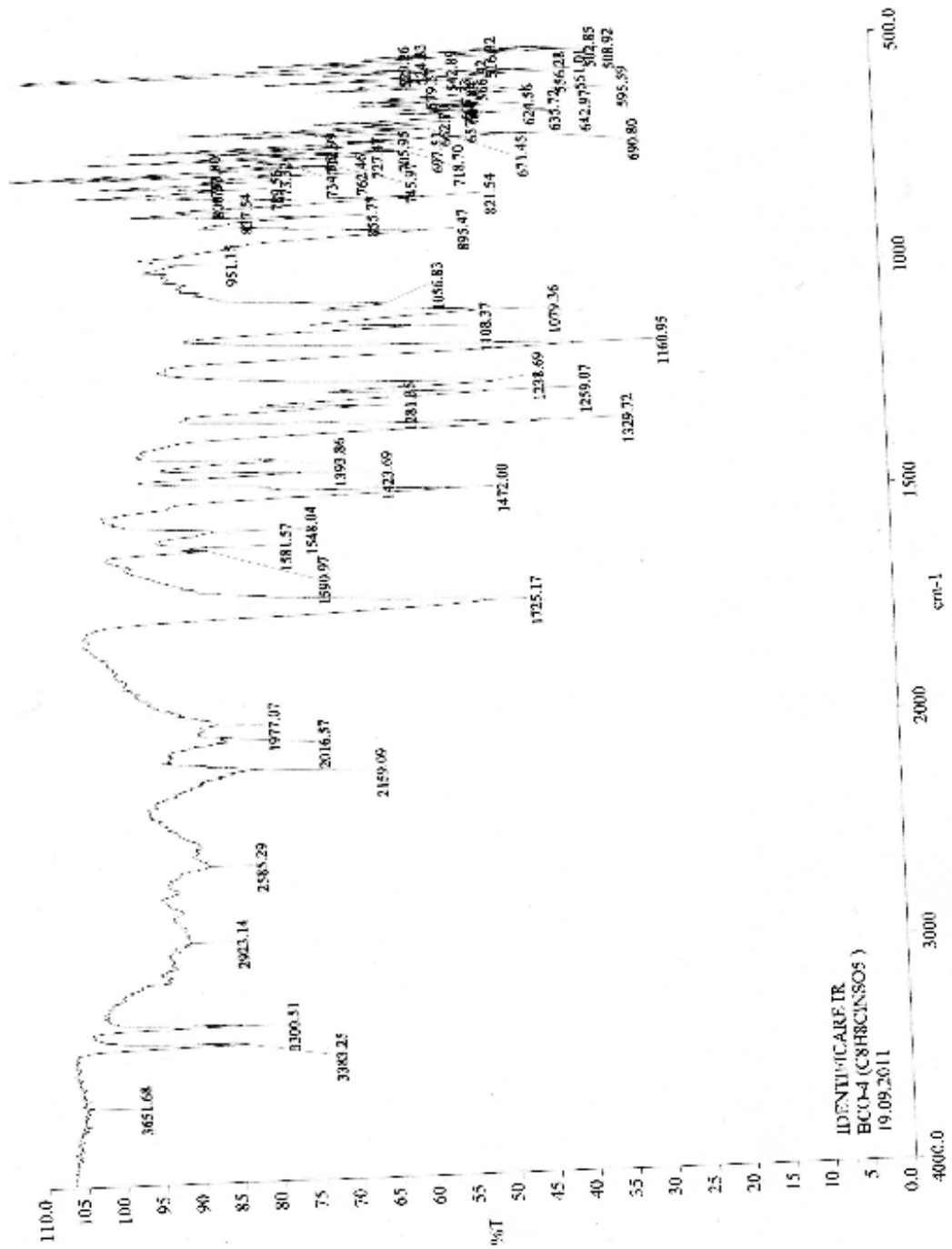
C₈H₈ClNSO₅ : M= 265,6662 g/mol

Valori teoretice: C: 36,17 % H: 3,03 % N: 5,29 % S: 12,06 %

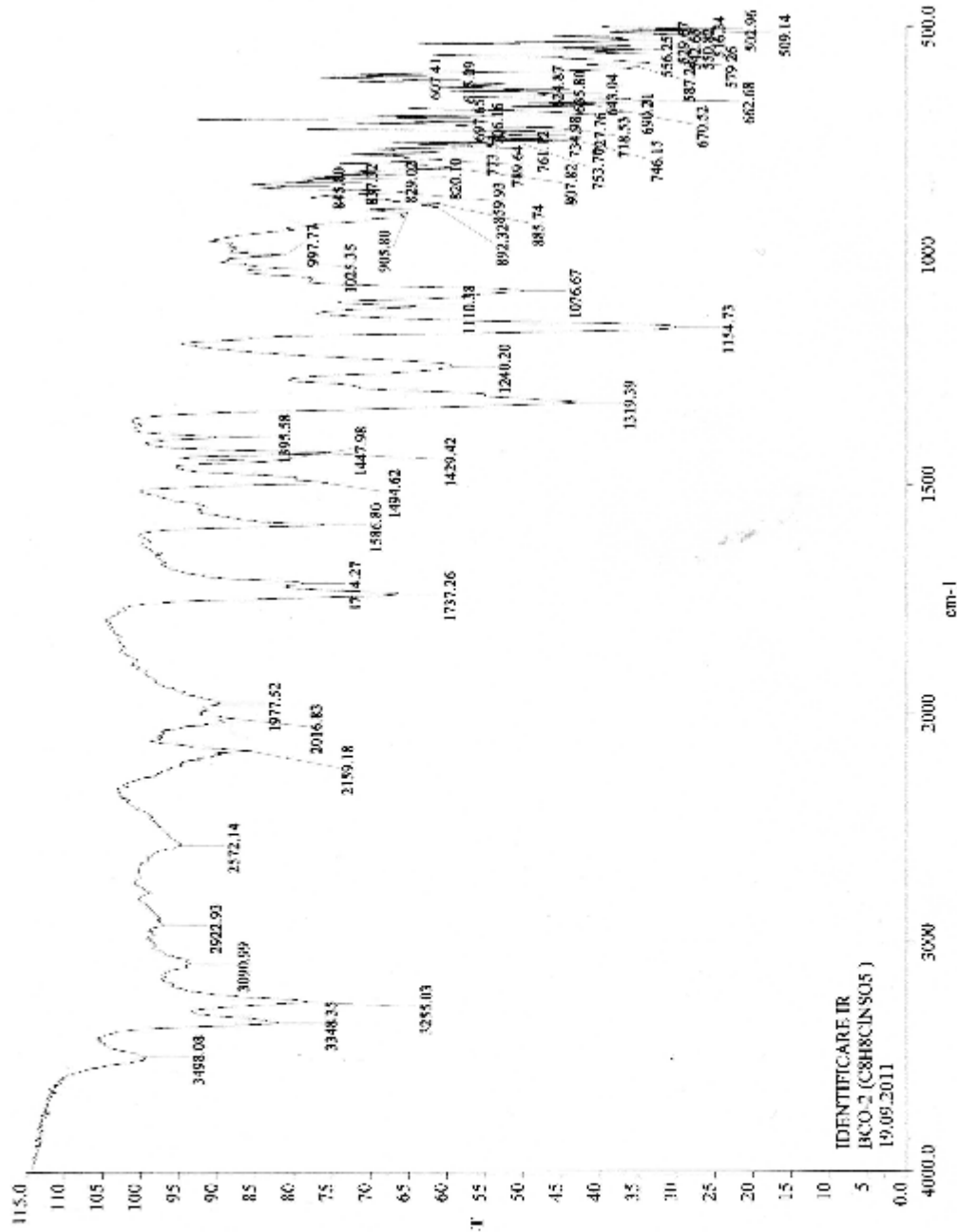
Valori gasite : C: 37,43 % H: 4,03 % N: 6,57 % S: 13,98 %

Date spectrale :

FT-IR (ATR in solid, ν cm⁻¹): ν NH₂ sulfonamida- 3348 si 3255 cm⁻¹, ν CH inel fenilic – 3090 cm⁻¹, ν COOH -1737 cm⁻¹, ν C=C inel fenilic – 1586, 1494 cm⁻¹, ν CH₂ – 1429 cm⁻¹, ν_{as} SO₂-1319 cm⁻¹, ν_s SO₂-1154 cm⁻¹, ν CH aromatic – 1076 cm⁻¹, ν S-N – 997 cm⁻¹, ν C-Cl -820 cm⁻¹.



c:\pel_data\spectra\bcy4\bcy4_19092011.ncod.sp



c:\pel_data\spectra\salmon\salmon-pimblit\uri bor2.sc

Studii farmacotoxicologice - Toxicitatea acută

În prezenta etapă a proiectului s-a realizat un studiu experimental de testare a toxicității acute a doi compuși sintetizați în cadrul Departamentului Sinteze Compuși Naturali INCDCF-ICCF, și anume compușii notați BCO-2 și BCO-4.

Considerații inițiale

Toxicitatea acută definește efectele adverse apărute într-un anumit interval de timp (de regulă 14 zile), după administrarea unei doze unice de substanță.

Efectele toxice acute ale unei substanțe și toxicitatea acesteia la nivelul organelor și sistemelor pot fi evaluate folosind teste de toxicitate prin care pot fi obținute indicații preliminare de toxicitate după doză unică, conform documentului OECD - Toxicitate acută orală – Metoda dozei fixe.

Estimarea DL50 printr-un test de determinare a nivelurilor limită de dozare poate fi considerată în funcție de toxicitatea substanței testate.

Trebuie considerate prioritare metodele care utilizează un număr cât mai mic de animale și care reduc suferința animalelor, de exemplu metoda dozei fixe și metoda de estimare a intervalului de toxicitate.

Principiul metodei dozei fixe

Conform Ghidului de testare a substanțelor chimice OECD 420, testele de toxicitate acută orală furnizează informații despre efectele adverse care pot urma, într-o perioadă scurtă de timp, ingestiei unei doze unice de substanță de testat.

Studiul oferă informații despre relația doză-toxicitate, incluzând o estimare a dozei letale minime. De regulă, în acest studiu grupuri de câte 5 animale sunt tratate cu substanța test în doze de 5, 50, 300 și 2000 mg/kgc. În mod excepțional, se pot administra doze de 5000 mg/kgc în vederea identificării substanței cu toxicitate acută relativ scăzută, dar care poate prezenta un potențial pericol pentru categorii de populație, în anumite circumstanțe (Anexa 3).

Selectarea speciilor animale

Pentru studiu este recomandată utilizarea șobolanilor, fiind permise și alte rozătoare. În prezentul test s-au utilizat șoareci linia NMRI cu greutatea de 18-20 g; și șobolani Wistar cu greutatea de 120-180 g – femele, negestante și nulipare, furnizați de Biobaza Institutului Cantacuzino, având certificat sanitar.

Activitatea de utilizare și întreținere a animalelor de laborator în cadrul Vivariului INCDCF se face în condițiile respectării prevederilor și reglementărilor din domeniu emise de FELASA (Federation of European Laboratory Animal Science Associations) și preluate de ARSAL (Asociația Română pentru Știința Animalelor de Laborator), aflate în vigoare.

Condiții de microclimat

Animalele au fost cazate în cuști corespunzătoare, în grupuri mici. Temperatura camerei experimentale a vivariului ICCF a fost de $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ și umiditatea relativă de 50-60%. Iluminarea s-a realizat artificial, alternativ 12 ore lumină/12 ore întuneric. Animalele au primit o hrană standardizată și apă *ad libitum*.

