

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA
ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚE ALE NATURII

Cu titlul de manuscript:
C.Z.U. 504.054:620.3:631.46:581.5

PESHKOVA ALEXANDRA

**EVALUAREA PERICOLULUI UNOR NANOPARTICULE
METALICE PENTRU SISTEMUL SOL-MICROBIOTA
EDAFICĂ-PLANTE**

166.01. ECOLOGIE

Rezumatul tezei de doctor în științe ale mediului

Chișinău, 2026

Teza a fost elaborată în cadrul Școlii Doctorale Științe ale Naturii a Universității de Stat din Moldova și în cadrul Institutului de Microbiologie și Biotehnologie al Universității Tehnice a Moldovei.

Conducător de doctorat

CEPOI Liliana Membru corespondent al Academiei de Științe a Moldovei, doctor habilitat în științe biologice, conferențiar universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei

Componența Comisiei de susținere publică a tezei de doctorat:

ZUBCOV Elena Academician, doctor habilitat în științe biologice, profesor cercetător, Universitatea de Stat din Moldova – *președinte*

CEPOI Liliana Membru corespondent al Academiei de Științe a Moldovei, doctor habilitat în științe biologice, conferențiar cercetător, Universitatea Tehnică a Moldovei – *conducător științific*

UNGUREANU Laurenția Membru corespondent al Academiei de Științe a Moldovei, doctor habilitat în științe biologice, profesor cercetător, Universitatea de Stat din Moldova – *referent*

SECRIERU Silvia Doctor în științe biologice, conferențiar universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei – *referent*

COROPCEANU Eduard Doctor în științe chimice, profesor universitar, Universitatea Pedagogică de Stat „Ion Creangă” – *referent*

Susținerea tezei va avea loc la 08 septembrie 2026, ora 15.00 în ședința Comisiei de susținere publică a tezei de doctorat din cadrul Școlii Doctorale Științe ale Naturii, la adresa: Universitatea de Stat din Moldova (<http://www.usm.md>), str. M. Kogălniceanu 65A, clădirea 3, sala 321, MD-2009, Chișinău, Republica Moldova.

Teza de doctorat și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Națională a Republicii Moldova, Biblioteca Centrală a Universității de Stat din Moldova (MD-2009, Chișinău, str. Alexei Mateevici 60), pe site-ul ANACEC (<http://www.anacec.md>) și pe pagina web a USM (<http://www.usm.md>).

Rezumatul a fost expedit la „28” 08 2026

Conducător științific



Liliana CEPOL,
doctor habilitat în științe biologice,
conferențiar cercetător, m.-c. al AȘM

Autor:



Alexandra PESHKOVA

© Peshkova Alexandra, 2026

Teza a fost elaborată în cadrul Școlii Doctorale Științe ale Naturii a Universității de Stat din Moldova și în cadrul Institutului de Microbiologie și Biotehnologie al Universității Tehnice a Moldovei.

Conducător de doctorat

CEPOI Liliana Membru corespondent al Academiei de Științe a Moldovei, doctor habilitat în științe biologice, conferențiar universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei

Componența Comisiei de susținere publică a tezei de doctorat:

ZUBCOV Elena Academician, doctor habilitat în științe biologice, profesor cercetător, Universitatea de Stat din Moldova – *președinte*

CEPOI Liliana Membru corespondent al Academiei de Științe a Moldovei, doctor habilitat în științe biologice, conferențiar cercetător, Universitatea Tehnică a Moldovei – *conducător științific*

UNGUREANU Laurenția Membru corespondent al Academiei de Științe a Moldovei, doctor habilitat în științe biologice, profesor cercetător, Universitatea de Stat din Moldova – *referent*

SECRIERU Silvia Doctor în științe biologice, conferențiar universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei - *referent*

COROPCEANU Eduard Doctor în științe chimice, profesor universitar, Universitatea Pedagogică de Stat „Ion Creangă” - *referent*

Susținerea tezei va avea loc la 08 septembrie 2026, ora 15.00 în ședința Comisiei de susținere publică a tezei de doctorat din cadrul Școlii Doctorale Științe ale Naturii, la adresa: Universitatea de Stat din Moldova (<http://www.usm.md>), str. M. Kogălniceanu 65A, clădirea 3, sala 321, MD-2009, Chișinău, Republica Moldova.

Teza de doctorat și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Națională a Republicii Moldova, Biblioteca Centrală a Universității de Stat din Moldova (MD-2009, Chișinău, str. Alexei Mateevici 60), pe site-ul ANACEC (<http://www.anacec.md>) și pe pagina web a USM (<http://www.usm.md>).

Rezumatul a fost expediat la „_____” _____ 2026

Conducător științific

Liliana CEPOI,
doctor habilitat în științe biologice,
conferențiar cercetător, m.-c. al AȘM

Autor:

Alexandra PESHKOVA

© Peshkova Alexandra, 2026

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII	4
1. NANOPARTICULELE METALICE ÎN MEDIUL ÎNCONJURĂTOR: SURSE, MIGRARE ȘI EFECTE ECOLOGICE	6
2. MATERIALE ȘI METODE	7
3. INFLUENȚA METODEI DE APLICARE A NANOPARTICULELOR DE AUR ȘI DE CUPRU ASUPRA ACUMULĂRII ȘI STATUTULUI BIOCHIMIC LA <i>PETROSELINUM CRISPUM</i> (MILL.) FUSS ȘI A ACTIVITĂȚII FUNCȚIONALE A MICROBIOTEI EDAFICE	8
3.1. Aplicarea nanoparticulelor prin metoda irigații	8
3.2. Aplicarea nanoparticulelor prin metoda stropirii	10
3.3. Evaluarea riscurilor pentru sănătatea umană asociate consumului de <i>Petroselinum crispum</i> (Mill.) Fuss Tratat cu AuNPs și CuNPs	11
4. INFLUENȚA METODEI DE APLICARE A NANOPARTICULELOR METALICE ASUPRA PROFILULUI BIOCHIMIC LA <i>CALENDULA OFFICINALIS</i> L., A COMUNITĂȚILOR MICROBIENE ȘI A CAPACITĂȚII DE ACUMULARE ÎN PLANTE	12
4.1. Aplicarea nanoparticulelor prin metoda irigații	12
4.2. Aplicarea nanoparticulelor prin metoda stropirii	14
4.3. Evaluarea riscurilor pentru sănătatea umană asociate consumului de decoct vegetal din florile de <i>Calendula officinalis</i> L. după tratare cu AuNPs, AgNPs și CuNPs	16
5. INFLUENȚA METODEI DE APLICARE A NANOPARTICULELOR METALICE ASUPRA PROFILULUI BIOCHIMIC LA <i>MENTHA SPICATA</i> L., A COMUNITĂȚILOR MICROBIENE ȘI A CAPACITĂȚII DE ACUMULARE ÎN PLANTE	16
5.1. Aplicarea nanoparticulelor prin metoda irigații	17
5.2. Aplicarea nanoparticulelor prin metoda stropirii	19
5.3. Evaluarea riscurilor pentru sănătatea umană asociate consumului de decoct vegetal din <i>Mentha spicata</i> L. tratată cu AgNPs, AuNPs și CuNPs	21
6. INFLUENȚA APLICĂRII UNICE A NANOPARTICULELOR METALICE ASUPRA PROFILULUI BIOCHIMIC ȘI A CAPACITĂȚII DE ACUMULARE A PLANTELOR ÎN CONDIȚII DE CÂMP	21
6.1. Acumularea aurului, argintului și cuprului în sol și segmentele plantelor și influența asupra compoziției biochimice a <i>Mentha spicata</i> L. la tratarea cu AgNPs, AuNPs și CuNPs.....	21
6.2. Acumularea argintului și cuprului în sol și segmentele plantelor și influența asupra compoziției biochimice a <i>Vaccinium myrtillus</i> L. la tratarea cu AgNPs și CuNPs.....	23
CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI	25
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ.....	28
LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI.....	30
ADNOTARE	32

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și gradul de studiere a temei

Proprietățile unice ale nanoparticulelor metalice (NP), capacitatea acestora de a asigura livrarea controlată a agenților activi, activitatea antimicrobiană și modularea proceselor biochimice le fac promițătoare pentru aplicare în industrie, medicină, electronică, domeniul protecției mediului [1–3], precum și pentru dezvoltarea nanopesticidelor și nanoîngrășămintelor [4, 5]. S-a demonstrat că nanoparticulele de argint (AgNP) pot spori productivitatea culturilor prin îmbunătățirea creșterii plantelor și a germinării semințelor, precum și prin suprimarea dezvoltării fungilor patogeni [6, 7]. Concentrațiile mici de AgNP exercită un efect stimulator asupra răsadurilor, în timp ce concentrațiile mai mari provoacă un efect inhibitor [8].

Creșterea volumelor de producție a NP determină pătrunderea inevitabilă a acestora în mediu, inclusiv în țesuturile plantelor [9]. Conform estimărilor globale, între 63 și 91 % din NP produse ajung la depozitele de deșeuri, 8–28 % se acumulează în soluri, iar 0,4–7 % sunt eliberate în corpurile de apă. Mai mult, aproximativ 95 % din cuprul care pătrunde în mediu se acumulează în sol și sedimente [10, 11]. Acumularea NP în soluri creează riscuri de fitotoxicitate și bioacumulare în părțile comestibile ale plantelor. Gradul de risc depinde de biodisponibilitatea NP, reglementată de proprietățile fizico-chimice ale solurilor, ceea ce, la rândul său, poate influența ciclurile biogeochimice și structura comunităților microbiene. Acțiunea NP metalice asupra microorganismelor edafice variază în funcție de taxonii din care fac parte microorganismele și de tipul particulelor aplicate [12, 13], iar efectele fitotoxice ale NP depind de specia de plantă, doză și caracteristicile particulelor în sine [14, 15]. De exemplu, tratarea semințelor de grâu cu AgNP și nanoparticule de cupru (CuNP) a stimulat viteza de germinare a răsadurilor [16], iar pentru NP care conțin cupru au fost observate reacții diferite în dependență de specie, care influențează compoziția minerală a plantelor [17].

S-a stabilit că NP au capacitatea de a fi transferate din rizosferă în părțile aeriene ale plantelor, cu acumulare ulterioară în structurile celulare, de unde pot pătrunde prin lanțurile trofice în organismul animalelor și al omului. Pentru o evaluare completă a riscurilor ecologice și toxicologice, este necesară efectuarea de cercetări care să acopere întregul lanț: „sol – microbiotă edafică – plantă – consumator”.

Scopul lucrării constă în evaluarea potențialului pericol ecologic al nanoparticulelor de Ag, Au și Cu pentru sistemul „sol–microbiotă edafică–plantă” pe baza studierii proceselor de acumulare și translocare a acestora, a analizei influenței asupra parametrilor biochimici ai plantelor și asupra activității microbiotei edafice.

Obiectivele principale ale lucrării:

1. Investigarea proceselor de acumulare și distribuție a nanoparticulelor de Ag, Au și Cu în țesuturile plantelor în funcție de modul de aplicare și de concentrație.
2. Evaluarea influenței nanoparticulelor de Ag, Au și Cu asupra unor parametri biochimici ai plantelor.
3. Evaluarea modificărilor activității microbiotei edafice sub acțiunea nanoparticulelor de Ag, Au și Cu.
4. Investigarea translocării nanoparticulelor de Ag, Au și Cu în părțile comestibile ale plantelor și evaluarea riscurilor asociate consumului de produse vegetale potențial contaminate.
5. Evaluarea fitotoxicității nanoparticulelor de Ag, Au și Cu în condiții apropiate de ecosistemele naturale.
6. Evaluarea riscurilor sanitare și ecologice determinate de interacțiunea plantelor cu nanoparticulele de Ag, Au și Cu.

Ipoteza cercetării:

La pătrunderea pe termen scurt a NP de Ag, Au și Cu în sistemul „sol - microbiotă edafică - plantă”, are loc acumularea acestora în țesuturile vegetale, ceea ce duce la modificări specifice, dependente de doză, ale parametrilor biochimici ai plantelor și la perturbarea activității funcționale a microbiotei edafice, putând reprezenta în ansamblu o potențială amenințare pentru stabilitatea ecosistemelor terestre și sănătatea umană.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese:

Pentru cercetări au fost selectate următoarele obiecte-test: *Petroselinum crispum* (Mill.) Fuss, *Mentha spicata* L., *Calendula officinalis* L. și *Vaccinium myrtillus* L., care prezintă interes din punct de vedere al utilizării alimentare și al semnificației medicale. Compoziția elementară a plantelor și solului, parametrii NP, parametrii biochimici ai plantelor și caracteristicile funcționale ale microorganismelor edafice au fost investigate utilizând metode analitice moderne. Calitatea pregătirii probelor și a măsurătorilor a fost controlată cu ajutorul materialelor de referință certificate. Morfologia NP de Au, Ag și Cu a fost studiată prin microscopie electronică de transmisie cu microscopul Thermo Scientific Talos F200i. Conținutul de cupru a fost determinat prin spectrometrie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES) cu spectrometrul PlasmaQuant PQ 9000 Elite. Analiza cantitativă a argintului și aurului a fost efectuată utilizând spectrometria de absorbție atomică (AAS) cu atomizare electrotermică (Thermo Scientific iCE 3000), precum și metodele de emisie gamma indusă de protoni (PIGE), spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) și analiză prin activare cu neutroni k_0 (k_0 -NAA).

Analizele biochimice ale biomasei vegetale au fost efectuate prin metode spectrofotometrice standard utilizând spectrofotometrul T60 Visible Spectrophotometer (PG

Instruments). Activitatea microbiană a solului a fost evaluată prin cuantificarea vitezei de emisie a CO₂ utilizând metoda camerei dinamice închise cu ajutorul analizorului de gaze Li-850. Pentru evaluarea absorbției și translocării metalelor în plante au fost calculați factorii de bioconcentrare și translocare. Riscul efectelor non-canceroase asupra sănătății umane a fost determinat pe baza consumului zilnic de produse potențial contaminate și a coeficientului de pericol (hazard quotient). Valabilitatea rezultatelor a fost confirmată prin metode de analiză statistică.

Noutatea și originalitatea științifică: Pentru prima dată a fost realizată o evaluare ecotoxicologică complexă a interacțiunii nanoparticulelor de Ag, Au și Cu cu sistemul „sol - microbiotă edafică – plantă”. Au fost stabilite particularitățile acumulării și translocării acestora în plante la diferite concentrații și în funcție de modalitățile de aplicare, precum și a fost evidențiat impactul asupra indicatorilor fiziologico - biochimici ai plantelor și asupra activității funcționale a microbiotei edafice. Pentru prima dată, în condiții de câmp, a fost investigat efectul concentrațiilor înalte de nanoparticule metalice asupra speciilor *Vaccinium myrtillus* L. și *Mentha spicata* L. și au fost evaluate riscurile de transfer al acestora în producția vegetală.

Semnificația teoretică a tezei: Rezultatele obținute extind cunoștințele privind legăturile interacțiunii nanoparticulelor metalice de Ag, Au și Cu cu sistemul sol - microbiotă edafică - plantă, evidențiind efectele dependente de doză ale acestora asupra indicatorilor fiziologico - biochimici ai plantelor și asupra activității funcționale a microbiotei edafice. Au fost stabilite intervalele concentraționale cu efect stimulator și nivelurile - prag care determină efecte fitotoxice și riscuri potențiale de transfer trofic al nanoparticulelor.