Cu 12 ore înaintea testului au fost ținute la post alimentar, fiind permis doar accesul la apă.

Pregătirea animalelor

Animalele au fost verificate la recepție și ținute în condițiile menționate pe o perioadă de 7 zile pentru aclimatizare, cu observarea stării clinice, a comportamentului, a consumului de hrană. S-au selecționat pentru test animalele care nu au prezentat variații ponderale mai mari de 20% din greutatea inițială.

S-au constituit loturi cu număr egal de animale pentru fiecare probă/doză.

Pregătirea probelor

Probele test BCO-2 și BCO-4 au fost administrate sub formă de suspensii obținute cu Tween 80 și apă distilată. Volumele de suspensie administrate prin gavaj intragastric au fost constante, de 0,5 ml/20 gc la șoareci și 1 ml/100 gc la șobolani.

Probele test au fost administrate prin gavaj intragastric, în doze corespunzătoare dozelor recomandate 2000, 5000 mg/kgc.

Testarea cu 5000 mg/kg (șobolan) s-a luat în considerare avându-se în vedere că rezultatele acestor teste pot fi direct relevante pentru protecția sănătății animale sau a sănătății oamenilor.

Administrarea probelor

Probele de testat au fost administrate în doză unică, pe cale orală. Animalele au fost ținute sub observație clinică timp de 14 zile pentru fiecare doză în vederea evaluării efectelor induse.

Proba BCO-2

Studiul a fost inițiat cu administrarea probei test în doză de 2000 mg/kgc la șoarece la 1 animal, care a supraviețuit. S-a completat lotul la 5 animale.

La șobolani s-a administrat doza de 2000 mg/kgc la un șobolan care a supraviețuit lotul fiind completat ulterior cu încă 4 animale. Nu s-au consemnat decese (rezultat C, conform protocolului).

La șobolani s-a trecut la doza superioară prevăzută de protocol, și anume de 5000 mg/kgc, inițial la 1 animal, care a supraviețuit lotul fiind completat ulterior cu încă 4 animale. Nu au fost consemnate decese (rezultat C).

Proba BCO-4

Studiul a fost inițiat cu administrarea probei test în doză de 2000 mg/kgc șoarece la 1 animal - supraviețuitor. S-a completat lotul la 5 animale. La șobolani s-a administrat aceeași doză de 2000 mg/kgc la un șobolan, cu completare ulterioară la 5 animale, în absența deceselor (rezultat C).

La șobolani s-a trecut la administrarea dozei superioare, 5000 mg/kgc, inițial la 1 animal, cu completare ulterioară la 5. Nu s-au consemnat decese (rezultat C).

Observarea animalelor

După administrarea probelor, animalele au fost supravegheate permanent în primele 4 ore, iar pe perioada de 14 zile au fost controlate zilnic.

După administrarea probelor la șoareci și șobolani s-au observat diminuarea progresivă a motilității spontane, somnolență, remise la 2 ore de la administrare, fără alte semne evidente de toxicitate sau alterări ale comportamentului spontan și alimentar.

Nu s-au consemnat decese la dozele administrate.

Necropsia

După 14 zile de observație animalele supraviețuitoare au fost sacrificate în condițiile prevăzute de normele actuale și supuse unui examen necropsic. Examinarea macroscopică nu a relevat modificări patologice ale aspectului organelor parenchimatoase sau cavitare, tulburări ale distribuției sanguine sau leziuni patologice la nivelul cavităților seroase.

Concluzii

În condițiile prezentelor teste de toxicitate după doză unică efectuate pentru probele BCO-2 și BCO-4 (conform Ghidului OECD nr. 420 Toxicitate acută orală – Metoda dozei fixe), absența semnelor de toxicitate evidentă și a deceselor conduc la încadrarea acestor substanțe în Categoria 5 -Neclasificat – SGA, echivalent „Neclasificat/ U” în Clasificare UE.

Experimente biologice la culturi de grau

Informațiile disponibile în prezent ne arată că fertilizarea starter la grâu cu preparate ce conțin nutrienți principali (N, P, K), secundari (Ca, Mg, S) și micronutrienți (în special B, Cu, Fe, Mn, Zn) asigură sporuri însemnate de producție și sporesc calitatea materiilor prime.

Creșterea siguranței și securității produselor agricole vegetale prin utilizarea de noi biostimulatori biodegradabili și netoxici este o practică tot mai mult folosită pe plan mondial, dar și în țara noastră.

Cercetările noastre au urmărit influența tratamentelor extraradiculare cu biostimulatori obținuți recent asupra producției și calității acestora pe un agrofond nefertilizat și fertilizat cu diferite doze de NPK.

Biostimulatorii utilizați au fost obținuți la Universitatea Tehnică “Gh. Asachi » Iași din sulfamide ale derivaților fenoxiacetici și ale sărurilor lor, fiind biodegradabili și s-au aplicat foliar având următoarele avantaje :

- se evită imobilizarea lor dacă s-ar aplica în sol ;
- se pot aplica în diferite biofaze ale plantelor ;
- se folosesc cantități foarte mici de biostimulatori ;
- se pot aplica împreună cu erbicide sau produse de combaterea agenților patogeni și dăunătorilor ;
- se pot folosi mijloace moderne de aplicare foliară : avioane, elicoptere etc.

Având în vedere că în agricultura intensivă se folosesc cantități mari de îngrășăminte în special pe bază de azot, care poluează mediul înconjurător cu nitrați și nitriți, noi am aplicat biostimulatorii atât pe variante fertilizate intensiv, cât și pe variantă nefertilizată, pentru a constata cum acționează acești biostimulatori.

Conceperea și dezvoltarea de noi structuri chimice din clasa sulfamidelor utilizabile ca substanțe regulate de creștere inovative reprezintă preocuparea colectivului de cercetători.

Sulfonamidele constituie astăzi o clasă importantă de produse chimice caracterizate prin efect erbicid sau regulator de creștere și auxinic prin lipsa toxicității pentru om, animale, albine, pești și prin aceea că sunt biodegradabile.

Soluțiile apoase ale sărurilor de potasiu ale acizilor amidosulfonil – clor – fenoxiacetici au fost codificate sub denumirile :

BCO-2 K – sarea de potasiu a acidului 2-clor-4-amidosulfonil – fenoxiacetic ;

BCO-4 K – sarea de potasiu a acidului 4-clor-2-amidosulfonil – fenoxiacetic ;

BCO-2 DMA și BCO- 4 DMA – acizi amidosulfonili – clor – fenoxiacetic.

Material și metoda de cercetare

În anul agricol 2010-2011, ca și în anii precedenți, experimentările s-au desfășurat la ferma Ezăreni a Stațiunii Didactice Iași, pe un sol mezocalcaric, subtipul cernoziom cambic, slab degradat, luto-argilos, de tipul Ap, Atp, Am, AB, Bv 1, Bv 2, Bv C, Cca 1, Cca 2, cu 2,93 % humus și 6,7 pH în stratul de sol 0-20 cm, 0,198 g/100 g sol azot, 1,2 g/100 g sol, fosfor mobil și 11,7 g/100 g sol, potasiu mobil.

Condițiile climatice din anul agricol 2010-2011 au fost foarte favorabile grâului de toamnă obținându-se cele mai ridicate producții din cei trei ani de experimentare.

Cea mai redusă temperatură medie lunară, de $-2,4^{\circ}\text{C}$ s-a înregistrat în luna decembrie 2010, cu $1,6^{\circ}\text{C}$ sub media multianuală, iar cea mai ridicată în luna iulie, de $2,3^{\circ}\text{C}$, cu $1,7^{\circ}\text{C}$ mai mare decât media multianuală.

Umiditatea relativă a aerului a fost mai mare decât media multianuală în toate lunile anului agricol.

Precipitațiile mai mari decât media multianuală din lunile octombrie, noiembrie și decembrie 2010 au determinat condiții favorabile pentru grâu, acumulându-se o rezervă suficientă de apă în sol. În luna aprilie s-au înregistrat 73 mm precipitații, cu 33,3 mm peste media multianuală, creând condiții foarte bune pentru grâu, ca și precipitațiile din luna iunie, la umplerea bobului. În luna iulie precipitațiile au fost mai scăzute decât media multianuală, favorizând recoltarea în condiții bune.

Experiențele au fost amplasate în parcele subdivizate cu trei factori după cum urmează :

Experiența 1 - Influența nutrienților, aplicați radicular și biostimulatorilor extraradicular, asupra producției grâului de toamnă cu trei factori :

Factorul A – Nutrienți cu cinci graduări :

a₁ – N₀P₀K₀

a₂ – N₆₀P₆₀K₆₀

a₃ – N₉₀P₉₀K₉₀

a₄ – N₁₂₀P₉₀K₉₀

a₅ – N₁₆₀P₉₀K₉₀

Factorul B - Biostimulatori cu trei graduări:

b₁- biostimulatorul BCO- 4DMA

b₂- biostimulatorul BCO- 4K

b₃- biostimulatorul BCO- 2 K

Factorul C- Biofaze de aplicare a biostimulatorilor :

c₁- biofaza de înfrățire și aplicare a erbicidelor

c₂- biofaza de „burduf”

c₃ _ biofaza de înflorire deplină

Experiența 2 – Influența concentrației unor biostimulatori asupra producției la câteva soiuri de grâu de toamnă, cu trei factori :

Factorul A – Biostimulatori cu 3 graduări :

a₁- biostimulatorul BCO- 4DMA

a₂- biostimulatorul BCO- 4K

a₃- biostimulatorul BCO- 4 K + acetat de zinc

Factorul B – Concentrația biostimulatorilor cu 3 graduări :

b₁- 50 ppm

b₂- 25 ppm

b₃ _ 12,5 ppm

Factorul C – Soiuri de grâu

c₁- soiul Boema

c₂- soiul Crina

c₃ – soiul Flamura 85

Experiența 3 – Influența epocii de aplicare a unor biostimulanti asupra grâului de toamnă cu 3 graduări :

Factorul A – Biostimulanti cu 3 graduări :

a₁- biostimulatorul BCO- 4DMA

a₂- biostimulatorul BCO- 2 K

a₃- biostimulatorul BCO- 2 K + acetat de zinc.

Factorul B – Concentrația biostimulantilor cu 3 graduări :

b₁- 50 ppm

b₂- 25 ppm

b₃- 12,5 ppm

Factorul C – Epoca de aplicare cu 3 graduări :

c₁- biofaza înfrățire

c₂- biofaza de „burduf”

c₃- biofaza înflorire deplină

Toate variantele s-au cercetat în 4 repetiții.

Dimensiunea parcelelor a fost : lungimea – 8 m ; lățimea 2 m ; suprafața – 16 m².

În toamna anului 2010 s-a efectuat semănatul în arătură de vară, pe data de 12 octombrie.

S-au folosit soiurile de grâu – Boema în experiențele 1 și 3 și soiurile Boema, Crina și Arieșan în experiența 2.

Semințele au fost tratate cu insectofungicide, distanța între rânduri fiind de 15 cm, iar adâncimea semănatului de 4-5 cm, cu o desime de 600 b.g./m.

S-au făcut observații fenologice și măsurători biometrice, iar la recoltare s-au luat probe formate din 20 plante de grâu la care s-au făcut determinări privind înălțimea plantelor, numărul de spiculețe și boabe în spic, greutatea boabelor în spic, MMB.

Boabele de pe fiecare parcelă s-au cântărit, s-a determinat umiditatea, aducându-se producția la umiditatea STAS de 14,5 %.