Valoarea aplicativă a tezei: rezultatele obținute pot fi utilizate pentru a justifica utilizarea sigură din punct de vedere ecologic a nanoparticulelor de Ag, Au și Cu în tehnologiile agricole. Intervalele de concentrație stabilite pentru efecte stimulatorie și nivelurile - prag de fitotoxicitate permit minimizarea riscurilor de contaminare a produselor vegetale și de suprimare a activității microbiotei din sol.

1. NANOPARTICULELE METALICE ÎN MEDIUL ÎNCONJURĂTOR: SURSE, MIGRARE ȘI EFECTE ECOLOGICE

Capitolul este consacrat unei analize a cunoștințelor în domeniul de cercetare și include date privind sursele de nanoparticule metalice în mediu, proprietățile acestora, mecanismele de migrare și transformare în ecosistemele terestre și acvatice. De asemenea, sunt prezentate informații privind toxicitatea nanoparticulelor asupra microorganismelor edafice și plantelor, precum și efectele ecologice ale acumulării acestora în lanțurile trofice. Analiza literaturii de specialitate la tema tezei a oferit un suport teoretic important pentru cercetarea efectuată și a permis identificarea lacunelor în cunoștințele actuale privind impactul nanoparticulelor de Ag, Au și Cu

asupra sistemului „sol - microbiotă edafică - plantă”, selectarea corectă a obiectelor de studiu și formularea scopului și obiectivelor lucrării.

2. MATERIALE ȘI METODE

Experimentele de laborator și de teren cu obiecte vegetale au fost efectuate în Sectorul de Analiză prin Activare cu Neutroni al Laboratorului de Fizică a Neutronilor „I.M. Frank” din cadrul Institutului Unificat de Cercetări Nucleare (IUCEN) în perioada 2021–2025, în colaborare cu Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al Universității Tehnice a Moldovei. Expunerea obiectelor - test la acțiunea NP s-a realizat cu soluții de AuNPs, AgNPs și CuNPs, cu acoperire PVP. Schema experimentală este prezentată în Figura 2.1.

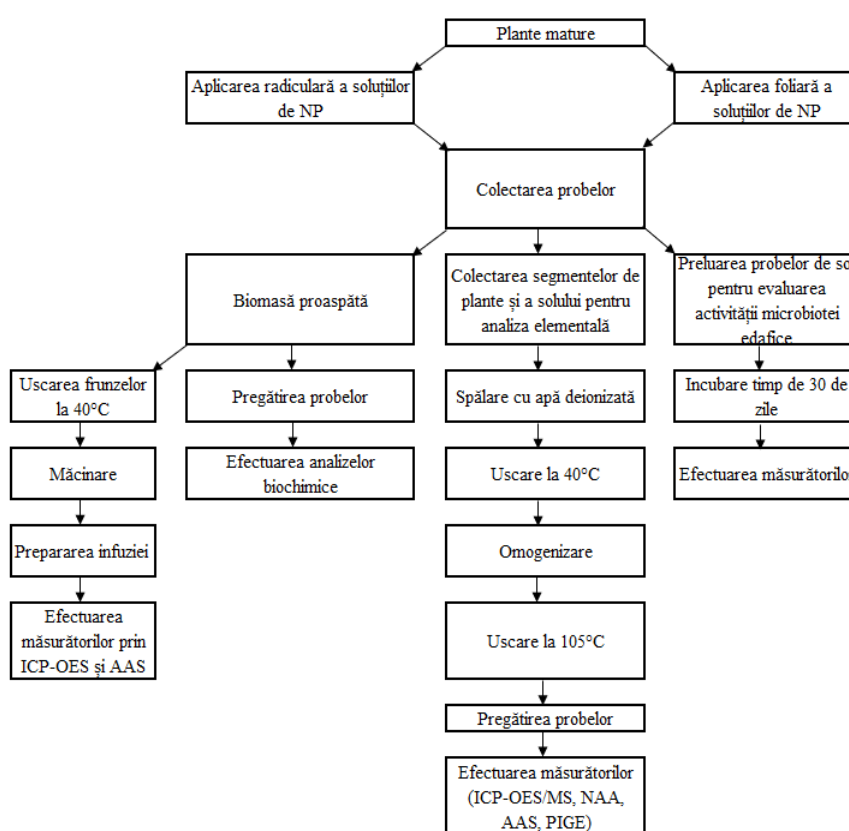


Figura 2.1. Schema de desfășurare a experimentelor.

În acest capitol sunt descrise metodele de determinare a conținutului de aur, argint și cupru în probele de sol și vegetale, precum și metodele de evaluare a parametrilor biochimici ai plantelor și de caracterizare a NP. Sunt prezentate formulele și metodologiile consacrate pentru cuantificarea influenței soluțiilor de NP asupra activității microorganismelor edafice, a capacității plantelor de absorbție și translocare a metalelor, precum și a riscurilor potențiale pentru sănătatea umană în urma consumului de plante tratate cu NP.

3. INFLUENȚA METODEI DE APLICARE A NANOPARTICULELOR DE AUR ȘI DE CUPRU ASUPRA ACUMULĂRII ȘI STATUTULUI BIOCHIMIC LA *PETROSELINUM CRISPUM* (MILL.) FUSS ȘI A ACTIVITĂȚII FUNCȚIONALE A MICROBIOTEI EDAFICE

În Capitolul 3 sunt prezentate rezultatele expunerii foliare și radiculare la AuNPs (1-5 nm) și CuNPs (15-70 nm), stabilizate cu polivinilpirolidonă, asupra *Petroselinum crispum* (Mill.) Fuss. Au fost analizați parametrii biochimici ai plantelor, acumularea și redistribuirea metalelor în segmentele plantelor, a fost studiată influența NP asupra activității microbiotei edafice, precum și evaluate riscurile pentru sănătatea umană.

3.1. Aplicarea nanoparticulelor prin metoda irigații

În cadrul studiului experimental al impactului AuNPs și CuNPs asupra *Petroselinum crispum* (Mill.) Fuss la aplicarea radiculară, s-a stabilit că reacțiile biochimice ale plantelor au un caracter doză-dependent și sunt determinate de tipul NP. La tratarea cu soluții de AuNPs în intervalul de concentrații 1–100 mg/L nu s-au observat tulburări vizibile ale creșterii plantelor, însă irigarea cu soluții de CuNPs la concentrațiile de 50 și 100 mg/L a condus la apariția fitotoxicității, exprimată prin ofilirea frunzelor.

Tratarea cu AuNPs la concentrația de 1 mg/L a stimulat aparatul fotosintetic în frunzele de pătrunjel: conținutul de clorofilă a crescut cu 25,9%, iar cel de carotenoizi – cu 12,7% (fig. 3.1). Creșterea concentrației de nanoparticule peste 10 mg/L a condus la scăderea conținutului de carotenoizi și clorofilă. CuNPs au manifestat efect toxic chiar și la 1 mg/L, reducând conținutul de pigmenți cu 10,2–37,4%; odată cu creșterea concentrației, reducerea conținutului de carotenoizi a atins 44,4%.

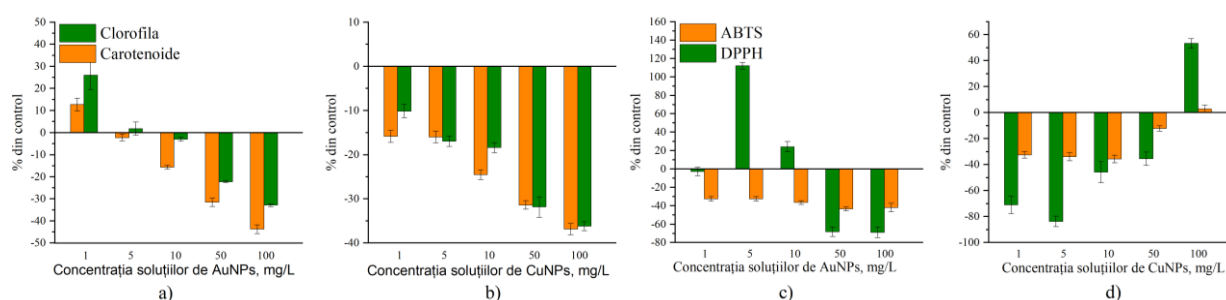


Figura 3.1. Influența AuNPs și CuNPs asupra parametrilor biochimici ai pătrunjelului: (a, b) – conținutul de carotenoizi și clorofilă totală; (c, d) – activitatea antioxidantă a extractelor.

Evaluarea statutului antioxidant utilizând testele ABTS și DPPH a relevat efecte divergente (fig. 3.1). La aplicarea AuNPs (1–100 mg/L), activitatea conform testului ABTS a scăzut cu 32,7–

41,9%. Conform testului DPPH, la 1–10 mg/L s-a înregistrat o creștere a activității (până la 112% la 5 mg/L), iar la 50–100 mg/L – o scădere cu 68,4–69,0%. CuNPs, în majoritatea cazurilor, au redus activitatea antioxidantă: conform testului ABTS – cu 32,4–35,7% (1–10 mg/L), conform testului DPPH – cu 35,5–71,0% (1–100 mg/L), cu excepția concentrației de 100 mg/L, unde activitatea conform DPPH a crescut de 1,5 ori.

Analiza conținutului de malondialdehidă (MDA) ca marker al stresului oxidativ a arătat o creștere doză-dependentă a nivelului acestuia la aplicarea ambelor tipuri de NP. Pentru AuNPs, creșterea MDA a fost de 7,3–50,0%, pentru CuNPs – de 16,3–56,6% față de martor. Reducerea conținutului de pigmenți fotosintetici și a activității antioxidante, asociată cu creșterea MDA, conturează un profil biochimic clasic al stresului oxidativ, ceea ce indică o fitotoxicitate accentuată a NP identificată la depășirea concentrațiilor - prag caracteristice speciei. Doza de AuNPs de 1 mg/L a avut un efect hormetic, stimulând aparatul fotosintetic, în timp ce CuNPs, chiar și la concentrații minime, au exercitat un efect inhibitor.

La evaluarea activității microbiotei edafice după irigarea plantelor cu soluții de nanoparticule, s-au constatat modificări care diferă în funcție de tipul NP și de durata incubăției solului (fig. 3.2). În martor, activitatea microbiotei în ziua a 30-a a crescut de 2,3 ori comparativ cu ziua a 7-a; iar în solurile tratate, creșterea a fost de cel mult 82,0%. În ziua 7, CuNPs au provocat o scădere a activității microbiotei cu 19,0% față de martor, în timp ce AuNPs nu au determinat o scădere semnificativă. Până în ziua 30, în cazul irizării cu AuNPs activitatea microbiotei s-a ridicat la nivelul martorului, iar în cazul irigării cu CuNPs - a fost mai mică cu 37,0% față de martor.

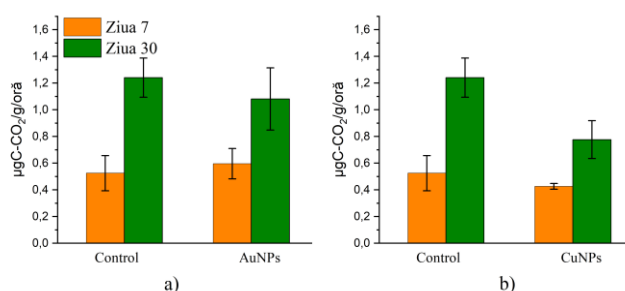


Figura 3.2. Modificarea vitezei de respirație a microbiotei în solul pe care au crescut plante de pătrunjel tratate prin irigare cu (a) AuNPs și (b) CuNPs.

La concentrațiile AuNPs de 1 și 5 mg/L, aurul s-a acumulat preponderent în sistemul radicular al plantelor, depășind conținutul din frunze de 1,7–4,9 ori (fig. 3.3). Coeficienții de bioconcentrare (CBC) și de translocare (CT) au indicat un transport activ al aurului către părțile aeriene. Conținutul de cupru în sol a crescut odată cu creșterea concentrației nanoparticulelor aplicate (la 1 mg/L – de 3,3 ori, la 100 mg/L – de 56,5 ori). Absorbția cuprului de către rădăcini a variat între 11,3 și 67,6 mg/kg. Eficiența translocării cuprului a avut o dependență inversă de

concentrația NP. Valorile CBC pentru toate concentrațiile aplicate au fost sub 1,0, iar CT a depășit 1,0 doar la concentrațiile de 1 și 5 mg/L, indicând un transport slab al cuprului către părțile aeriene.

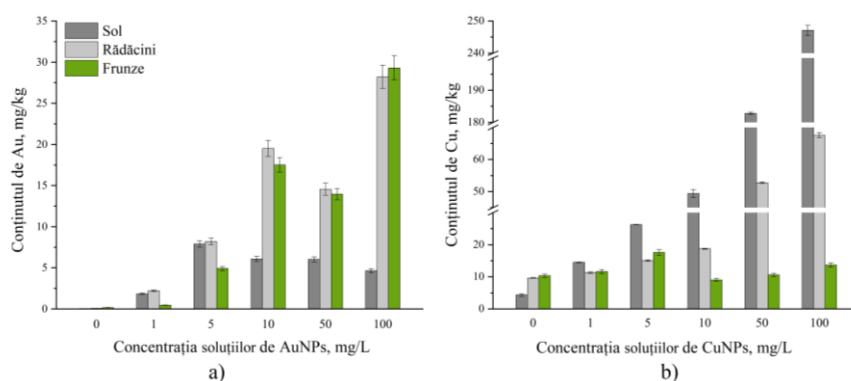


Figura 3.3. Conținutul de aur și cupru în sol și segmentele de pătrunjel crescut în sol tratat cu (a) AuNPs și (b) CuNPs.

3.2. Aplicarea nanoparticulelor prin metoda stropirii

Tratamentul foliar cu CuNPs a exercitat un efect de inhibiție asupra conținutului de pigmenți la pătrunjel. Chiar și la concentrația de 1 mg/L, conținutul de carotenoizi a scăzut cu 15,9%, iar cel de clorofilă – cu 18,2% (fig. 3.4). La concentrația de 100 mg/L, reducerea cantității de carotenoizi și clorofilă a constituit 44,4%, și 47,0% respectiv. Activitatea antioxidantă conform testului ABTS a scăzut cu 32,4–35,7% în intervalul de concentrații 1–50 mg/L și cu 66,0% la 100 mg/L CuNPs. Conform testului DPPH, la concentrații mici activitatea s-a aflat la nivelul matorului, iar la 5–100 mg/L a scăzut cu 13–48% comparativ cu matorul. Conținutul de MDA a crescut cu 12,7–58,5% la 5–100 mg/L față de mator.

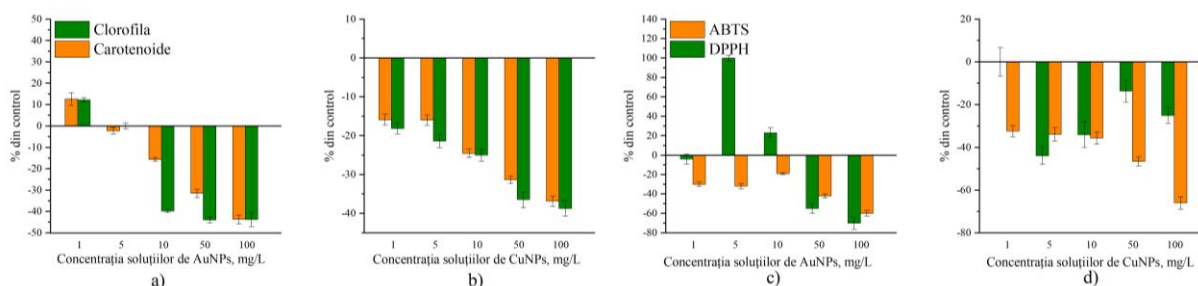


Figura 3.4. Influența AuNPs și CuNPs asupra parametrilor biochimici ai pătrunjelului la tratamentul foliar: (a, b) conținutul de carotenoizi și clorofilă totală; (c, d) activitatea antioxidantă a extractelor.

Tratamentul foliar cu AuNPs la concentrația de 1 mg/L a stimulat acumularea pigmentilor (carotenoizi cu 12,7% și clorofilă – cu 12,2%), însă concentrațiile mai mari au condus la reducerea nivelului acestora (cu până la 43,8%). Conform testului ABTS, activitatea antioxidantă a scăzut în întregul interval de concentrații, atingând 60,0% la 100 mg/L față de mator. Astfel, AuNPs la

concentrații mici (1–5 mg/L) au manifestat efect hormetic, în timp ce CuNPs, chiar și la concentrația minimă, au exercitat efect toxic.

La tratarea cu 10 mg/L CuNPs, conținutul de cupru în frunze a corespuns matorului (fig. 3.5), iar la concentrațiile de 50 și 100 mg/L a crescut de 3,0 și, respectiv, de 2,5 ori. În rădăcini s-a înregistrat o reducere a conținutului de cupru de 2,2–6,0 ori (maxim până la 1,6 mg/kg la 10 mg/L). Valorile CT pentru cupru în toate variantele experimentale au fost sub 1,0, ceea ce indică un transport slab al cuprului din frunze în rădăcini. Tratamentul foliar cu AuNPs a condus la o acumulare doză-dependentă a aurului: conținutul în părțile aeriene a crescut de la 6,2 la 18,5 mg/kg, iar în rădăcini – de la 0,88 la 2,9 mg/kg. Valorile CT pentru aur în toate variantele au fost <1,0, ceea ce indică un transport slab al aurului din frunze în rădăcini.

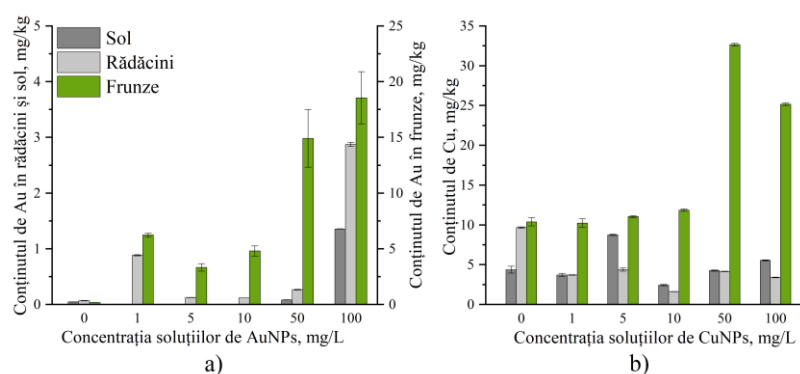


Figura 3.5. Conținutul de aur și cupru în sol și segmentele de pătrunjel supus tratamentului foliar cu (a) AuNPs și (b) CuNPs.

3.3. Evaluarea riscurilor pentru sănătatea umană asociate consumului de *Petroselinum crispum* (Mill.) Fuss Tratat cu AuNPs și CuNPs

Pentru calculul dozei zilnice estimate (DZE) și al coeficientului de pericol (CP) s-a acceptat o cantitate de consum de verdeață proaspătă de 80 g/zi, în conformitate cu recomandările OMS. În toate variantele de tratare cu CuNPs, precum și cu AuNPs la concentrațiile de 1–10 mg/L (aplicare foliară) și AuNPs 1–5 mg/L (irigare), valoarea CP a rămas sub 1,0, ceea ce indică absența unui risc semnificativ pentru sănătate. În același timp, pentru pătrunjelul tratat cu AuNPs prin metoda stropirii la concentrațiile de 50–100 mg/L, precum și la irigarea cu AuNPs la concentrația de 10 mg/L, valorile CP au depășit 1, ceea ce indică un pericol potențial la consumul regulat de produse contaminate [18].

4. INFLUENȚA METODEI DE APLICARE A NANOPARTICULELOR METALICE ASUPRA PROFILULUI BIOCHIMIC LA *CALENDULA OFFICINALIS* L., A COMUNITĂȚILOR MICROBIENE ȘI A CAPACITĂȚII DE ACUMULARE ÎN PLANTE

În Capitolul 4 sunt prezentate rezultatele studiului impactului AuNPs, AgNPs și CuNPs asupra *Calendula officinalis* L. la tratamentul foliar și radicular. Au fost analizați parametrii biochimici ai plantelor, acumularea și redistribuirea metalelor în segmentele plantelor, a fost studiată influența NP asupra activității microbiotei edafice, precum și evaluat riscul pentru sănătate la consumul de produse contaminate.

4.1. Aplicarea nanoparticulelor prin metoda irigații

Tratamentul radicular cu soluții de AuNPs, CuNPs și AgNPs (1–100 mg/L) a influențat parametrii morfometrici la *C. officinalis* L., manifestându-se prin inhibarea înfloririi, răsucirea tulpinilor și frunzelor, precum și reducerea înălțimii plantelor. Cele mai pronunțate efecte negative au fost observate pentru AgNPs.

Conținutul de clorofilă totală în frunzele de gălbenele la tratarea cu toate tipurile de NP a depășit valorile martor cu 22,1–82,4% (fig. 4.1).

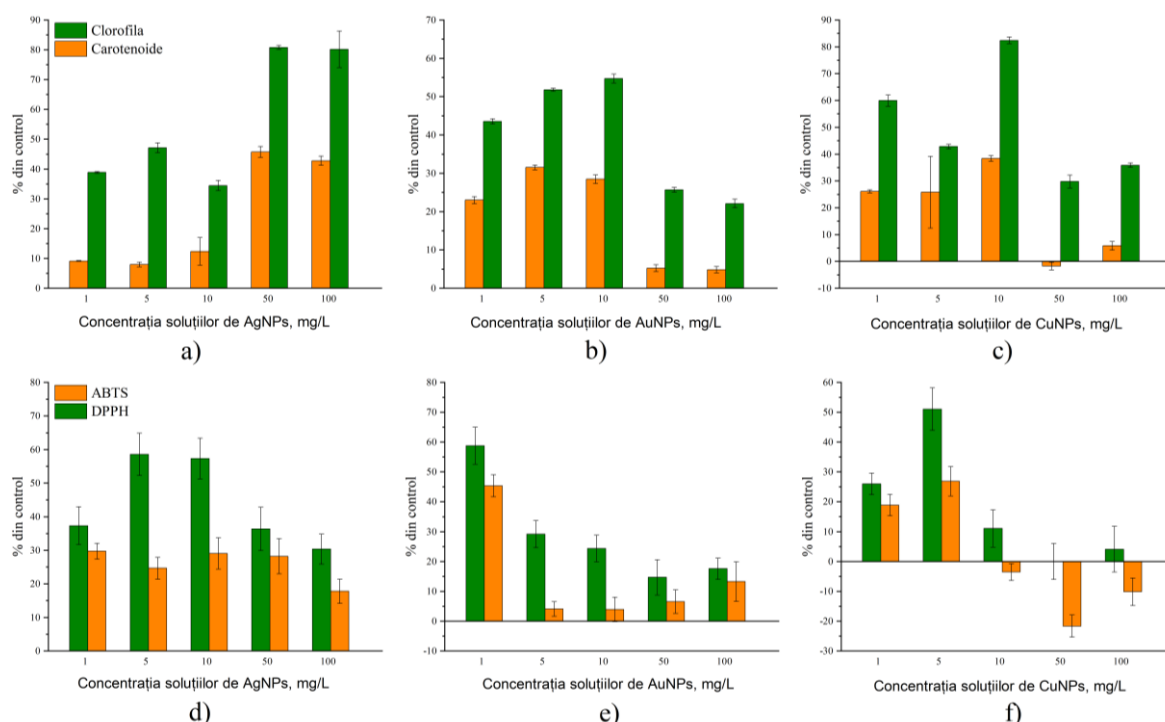


Figura 4.1. Influența AgNPs, AuNPs și CuNPs asupra parametrilor biochimici ai gălbenelelor la tratamentul radicular: (a, b, c) conținutul de clorofilă totală și carotenoide; (d, e, f) activitatea antioxidantă a extraselor.

În cazul AgNPs, creșterea conținutului de clorofilă a fost observată în întregul interval de concentrații (cu 34,4–80,8% comparativ cu martorul). Efectul maxim a fost înregistrat la irigarea cu 50–100 mg/L AgNPs (80,8 și, respectiv, 80,2%). La utilizarea AuNPs și CuNPs, creșterea conținutului de clorofilă s-a evidențiat la concentrațiile de 1–10 mg/L, în timp ce la 50 și 100 mg/L efectul stimulator a scăzut. Conținutul de carotenoizi la tratarea cu AuNPs și CuNPs a crescut cu 23,09–38,49% doar la concentrațiile de 1–10 mg/L, iar la 50 și 100 mg/L - a fost comparabil cu martorul. Pentru AgNPs, efectul stimulator asupra conținutului de carotenoizi a fost observat la toate concentrațiile, cu creșterea maximă la 50 și 100 mg/L (cu 45,7% și, respectiv, 42,8% față de martor). La tratarea gălbenelelor cu AgNPs, activitatea antioxidantă a crescut în întregul interval de concentrații, în timp ce pentru AuNPs și CuNPs, cel mai mare efect stimulator s-a manifestat la concentrații mici (1–5 mg/L) [19]. Reducerea nivelului de MDA asociată cu creșterea activității antioxidante și a conținutului de pigmenți indică un răspuns de adaptare eficient al plantelor la stresul indus de NP.

Aplicarea radiculară a NP la concentrația de 100 mg/L a exercitat o acțiune divergentă asupra activității microbiotei edafice, în funcție de tipul NP și de durata incubăției (fig. 4.2). În ziua a 7-a de incubare, AgNPs și CuNPs au provocat inhibarea respirației solului (reducerea fiind de 31,0% și, respectiv, 24,0%), în timp ce AuNPs au stimulat activitatea microbiotei cu 58,0%. Până în ziua 30, în martor s-a înregistrat o creștere a vitezei de respirație cu 30,0%, în timp ce în toate variantele cu NP s-a observat o scădere a activității microorganismelor din sol. Cel mai pronunțat efect inhibitor a fost înregistrat pentru AgNPs (reducere cu 73,0%), iar AuNPs și CuNPs au provocat o reducere cu 30,0% și, respectiv, 38,0%. Efectele inhibitorii stabilite, în special în cazul AgNPs, indică un risc ecologic semnificativ la acumularea NP în mediul edafic.

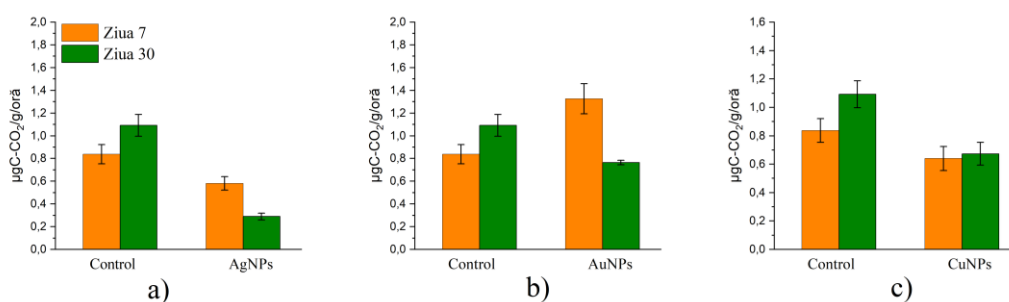


Figura 4.2. Modificarea vitezei de respirație a microbiotei în solul tratat cu (a) AgNPs, (b) AuNPs și (c) CuNPs.

Aplicarea radiculară a soluțiilor de NP a crescut semnificativ conținutul de metale în sol (fig. 4.3). Acumularea aurului în segmentele *C. officinalis* L. a avut un caracter doză-dependent. La 5 mg/L AuNPs conținutul maxim de aur a fost înregistrat în tulpini (2,6 mg/kg), iar la 10 și 50 mg/L – în frunze (10,7 și 23,9 mg/kg).

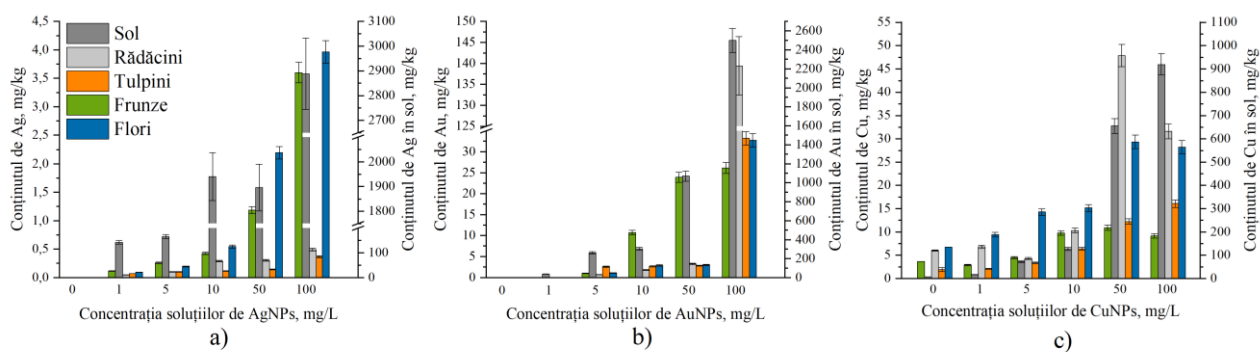


Figura 4.3. Conținutul de argint, aur și cupru în sol și segmentele de gălbenele crescute în sol tratat cu (a) AgNPs, (b) AuNPs și (c) CuNPs prin irigare.

În cazul concentrației de 100 mg/L AuNPs conținutul de aur descrește în ordinea: rădăcini > tulpini > flori > frunze. Coeficienții de translocare au depășit unitatea doar la concentrațiile de 5 și 10 mg/L. Acumularea maximă a cuprului a fost observată la concentrația de 50 mg/L: în rădăcini – 47,8 mg/kg, în frunze – 10,9 mg/kg, în flori – 29,3 mg/kg. În sistemul radicular s-a înregistrat o reducere a conținutului de cupru de 1,2–2,2 ori în întregul interval de concentrații studiate [19]. La irigarea cu AgNPs s-a evidențiat o relație directă între concentrația soluției și conținutul de argint în segmentele plantelor. Cea mai mare acumulare de argint a fost înregistrată în flori (3,9 mg/kg) și frunze (3,6 mg/kg). Valorile CBC pentru toate tipurile de NP au fost sub 1,0, ceea ce indică un nivel scăzut de transfer al metalelor din sol în plante. S-a stabilit o translocare selectivă: frunzele au acumulat activ aurul, iar florile – cuprul. Ordinea acumulării NP în segmente: în rădăcini Cu > Ag > Au; în tulpini, frunze și flori Cu > Au > Ag. Acumularea cuprului în sistemul radicular al gălbenelelor a fost comparabilă cu acumularea în rădăcinile de *P. crispum*, însă transportul către partea aeriană a fost diferită [20].