Calculul statistic s-a făcut după metoda analizei varianței (Săulescu N.N. 1967).

Experiența 1 - Influența nutrienților, aplicați radicular și biostimulatorilor extraradicular, asupra producției grâului de toamnă.

În cursul anului agricol 2010-2011, la experiențele ce fac obiectul contractului de cercetare științifică intitulat „Creșterea siguranței și securității produselor agricole vegetale prin utilizarea de noi biostimulatori, biodegradabili și netoxici” s-au făcut observații fenologice privind data răsării, înfrățirii, alungirii paiului, biofazei de „burduf”, înspicare, înflorire, formarea cariopsei, maturitate și măsurători biometrice privind numărul de plante răsărite, numărul de spice la unitatea de suprafață, numărul și greutatea cariopselor în spic, producția de cariopse și o serie de analize de calitate, fizice și biochimice.

Producția de cariopse cântărită pe variante și repetiții a fost adusă la umiditatea de 14 %, pentru a se realiza calculul statistic prin metoda analizei varianței, comentările fiind realizate pe factori de experimentare și interacțiunea dintre cei trei factori cercetați.

Analizând influența fertilizării radiculare asupra producției de cariopse (tabelul 1) se constată că cea mai mare producție, de 8525 kg/ha s-a obținut în varianta fertilizată cu $N_{120}P_{90}K_{90}$, diferența de 2777 kg/ha față de martorul nefertilizat ($N_0P_0K_0$) fiind foarte semnificativă.

Tabelul 1

Influența fertilizării radiculare asupra producției la grâu în anul 2010-2011

Fertilizare	Producția kg/ha	%	Diferența kg/ha	Semnific.
$N_0P_0K_0$	5748	100,00		
$N_{60}P_{60}K_{60}$	7547	131,29	1799	***
$N_{90}P_{90}K_{90}$	8292	144,25	2544	***
$N_{120}P_{90}K_{90}$	8525	148,31	2777	***
$N_{160}P_{90}K_{90}$	7854	136,63	2106	***
DL 5 %	106,0 kg/ha			
DL 1 %	154,0 kg/ha			
DL 0,1	231,2 kg/ha			

Această variantă a fost urmată de $N_{90}P_{90}K_{90}$ cu 8292 kg/ha, diferența foarte semnificativă fiind de 2544 kg/ha.

Varianta fertilizată cu N₁₆₀P₉₀K₉₀ s-a situat pe locul al treilea, ceea ce ne arată că doza de 160 kg/ha azot a fost prea mare și în loc să determine o producție mai mare, a micșorat producția, în schimb a determinat un conținut mai mare de proteine în cariopse.

Cum era de așteptat în varianta fertilizată cu N₆₀P₆₀K₆₀ producția a fost cu 31,29 % mai mare decât producția variantei martor, dar mai mică decât în variantele cu doze mai mari de îngrășămintă.

Analizând influența biostimulatorilor asupra producției (tabelul 2), martor fiind BCO-4 DMA, s-a constatat sporuri de producție de 13,99 % la biostimulatorul BCO – 2 K și de 7,25 % la biostimulatorul BCO – 4 K.

Aceste sporuri, sunt relativ mici deoarece se compară cu BCO – 4 DMA, care la rândul lui aduce sporuri de producție. Când se compară însă cu varianta martor tratată cu apă rezultatele sunt altele (tabelul 3). Se observă că sporurile de producție față de varianta la care s-a folosit apa la tratarea extraradiculară, sporurile de producție au fost mai ridicate, fiind de 30,29 % la BCO – 2 K, 22,58 % la BCO – 4 K și 14,29 % la BCO – 4 DMA.

Tabelul 2

Influența biostimulatorilor asupra producției la grâu în anul 2010-2011

Biostimulatori	Producția kg/ha	%	Diferența kg/ha	Semnific.
BCO – 4 DMA	7237	100,00		
BCO – 4 K	7762	107,25	525	***
BCO – 2 K	8250	113,99	1013	***
DL 5 %	92,9 kg/ha			
DL 1 %	126,2 kg/ha			
DL 0,1	171,1 kg/ha			

Tabelul 3

Diferența de producție determinată de biostimulatori în anul 2010-2011

Biostimulatori	Producția kg/ha	%	Diferența kg/ha	Semnific.	Observații
BCO – 4 DMA	7237	114,29	905	***	Locul III
BCO – 4 K	7762	122,58	1430	***	Locul II
BCO – 2 K	8250	130,29	1918	***	Locul I
Tratat cu apă	6332	100,00	Mt.	***	
DL 5 %	92,9 kg/ha				
DL 1 %	126,2 kg/ha				
DL 0,1	171,1 kg/ha				

Concluzia care se desprinde este că BCO – 2 K și BCO – 4 K sunt doi stimulatori mai eficienți decât BCO – 4 DMA.

Biofaza de aplicare a biostimulatorilor (tabelul 4) nu s-a diferențiat prin sporuri foarte semnificative de producție, ceea ce ne determină, să afirmăm că biostimulatorii pot fi aplicați în oricare din biofazele cercetate, cu un plus pentru biofaza înflorire.

Tabelul 4

Influența epocii de aplicare a biostimulatorilor asupra producției în anul 2010-2011

Epoca de aplicare a biostimulatorilor	Producția kg/ha	%	Diferența kg/ha	Semnific.
Înfrățire	7570	100,00		
„Burduf”	7545	99,66	-25	
Înflorire	7665	101,25	95	*

DL 5 % **94,6 kg/ha**

DL 1 % **125,9 „**

DL 0,1 % **163,7 „**

Tehnica experimentală modernă a constatat că prin acțiunea conjugată a factorilor cercetați se obțin cele mai bune rezultate, cu o eficiență economică mai mare decât în cazul experiențelor monifactoriale. Cercetând trei factori – fertilizare, biostimulatori și epoca de aplicare a biostimulatorilor s-au obținut rezultate concludente.

Influența interacțiunii celor trei factori (tabelul 5) a determinat, ca producția de cariopse în anul 2010-2011 să oscileze între 8950 kg/ha la interacțiunea $N_{90}P_{90}K_{90} \times BCO-2 K \times burduf$ și 5082 kg/ha la interacțiunea $N_0P_0K_0 \times BCO - 4 DMA \times biofaza de „burduf”$.

Dacă analizăm interacțiunile pe categorii de fertilizare radiculară constatăm următoarele aspecte. Pe agrofondul $N_0P_0K_0$, cea mai mare producție s-a obținut la interacțiunea cu BCO – 2 K x biofaza de înfrățire, cu 6336 kg/ha, iar cea mai mică cu BCO – 4 DMA x înflorire deplină, cu 5082 kg/ha (tabelul 5). Pe agrofondul $N_{60}P_{60}K_{60}$, cea mai mare producție, de 8367 kg/ha s-a obținut la interacțiunea cu BCO – 4 K x biofaza de înfrățire, iar cea mai mică, de 6373 kg/ha la interacțiunea cu BCO-4 DMA x înflorire (tabelul 5)-Pe agrofondul $N_{90}P_{90}K_{90}$, cea mai mare producție, de 8950 kg/ha s-a obținut la interacțiunea cu BCO – 2 K x biofaza „burduf”, iar cea mai mică, de 7295 kg/ha la interacțiunea cu BCO-2 K x biofaza de înfrățire (tabelul 5). Pe agrofondul $N_{120}P_{90}K_{90}$, cea mai mare producție, de 8874 kg/ha, s-a obținut la interacțiunea cu BCO – 2 K x înflorire deplină, iar cea mai mică de 7799 kgha la interacțiunea cu BCO – 4 K x

biofaza de burduf. Pe agrofondul $N_{160}P_{90}K_{90}$, cea mai mare producție s-a obținut la interacțiunea cu BCO - 2 K x biofaza de „burduf”, iar cea mai mică la interacțiunea cu BCO – 4 DMA x biofaza de înfrățire (tabelul 5).

Concluzii asupra rezultatelor obținute în experiența nr.1.

La analiza rezultatelor obținute pe fiecare factor de cercetare, în anul 2010-2011 s-au constatat următoarele :

- Fertilizarea radiculară a grâului a determinat cea mai mare producție de cariopse, de 8525 kg/ha cu $N_{120}P_{90}K_{90}$, diferența de 2777 kg/ha față de martor ($N_0P_0K_0$) fiind foarte semnificativă ;
- Comparția biostimulatorilor ca factor de cercetare a scos în evidență biostimulatorul BCO – 2 K, cu o producție de 8250 kg/ha și o diferență de 13,99 % în plus față de biostimulatorul BCO – 4 DMA ;
- Compararea producției biostimulatorilor cu martorul tratat cu apă, evidențiază sporuri de 30,29 % la biostimulatorul BCO – 2 K, de 22,58 % la BCO- 4 K și de 14,29 % la biostimulatorul BCO – 4 DMA ;
- Intre biofazele de aplicare, nu există diferențe mari de producție ; biostimulatorii se pot aplica în oricare dintre ele ;
- Interacțiunea dintre cei trei factori cercetați evidențiază varianta $N_{90}P_{90}K_{90}$ x BCO–2 K x biofaza „burduf” cu o producție de 8950 kg/ha, diferența de 3764 kg/ha față de martor fiind foarte semnificativă.

Tabelul 5

Influența interacțiunii dintre fertilizare x biostimulatori x epoca de aplicare la grâu în anul 2010-2011

Fertilizare	Biostimulatori	Epoca de aplic.	Producția kg/ha	% față de Mt.	Dif. kg/ha	Semnific.
$N_0P_0K_0$	BCO-4 DMA	înfrățire	5186	100,00	Mt.	
		burduf	5799	111,80	613	**
		infl.deplină	5082	97,99	-104	
	BCO-4 K	înfrățire	5700	109,91	514	*
		burduf	5810	112,03	624	**
		infl.deplină	5890	113,57	704	**
	BCO-2 K	înfrățire	6336	122,17	1150	***
		burduf	5606	108,09	420	*
		infl.deplină	5430	104,70	244	

N ₆₀ P ₆₀ K ₆₀	BCO-4 DMA	înfrățire	6866	132,39	1680	***
		burduf	6638	127,99	1452	***
		infl.deplină	6373	122,88	1187	***
	BCO-4 K	înfrățire	8490	163,70	3304	***
		burduf	7736	149,17	2550	***
		infl.deplină	7361	141,93	2175	***
	BCO-2 K	înfrățire	8367	161,33	3181	***
		burduf	8178	157,69	2992	***
		infl.deplină	7920	152,71	2734	***
N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀	BCO-4 DMA	înfrățire	8081	155,82	2895	***
		burduf	8261	159,29	3075	***
		infl.deplină	8568	165,21	3382	***
	BCO-4 K	înfrățire	8637	166,54	3451	***
		burduf	8358	161,16	3172	***
		infl.deplină	8681	167,39	3495	***
	BCO-2 K	înfrățire	7295	140,66	2109	***
		burduf	8950	172,98	3764	***
		infl.deplină	7724	148,93	2538	***
N ₁₂₀ P ₉₀ K ₉₀	BCO-4 DMA	înfrățire	8327	160,56	3141	***
		burduf	8141	157,94	2955	***
		infl.deplină	8191	157,80	3005	***
	BCO-4 K	înfrățire	8184	150,38	2998	***
		burduf	7799	168,72	2613	***
		infl.deplină	8750	162,63	3564	***
	BCO-2 K	înfrățire	8434	170,20	3248	***
		burduf	8827	171,11	3641	***
		infl.deplină	8874	139,04	3688	***
N ₁₆₀ P ₉₀ K ₉₀	BCO-4 DMA	înfrățire	7211	139,56	2025	***
		burduf	7238	139,56	2052	***
		infl.deplină	7498	144,80	2312	***
	BCO-4 K	înfrățire	8403	162,06	3217	***
		burduf	7564	145,85	2378	***
		infl.deplină	8068	155,57	2882	***
	BCO-2 K	înfrățire	8034	154,91	2848	***
		burduf	8700	167,75	3514	***
		infl.deplină	7973	153,74	2787	***
DL 5 %			398,9 kg/ha			
DL 1 %			534,2 „			
DL 0,1 %			704,3 „			

Experiența 2 – Influența concentrației unor biostimulatori asupra producției la câteva soiuri de grâu în anul 2010-2011.

Cercetările din cadrul acestei experiențe vor să stabilească dacă concentrația biostimulatorilor la aplicare determină diferențe de producție și dacă soiurile de grâu sunt influențate de biostimulatori și concentrații. Rezultatele sunt prezentate pe fiecare factor în parte și la interacțiunea dintre factori.

Datele din tabelul 6 ne arată că cei trei biostimulatori au determinat producții ridicate la grâu, cea mai mare, de 8213 kg/ha înregistrându-se la biostimulatorul BCO – 4 K + Acetat de Zn, cu o diferență de 1119 kg/ha foarte semnificativă față de biostimulatorul martor BCO- 4 DMA (tabelul 6).

Tabelul 6

Influența biostimulatorilor asupra producției la grâu în anul 2010-2011

Biostimulatori	Producția kg/ha	% față de Mt.	Diferența kg/ha	Semnificația	Observații
BCO – 4 DMA	7094	100,00	Mt.		Locul III
BCO – 4 K	7978	112,46	884	**	Locul II
BCO – 4 K + Acetat de Zn	8213	115,77	1119	***	Locul I

DL 5 % -	340,4 kg/ha
DL 1 % -	564,4 kg/ha
DL 0,1%-	905,2 kg/ha

Tabelul 7

**Producția determinată de biostimulatori, comparativ cu varianta tratată cu apă,
în anul 2010-2011**

Biostimulatori	Producția kg/ha	% față de Mt.	Diferența kg/ha	Semnificația	Observații
BCO – 4 DMA	7094	113,64	852	***	Locul III
BCO – 4 K	7978	127,81	1736	***	Locul II
BCO – 4 K + Acetat de Zn	8213	131,57	1971	***	Locul I
Tratat cu apă	6242	100,00	Mt.		Locul IV

DL 5 % -	340,4 kg/ha
DL 1 % -	464,4 kg/ha
DL 0,1%-	590,2 kg/ha

Când biostimulatorii se compară cu varianta tratată cu apă extraradicular, sporurile de producție au fost de 31,57 % la BCO-4 K + Acetat de Zn, 27,81 % la BCO – 4 K și 13,64 % la BCO – 4 DMA.

Concentrațiile biostimulatorilor n-au diferențiat semnificativ producțiile (tabelul 8), cu o diferență de 3,17 kg/ha, dar neasigurată statistic fiind concentrația de 50 ppm.

Rezultatele ne arată că se poate folosi oricare din cele trei concentrații de biostimulatori cu un plus pentru 50 ppm (tabelul 8).

Tabelul 8

Influența concentrației biostimulatorilor asupra producției la grâu în anul 2010-2011

Concentrația ppm	Producția kg/ha	% față de Mt.	Diferența kg/ha	Semnificația	Observații
50 ppm	7949,6	103,18	245,10		Locul I
25 ppm	7631,7	99,05	72,80		Locul III
12,5 ppm	7704,5	100,00	Mt.		Locul II

DL 5 % - 185,0 kg/ha

DL 1 % - 259,7 kg/ha

DL 0,1%- 366,6 kg/ha

Soiurile de grâu s-au diferențiat între ele, Crina și Arieșan având producții apropiate, iar soiul Boema a avut cea mai mare producție, de 7997,8 kg/ha. Soiul Crina a realizat o producție mai mică decât Boema, cu 326,3 kg/ha, distinct semnificativă în minus, iar soiul Arieșan, cu o diferență de 380,4 kg/ha mai mică, foarte semnificativă în minus (tabelul 9).

Tabelul 9

Influența soiului asupra producției la grâu în anul 2010-2011

Soiuri	Producția kg/ha	% față de Mt.	Diferența kg/ha	Semnific.	Observații
Boema	7997,8	100,0	Mt.		Locul I
Crina	7671,5	95,92	-326,3	00	Locul II
Arieșan	7617,4	95,24	-380,4	000	Locul III

DL 5 % - 196,3 kg/ha

DL 1 % - 263,10 kg/ha

DL 0,1%- 347,1 kg/ha

Interacțiunea dintre cei trei factori cercetați, (tabelul 10) a evidențiat cea mai mare producție de cariopse de 9007 kg/ha, la interacțiunea BCO – 4 K + Acetat de Zn x 50 ppm x soiul Boema, cu o diferență de 1461 kg/ha, foarte semnificativă față de varianta martor /BCO-4 DMA x 12,5 ppm x Boema).

Dacă analizăm interacțiunile pe fiecare factor A (Biostimulatori) vom constata următoarele :

Biostimulatorul BCO-4 DMA a realizat cea mai mare producție(7546 kg/ha) cu 12,5 ppm concentrație și soiul Boema, iar cea mai mică producție cu 12,5 ppm și soiul Crina, (6580 kg/ha).

Biostimulatorul BCO – 4 K a determinat cea mai mare producție în interacțiune cu 12,5 ppm și soiul Crina, de 8536 kg/ha, iar cea mai mică, de 6946 kg/ha, cu soiul Crina. Biostimulatorul BCO – 4 K + Acetat de Zn a determinat cea mai mare producție, de 9007 kg/ha cu 50 ppm și soiul Boema, iar cea mai mică producție, de 7253 kg/ha, cu 12,5 ppm x soiul Arieșan.

Tabelul 10

Experiența nr.2. Biostimulatori x concentrații x soiuri în anul 2010-2011

Biostimulatori	Concentrații ppm	Soiuri	Producția kg/ha	%	Diferența kg/ha	Semnific.
BCO-4 DMA	50	Boema	7347	97,36	-199	
		Crina	7417	98,29	-129	
		Arieșan	6943	92,00	-603	0
	25	Boema	7133	94,52	-413	0
		Crina	7030	93,16	-516	0
		Arieșan	7130	94,48	-416	0
	12,5	Boema	7546	100,00	Mt.	
		Crina	6580	87,19	-966	00
		Arieșan	6720	89,05	-826	00
BCO-4 K	50	Boema	8447	111,94	901	**
		Crina	8110	107,47	564	*
		Arieșan	7282	96,50	-264	
	25	Boema	7895	104,62	349	
		Crina	6946	92,04	-600	0
		Arieșan	8377	111,02	831	**
	12,5	Boema	7996	105,96	450	*
		Crina	8536	113,11	990	**
		Arieșan	8220	108,93	674	*
BCO-4 K + Acetat de Zn	50	Boema	9007	119,36	1461	***
		Crina	8371	110,93	825	**
		Arieșan	8623	114,27	1077	**
	25	Boema	8380	111,05	834	**
		Crina	7794	103,28	248	
		Arieșan	8000	106,01	454	*
	12,5	Boema	8230	109,06	684	*
		Crina	8260	109,46	714	**
		Arieșan	7253	96,11	293	
DL 5 %			412,9 kg/ha			
DL 1 %			703,5 kg/ha			
DL 0,1 %			1155,5 kg/ha			

În primele zece interacțiuni, biostimulatorul BCO 4 K + Acetat de Zn s-a regăsit de șase ori, iar concentrațiile de 50 ppm și 12,5 ppm s-au găsit de câte patru ori, soiul Boema s-a găsit de patru ori, Crina și Arieșan de câte trei ori.

Concluzii asupra rezultatelor experienței nr.2

- ✚ Biostimulatorii și soiurile de grâu, ca factori analizați separat influențează pozitiv producția grâului de toamnă, în timp ce concentrațiile de 12,5 ppm, 25 ppm și 50 ppm nu determină diferențe de producție semnificative ;
- ✚ Biostimulatorii BCO – 4 K și BCO – 4 K + Acetat de Zn, comparați cu BCO – 4 DMA, realizează sporuri de 12,46 % și respectiv 15,77 % ; când biostimulatorii se compară cu varianta tratată extraradicular cu apă. s-au înregistrat sporuri mai mari de producție la toți biostimulatorii, cu 31,57 % la BCO-4 K + Acetat de Zn, cu 27,81 % la BCO – 4 K și 13,64 % la BCO – 4 DMA ;
- ✚ Concentrațiile biostimulatorilor n-au diferențiat semnificativ producția de cariopse, realizându-se 7949,6 kg/ha la 50 ppm, 7631,7 kg/ha la 25 ppm și 7704,5 kg/ha la 12,5 ppm ;
- ✚ Cea mai mare producție a realizat soiul Boema, cu 7997,8 kg/ha, celelalte două soiuri Crina și Arieșan, obținând producții de 7671,5 kg/ha și respectiv 7617,4 kg/ha ;
- ✚ Interacțiunea dintre cei trei factori a evidențiat varianta BCO – 4 K + Acetat de Zn x 50 ppm x Boema, cu o producție de 9007 kg/ha, cu 19,36 % mai mare decât producția variantei martor (BCO – 4 DMA x 12,5 ppm x Boema).

Experiența nr.3 „Influența epocii de aplicare și concentrației unor biostimulatori asupra grâului de toamnă în anul agricol 2010-2011.

În cea de a treia experiență s-a cercetat efectul concentrației unor biostimulatori aplicați la înfrățire, burduf și înflorire la soiul de grâu Boema, biostimulatorii noi fiind BCO – 2 K și BCO – 2 K + Acetat de zinc, comparativ cu biostimulatorul BCO – 4 DMA și cu varianta tratată cu apă.

Datele din tabelul 11 arată influența pozitivă a biostimulatorilor BCO – 2 K + Acetat de zinc și BCO – 2 K față de BCO – 4 DMA. Biostimulatorul BCO – 2 K + Acetat de zinc a realizat cu 13,80 % mai mult decât BCO – 4 DMA, iar BCO – 2 K, cu 9,92 % mai mult, diferențele de producție fiind foarte semnificative.

Tabelul 11

Influența biostimulatorilor asupra producției de grâu în anul 2010-2011

Biostimulatori	Producția kg/ha	% față de Mt.	Diferența kg/ha	Semnific.	Observații
BCO-2 K + Acetat de Zn	8416	113,89	1027	***	Locul I
BCO – 2 K	8122	109,92	733	***	Locul II
BCO – 4 DMA	7389	100,00	Mt.		Locul III

DL 5 % - 262,5 kg/ha

DL 1 % - 450,0 kg/ha

DL 0,1%- 700,0 kg/ha

Când rezultatele de producție au fost comparate cu producția variantei în care s-a aplicat extraradicular apă diferențele de producție au fost mai mari (tabelul 12).