4.2. Aplicarea nanoparticulelor prin metoda stropirii

Tratamentul foliar cu soluții de AuNPs, AgNPs și CuNPs a exercitat o influență doză-dependentă asupra conținutului de pigmenți fotosintetici, a activității antioxidante și a nivelului de MDA în gălbenele (fig. 4.4). Reacția *C. officinalis* L. la aplicarea AgNPs și CuNPs a avut efecte similare: concentrațiile mici (1–10 mg/L) au dus la creșterea cantității de clorofilă sau nu au modificat-o, în timp ce concentrațiile de 50–100 mg/L au provocat reducerea pigmentului [21].

Cel mai mare efect stimulator a fost observat pentru 1 mg/L CuNPs (creșterea clorofilei cu 21,6%). La tratarea cu AgNPs, creșterea conținutului de clorofilă a fost înregistrată pentru 1 mg/L, iar pentru AuNPs s-a evidențiat o reducere doză-dependentă cu 6,3–50,5%. Cantitatea carotenoizilor sub acțiunea AuNPs și AgNPs a scăzut în întregul interval de concentrații: cu 24,1–50,4% și, respectiv, 1,7–51,2%. CuNPs la concentrațiile de 5–10 mg/L au stimulat sinteza carotenoizilor, creșterea maximă a conținutului cu 48,0% fiind observată la concentrația de 5

mg/L, în timp ce concentrațiile de 50–100 mg/L au exercitat un efect inhibitor. La 1 mg/L CuNPs s-a înregistrat reducerea maximă a conținutului de carotenoizi (cu 53,7%).

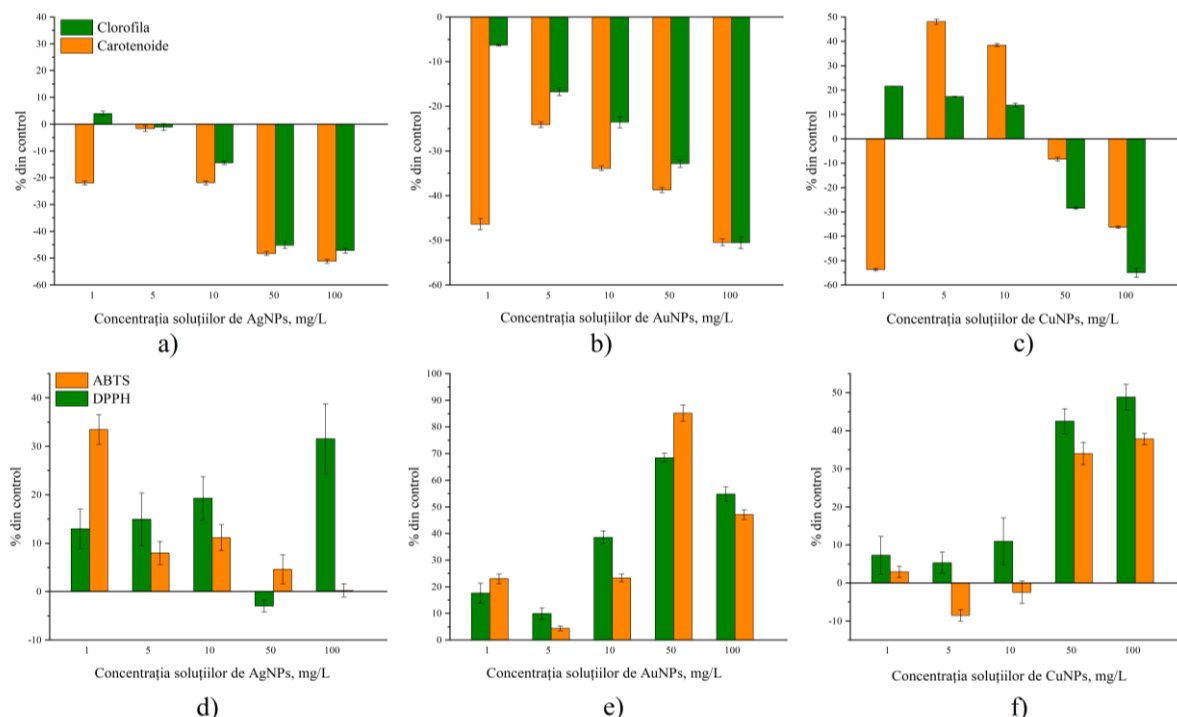


Figura 4.4. Influența AgNPs, AuNPs și CuNPs asupra parametrilor biochimici ai gălbenelelor la tratamentul foliar: (a, b, c) conținutul de clorofilă și carotenoizi; (d, e, f) activitatea antioxidantă a extraselor.

Sub acțiunea AuNPs, activitatea antioxidantă conform testelor ABTS și DPPH a crescut în întregul interval de concentrații, atingând maximul la 50 mg/L. AgNPs, în majoritatea cazurilor, au indus creșterea activității antioxidante. Pentru CuNPs, o creștere semnificativă a activității antioxidante a fost înregistrată la concentrațiile de 50 și 100 mg/L (cu 33,9% și, respectiv, 37,8%). Tratamentul foliar al *C. officinalis* L. cu AgNPs și AuNPs a contribuit la creșterea conținutului de MDA cu 15,0–37,1% și, respectiv, 7,6–17,5% față de martor. CuNPs la concentrații mici nu a influențat conținutul de MDA, în timp ce la 50–100 mg/L s-a înregistrat o creștere cu 6,6–16,0%.

Tratamentul foliar cu soluții de AgNPs, AuNPs și CuNPs a condus la acumularea de aur, argint și cupru în sol și segmentele plantelor (fig. 4.5).

La tratarea foliară a gălbenelelor cu AgNPs și AuNPs, conținutul de argint și aur în sol a variat între 0,30–1,0 mg/kg și, respectiv, 0,05–0,14 mg/kg, ceea ce confirmă capacitatea acestor două tipuri de nanoparticule de a fi transferate din frunze în rădăcini și ulterior eliberate în sol. Pentru aur, conținutul metalului în rădăcini a scăzut în șirul de concentrații de la 1 la 10 mg/L, în timp ce la concentrații mari (50–100 mg/L) a avut loc o acumulare activă a aurului în rădăcini. La tratarea cu CuNPs, conținutul de cupru în sol a scăzut de 2,7–7,7 ori comparativ cu martorul, observându-se, de asemenea, o reducere a conținutului de cupru în sistemul radicular odată cu

creșterea concentrației NP. Conținutul maxim de cupru și argint în frunze a constituit 48,9 și, respectiv, 42,6 mg/kg la 50 mg/L, iar cel de aur – 143 mg/kg la 100 mg/L.

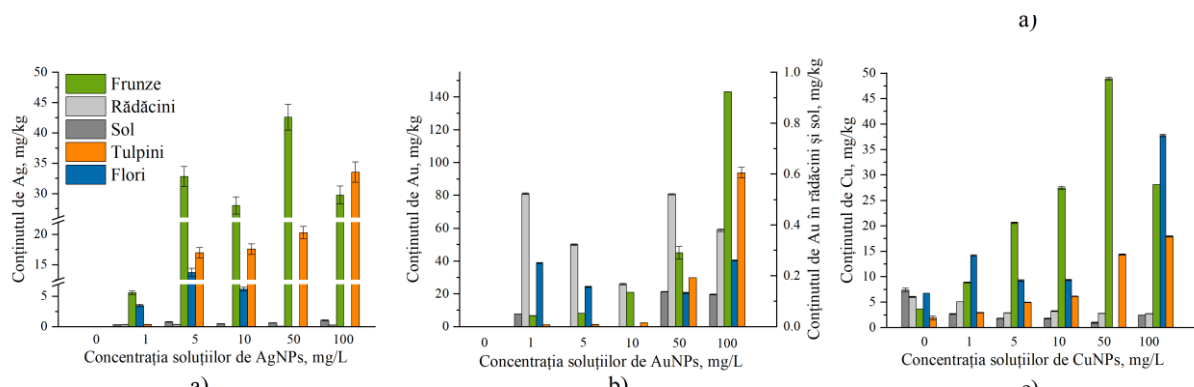


Figura 4.5. Conținutul de argint, aur și cupru în sol și segmentele de gălbenele supuse tratamentului foliar cu (a) AgNPs, (b) AuNPs și (c) CuNPs

4.3. Evaluarea riscurilor pentru sănătatea umană asociate consumului de decoct vegetal din florile de *Calendula officinalis* L. după tratare cu AuNPs, AgNPs și CuNPs

Întrucât inflorescențele de gălbenele sunt utilizate pe scară largă în fitoterapie, s-a efectuat evaluarea riscului de transfer al aurului, argintului și cuprului din plantele tratate cu soluții de AuNPs, AgNPs și CuNPs. Calculul dozei zilnice estimate (DZE) și al coeficientului de pericol (CP) s-a realizat ținând cont de doza standard unică de materie primă pentru prepararea infuziei (1,5 g/zi), de administrarea în cure (122 de zile pe an), de perioada de expunere de 30 de ani și de coeficienții de extracție ai metalelor la prepararea infuziei (cupru – 24,0%, aur – 35,0%, argint – 28,0%). În toate variantele de tratare a gălbenelelor, valorile CP au fost sub 1,0. În consecință, infuziile din inflorescențe de gălbenele cultivate cu aplicarea NP în concentrațiile studiate sunt sigure pentru sănătate în cazul administrării orale în cure.

5. INFLUENȚA METODEI DE APLICARE A NANOPARTICULELOR METALICE ASUPRA PROFILULUI BIOCHIMIC LA *MENTHA SPICATA* L., A COMUNITĂȚILOR MICROBIENE ȘI A CAPACITĂȚII DE ACUMULARE ÎN PLANTE

În Capitolul 5 sunt prezentate rezultatele impactului AuNPs, AgNPs și CuNPs asupra *Mentha spicata* L. la aplicarea foliară și radiculară. Au fost analizați parametrii biochimici ai plantelor, acumularea și redistribuirea aurului, argintului și cuprului în segmentele plantelor, a fost studiată influența NP asupra activității microbiotei edafice, precum și evaluat riscul pentru sănătate la consumul de produse contaminate.

5.1. Aplicarea nanoparticulelor prin metoda irigații

Tratamentul radicular al mentei *Mentha spicata* L. cu soluții de NP de aur, argint și cupru a exercitat o influență doză-dependentă asupra conținutului de pigmenți fotosintetici, a activității antioxidante și a nivelului de MDA (fig. 5.1). Cel mai mare efect stimulator asupra conținutului de carotenoizi la tratarea cu AuNPs a fost observat la concentrațiile de 1 și 100 mg/L (creștere cu 24,9% și, respectiv, 29,9%), în timp ce la 10 mg/L s-a înregistrat o reducere cu 8,6%, iar la 50 mg/L – cea mai pronunțată inhibiție (reducere cu 41,5%).

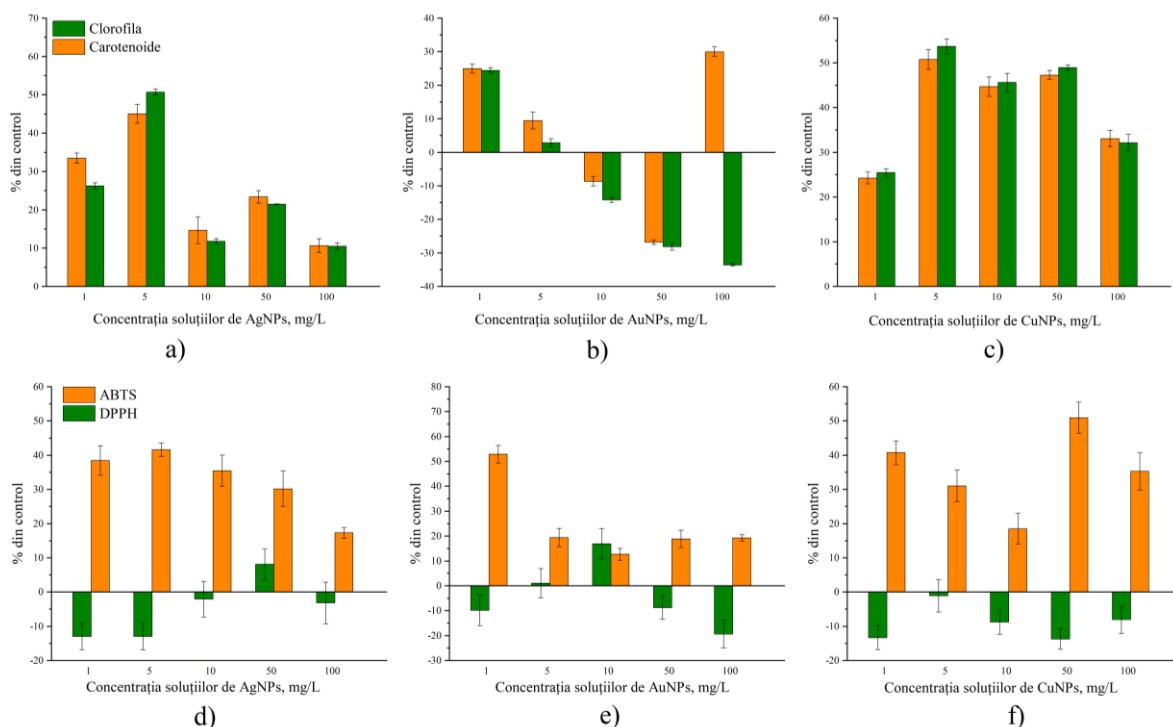


Figura 5.1. Influența AgNPs, AuNPs și CuNPs asupra parametrilor biochimici ai părților aeriene ale mentei *Mentha spicata* L. la tratamentul radicular: (a, b, c) conținutul de carotenoide și clorofilă totală; (d, e, f) activitatea antioxidantă a extraselor

Conținutul de clorofilă a crescut doar la concentrația de 1 mg/L (cu 24,5%), la 5 mg/L s-a aflat la nivelul martorului, iar în intervalul 10–100 mg/L a scăzut cu 14,2–33,5%. Activitatea antioxidantă conform testului ABTS a crescut maxim la 1 mg/L (creștere cu 52,9%), la concentrații mai mari creșterea fiind de 12,6–19,4%. Conform testului DPPH, creșterea activității a fost înregistrată doar la 10 mg/L (cu 16,9%), iar la 100 mg/L s-a observat o reducere cu 19,4%. Conținutul de MDA la concentrațiile de AuNPs 1–10 mg/L a scăzut cu 10–13%, în timp ce la 50 și 100 mg/L a crescut cu 25,7% și, respectiv, 29,0% [22–24].