Tabelul 12

Producția grâului de toamnă în funcție de biostimulatori, comparativ cu varianta martor

Biostimulatori	Producția kg/ha	%	Diferența kg/ha	Semnific.	Observații
BCO-2K + Acetat de Zn	8416	131,45	2014	***	Locul I
BCO – 2 K	8122	126,86	1720	***	Locul II
BCO –4 DMA	7389	115,41	987	***	Locul III
Tratat cu apă	6402	100,00	Mt.		Locul IV
DL 5 %	262,5 kg/ha				
DL 1 %	350,0 kg/ha				
DL 0,1	490,2 kg/ha				

Astfel, biostimulatorul BCO – 2 K + Acetat de zinc, a realizat un spor de producție de 2014 kg/ha foarte semnificativ, față de varianta cu apă. Biostimulatorul BCO – 2 K a determinat un spor foarte semnificativ de 26,86 %, iar BCO – 4 DMA, un spor de 15,41 %, foarte semnificativ.

Se observă că toți biostimulatorii determină sporuri de producție cel mai eficient fiind BCO – 2 K + Acetat de Zn.

Tabelul 13

Influența concentrației biostimulatorilor asupra producției la grâu în anul 2010-2011

Concentrația ppm	Producția kg/ha	%	Diferența kg/ha	Semnific.	Observații
12,5 ppm	8083	100,0	Mt.		Locul II
25 ppm	8203	101,48	120		Locul I
50 ppm	7940	98,23	-143		Locul III
DL 5 %	250,2 kg/ha				
DL 1 %	340,0 kg/ha				
DL 0,1	450,1 kg/ha				

Concentrația biostimulatorilor (tabelul 13), n-a diferențiat semnificativ producția, ceace ne arată că se poate folosi oricare dintre concentrații, mai avantajoasă fiind concentrația de 25 ppm.

Cercetând biofazele de aplicare a biostimulatorilor (tabelul 14) se constată că în cazul acesto biostimulatori, aplicarea lor în biofaza înfrățire a determinat cea mai mare producție de cariopse (8354 kg/ha), cea mai mică producție înregistrându-se în biofaza de înflorire.

Tabelul 14

Influența biofazei de aplicare a biostimulatorilor asupra producției de grâu în anul 2010-2011

Biofaze	Producția kg/ha	%	Diferența kg/ha	Semnific.	Observații
Infrățire	8354	100,00	Martor		
Burduf	8059	96,46	-295	00	
Inflorire	7813	93,52	-541	000	
DL 5 %	202,5 kg/ha				
DL 1 %	250,0 kg/ha				
DL 0,1	320,0 kg/ha				

Interacțiunea dintre factori (tabelul 15) a diferențiat producția, de la 8875 kg/ha în varianta BCO-2K + Acetat de zinc x 25 ppm x înfrățire, diferența de 1214 kg/ha fiind foarte semnificativă.

Tabelul 15

**Influența interacțiunii dintre biostimulatori x concentrația lor x biofaze de aplicare
la grâu în anul 2010-2011**

Biostimulatori	Concentrații ppm	Soiuri	Producția kg/ha	%	Diferența kg/ha	Semnific.
BCO-4 DMA	50	Înfrățire	7687	100,33	26	
		Burduf	7477	97,59	-184	
		Înflorire	73451	95,95	-310	
	25	Înfrățire	8684	113,35	1023	***
		Burduf	8043	104,98	382	*
		Înflorire	7344	95,86	-317	
	12,5	Înfrățire	7661	100,00	Mt.	
		Burduf	7520	98,15	-141	
		Înflorire	7440	97,11	-221	
BCO-2 K	50	Înfrățire	8020	104,68	359	*
		Burduf	7770	101,42	109	
		Înflorire	7820	102,07	159	
	25	Înfrățire	8360	109,12	699	**
		Burduf	8200	107,03	539	**
		Înflorire	8120	105,99	459	*
	12,5	Înfrățire	8481	110,70	820	***
		Burduf	8320	108,60	659	**
		Înflorire	8010	104,55	349	*
BCO-4 K + Acetat de Zn	50	Înfrățire	8720	113,82	1059	***
		Burduf	8520	111,21	859	***
		Înflorire	8100	105,73	439	*
	25	Înfrățire	8875	115,84	1214	***
		Burduf	8189	106,89	528	**
		Înflorire	8020	104,68	359	*
	12,5	Înfrățire	8700	113,57	1039	***
		Burduf	8500	110,95	839	***
		Înflorire	8120	105,99	459	*
DL 5 %			329,4 kg/ha			
DL 1 %			509,3 kg/ha			
DL 0,1 %			736,3 kg /ha			

Cea mai mică producție s-a obținut la interacțiunea BCO- 4 DMA x 25 ppm x înflorire, cu o diferență de 317 kg/ha în minus față de varianta martor.

Analizând interacțiunile între concentrații și biofaze la fiecare biostimulator s-au constatat următoarele aspecte.

La biostimulatorul BCO-4 DMA, cea mai mare producție s-a obținut la interacțiunea 25 ppm x înfrățire, cu 8684 kg/ha, diferența de 1023 kg/ha fiind foarte semnificativă față de martor.

La biostimulatorul BCO-2 K, cea mai mare producție, de 8360 kg/ha la interacțiunea 25 ppm x înfrățire, diferența de 699 kg/ha fiind distinct semnificativă.

La biostimulatorul BCO-2 K + acetat de Zn, cea mai mare producție s-a obținut la interacțiunea 25 ppm x înfrățire, cu 8875 kg/ha, diferența de 1214 kg/ha fiind foarte semnificativă.

Se constată că biostimulatorii BCO-2 K și BCO- 2 K + Acetat de Zn dau cele mai bune rezultate când se folosește concentrația de 25 ppm, cu aplicare la înfrățire.

Concluzii asupra rezultatelor experienței nr.3

- ✚ Biostimulatorii BCO – 2 K + Acetat de Zn și de biostimulatorii BCO – 4 K și BCO – 4 K + Acetat de zinc ;
- ✚ Biostimulatorii BCO – 2 K + Acetat de Zn și BCO – 2 K au realizat sporuri de 13,89 % și 9,92 % față de BCO – 4 DMA, asigurate statistic, iar cei trei biostimulatori, comparați cu varianta martor – tratament cu apă, au realizat sporuri de 31,45 % la BCO – 2 K + Acetat de Zn ;
- ✚ Nefiind diferențe asigurate statistic între producțiile realizate cu diferite concentrații ale biostimulatorilor (12,5 ; 25 ; 50 ppm) oricare dintre concentrații poate fi utilizată pentru tratamente extraradiculare ;
- ✚ Dintre biofazele de aplicare a biostimulatorilor BCO – 4 DMA, BCO – 2 K și BCO – 4 K + Acetat de Zn, s-a remarcat aplicarea în faza de înfrățire, cu cea mai mare producție, de 8354 kg/ha, cu 295 kg/ha mai mare decât producția de la biofaza „burduf” și cu 541 kg/ha decât la biofaza înflorire.
- ✚ Interacțiunea dintre factori a evidențiat ca cea mai bună variantă, cu 8875 kg/ha BCO – 2 K + Acetat de Zn x 25 ppm x înfrățire, urmată de BCO – 2 K + Acetat de Zn x 50 ppm x înfrățire, cu 8720 kg/ha, diferențele față de martor fiind foarte semnificative.

Tabelul 16

Sinteza datelor experimentale din anul 2010-2011 privind efectul fertilizării și biostimulatorilor asupra grâului

EXPERIENȚA 1				EXPERIENȚA 2				EXPERIENȚA 3			
Factor și graduări	Producția kg/ha	% față de Mt.	Dif. kg/ha	Factor și graduări	Produc. kg/ha	% față de Mt.	Dif. kg/ha	Factor și graduări	Produc. kg/ha	% față de Mt.	Dif. kg/ha
EFFECTUL BIOSTIMULATORILOR											
BCO-2 K	8250	130,29	1918	BCO-4K+Zn	8213	131,57	1971	BCO-2K+Zn	8416	131,45	2014
BCO-4 K	7762	122,58	1430	BCO-4 K	7978	127,81	1736	BCO-2 K	8122	126,86	1720
BCO- 4 DMA	7237	114,29	908	BCO-4 DMA	7094	113,64	852	BCO-4 DMA	7389	115,41	987
APĂ	6332	100,00	Mt.	APĂ	6242	100,00	Mt.	APĂ	6402	100,00	Mt.
DL 5 %				DL 5 %				DL 5 %			
DL 1 %				DL 1 %				DL 1 %			
DL 0,1 %				DL 0,1 %				DL 0,1 %			
EFFECTUL ÎNGRĂȘĂMINTELOR ȘI CONCENTRAȚIEI BIOSTIMULATORILOR											
N ₁₂₀ P ₉₀ K ₉₀	8525	148,31	2544	12,5 PPM	7704,5	100,90	Mt.	12,5 ppm	8083	100,00	Mt.
N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀	8292	144,25	2777	25 PPM	7631,7	99,05	-72,8	25 ppm	8203	101,48	120
N ₀ P ₀ K ₀	5748	100,00	Mt.	50 PPM	7949,6	103,18	245,10	50 ppm	7940	98,23	-143
DL 5 %			92,9	DL 5 %				DL 5 %			
DL 1 %			126.2	DL 1 %				DL 1 %			
DL 0,1 %			171,1	DL 0,1 %				DL 0,1 %			
EFFECTUL EPOCHI DE ALICARE A BIOSTIMULATORILOR											
Înfrățire	7570	100,00	Mt.	Boema	7997,8	100,00	Mt.	Înfrățire	8354	100,0	Mt.
Burduf	7545	99,66	-25	Crina	7671,5	95,92	-326,3	Burduf	8059	96,46	-295
Înflorire	7665	101,25	95	Arieșan	7617,4	95,24	-380,4	Înflorire	7813	93,52	-541
DL 5 %			94,6	DL 5 %			196,3	DL 5 %			202,5
DL 1 %			125,9	DL 1 %			263,1	DL 1 %			250,0
DL 0,1 %			163,7	DL 0,1 %			347,1	DL 0,1 %			320,0
EFFECTUL INTERACȚIUNII DINTRE FACTORI (primele două interacțiuni și martorul)											
N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀ x BCO-2K x Burduf	8950	172,98	3764	BCO-4K+Zn x 50 ppmx Boema	9007	119,36	1461	BCO 2K+Zn x 12,5 ppm x înfrățire	8875	115,84	1214
N ₁₂₀ P ₉₀ K ₉₀ x BCO – 2K x Înflorire	8874	171,11	3688	BCO 4 K +Zn 50 ppm x Arieșan	8623	114,27	1077	BCO-2 K +Zn x 50 ppm x înfrăț.	8720	113,82	1059
N ₀ P ₀ K ₀ x BCO -4DMA x Înfrățire	5186	100,00	Mt.	BCO-4 DMA x 12,5 ppm xBoema	7546	100,00	Mt.	BCO-4 DMA x 12,5 ppm x înfrățire	7661	100,00	Mt.
DL 5 %			398,9	DL 5 %			412,9	DL 5 %			329,4
DL 1 %			534,2	DL 1 %			703,5	DL 1 %			509,3
DL 0,1 %			704,3	DL 0,1 %			1155,5	DL 0,1 %			736,3

Experimente biologice la culturi de tomate

Pe parcursul etapei IV s-au efectuat studii experimentale asupra acțiunii compusului selectat din clasa acizilor sulfonamido fenoxiacetici substituiți, biodegradabili și netoxici, care a avut cea mai bună activitate biologică, condiționat ca sare de potasiu și de dimetilamina, asupra dezvoltării și producției la plantele de tomate, fiind cel de-al treilea an de experimentare în aceleași condiții și pe același material biologic studiat anterior.

Acest material biologic de cercetare a fost soiul semitârziu autohton de tomate, Buzau 1600, cu o producție medie de 70 – 90 t fructe/ha, creat la Stațiunea de Cercetări Legumicole Buzau în 1972.

În acest ultim an s-au efectuat aceleași studii comparative privind puterea și facultatea germinativă, înrădăcinarea și dezvoltarea răsadurilor și producția la tomate în cultura de câmp.

I. Influența compusilor asupra puterii și facultății germinative la semințele de tomate

S-au aplicat tratamente cu stimulatorul de creștere acidul 4 –clor, 2-sulfonamido-fenoxiacetic, condiționat ca sare de potasiu și respectiv de dimetilamină, în două diluții (20 ppm și 25 ppm), cu și fără adaos de soluție de acetat de zinc; semințele au fost menținute în soluțiile compusilor timp de 6 ore și au fost ulterior uscate la temperatura camerei, apoi s-au făcut observații asupra germinăției în condiții similare de lumină, temperatură și umiditate, comparativ cu martorii considerați, ale căror semințe au fost înmuiate cu apă distilată, respectiv soluție de acetat de zinc 5 ppm, aceeași perioadă de timp și au fost menținute în aceleași condiții.

Germinatia s-a realizat pe strat de hârtie de filtru umezit zilnic cu apă fiartă și răcită, cu câte 20 de semințe pentru fiecare variantă de tratare. Temperatura medie pe durata experimentelor de germinare a fost de $19,3^{\circ}\text{C}$, cu o medie de aproximativ 10 ore de iluminare pe zi.

Soluțiile de tratare conținând sărurile de potasiu și respectiv de dimetilamină ale stimulatorului de creștere, (acidul 4-clor, 2-sulfonamido-fenoxiacetic) sunt folosite atât singure cât și cu adaos de acetat de zinc.

Variantele de tratare în cadrul acestui experiment au fost:

m_{H_2O} – martor apa;

v_1 – BCO-4 K 20 ppm;

v_3 – BCO-4 K 20 ppm + Zn 5 ppm;

v_5 – BCO-4 DMA 20 ppm;

v_7 – BCO-4 DMA 20 ppm + Zn 5 ppm;

m_{Zn} – martor soluție acetat de zinc 5 ppm;

v_2 – BCO-4 K 25 ppm;

v_4 – BCO-4 K 25 ppm + Zn 5 ppm;

v_6 – BCO-4 DMA 25 ppm;

v_8 – BCO-4 DMA 25 ppm + Zn 5 ppm;

Masuratorile si observatiile au urmarit numarul de semințe germinate pe varianta, apariția si dimensiunile radicelelor, gemulelor și plantulelor cu doua frunze. S-au efectuat trei masuratori (I, II, III) la cinci, zece, respectiv cincisprezece zile de la tratarea semintelor. Datele obtinute sunt cuprinse in tabelul 1:

Tabel 1

Studii experimentale privind germinatia semintelor de tomate la tratarea cu saruri de potasiu

Variante de tratare		m_{H_2O}	m_{Zn}	v_1	v_2	v_3	v_4	v_5	v_6	v_7	v_8
Timp de tratare		6 ore									
I	Nr. semințe germinate/20	14	12	19	17	18	16	16	16	16	16
	Lungime radicela (cm)	1,2	1,75	1,6	1,55	1,8	1,25	1,13	1,05	1,85	1,66
	Nr. gemule sub 1 cm	6	4	2	3	2	7	2	3	4	5
	Nr. gemule 1 – 2 cm	6	7	8	9	12	5	7	8	6	7
	Nr. gemule ≥ 3 cm plantule cu 2 frunze	2 ₀	1 ₂	9 ₂	5 ₂	4 ₂	4 ₂	7 ₂	5 ₂	6 ₂	4 ₂
Timp de tratare		6 ore									
II	Nr. semințe germinate/20	15	14	19	17	19	17	18	17	17	16
	Nr. gemule sub 1 cm	1	3	-	1	2	1	1	1	1	2
	Nr. gemule 1 – 2 cm	8	6	6	3	7	3	4	2	3	2
	Nr. plantule cu 2 frunze	6	5	13	13	10	13	13	14	13	12
Timp de tratare		6 ore									
III	Nr. semințe germinate/20	15	14	19	17	19	17	18	17	17	16
	Nr. gemule sub 1 cm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Nr. gemule 1 – 2 cm	4	4	2	2	6	3	2	3	2	2
	Nr. plantule cu 2 frunze	11	10	17	15	13	14	16	14	15	14

La variantele cu seminte tratate, acestea au depasit procentul de germinare al martorilor, tratat cu apă distilată, dar și pe cel al martorului tratat cu soluție de acetat de zinc.

Martorul tratat cu soluție de acetat de zinc și trei din cele patru variante cu acest adaos au prezentat o medie a radicelelor mai mare comparativ cu restul variantelor tratate și cu martorul tratat cu apă.

La ultima observatie, procentul cel mai bun de germinație s-a înregistrat la variantele: v_1 – BCO-4 K 20 ppm – 95%; v_3 – BCO-4 K 20 ppm + Zn 5 ppm – 95%; v_5 – BCO-4 DMA 20 ppm 5 ppm – 90%.

Referitor la stadiile de dezvoltare pentru plantulele de la fiecare varianta, s-a observat ca pentru variantele tratate cu soluții mai diluate – 20 ppm, s- au dezvoltat plantule mai rapid decat la ambii martori sau în general decât la cele care au avut și un adaos de sare de zinc. Semințele tratate cu soluții mai concentrate – 25ppm au avut un ritm ceva mai lent de dezvoltare, atingând totuși valori apropiate celorlalte variante tratate după aproximativ 10 zile.

Ca medie a variantelor, tratamentele cu sarea de dimetilamină a stimulatorului de creștere, cu sau fără adaos de sare de zinc, au condus la valori mai mici în ceea ce privește germinația, dar ritmul de dezvoltare al plantulelor a fost comparabil cu cel determinat de sarea de potasiu, în diluțiile considerate.

Pentru variantele tratate cu sarea de potasiu a stimulatorului de crestere, cu sau fara adaos de solutie de acetat de zinc, s-au evidentiat urmatoarele concluzii:

1. Semintele tratate cu diluția de 20 ppm au avut un procent de germinare mai bun, de 95% comparativ cu cel al variantelor tratate cu diluția de 25 ppm – 85%, la ambele tipuri de variante - cu sau fără adaos de sare de zinc;

2. Pentru soluția diluată de tratare cu stimulator de creștere, adaosul de sare de zinc a condus la o dezvoltare mai lentă a plantulelor, dar același adaos nu a avut efecte semnificative pentru variantele care au fost tratate cu diluția de 25 ppm;

3. Varianta care a dus la dezvoltarea cea mai rapidă și în procentul cel mai mare a plantulelor a fost v_1 – BCO-4 K 20 ppm – 95% .

Solutiile de tratare continand sarea de dimetilamina a stimulatorului de crestere, cu sau fara adaos de solutie de acetat de zinc, au fost studiate in aceleasi conditii sub aspectul efectului asupra germinației.

Pentru stimulatorii de crestere aplicati ca sare de dimetilamina, se pot concluziona urmatoarele:

1. Ca valori medii, semintele tratate cu diluția de 20 ppm au avut un procent de germinare mai bun, de 90% și 85% comparativ cu cel al variantelor tratate cu diluția de 25 ppm – 85% și respectiv 80%, la ambele tipuri de variante - fără și respectiv cu adaos de sare de zinc;

2. Pentru ambele diluții ale stimulatorului de creștere folosite, adaosul de sare de zinc a condus la o dezvoltare ușor mai lentă a plantulelor, deși procentul de germinație a fost ceva mai mic;

3. Varianta care a condus la procentul cel mai mare de germinație a semințelor a fost v_5 – BCO-4 DMA 20 ppm 5 ppm – 90%.

II. Influenta compusilor asupra inradacinarii si dezvoltarii rasadurilor de tomate

A fost studiată și influenta compusului aplicat ca sare de potasiu si respectiv de dimetilamină pe semintele de tomate prin înmuiere in solutii de concentratie 20 si 25 ppm, asupra înrădăcinării si a dezvoltarii rasadurilor. S-au folosit două variante martor, tratate cu apa distilata si cu solutie de acetat de zinc de concentratie 5 ppm.

Experimentul s-a realizat in tavite pentru rasaduri cu sol sterilizat si umezit dupa insamântare cu apa fiarta si racita. Variantele au fost asezate pe rânduri, câte 20 de seminte tratate si uscate anterior insamantarii pentru fiecare varianta.

S-au efectuat stropiri zilnice cu apa fiarta si racita, pe durata observatiilor (30 de zile). S-a urmarit aparitia gemulelor si plantulelor cu 2, 4 si 6 frunze.

Rezultatele obtinute la cele patru date de observare (o data la sapte zile) sunt prezentate in tabelul 2.

Tabel 2

Influenta tratamentelor cu biostimulator asupra inradacinarii si dezvoltarii rasadurilor

Nr. crt.	Varianta	7 zile				14 zile			
		2 fr.	4 fr.	5 fr.	Talie	2 fr.	4 fr.	5 fr.	Talie
1	BCO 4 K – 20 ppm	20			4,4	-	20		6,67
2	BCO 4 K – 25 ppm	14			4,2	4	10		4,75
3	BCO 4 K+Zn –20 ppm	16			3,8	3	14		4, 83

4	BCO 4 K+Zn –25 ppm	14			3,5	3	11		4,55
5	BCO 4 DMA – 20 ppm	15			3,4	-	16		4,15
6	BCO 4 DMA – 25 ppm	9			3,25	1	9		3,85
7	BCO 4 DMA+Zn – 20 ppm	11			3,33	2	9		3,73
8	BCO 4 DMA+Zn – 25 ppm	7			3,05	-	7		3,25
9	Martor apa	15			3,5	2	14		4,25
10	Martor sare de zinc	14			3,15	1	14		4,05

Nr. crt.	Varianta	21 zile				28 zile			
		2 fr.	4 fr.	5 fr.	Talie	2 fr.	4 fr.	≥ 5 fr.	Talie
1	BCO 4 K – 20 ppm	-	3	17	9,25		-	20	12,33
2	BCO 4 K – 25 ppm	-	10	4	8,5		1	13	9,25
3	BCO 4 K+Zn –20 ppm	-	9	8	9,05		-	17	10,25
4	BCO 4 K+Zn –25 ppm	-	12	2	8,75		1	13	9,5
5	BCO 4 DMA – 20 ppm	-	4	12	9,75		-	16	12,75
6	BCO 4 DMA – 25 ppm	-	4	6	9,33		-	10	12,33
7	BCO 4 DMA+Zn – 20 ppm	-	6	5	9,25		-	11	12,25
8	BCO 4 DMA+Zn – 25 ppm	-	4	3	9,0		-	7	11,83
9	Martor apa	1	12	3	8,25		3	13	9,75
10	Martor sare de zinc	-	7	8	8,05		1	14	9,33

La inceput, dupa sapte zile de la insamantare, variantele de tratare s-au prezentat astfel:

- variantele la care au aparut cele mai multe plante cu 2 frunze din seminte tratate, au fost: v_1 , v_3 , v_5 , care a fost urmat de $m_{ap\bar{a}}$; restul variantelor și cel de-al doilea martor au prezentat o dezvoltare ceva mai lentă inițial . Singurul tratament cu 100% plante aparute a fost cel cu BCO 4 K –20 ppm.