La irigarea cu AgNPs, conținutul de carotenoizi a crescut la concentrațiile de 1 și 5 mg/L (cu 33,7% și, respectiv, 45%). Conținutul de clorofilă și activitatea antioxidantă conform testului ABTS au evidențiat cea mai mare creștere la 5 mg/L – cu 50,7% și, respectiv, 41,6%. Conform testului DPPH, majoritatea variantelor de tratament au condus la scăderea activității, cu excepția

concentrației de 50 mg/L, unde s-a înregistrat o creștere cu 8,1%. Conținutul de MDA la tratarea cu 5 mg/L AgNPs a scăzut ușor, în celelalte variante crescând cu 2,8–9,6% [24].

Irigarea cu 1–100 mg/L CuNPs a condus la creșterea conținutului de carotenoizi și clorofilă cu 24,0% până la 51,0%, cu cel mai mare efect stimulator (până la 50%) în intervalul 5–50 mg/L. Activitatea antioxidantă conform testului ABTS a crescut cu 18,0–51,0% în întregul interval de concentrații, iar activitatea conform testului DPPH s-a aflat la nivelul martorului sau a scăzut. Conținutul de MDA a scăzut cu 14,4–20,4% comparativ în toate variantele experimentale [22].

AuNPs au manifestat efect stimulator asupra pigmentilor fotosintetici preponderent la concentrații mici (1 mg/L) și mari (100 mg/L), în timp ce AgNPs și CuNPs au demonstrat un efect stimulator stabil asupra acumulării clorofilei și carotenoizilor la toate concentrațiile. Reducerea nivelului de MDA asociată cu creșterea conținutului de pigmenți și a activității antioxidante la tratarea cu CuNPs, precum și la concentrații mici de AuNPs, indică un răspuns adaptativ eficient al plantelor. Creșterea nivelului de MDA la concentrații mari de AuNPs și AgNPs (50–100 mg/L) indică asupra stresului oxidativ, ceea ce poate reduce valoarea terapeutică a biomasei vegetale.

La irigare cu AuNPs în concentrație de 100 mg/L, viteza respirației microbiotei edafice în ziua a 7-a de incubare a crescut cu 86%, însă până în ziua a 30-a s-a înregistrat o reducere cu 28% comparativ cu martorul; între ziua a 7-ea și ziua a 30-ea, activitatea microbiotei a scăzut cu 52,0% (fig. 5.2). Efectul inhibitor al AgNPs s-a dovedit a fi mai pronunțat. În martor, viteza de respirație a crescut cu 25,0% între ziua a 7-ea și ziua a 30-ea, în timp ce în varianta cu AgNPs, până în ziua 30-ea viteza de respirație a fost cu 29,0% mai mică decât nivelul inițial, iar în zilele a 7-ea și a 30-ea – de 2,6 și, respectiv, de 4,5 ori mai mică decât în martor. La utilizarea CuNPs, efectul inhibitor a fost observat pe întreaga perioadă: reducere cu 27,0% și 65,0% în zilele a 7-ea și, respectiv, a 30-ea. Între aceste momente, respirația în probele cu CuNPs a scăzut cu 41%, în timp ce în martor a crescut cu 25,0%.

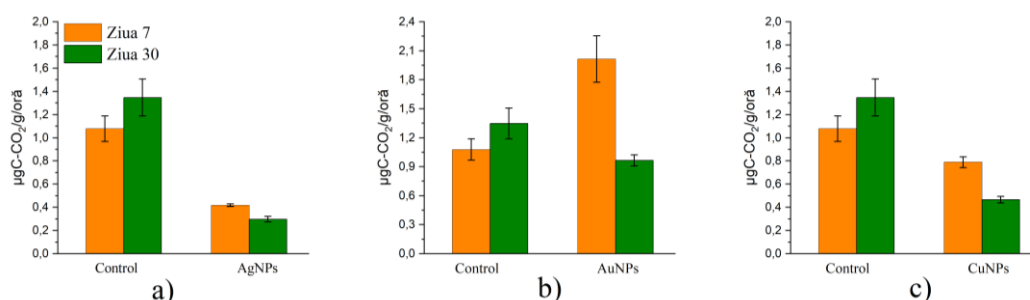


Figura 5.2. Modificarea vitezei de respirație a microbiotei în solul tratat cu (a) AgNPs, (b) AuNPs și (c) CuNPs

La irigarea plantei cu soluții de AuNPs (1–100 mg/L) a fost evidențiată o relație directă între concentrația acestora și conținutul de aur în sol, rădăcini și frunze (fig. 5.3). Cea mai mare acumulare de aur a fost înregistrată în sistemul radicular (3,0–454 mg/kg) comparativ cu frunzele

(0,12–5,5 mg/kg) și tulpinile (0,05–0,52 mg/kg) (fig. 5.3). CBC au fost mai mici de 1,0 pentru toate sistemele „sol–plantă”, iar CT au depășit 1,0 doar pentru sistemul „frunze–tulpini” [23].

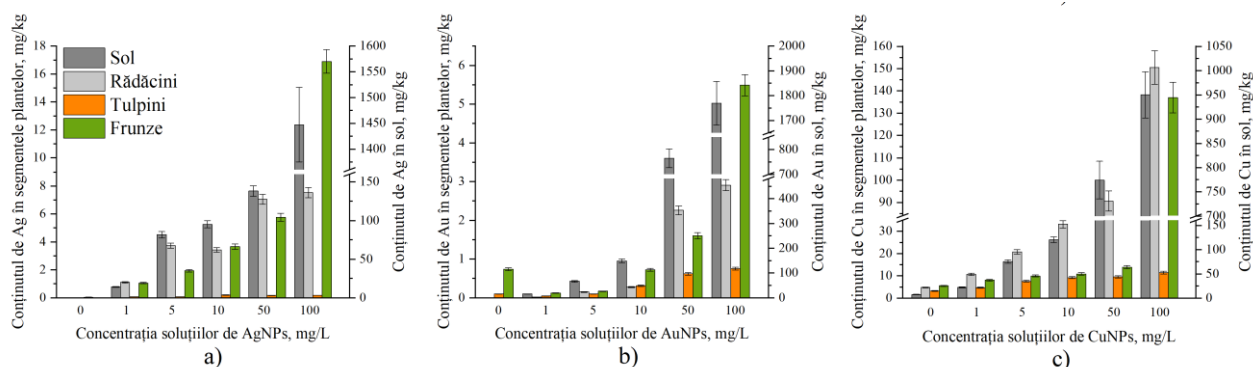


Figura 5.3. Conținutul de argint, aur și cupru în sol și segmentele plantelor de mentă crescută în sol tratat cu (a) AgNPs, (b) AuNPs și (c) CuNPs.

Aplicarea radiculară a AgNPs a condus la încetinirea creșterii plantelor, modificarea formei tulpinilor și răsucirea frunzelor. Acumularea argintului în sol a corelat cu concentrația acestuia în soluție: la 1 mg/L, conținutul de argint în sol a atins 14,0 mg/kg, iar la 100 mg/L – 1447 mg/kg. A fost evidențiată o relație directă între conținutul de argint în segmentele de mentă și concentrația NP în soluție: în rădăcini, conținutul a variat între 1,1 și 7,5 mg/kg, iar în frunze – între 1,1 și 16,9 mg/kg. La concentrațiile de AgNPs de 5 și 50 mg/L, acumularea în sistem a avut ordinea: sol > rădăcini > frunze > tulpini; la 1, 10 și 100 mg/L – sol > frunze > rădăcini > tulpini. CBC au fost sub 1,0 pentru toate segmentele, iar CT a depășit 1,0 pentru sistemul „tulpină–frunză”[24].

La aplicarea radiculară a CuNPs, acumularea principală a cuprului a fost observată în sol (până la 950 mg/kg) și în rădăcini (până la 150 mg/kg). Conținutul de cupru în sol a crescut de 3–128 de ori, iar în rădăcini – de 2–31 de ori comparativ cu martorul. CT au scăzut de la 0,44 la 0,08 pentru sistemul „rădăcină–tulpină” și de la 1,7 la 1,2 pentru sistemul „tulpină–frunză” în intervalul 1–100 mg/L. Cu toate acestea, la concentrațiile de 50 și 100 mg/L, CT în sistemul „tulpină–frunză” a crescut până la 1,5 și, respectiv, 11,9. Conținutul de cupru în frunze a depășit martorul de 1,4–2,5 ori la 1–50 mg/L, iar la 100 mg/L a atins 137 mg/kg, depășind martorul de 25 de ori [22].

5.2. Aplicarea nanoparticulelor prin metoda stropirii

Tratamentul foliar al mentei cu AuNPs a provocat o creștere a conținutului de clorofilă în întregul interval de concentrații cu 16,5–41,5% comparativ cu martorul. Cel mai mare efect stimulator a fost înregistrat la concentrațiile de 1 și 5 mg/L: conținutul de clorofilă a crescut cu 41,5% și, respectiv, 37,7%, iar cel de carotenoizi – cu 48,0% și, respectiv, 43,5%. Tratamentul foliar cu CuNPs a dus la creșterea cantității de clorofilă și carotenoizi. Conținutul de clorofilă a crescut cu 24,2–33,4% la tratarea cu 1–50 mg/L CuNPs, în timp ce 100 mg/L nu a avut o influență semnificativă (fig. 5.4). Activitatea antioxidantă conform testului ABTS la tratarea cu 1 mg/L AuNPs a crescut cu 46,2%, iar la 5–100 mg/L – cu 39,4–35,4%. Nivelul MDA a scăzut cu până la

33,2% față de martor, indicând absența stresului oxidativ. La tratarea cu AgNPs, conform testului ABTS, activitatea antioxidantă a crescut cu până la 41,6% (la 100 mg/L), iar conform testului DPPH, activitatea a scăzut cu cel mult 13,0%. Reducerea maximă a MDA față de martor a constituit 11,2%. La stropirea cu 5–50 mg/L CuNPs, activitatea antioxidantă conform testului ABTS a crescut cu 26,1–40,2% față de martor, iar la 100 mg/L – cu 25,4%. Conținutul de MDA s-a aflat la nivelul martorului sau s-a observat o ușoară reducere a acestuia (maxim 14,8%).

Stropirea *M. spicata* cu soluții de AuNPs a provocat o creștere doză-dependentă a conținutului de aur în părțile aeriene: în frunze – de la 3,2 la 552 mg/kg (depășirea martorului de 4–746 de ori), în tulpini – de la 0,57 la 18,4 mg/kg (depășirea de 6–188 de ori) (fig. 5.5). În toate variantele de tratament CT a fost mai mic decât 1. Tratamentul cu AgNPs a condus, de asemenea, la o acumulare doză-dependentă a argintului în părțile aeriene: conținutul maxim (140 mg/kg) a fost înregistrat în frunze la 100 mg/L. CT calculați indică o translocare slabă a argintului între segmente (CT < 1) în toate variantele. Acumularea argintului a fost înregistrată în sol (1,1–2,4 mg/kg); astfel, la 1 mg/L, conținutul de argint în sol a depășit martorul de 62 de ori.

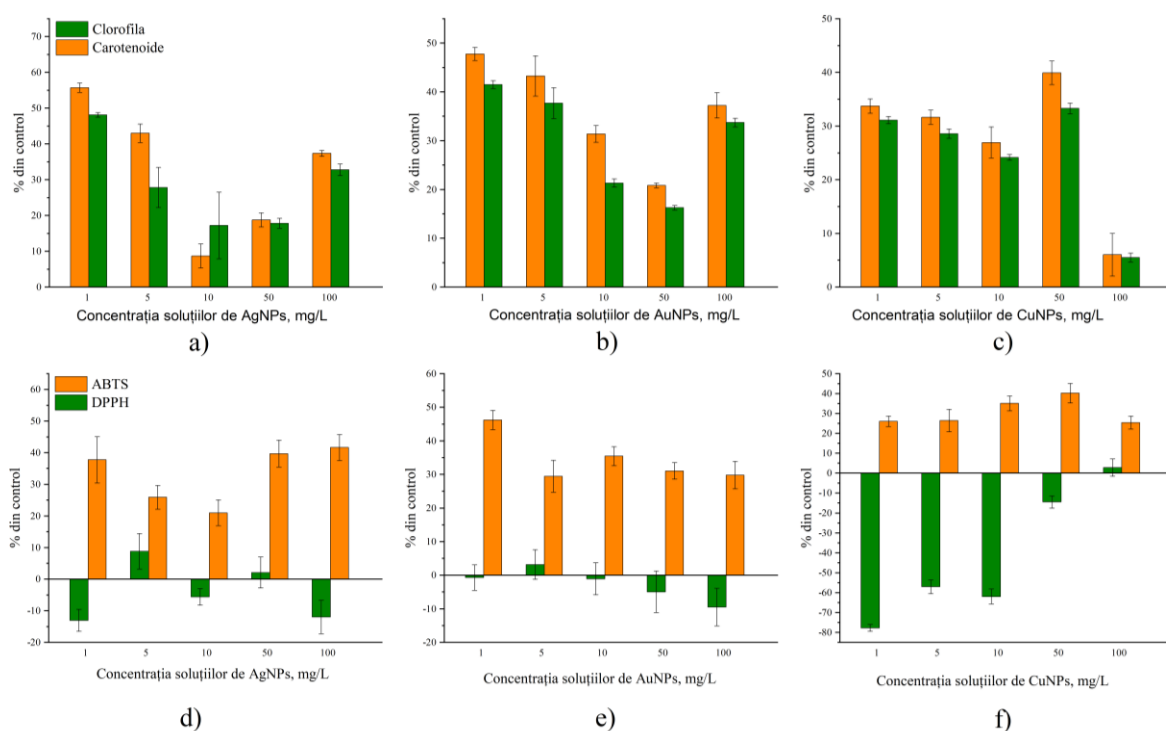


Figura 5.4. Influența AgNPs, AuNPs și CuNPs asupra parametrilor biochimici ai plantei la tratamentul foliar: (a, b, c) conținutul de carotenoizi și clorofilă totală; (d, e, f) activitatea antioxidantă a extraselor.

Stropirea cu CuNPs a condus la o creștere doză-dependentă a conținutului de cupru în tulpini și frunze, în timp ce în rădăcini s-a observat o relație inversă. Cele mai mari valori ale CT pentru sistemul „tulpină–rădăcină” (4,2 și 2,0) au fost înregistrate la 1 și 5 mg/L. Pătrunderea cuprului în rădăcini a fost maximă (27,5 mg/kg) la concentrația de 1 mg/L, în timp ce la 10–100

mg/L a depășit martorul doar de 2,3 ori. Acumularea maximă a cuprului de către frunze (124 și 403 mg/kg) a fost atinsă la 50 și 100 mg/L.

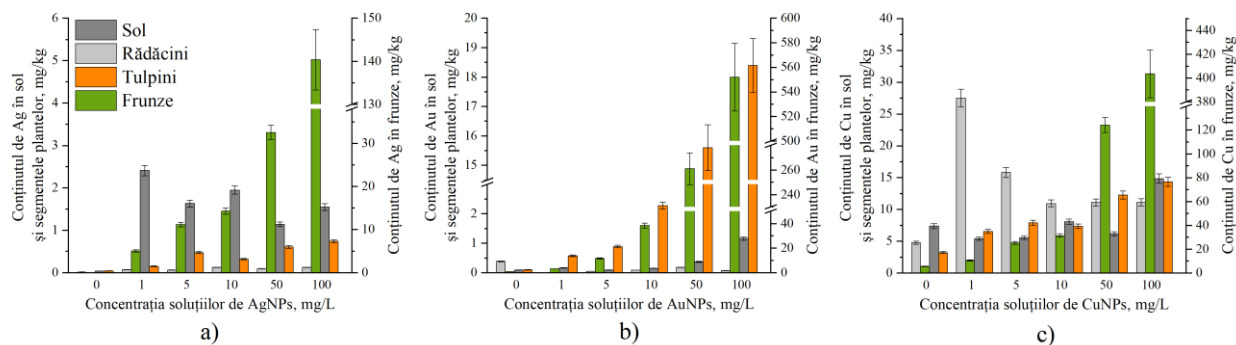


Figura 5.5. Conținutul de argint, aur și cupru în sol și segmentele plantelor de mentă supuse tratamentului foliar cu (a) AgNPs, (b) AuNPs și (c) CuNPs.