- în ceea ce privește talia plantelor în funcție de varianta de tratare, s-au obținut plante mai înalte la următoarele variante: v_1, v_2, v_3, v_4 și $m_{ap\bar{a}}$;

- variantele care au prezentat și cele mai puține plante apărute și cu valori mai mici ale taliei măsurate după șapte zile au fost: v_6, v_8 și v_7 ;

- după patru săptămâni de dezvoltare a răsadurilor, variantele care au dat rezultate mai bune au fost următoarele, pentru ambele forme de condiționare ale stimulatorului de creștere folosit: **BCO 4 – sare de potasiu** - v_1 - BCO 4 K – 20 ppm (20 plante cu 5 și 6 frunze/20 seminte, cu talie înaltă); v_3 - BCO 4 K – 25 ppm (17 plante cu 5 și 6 frunze/20 seminte, dar cu talie mică); **BCO 4 – sare de dimetilamină** - v_5 - BCO 4 DMA – 25 ppm (16 plante cu 5 și 6 frunze/20 seminte, cu talie înaltă); v_7 - BCO 4 DMA - 20 ppm + Zn (11 plante cu 5 și 6 frunze/20 seminte, cu talie înaltă) ;

- cele mai slab reprezentate variante ca număr de răsaduri apărute au fost v_8 - BCO 4 DMA – 25 ppm + Zn (7 plante cu 5 și 6 frunze/20 seminte, cu talie medie) și v_6 - BCO 4 DMA – 25 ppm (10 plante cu 5 și 6 frunze/20 seminte, cu talie înaltă).

- cele mai scunde plante au fost măsurate la varianta v_2 - BCO 4 K – 25 ppm, cu o medie de 9,25 cm.

În concluzie, se observă că stimulatorul de creștere BCO 4 condiționat cu sare de potasiu conduce la o dezvoltare ușor mai rapidă a plantelor (stadiul de 5-6 frunze), în special la concentrații mai mici, iar ca sare de dimetilamină, plantele sunt în medie mai înalte. Sarea de potasiu înregistrează valori mai mari ale taliei plantelor doar la diluția de 20 ppm. Doar trei variante tratate au depășit sau egalat numărul de răsaduri apărute comparativ cu martorii, iar ca talie, șase variante au înregistrat valori medii mai mari ca ale acestora.

Pentru plantele de tomate cultivate în câmp s-au efectuat trei tratamente și s-a urmărit dezvoltarea generală a plantelor, producția exprimată în g fructe/plantă și apoi în tone/hectar. Variantele au fost așezate randomizat, în câte trei repetiții pentru fiecare variantă de tratare, cu câte cinci plante la fiecare repetiție. Pentru a nu exista interferențe între diferitele variante de tratare, acestea au fost separate cu câte un rând de plante tampon, care nu au fost tratate sau măsurate.

Variantele considerate au fost următoarele :

m_{apa}	Martor apa distilata	V₁	BCO 4 K – 20 ppm
m_{Zn}	Martor sare de zinc	V₂	BCO 4 K – 25 ppm
		V₂	BCO 4 K+Zn –20 ppm
		V₄	BCO 4 K+Zn –25 ppm
		V₅	BCO 4 DMA – 20 ppm
		V₆	BCO 4 DMA – 25 ppm
		V₇	BCO 4 DMA+Zn –20 ppm
		V₈	BCO 4 DMA+Zn –25 ppm

Și în acest an s-a observat un număr mai mare de flori, respectiv de fructe legate la cele patru etaje permise la fiecare plantă la variantele tratate cu stimulatorul de creștere selectat, cu un număr ușor mai mare la unele variante care au avut și adaos de sare de zinc.

Comparând cele două diluții folosite, cea de 20 ppm a condus la rezultate mai bune, atât la variantele fără adaos de sare de zinc cât și la cele simple, comparativ cu variantele tratate cu diluția de 25 ppm și comparativ cu martorii.

Rezultatele privind producția au fost înregistrate separat pentru primele două etaje (tabel 3), apoi pentru etajele 3 și 4 (tabel 4), măsurându-se producția medie pe plantă (g) și producția medie în tone/hectar. În final s-au făcut observații asupra producției totale a celor patru etaje pentru fiecare variantă (tabel 5).

La etajele I și II s-au obținut diferențe mai mari între martori și variantele tratate ca la ultimele două etaje, confirmând astfel rezultatele obținute în anii anteriori.

Datele privitoare la producția etajelor III și IV au înregistrat diferențe mai mici față de martori, dar toate variantele tratate au avut rezultate superioare acestora.

Condițiile climatice din acest an și regimul de precipitații a fost favorabil dezvoltării tomatelor, astfel încât s-au obținut producții apropiate de potențialul productiv al soiului la aproape toate repetițiile la variantele martor. Astfel, se poate observa mai eficient efectul tratamentelor cu stimulatorul de creștere selectat asupra producției de fructe, ca obiectiv important al acestui studiu.

Tabel 3

Producția la tomate în câmp la recoltarea etajelor I și II

Var.	Producție medie (g/planta)				Producție medie (t/ha)			
	R ₁	R ₂	R ₃	Medie	R ₁	R ₂	R ₃	Medie
m_{apa}	878	756	813	815.67	35.12	30.24	32.52	32.63
m_{Zn}	964	907	896	922.33	38.56	36.28	35.84	36.89
V₁	1893	1788	2035	1905.33	75.72	71.52	81.4	76.21
V₂	1412	1393	1385	1396.67	56.48	55.72	55.4	55.87
V₃	1791	1853	1886	1843.33	71.64	74.12	75.44	73.73
V₄	1441	1387	1412	1413.33	57.64	55.48	56.48	56.53
V₅	1185	1094	1068	1115.67	47.4	43.76	42.72	44.63
V₆	1054	1075	1193	1107.33	42.16	43.0	47.72	44.29
V₇	952	1085	917	984.67	38.08	43.4	36.68	39.39
V₈	1073	994	1045	1037.33	42.92	39.76	41.8	41.49

Tabel 4

Producția la tomate în câmp la recoltarea etajelor III și IV

Varianta	Producție medie (g/planta)				Producție medie (t/ha)			
	R ₁	R ₂	R ₃	Medie	R ₁	R ₂	R ₃	Medie
m_{apa}	574	653	612	613	22.96	26.12	24.48	24.52
m_{Zn}	621	688	714	674.33	24.84	27.52	28.56	26.97
V₁	1293	1336	1305	1311.33	51.72	53.44	52.2	52.45
V₂	976	847	905	909.33	39.04	33.88	36.2	36.37
V₃	1015	1110	996	1040.33	40.6	44.4	39.84	41.61
V₄	883	920	858	887.0	35.32	36.8	34.32	35.48
V₅	1025	910	955	963.33	41.0	36.4	38.2	38.53
V₆	835	887	984	902.0	33.4	35.48	39.36	36.08
V₇	975	1008	933	972.0	39.0	40.32	37.32	38.88
V₈	972	894	905	923.67	38.88	35.76	36.2	36.95

Producția medie pe planta a înregistrat valori mai mari la variantele tratate, diferențiat pentru cele două forme de condiționare ale stimulatorului de creștere folosit: BCO-4 ca sare de potasiu a dat rezultate mai bune, în special la diluția de 20 ppm, cu sau fără adaos de sare de zinc, față de diluția de 25 ppm, dar și sarea de dimetilamină a condus la rezultate superioare marilor. Totodată, aceste efecte s-au înregistrat atât la primele cât și la ultimele două etaje.

S-a calculat în final și producția totală la tomate în câmp în tone/ha, ca medie a celor trei repetiții, considerând o suprafață cultivată cu 40 000 plante/ha.

Tabel 5

Producția totală la tomate în câmp în funcție de tratament - tone/ha (la 40 000 plante / ha)

Varianta	Producția totală (t/ha)			
	R ₁	R ₂	R ₃	Medie
m_{apa}	58.08	56.36	57	57.15
m_{Zn}	63.4	63.8	64.4	63.87
V₅	127.44	124.96	133.6	128.67
V₄	95.52	89.6	91.6	92.24
V₂	112.24	118.52	115.28	115.35
V₄	92.96	92.28	90.8	92.01
V₅	88.4	80.16	80.92	83.16
V₆	75.56	78.48	87.08	80.37
V₇	77.08	83.72	74	78.27
V₈	81.8	75.52	78	78.44

Se observa creșteri semnificative ale producției la variantele tratate față de martori iar toate variantele tratate au depășit capacitatea de producție a soiului, de 70 – 90 t/ha. Condițiile de mediu înregistrate în câmpul experimental au fost foarte favorabile dezvoltării tomatelor, și pe parcursul dezvoltării plantelor și a coacerii fructelor, s-au efectuat lucrări de întreținere, legare, copilire și udare.

Influența diferiților factori considerați s-a apreciat prin calcul statistic, utilizând metoda blocurilor randomizate cu diferența limită. S-au obținut următoarele rezultate (tabel 6):

Tabel 6

**Influența tratamentului aplicat asupra producției totale la tomate în cultura de câmp
(40 000 plante/ha)**

Denumirea variantei	Productia	%fața de martor	Diferențe	Semnificație
BCO 4 K – 20 ppm	128.67	225,14	71,52	xxx
BCO 4 K+Zn –20 ppm	115.35	201,75	58,2	xxx
BCO 4 K – 25 ppm	92.24	161,40	35,09	xxx
BCO 4 K+Zn –25 ppm	92.01	160,99	34,86	xxx
BCO 4 DMA – 20 ppm	83.16	145,51	26,01	xxx
BCO 4 DMA – 25 ppm	80.37	140,63	23,22	xxx
BCO 4 DMA+Zn –25 ppm	78.44	137,25	21,29	xxx
BCO 4 DMA+Zn –20 ppm	78.27	136,95	21,12	xxx
Martor acetat zinc 5 ppm	63.87	111,76	6,72	x
Martor apa	57.15	100.0	0	Martor
DL 5% : 6,5 t/ha DL 1% : 8,9 t/ha DL 0.1% : 12,1 t/ha				

CONCLUZII

1. S-au elaborat metodele de sinteza ale celor mai active produse.
2. S-au elaborat scheme tehnologice de obtinere a produselor selectate.
3. S-au realizat studii cinetice si de modelare empirica si neuronala prin care s-au stabilit parametrii principalelor etape tehnologice pentru obtinerea produselor selectate.
4. S-au efectuat studii analitice asupra intermediarilor implicati in sinteza compusilor selectati a avea cea mai buna activitate biologica;
5. S-au efectuat studii analitice si farmacologice asupra compusilor selectati a avea cea mai buna activitate biologica;
6. Din datele tabelului 16 rezultă că biostimulatorii utilizați au adus sporuri de producție cuprinse între 31,57 % la BCO – 4 K + Acetat de Zn și 13,64 % la biostimulatorul BCO – 4 DMA ; fertilizarea radiculară cu $N_{120}P_{90}K_{90}$ a adus un spor de producție de 48,31 % față de varianta martor ($N_0P_0K_0$) ; concentrațiile biostimulatorilor, de 12,5 ppm, 25 ppm și 50 ppm au realizat sporuri apropiate de producție ; aplicarea biostimulatorilor în biofaza de înfrățire, pare a fi cea mai bună ; soiul Boema s-a detașat ca producție, de soiurile Crina și Arieșan.
7. Interacțiunea dintre factorii cercetați a determinat sporuri însemnate de producție, cele mai bune variante fiind :
8. La experiența 1, interacțiunea $N_{90}P_{90}K_{90}$ x BCO – 2 K x burduf, cu 8950 kg/ha, diferența față de martor fiind foarte semnificativă ;
9. La experiența 2, interacțiunea BCO – 4 K + Acetat de Zn x Boema a realizat producția maximă de 9007 kg/ha, cu o diferență foarte semnificativă față de martor, de 1461 kg/ha ;
10. La experiența nr. 3, interacțiunea B – 2 K + Acetat de Zn a realizat o producție de 8875 kg/ha, cu 1214 kg/ha mai mare decât în varianta martor.
11. Semintele tratate cu diluția de 20 ppm a stimulatorului de creștere aplicat ca sare de potasiu au avut un procent de germinare mai bun, de 95% comparativ cu cel al variantelor tratate cu diluția de 25 ppm – 85%, la ambele tipuri de variante - cu sau fără adaos de sare de zinc;
12. Pentru soluția diluată de tratare cu stimulator de creștere sare de potasiu, adaosul de sare de zinc a condus la o dezvoltare mai lentă a plantulelor, dar același adaos nu a avut efecte semnificative pentru variantele care au fost tratate cu diluția de 25 ppm;

13. Varianta care a dus la dezvoltarea cea mai rapidă și în procentul cel mai mare a plantulelor a fost v_1 – BCO 4 K 20 ppm – 95% .