5.3. Evaluarea riscurilor pentru sănătatea umană asociate consumului de decoct vegetal din *Mentha spicata* L. tratată cu AgNPs, AuNPs și CuNPs

Pentru evaluarea riscului de transfer al metalelor din *M. spicata* tratată cu AuNPs, AgNPs și CuNPs, din frunzele uscate a fost preparat decoctul. Gradul de extracție a depins de tipul NP și de modul de aplicare: pentru aur – 2–45% (tratament radicular) și 2–90% (tratament foliar); pentru argint – 0,16–0,64% (tratament radicular) și până la 98% (tratament foliar); pentru cupru – 3–55% (la ambele moduri de tratament). Valorile CP pentru decoctul din mentă tratată cu AuNPs și CuNPs au fost sub 1,0, indiferent de modul de aplicare a nanoparticulelor, ceea ce indică absența riscului toxicologic. Pentru AgNPs, la tratamentul radicular, CP nu a depășit, de asemenea, 1,0, însă la aplicarea foliară în concentrațiile de 10–100 mg/L, CP au constituit 1,2–21,5, ceea ce indică un risc potențial pentru sănătate la consumul regulat. Indicatorii tradiționali DZE și CP, bazați pe evaluarea formelor solubile ale elementelor, nu reflectă pe deplin proprietățile specifice ale NP. Datele obținute confirmă necesitatea unei abordări complexe pentru evaluarea siguranței produselor vegetale obținute din plante cultivate cu utilizarea NP [22–24].

6. INFLUENȚA APLICĂRII UNICE A NANOPARTICULELOR METALICE ASUPRA PROFILULUI BIOCHIMIC ȘI A CAPACITĂȚII DE ACUMULARE A PLANTELOR ÎN CONDIȚII DE CÂMP

6.1. Acumularea aurului, argintului și cuprului în sol și segmentele plantelor și influența asupra compoziției biochimice a *Mentha spicata* L. la tratarea cu AgNPs, AuNPs și CuNPs

Scopul principal al acestui experiment de câmp a constat în evaluarea reacției *Mentha spicata* la expunerea radiculară unică la NP în condiții de câmp deschis, cu stabilirea ulterioară a

corelațiilor între concentrația aplicată, nivelul de acumulare a acestora în sol, intensitatea translocării în țesuturile vegetale și modificarea profilului biochimic al plantelor. S-a stabilit că conținutul total de metale în sol și acumularea lor în *Mentha spicata* a scăzut în ordinea $Cu > Ag > Au$. În rădăcini și frunze, succesiunea de acumulare a corespuns acestei tendințe, în timp ce în tulpini argintul s-a acumulat mai puțin intens decât aurul (fig. 6.1). Acumularea aurului a avut loc preponderent în rădăcini și sol. Conținutul maxim în rădăcini (8,8 mg/kg) a fost înregistrat la 100 mg/L (CBC 2,2). Translocarea în părțile aeriene a fost nesemnificativă: aurul a fost detectat doar în tulpini la 5 mg/L (0,10 mg/kg) și 50 mg/L (0,002 mg/kg). Aplicarea în sol a AgNPs a condus la o acumulare activă a argintului în sistemul radicular al *M. spicata*. Biodisponibilitatea ridicată și capacitatea de absorbție a rădăcinilor au fost confirmate de valoarea coeficientului de acumulare biologică (CAB 3,8). În același timp, CT scăzut indică un transfer limitat al metalului din rădăcini în părțile aeriene, ceea ce demonstrează funcționarea sistemului radicular ca o barieră eficientă care limitează pătrunderea argintului în lăstari.

Sub acțiunea CuNPs, conținutul de cupru în sol a crescut de 2–6 ori (până la 50,6 mg/kg). În rădăcini, conținutul metalului a crescut de 1,5 și 2,2 ori la 50 și 100 mg/L, însă $CBC < 1$ a indicat un transport slab din sol în rădăcini. În tulpini, conținutul de cupru a crescut cu 18,0–32,0%, în timp ce în frunze a scăzut cu 18,0% și 25,0% la 5 și 50 mg/L. Valorile scăzute ale CT în sistemul „rădăcină–lăstari” confirmă transportul limitat al cuprului în partea aeriană, în timp ce CT ridicate pentru sistemul „frunză–tulpină” (1,8–3,2) indică o redistribuire a cuprului în interiorul lăstarilor cu acumulare în frunze [25].

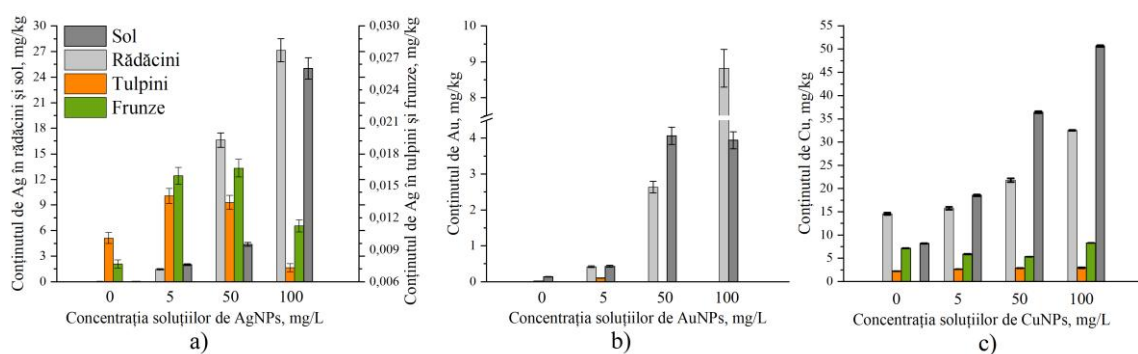


Figura 6.1. Conținutul de argint, aur și cupru în sol și segmentele de mentă supusă tratamentului radicular cu (a) AgNPs, (b) AuNPs și (c) CuNPs în condiții de câmp.

Influența AuNPs asupra pigmentilor s-a caracterizat prin creșterea conținutului de clorofilă și reducerea carotenoizilor. Conținutul de clorofilă a crescut maxim cu 30% la concentrația de 5 mg/L, iar la 50 și 100 mg/L, conținutul acesteia a crescut cu 20%. Nivelul acidului ascorbic (AA) a crescut de 2,1–2,9 ori (maxim la 50 mg/L). Conținutul de glutatation (GSH) la concentrația de 50 mg/L a scăzut cu 42,0%, în timp ce la 5 și 100 mg/L acumularea acestuia a crescut cu 25,0% și, respectiv, 16,0% (fig.6.2).

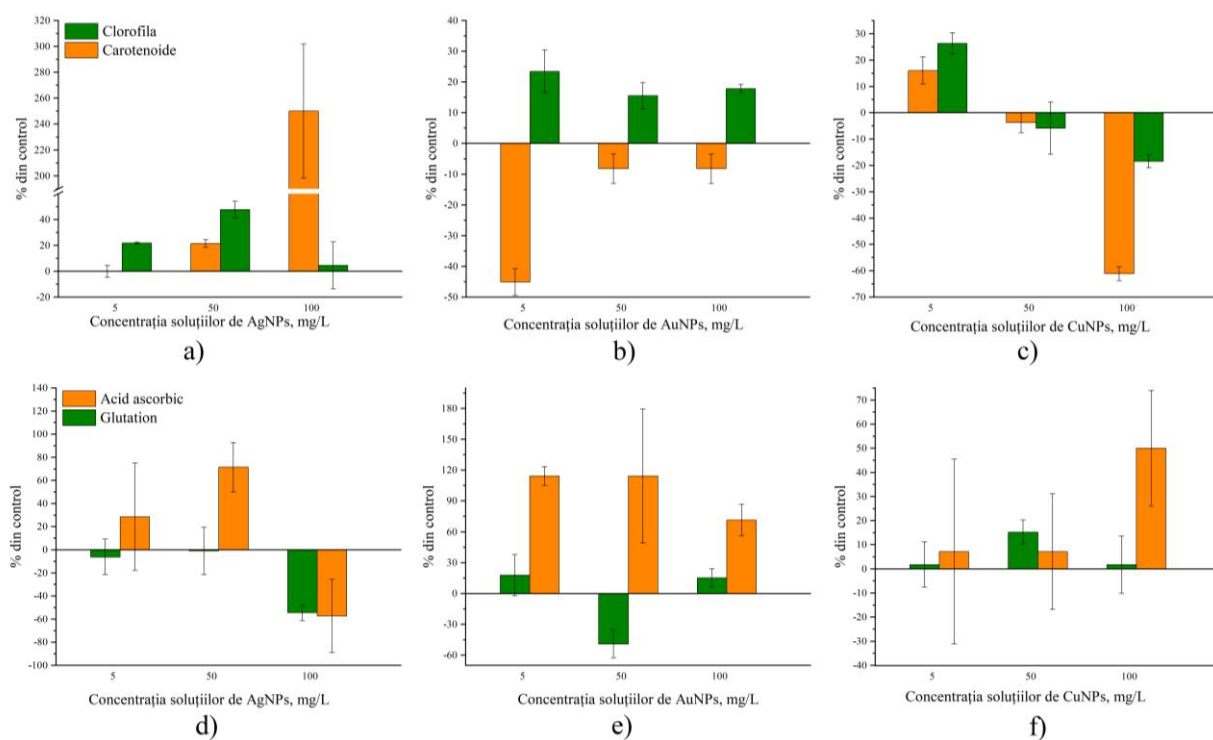


Figura 6.2. Influența AgNPs, AuNPs și CuNPs asupra parametrilor biochimici ai plantei în condiții de câmp: (a, b, c) conținutul de carotenoizi și clorofilă totală; (d, e, f) conținutul de acid ascorbic și glutation.

La tratamentul radicular cu 5 și 100 mg/L AgNPs, conținutul de carotenoizi nu a fost diferit de martor, iar la 50 mg/L s-a înregistrat o creștere cu 22,0%. Conținutul de clorofilă a crescut cu 22,0% la concentrațiile de 5 și 100 mg/L, cea mai mare creștere (54,0%) fiind înregistrată la 50 mg/L. La concentrațiile de 5 și 50 mg/L, de asemenea, nivelul AA a crescut de 2,1 ori, iar conținutul de GSH a crescut cu 17,0% și 18,0%. În timp ce la 100 mg/L, conținutul de AA a corespuns matorului, iar nivelul GSH a scăzut de 2,2 ori.

Impactul CuNPs asupra *M. spicata* a avut un caracter doză-dependent: concentrația scăzută (5 mg/L) a stimulat sinteza pigmentilor fotosintetici (carotenoide cu 16,0%, clorofilă cu 30,0%), în timp ce concentrația ridicată (100 mg/L) a provocat inhibarea acestora. Nivelul AA a crescut de 1,5–2 ori (maxim la 100 mg/L), iar conținutul de glutation a crescut cu 15,7–26,0% în întregul interval de concentrații. Stimularea sistemului antioxidant indică un rol important în compensarea stresului oxidativ indus de CuNPs, chiar și la concentrații toxice pentru aparatul fotosintetic.

6.2. Acumularea argintului și cuprului în sol și segmentele plantelor și influența asupra compoziției biochimice a *Vaccinium myrtillus* L. la tratarea cu AgNPs și CuNPs

În condiții de câmp, plantele de *Vaccinium myrtillus* în faza de înflorire au fost supuse unui tratament unic cu soluții de AgNPs și CuNPs în concentrații de 50, 100 și 200 mg/L. La 60 de zile după aplicarea NP, s-au prelevat probe de sol și de rădăcini, tulpini, frunze și fructe. Irigarea cu CuNPs a condus la o creștere doză-dependentă a conținutului de cupru în sol de până la 59,9

mg/kg la aplicarea dozei de 200 mg/L (fig. 6.3). În rădăcini, conținutul de cupru a crescut de la 8,9 la 14,1 mg/kg, depășind martorul de 1,6–2,5 ori, în timp ce în părțile aeriene ale plantelor experimentale, conținutul de cupru a fost mai mic decât în martor. $CBC < 1$ și $CT < 1$ indică o absorbție scăzută și o deplasare limitată a cuprului. Cu toate acestea, fructele de pădure la 200 mg/L au conținut cu 34% mai mult cupru decât martorul [26]. La irigarea cu 200 mg/L AgNPs, conținutul de argint în sol a fost de 191 mg/kg, în timp ce în solul martor și în solul tratat cu 50 și 100 mg/L, argintul nu a fost detectat. În rădăcini, conținutul de argint a crescut până la 6,3 mg/kg (200 mg/L). Cu toate acestea, o creștere doză-dependentă a argintului a fost observată în fructe, atingând 14,7 mg/kg la tratarea cu AgNPs în concentrația maximă ($CT > 1$ confirmă transportul activ al argintului din rădăcini în fructe).

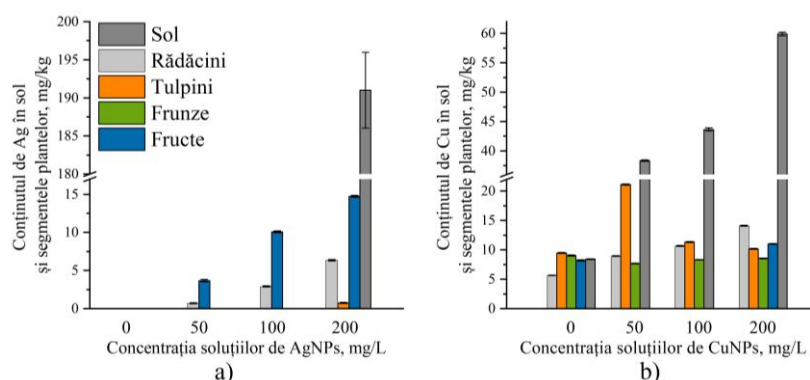


Figura 6.3. Conținutul de argint și cupru în sol și segmentele de afin *Vaccinium myrtillus* L. supus tratamentului cu (a) AgNPs și (b) CuNPs.

Ambele tipuri de NP au provocat creșterea conținutului de carotenoizi, în timp ce nivelul clorofilei a crescut sau a rămas la nivelul martorului. Cel mai mare efect stimulator asupra conținutului de pigmenți a fost observat la concentrația de CuNPs de 50 mg/L, la care conținutul total de clorofilă a depășit nivelul martor cu 13,1%, iar conținutul de carotenoizi – cu 27,7%. Tratamentul cu AgNPs, în toate cazurile, a condus la o creștere semnificativă statistic a conținutului de pigmenți, cel mai mare efect stimulator fiind exercitat de AgNPs 100 mg/L (fig. 6.4).

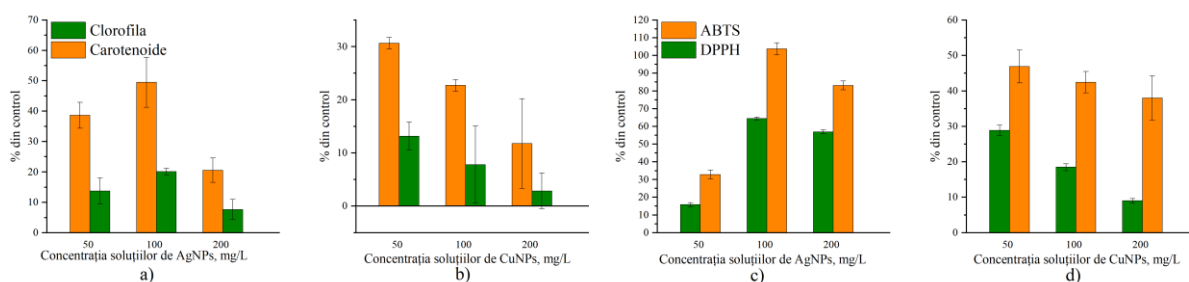


Figura 6.4. Influența AgNPs și CuNPs asupra parametrilor biochimici ai frunzelor de afin *Vaccinium myrtillus* L.: (a, b) conținutul de clorofilă și carotenoizi; (c, d) activitatea antioxidantă a extraselor.

Activitatea antiradicalică a extractelor din frunze tratate cu CuNPs și AgNPs, în testele cu DPPH și ABTS, a fost semnificativ mai mare decât cea a martorului. Conținutul de MDA, a crescut doză-dependent odată cu creșterea concentrației soluțiilor comparativ cu martorul, atât la tratarea cu AgNPs (27,9–62,8%), cât și la tratarea cu CuNPs (16,8–39,8%), indicând prezența stresului oxidativ la plantele tratate. În toate variantele de tratament, CP a fost sub 1, cu excepția fructelor tratate cu AgNPs în concentrațiile de 100 și 200 mg/L (CP > 1), ceea ce indică un pericol potențial la consumul regulat de fructe care conțin argint.

CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI

1. Rezultatele obținute în lucrare au confirmat ipoteza științifică și au arătat că natura acumulării și translocării Ag, Au și Cu în sistemul „sol - plantă” este determinată de tipul NP, de modul de aplicare, de concentrație și de particularitățile caracteristice speciei de plante. La aplicarea radiculară, sistemul radicular acționează ca o barieră eficientă: acumularea Ag, Au și Cu are loc în principal în sol și rădăcini. Cu toate acestea, a fost evidențiată o translocare selectivă: Ag se acumulează activ în frunzele de *Mentha spicata* L. și în fructele de *Vaccinium myrtillus* L., Au - în frunze, iar Cu - în florile de *Calendula officinalis* L. Tratamentul foliar cu AgNPs, AuNPs și CuNPs induce procesul de translocare inversă: Ag, Au și Cu nu numai că se acumulează în biomasa aeriană, dar se deplasează și în sistemul radicular, cu eliberarea ulterioară în solul zonei de rizosferă, creând riscul de poluare secundară a agroecosistemelor.

2. Impactul AgNPs, AuNPs și CuNPs asupra aparatului fotosintetic și a sistemului antioxidant are un caracter doză-dependent și caracteristic speciei. Concentrațiile mici de NP (1–10 mg/L), în general, duc la creșterea cantității pigmentilor fotosintetici și contribuie la creșterea activității antioxidante, inducând mecanismele de apărare ale plantelor. Concentrațiile mai mari de NP (50–100 mg/L) conduc la inhibarea acestor procese. În același timp, pentru AgNPs, în ciuda efectelor stimulative asupra sistemului fotosintetic și a producerii de antioxidanți, au fost înregistrate tulburări morfologice (inhibarea înfloririi, deformarea frunzelor și tulpinilor).

3. Expunerea pe termen lung la NP metalice duce la inhibarea activității comunităților microbiene edafice. Cea mai pronunțată acțiune inhibitorie o exercită AgNPs și CuNPs, provocând o reducere susținută a vitezei de respirație a solului (cu până la 73% față de martor), ceea ce poate perturba ciclurile biogeochimice. Influența AuNPs asupra microbiotei edafice variază de la stimularea pe termen scurt până la inhibarea ulterioară a respirației solului, ceea ce necesită studierea în continuare a compoziției și funcționării comunităților microbiene.

4. Capacitatea NP de a fi translocate în părțile comestibile ale plantelor a fost confirmată pentru toate plantele studiate. Cel mai mare pericol îl prezintă AgNPs: conținutul de Ag în fructele de afin a atins 14,7 mg/kg, iar în frunzele de mentă – 140 mg/kg. Consumul regulat

de produse cu un conținut de Ag peste 10,0 mg/kg este asociat cu riscul dezvoltării unor efecte nefavorabile. Tratamentul foliar determină un grad semnificativ mai mare de extracție a metalelor în infuziile din plante medicinale comparativ cu tratamentul radicular, ceea ce trebuie luat în considerare la elaborarea standardelor. A fost argumentată necesitatea stabilirii unor doze de referință separate și a unor niveluri maxime admise pentru formele nanometrice ale metalelor în produsele alimentare.

5. Tratamentul radicular cu soluții de AgNPs, AuNPs și CuNPs în condiții de câmp a confirmat funcția de barieră a sistemului radicular, care limitează translocarea metalelor. Pentru *Mentha spicata* L. este caracteristică o mobilitate scăzută a Ag, Au și Cu în sistemul „sol - plantă” la aplicarea unică. Cu toate acestea, pentru *Vaccinium myrtillus* L. a fost evidențiată o sparticularitate de specie: argintul este translocat activ în fructe, ceea ce indică un risc mai mare pentru consumatori. Concentrațiile moderate de nanoparticule în condiții de câmp induc reacții adaptative, crescând rezistența plantelor și valoarea nutritivă a produselor.

6. Ansamblul datelor obținute indică caracterul dual al impactului NP metalice asupra agroecosistemelor. Concentrațiile mici (1–10 mg/L) pot fi considerate agenți agrotehnologici promițători, care îmbunătățesc starea fiziologică a plantelor. Cu toate acestea, prezența NP în sistem este asociată cu riscuri sanitare și ecologice: acțiunea toxică asupra microbiotei edafice, poluarea secundară potențială a solurilor și posibilitatea transferului în rețelele trofice. Controlul strict al dozelor aplicate și luarea în considerare a particularităților specifice culturilor sunt condiții obligatorii pentru prevenirea consecințelor negative.

Rezolvarea sarcinii științifice de evaluare a consecințelor ecologice ale aplicării AgNPs, AuNPs și CuNPs în agricultură a fost atinsă prin stabilirea unor modele, caracteristice speciei de plante, de acumulare și translocare a metalelor în sistemul „sol - plantă”, dependente de tipul NP, concentrație și modul de aplicare. Au fost determinate experimental intervalele de concentrații (1–10 mg/L) și modurile de aplicare care stimulează parametrii fiziologici și biochimici ai speciilor de plante studiate, precum și nivelurile prag la care apar efecte negative asupra plantelor, microbiotei edafice și riscuri pentru sănătatea umană.

Din punct de vedere practic, intervalele de concentrații și metodele de aplicare a NP identificate pot fi utilizate la elaborarea unor agrotehnologii și biostimulatori ecologici siguri. Nivelurile-prag de expunere stabilite permit minimizarea riscurilor de poluare a produselor agricole și a microbiotei edafice, precum și argumentează necesitatea elaborării unor standarde pentru formele nanometrice ale metalelor în produsele alimentare.

Recomandări practice:

1. În calitate de biostimulatori, se recomandă utilizarea AuNPs, AgNPs și CuNPs în concentrații care nu depășesc 10 mg/L. Alegerea modului de aplicare și a tipului de nanoparticule trebuie efectuată ținând cont de destinația produselor vegetale și de riscurile ecologice potențiale.
2. În scopul asigurării siguranței materiilor prime alimentare și a produselor alimentare, se recomandă efectuarea controlului conținutului de nanoparticule metalice în părțile comestibile ale plantelor.
3. Pentru prevenirea degradării microbiocenozelor edafice la utilizarea NP în agroecosisteme, trebuie limitată utilizarea AgNPs și CuNPs, care se caracterizează prin cel mai pronunțat efect inhibitor asupra microbiotei edafice.
4. Este necesară elaborarea și stabilirea unor standarde și doze de referință separate pentru formele nanometrice ale metalelor în produsele alimentare, ținând cont de biodisponibilitatea lor crescută.

Propuneri pentru cercetări viitoare:

1. Este necesar studierea mecanismelor de translocare a NP metalice cu diferite tipuri de acoperiri de suprafață în țesuturile plantelor, precum și identificarea factorilor-cheie care determină intensitatea și selectivitatea acestor procese.
2. Sunt necesare cercetări privind acțiunea combinată a amestecurilor de NP metalice asupra plantelor și microbiotei edafice, inclusiv evaluarea efectelor sinergice și antagoniste în condiții cât mai apropiate de scenariile agrotehnologice reale.
3. Este necesar un studiu detaliat al modificărilor structural-funcționale ale comunităților microbiene edafice sub acțiunea pe termen lung a nanoparticulelor metalice pentru prognozarea perturbărilor proceselor edafice.
4. Este necesară efectuarea unor studii toxicologice extinse pe animale de laborator pentru stabilirea dozelor de referință la pătrunderea cronică a formelor nanometrice ale metalelor cu hrana de origine vegetală.
5. Este necesară efectuarea de cercetări privind modelele de translocare a nanoparticulelor metalice de-a lungul lanțurilor trofice, ținând cont de diversitatea culturilor agricole, a tipurilor de sol și a consumatorilor de rang superior, pentru evaluarea riscurilor ecologice.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. RUBILAR, O., RAI, M., TORTELLA, G., DIEZ, M. C., et al. Biogenic Nanoparticles: Copper, Copper Oxides, Copper Sulphides, Complex Copper Nanostructures and Their Applications. In: *Biotechnology Letters*. 2013, vol. 35, nr. 9, pp. 1365–1375. Electronic ISSN: 1573-6776. Print ISSN: 0141-5492. DOI: 10.1007/S10529-013-1239-X.
2. ZHANG, X., ZHANG, C., LIN, Y., HU, P., et al. Nanocomposite Membranes Enhance Bone Regeneration Through Restoring Physiological Electric Microenvironment. In: *ACS Nano*. 2016, vol. 10, nr. 8, pp. 7279–7286. Electronic ISSN: 1936-086X. Print ISSN: 1936-0851. DOI: 10.1021/acsnano.6b02247.
3. MUSA, M., PONNURAJ, K. T., MOHAMAD, D., RAHMAN, I. A. Genotoxicity Evaluation of Dental Restoration Nanocomposite Using Comet Assay and Chromosome Aberration Test. In: *Nanotechnology*. 2013, vol. 24, nr. 1, p. 015105. Electronic ISSN: 1361-6528. Print ISSN: 0957-4484. DOI: 10.1088/0957-4484/24/1/015105.
4. MONDAL, K. K., MANI, C. Investigation of the Antibacterial Properties of Nanocopper Against *Xanthomonas Axonopodis* Pv. Punicae, the Incitant of Pomegranate Bacterial Blight. In: *Annals of Microbiology*. 2012, vol. 62, nr. 2, pp. 889–893. Electronic ISSN: 1869-2044. Print ISSN: 1590-4261. DOI: 10.1007/s13213-011-0382-7.
5. BRAMHANWADE, K., SHENDE, S., BONDE, S., GADE, A., et al. Fungicidal Activity of Cu Nanoparticles Against Fusarium Causing Crop Diseases. In: *Environmental Chemistry Letters*. 2016, vol. 14, nr. 2, pp. 229–235. Electronic ISSN: 1610-3661. Print ISSN: 1610-3653. DOI: 10.1007/s10311-015-0543-1.
6. KALE, S. K., PARISHWAD, G. V., HUSAINY, A. S. N., PATIL, A. S. Emerging Agriculture Applications of Silver Nanoparticles. In: *ES Food and Agroforestry*. 2021. vol. 3, pp. 17–22. Electronic ISSN: 2737-5492. DOI: 10.30919/esfaf438.
7. MALANDRAKIS, A. A., KAVROULAKIS, N., CHRYSIKOPOULOS, C. V. Use of Copper, Silver and Zinc Nanoparticles Against Foliar and Soil-Borne Plant Pathogens. In: *Science of the Total Environment*. 2019, vol. 670, pp. 292–299. Electronic ISSN: 1879-1026. Print ISSN: 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.210.
8. SALAMA, H. M. H. Effects of Silver Nanoparticles in Some Crop Plants, Common Bean (*Phaseolus Vulgaris* L.) and Corn (*Zea Mays* L.). In: *International Research Journal of Biotechnology*. 2012. vol. 3, nr. 10, pp. 190–197. Electronic ISSN: 2141-5153.
9. MUSIAL, J., KRAKOWIAK, R., MLYNARCZYK, D. T., GOSLINSKI, T., et al. Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products—What Do We Know About Their Safety? In: *Nanomaterials*. 2020, vol. 10, nr. 6, pp. 1–23. Electronic ISSN: 2079-4991. Print ISSN: 2079-4991. DOI: 10.3390/nano10061110.
10. GOTTSCHALK, F., SONDERER, T., SCHOLZ, R. W., NOWACK, B. Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for Different Regions. In: *Environmental Science and Technology*. 2009, vol. 43, nr. 24, pp. 9216–9222. Electronic ISSN: 1520-5851. Print ISSN: 0013-936X. DOI: 10.1021/es9015553.
11. BAKSHI, M., KUMAR, A. Copper-Based Nanoparticles in the Soil-Plant Environment: Assessing Their Applications, Interactions, Fate and Toxicity. In: *Chemosphere*. 2021, vol. 281, p. 130940. Electronic ISSN: 1879-1298. Print ISSN: 0045-6535. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130940.
12. VANDEVOORT, A. R., ARAI, Y. Macroscopic Observation of Soil Nitrification Kinetics Impacted by Copper Nanoparticles: Implications for Micronutrient Nanofertilizer. In: *Nanomaterials*. 2018, vol. 8, nr. 11, p. 927. Electronic ISSN: 2079-4991. Print ISSN: 2079-4991. DOI: 10.3390/nano8110927.
13. CHEN, Z., GAO, S., JIN, M., SUN, S., et al. Physiological and Transcriptomic Analyses Reveal CuO Nanoparticle Inhibition of Anabolic and Catabolic Activities of Sulfate-Reducing Bacterium. In: *Environment International*. 2019, vol. 125, pp. 65–74. Electronic ISSN: 1873-6750. Print ISSN: 0160-4120. DOI: 10.1016/J.envint.2019.01.058.