14. Ca valori medii, semintele tratate cu diluția de 20 ppm a stimulatorului de creștere aplicat ca sare de dimetilamina au avut un procent de germinare mai bun, de 90% și 85% comparativ cu cel al variantelor tratate cu diluția de 25 ppm – 85% și respectiv 80%, la ambele tipuri de variante - fără și respectiv cu adaos de sare de zinc;

15. Pentru ambele diluții folosite ale stimulatorului de creștere sare de dimetilamina, adaosul de sare de zinc a condus la o dezvoltare ușor mai lentă a plantulelor, deși procentul de germinație a fost ceva mai mic;

16. Varianta care a condus la procentul cel mai mare de germinație a semințelor a fost v_5 – BCO 4 DMA 20 ppm 5 ppm – 90%.

17. Variantele care au dat rezultate mai bune privind înradacinarea și dezvoltarea rasadurilor au fost următoarele, pentru ambele forme de condiționare ale stimulatorului de creștere folosit: - *BCO 4 – sare de potasiu* - v_1 - BCO 4 K – 20 ppm (20 plante cu 5 și 6 frunze/20 seminte, cu talie înaltă); v_3 - BCO 4 K – 25 ppm (17 plante cu 5 și 6 frunze/20 seminte, dar cu talie mică); - *BCO 4 – sare de dimetilamină* – v_5 - BCO 4 DMA – 25 ppm (16 plante cu 5 și 6 frunze/20 seminte, cu talie înaltă); v_7 - BCO 4 DMA - 20 ppm + Zn (11 plante cu 5 și 6 frunze/20 seminte, cu talie înaltă)

18. Stimulatorul de creștere BCO 4 condiționat ca sare de potasiu conduce la o dezvoltare ușor mai rapidă a plantelor (stadiul de 5-6 frunze), în special la concentrații mai mici, iar ca sare de dimetilamina, plantele sunt în medie mai înalte.

19. Stimulatorii de creștere aplicați la tomate în cultura de câmp au condus la producții mai mari comparativ cu martorul stropit cu apă distilată dar și comparativ cu varianta tratată cu soluție de acetat de zinc 5 ppm;

20. Dintre cele două forme de condiționare ale stimulatorului de creștere considerat, cele mai bune rezultate s-au obținut folosind sarea de potasiu, urmată de sarea de dimetilamină;

21. Diluția care a dus la producții mai mari a fost 20 ppm, urmată de 25 ppm ;

22. Adaosul de sare de zinc soluție 5 ppm a sporit producțiile la cele mai multe dintre variantele la care a însoțit tratamentul cu stimulator de creștere, iar martorul tratat doar cu această soluție a avut producții mai mari decât martorul stropit cu apă distilată;

23. Combinațiile de tratare la care s-au obținut rezultate foarte semnificative la calculul statistic au fost variantele care au fost tratate cu soluție de stimulator de creștere, cu sau fără adaos de sare de zinc. Varianta care a crescut producția doar în procente mici a fost martorul tratat cu soluție de acetat de zinc 5 ppm.

BIBLIOGRAFIE

1. Abrudan Anca și colab., 1998 – Îngrășăminte complexe foliare cu efecte de protecție a mediului împotriva poluării chimice și de diminuare a efectelor negative ale stresării moderate prin seceta a culturilor agricole. *Lucrări științifice*, vol.41, Seria Agronomie, UȘAMV Iași.
2. Axinte M. și colab., 1998 – Posibilități de sporire a productivității soiei (*Glycine hispida* Maxim.), prin stimularea procesului de fructificare. *Lucrări științifice*, vol.41, Seria Agronomie, UȘAMV Iași.
3. Birescu L. și colab. – Researches regarding the stimulation of the physiological processes of germination, springing and plantlets growing. *Lucrări științifice*, vol.42, seria Agronomie, UȘAMV Iași, 1999
4. Borlan Z. și colab. 1995 – Îngrășămintele simple și complexe foliare. Ed.Ceres., Buc.
5. Borlan Z., 1988 – Îngrășăminte complexe foliare noi în producția vegetală. *Cereale și plante tehnice*, nr.10.
6. Borlan Z., 1989 – Fertilizarea foliară de stimulare a culturilor. Producția vegetală. *Cereale și plante tehnice*, XL.
7. Curteanu S., Oniscu C., Dumitrașcu A., *Rev. Chim. Buc.*, 58(11), 3303, 2007.
8. Finck, A., 1982 – Fertilizers and fertilization Verlag Chemie Weinheim.
9. Fuji K., Tanaka T., Fukuda Y., *Jap.Pat.* 0728 5942/19994.
10. Garcia R.L. Hanway J.J., 1976 – Foliar Fertilization of Soybean During the seed filling Period. *Agronomy Journal*, vol.68, nr.7
11. Hollay L.K., Kookana S.R., Smith G.J. - *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 46(10), 1323, 2006
12. Mansour F.A., și colab., 1994 – Effect of benzyladenine on growth pigments and productivity of soybean plants. *Egyptian Journal of Physiological Science*, 18, 2.
13. Merlo, L., Nuzzo, V., 1987 – Nutrizione fogliare degli alberi di frutto. *Rivista di frutticoltura ed ortofloricoltura*, XIX, 4.
14. Oniscu C, Adina Dumitrascu, Anca Mocanu - *Romanian Biotechnological Letters*, 10(3), 2217, 2005

15. Oniscu C., Bancila V. – Brevet RO nr. 109 348, 1995
16. Oniscu C., Cilianu St., Dobrescu D. - Brevet RO 110060/1997.
17. Oniscu C., Trofin A., Roumanian Biotech. Letters, 14(6), 4835, 2009
18. Oniscu C., Vlase C., Pește G., Journal of Biomed. And Biotechnolog., 2009, p.1047.
19. Rusu M., și colab., 1999 – Cercetări privind efectul aplicării la sol si pe cale foliară a unor nutrienți la grâu. Lucrări științifice, vol.42, Seria Agronomie, USAMV Iasi.
20. Soare Maria si colab., 1998 – Date privind mecanismul de actiune a ingrasamintelor complexe foliare de protectie a mediului si productiei vegetale.
21. Timuta Lidia, 1998 – Acțiunea unor substanțe cu nucleu purinic asupra diviziunii celulelor radiculare la Triticum aestivum L. Lucrari știintifice, vol. 41, Seria Agronomie, Universitatea Agronomica Iași.
22. Toma Doina Liana și colab., 1994 – Efectul vitaminelor asupra germinației semințelor de fasole. Lucrări știintifice, vol.37, seria Agronomie, Universitatea Agronomică Iași.
23. Toma Doina Liana și colab., 1995 – Influența vitaminelor asupra germinației semințelor de porumb. Lucrări știintifice vol.38, Seria Agronomie, Universitatea Agronomică Iași.
24. Toma Doina Liana, Axinte M., Robu T., și colab.,1997 – Efectul tratamentelor cu îngrășământul foliar folifag si giberelina asupra unor procese fiziologice la fasole. Lucări științifice, vol.40, seria Agronomie, UȘAMV Iași.
25. Trofin A., Oniscu C., Roumanian Biotech. Letters, 14(4), 4501, 2009.
26. Trofin Alina – Cercetari privind obținerea și experimentarea de noi biostimulatori, Universitatea Tehnica "Gh. Asachi" Iași. , 2003
27. Waldvogel E., Eichenbergher E., Eur. Pat. 702003/1994.
28. Wiebold W.J. si colab., 1981 – Reproductive Lenels and Patems for Eleven Determinate Soybean cultivars Agronomy Journal vol.73, nr.1, SUA.
29. Yang G., Liu H., Pesticide Science, 55(12), 1143, 1999.

Scurt raport despre deplasarea (deplasarile) in strainatate privind activitatea de diseminare si/sau formare profesionala

Sub numele „*Green Future*” în perioada 1 - 4 septembrie 2011 a avut loc în Ungaria – Lake Balaton cea de a 6-a conferința internațională „*6th International Conference on Environmental Engineering and Management*” (ICEEM).

Ediția a 6-a ICEEM a avut un caracter internațional și a fost organizată la Balaton-Ungaria de către Universitatea Pannonia-Veszprém și Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași.

Programul conferinței reprezentat de seminarii, sesiuni de comunicări științifice în plen, sesiune de postere și alte activități sociale a avut ca scop consolidarea cooperărilor internaționale, comunicarea eficientă între oamenii de știință, ingineri și manageri și multidisciplinaritatea.

Participarea la simpozion a fost cu scopul susținerii în cadrul sesiunii de prezentări a două lucrări unde primii autori și un coautor sunt membrii în echipa de proiect.

Cele două lucrări acceptate în cadrul conferinței sunt:

1. THE PHYTOCHEMICAL ANALYSIS OF EXTRACTS FROM INFLORESCENCES AT *CALENDULA OFFICINALIS* L. SPECIES INFLUENCED BY THE TREATMENT WITH MUTAGENE SUBSTANCES autori: **ROBU Teodor, VĂTAVU Roxana, LEONTE Constantin, Marius Zaharia.**

2. ETIDIUM BROMIDE INFLUENCE ON PHOTOSYNTHETIC PIGMENTS CONTENT IN *CALENDULA OFFICINALIS* L. LEAF. autori: **Roxana VĂTAVU¹, Constantin LEONTE, Teodor ROBU, Catalina SLABU-PASCAL.**

Conferința internațională ICEEM 06 a propus o gamă largă de evenimente științifice și sociale, în care participanții au avut șansa de a dezvolta și consolida interesele comune de cercetare, precum și multidisciplinaritatea și cooperarea internațională.

Tematica ICEEM 06 s-a concentrat pe dezbaterea și dezvoltarea tehnologiilor de inginerie a mediului, practici și instrumente de management al mediului și a creat oportunitatea tinerilor cercetători și seniori de a aborda într-o manieră multidisciplinară problemele legate de mediu.

Rezultatele prezentate prin intermediul celor două lucrări științifice pot fi raportate la tematica proiectului prin faptul că cele două substanțe chimice utilizate au rezultate favorabile ca biostimulatori favorizând producția și calitatea acestora la numeroase specii inclusiv la grâu și tomate.

Dozele utilizate în experiențe fiind la concentrații la nivel de ppm nu au prezentat potențial toxic și în plus sunt biodegradabile. Cele două substanțe utilizate (Bromura de etidium și 2,4 D) au fost comparate sub aspectul influenței asupra plantelor în comparație cu biostimulatorii studiați.