14. EL-MONEIM, D. A., DAWOOD, M. F. A., MOURSI, Y. S., FARGHALY, A. A., et al. Positive and Negative Effects of Nanoparticles on Agricultural Crops. In: *Nanotechnology for Environmental Engineering*. 2021, vol. 6, nr. 2, pp. 1–11. Electronic ISSN: 2365-6387. Print ISSN: 2365-6379. DOI: 10.1007/s41204-021-00117-0.
15. KHAN, S., ZAHOOR, M., SHER KHAN, R., IKRAM, M., et al. The Impact of Silver Nanoparticles on the Growth of Plants: The Agriculture Applications. In: *Heliyon*. 2023, vol. 9, nr. 6, e16928. Electronic ISSN: 2405-8440. Print ISSN: 2405-8440. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e16928.
16. МАСЛОБРОД, С. Ю., МИРГОРОД, ЛУПАШКУ, Г. С., ГАВЗЕР, С., et al. Оценка Стимуляционного и Фунгицидного Действия Водных Дисперсий с Наночастицами на Семена Родительских Форм и Реципрокных Гибридов Пшеницы. In: *Protecția Plantelor în Agricultura Convențională și Ecologică*. 2018. pp. 216–219.
17. HONG, J., RICO, C. M., ZHAO, L., ADELEYE, A. S., et al. Toxic Effects of Copper-Based Nanoparticles or Compounds to Lettuce (*Lactuca Sativa*) and Alfalfa (*Medicago Sativa*). In: *Environmental Sciences: Processes and Impacts*. 2015, vol. 17, nr. 1, pp. 177–185. Electronic ISSN: 2050-7895. Print ISSN: 2050-7887. DOI: 10.1039/c4em00551a.
18. PESHKOVA, A., ZINICOVSCAIA, I., RUDI, L., CHIRIAC, T., et al. Effects of Foliar Application of Copper and Gold Nanoparticles on *Petroselinum Crispum* (Mill.). In: *Nanomaterials*. 2025, vol. 15, nr. 4, p. 280. Electronic ISSN: 2079-4991. Print ISSN: 2079-4991. DOI: 10.3390/nano15040280.
19. PESHKOVA, A., ZINICOVSCAIA, I., CEPOI, L., RUDI, L., et al. Uptake of Gold, Silver, and Copper Nanoparticles by *Calendula Officinalis* L. and Their Effect on the Plant Biochemical Parameters. In: *The European Physical Journal Special Topics*. 2025, Electronic ISSN: 1951-6401. Print ISSN: 1951-6355. DOI: 10.1140/epjs/s11734-025-01534-x.
20. PESHKOVA, A., ZINICOVSCAIA, I., CEPOI, L., RUDI, L., et al. Features of Copper and Gold Nanoparticle Translocation in *Petroselinum Crispum* Segments. In: *Nanomaterials*. 2023, vol. 13, nr. 11, pp. 1–13. Electronic ISSN: 2079-4991. Print ISSN: 2079-4991. DOI: 10.3390/nano13111754.
21. CEPOI, L., PESHKOVA, A., ZINICOVSCAIA, I., RUDI, L., et al. Translocation of Nano-Gold, -Silver and -Copper in *Calendula Officinalis* L. Tissues Under Foliar Exposure. In: *International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*. Springer, 2025, pp. 436–445. ISBN 978-303206493-6. ISSN 16800737, https://doi.org/10.1007/978-3-032-06494-3_44.
22. PESHKOVA, A., ZINICOVSCAIA, I., CEPOI, L., RUDI, L., et al. Features of Translocation of Copper Nanoparticles in *Mentha Spicata* L. and Extraction into Infusion. In: *Plants*. 2025, vol. 14, nr. 21, p. 3318. Electronic ISSN: 2223-7747. Print ISSN: 2223-7747. DOI: 10.3390/plants14213318.
23. PESHKOVA, A., ZINICOVSCAIA, I., CEPOI, L., RUDI, L., et al. Effects of Gold Nanoparticles on *Mentha Spicata* L., Soil Microbiota, and Human Health Risks: Impact of Exposure Routes. In: *Nanomaterials*. 2024, vol. 14, nr. 11, pp. 1–15. Electronic ISSN: 2079-4991. Print ISSN: 2079-4991. DOI: 10.3390/nano14110955.
24. PESHKOVA, A. A., ZINICOVSCAIA, I., RUDI, L., CHIRIAC, T., et al. Evaluation of the Response of *Mentha Spicata* L. and Soil Microbiota to Silver Nanoparticles and the Associated Risk of Herbal Tea Contamination. In: *Physics of Particles and Nuclei Letters*. 2026, vol. 23, nr. 1, pp. 57–64. Electronic ISSN: 1531-8567. Print ISSN: 1547-4771. DOI: 10.1134/S1547477125701948.
25. PESHKOVA, A., ZINICOVSCAIA, I., GORELOVA, S., CEPOI, L. Effects of Copper, Gold and Silver Nanoparticles on *Mentha Spicata* L. Under Field Conditions. In: *BioNanoScience*. 2026, vol. 16, nr. 6, p. 358. Electronic ISSN: 2191-1649. Print ISSN: 2191-1630. DOI: 10.1007/s12668-026-02608-3.

26. PESHKOVA, A., ZINICOVSCAIA, I., CEPOI, L., RUDI, L., et al. Evaluation of the Effects of High Silver and Copper Nanoparticle Concentrations on *Vaccinium Myrtillus* L. Under Field Conditions. In: *Nanomaterials*. 2024, vol. 14, nr. 24, 2024. Electronic ISSN: 2079-4991. Print ISSN: 2079-4991. DOI: 10.3390/nano14242024.

LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI

2. Articole în reviste științifice

2.1. în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS

1. PESHKOVA, A., ZINICOVSCAIA, I., GORELOVA, S., CEPOI L. Effects of Copper, Gold and Silver Nanoparticles on *Mentha spicata* L. Under Field Conditions. In: *BioNanoSci*. 2026, vol. 16, 358. <https://doi.org/10.1007/s12668-026-02608-3>
2. PESHKOVA, A.A., ZINICOVSCAIA, I., RUDI, L., CHIRIAC, T., CORCIMARU, S., YUSHIN, N., CEPOI, L. Evaluation of the Response of *Mentha spicata* L. and Soil Microbiota to Silver Nanoparticles and the Associated Risk of Herbal Tea Contamination. In: *Phys. Part. Nuclei Lett.* 2026, vol. 23, pp. 57–64 (2026). Disponibil: <https://doi.org/10.1134/S1547477125701948>
3. PESHKOVA, A., ZINICOVSCAIA, I., CEPOI, L., RUDI, L., CHIRIAC, T., CORCIMARU, S., YUSHIN, N., & LE ROUX, R. Features of Translocation of Copper Nanoparticles in *Mentha spicata* L. and Extraction into Infusion. In: *Plants*. 2025, vol.14(21), 3318. ISSN 2223-7747. Disponibil: <https://doi.org/10.3390/plants14213318>
4. PESHKOVA, A., ZINICOVSCAIA, I., RUDI, L., CHIRIAC, T., YUSHIN, N., CEPOI, L. Effects of Foliar Application of Copper and Gold Nanoparticles on *Petroselinum crispum* (Mill.). In: *Nanomaterials*. 2025, vol. 15(4), 280. ISSN: 2079-4991. Disponibil: <https://doi.org/10.3390/nano15040280>
5. PESHKOVA, A., ZINICOVSCAIA, I., CEPOI, L., CHIRIAC, T., RUDI, L., YUSHIN, N., GANEA, L., CORCIMARU, S. Uptake of gold, silver, and copper nanoparticles by *Calendula officinalis* L. and their effect on the plant biochemical parameters. In: *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 2025. ISSN: 1951-6355. Disponibil: <https://doi.org/10.1140/epjs/s11734-025-01534-x>
6. PESHKOVA, A., ZINICOVSCAIA, I., CEPOI, L., RUDI, L., CHIRIAC, T., YUSHIN, N., GANEA, L. Evaluation of the Effects of High Silver and Copper Nanoparticle Concentrations on *Vaccinium myrtillus* L. under Field Conditions. In: *Nanomaterials*. 2024, vol. 14, 1545. ISSN: 2079-4991. Disponibil: <https://doi.org/10.3390/nano14191545>
7. PESHKOVA, A., ZINICOVSCAIA, I., CEPOI, L., RUDI, L., CHIRIAC, T., YUSHIN, N., ANH, T.T., MANH DUNG, H., CORCIMARU, S. Effects of Gold Nanoparticles on *Mentha spicata* L., Soil Microbiota, and Human Health Risks: Impact of Exposure Routes. In: *Nanomaterials*. 2024, vol. 14, 955. ISSN: 2079-4991. Disponibil: <https://doi.org/10.3390/nano14110955>
8. PESHKOVA, A., ZINICOVSCAIA, I., CEPOI, L., RUDI, L., CHIRIAC, T., YUSHIN, N.; SOHATSKY, A. Features of Copper and Gold Nanoparticle Translocation in *Petroselinum crispum* Segments. In: *Nanomaterials*. 2023, nr. 13, 1754. ISSN: 2079-4991. Disponibil: <https://doi.org/10.3390/nano13111754>.

3. Articole în lucrările conferințelor și altor manifestări științifice

- 3.1. în lucrările manifestărilor științifice incluse în bazele de date Web of Science și SCOPUS

1. CEPOI, L., **PESHKOVA, A.**, ZINICOVSCAIA, I., RUDI, L., CHIRIAC, T., YUSHIN, N. Translocation of Nano-Gold, -Silver and -Copper in *Calendula officinalis* L. Tissues Under Foliar Exposure. In: *IFMBE Proceedings: 7th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ICNBME 2025*, Ed. 6, 7-10 octombrie 2025, Chişinău. Berlin: Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2025, Ediția 7, Vol. 134, pp. 436-445. ISBN 978-303206493-6. ISSN 16800737. Disponibil: https://doi.org/10.1007/978-3-032-06494-3_44.

3.2. în lucrările conferințelor din registrul național

1. **PESHKOVA, A.** Распределение наночастиц золота в сегментах *Petroselinum crispum* в условиях прикорневого воздействия. In: *Technical scientific conference of undergraduate, master and PHD students*, Chisinau, april 5-7, 2023, Vol. IV. p.77-81. ISBN 978-9975-45-960-0 (PDF). Disponibil: https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/198437

3a. Teze în lucrările conferințelor și altor manifestări științifice

3.1a. în lucrările manifestărilor științifice incluse în bazele de date WoS/Scopus

1. CEPOI, L., **PESHKOVA, A.**, ZINICOVSCAIA, I., RUDI, L., CHIRIAC, T., IUSHIN, N. Translocation of Nano-Gold, -Silver and -Copper in *Calendula officinalis* L. Tissues under Foliar Exposure. In: *Nanotechnologies and Biomedical Engineering. International Conference. 7th edition*, October, 7-10, 2025, Chişinău. Chişinău: Service-Eurotipar, 2025, p. 86. ISBN 978-5-86654-533-9. Disponibil: https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/238132

3.3a. în lucrările manifestărilor științifice incluse în Registrul materialelor publicate în baza manifestărilor științifice organizate din Republica Moldova

1. **PESHKOVA, A.**, ZINICOVSCAIA, I., CEPOI, L. Foliar application of nanoparticles: effects on plants and consumers. In: *Natural sciences in the dialogue of generations*, *International Conference. 8th edition*, September, 17-19, 2025, Chişinău: Centrul Editorial-Poligrafic al Universității de Stat din Moldova, 2025, p. 109. ISBN 978-9975-62-898-3. Disponibil: https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/243182
2. **PESHKOVA, A.**; ZINICOVSCAIA, I.; CEPOI, L.. Investigation of metal nanoparticles uptake in *Mentha spicata* L. and their transfer in herbal infusion. In: *“Natural sciences in the dialogue of generations”, International Conference, 7th edition* September 12-13, 2024, Chisinau, Republic of Moldova, p. 94. ISBN 978-9975-62-756-6, Disponibil: https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/215871
3. **PESHKOVA, A.**, ZINICOVSCAIA, I., CEPOI, L. Influence of the technique of copper nanoparticles administration on *Mentha spicata*. In: *National Conference with international participation „Natural sciences in the dialogue of generations”*, 6th edition, Chişinău, September 14-15, 2023, p. 100, ISBN 978-9975-3430-9-1, Disponibil: https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/100_19.pdf

ADNOTARE

Peshkova Alexandra, Evaluarea pericolului unor nanoparticule metalice pentru sistemul sol-microbiota edafică-plante. Teză de doctorat în științe ale mediului, Chișinău, 2026.

Structura tezei: rezumat (în limbile rusă, română și engleză), introducerea, 6 capitole, concluzii și recomandări, bibliografie din 341 de surse, 41 de figuri, 20 de tabele și 137 de pagini de text principal. Rezultatele disertației sunt reflectate în 14 publicații științifice.

Cuvinte-cheie: acumularea; translocație; bioconcentrarea; evaluarea riscurilor; nanoparticule; irigarea; pulverizare; compoziția biochimică; activitatea microbiotei.

Scopul tezei: evaluarea pericol potențial de mediu al nanoparticulelor de Ag, Au și Cu pentru sistemul sol-microbiotă de sol-plante, bazată pe studiul proceselor de acumulare și translocare a acestora, analiza impactului asupra parametrilor fiziologici și biochimici plantelor și activității microbiotei solului.

Obiectivele tezei: studierea proceselor de acumulare și distribuție a nanoparticulelor de Ag, Au și Cu în țesuturile vegetale în funcție de concentrație și metoda de aplicare ; evaluarea efectului nanoparticulelor de Ag, Au și Cu asupra parametrilor fiziologici și biochimici a plantelor; evaluarea modificărilor activității microbiotei solului sub influența nanoparticulelor de Ag, Au și Cu; studierea translocării nanoparticulelor de Ag, Au și Cu în părțile comestibile ale plantelor și evaluarea riscurilor asociate cu consumul produselor vegetale potențial contaminate; evaluarea fitotoxicității a Ag, Au și Cu în condiții apropiate de ecosistemele naturale; evaluarea riscurilor sanitare și de mediu cauzate de contactul plantelor cu nanoparticulele de Ag, Au și Cu.

Noutatea și originalitatea științifică: Pentru prima dată a fost realizată o evaluare ecotoxicologică complexă a interacțiunii nanoparticulelor de Ag, Au și Cu cu sistemul „sol–microbiotă edafică–plantă”. Au fost stabilite particularitățile acumulării și translocării acestora în plante la diferite concentrații și în funcție de modalitățile de aplicare, precum și a fost evidențiat impactul asupra indicatorilor fiziologico-biochimici ai plantelor și asupra activității funcționale a microbiotei edafice. Pentru prima dată, în condiții de câmp, a fost investigat efectul concentrațiilor ridicate de nanoparticule metalice asupra speciilor *Vaccinium myrtillus* L. și *Mentha spicata* L. și a fost realizată evaluarea riscurilor de transfer al acestora în producția vegetală.

Rezultatul obținut care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante: Au fost stabilite experimental particularitățile acumulării și translocării nanoparticulelor de Ag, Au și Cu în sistemul „sol - microbiotă edafică - plantă”, precum și influența acestora asupra indicatorilor fiziologico-biochimici ai plantelor și asupra activității funcționale a microbiotei edafice, ceea ce a permis evidențierea relațiilor de tip „doză - efect” și evaluarea riscurilor transferului trofic al nanoparticulelor metalice către om.

Semnificația teoretică a tezei: Rezultatele obținute extind cunoștințele privind legăturile interacțiunii nanoparticulelor metalice de Ag, Au și Cu cu sistemul „sol - microbiotă edafică - plantă”, evidențiind efectele dependente de doză ale acestora asupra indicatorilor fiziologico-biochimici ai plantelor și asupra activității funcționale a microbiotei edafice. Au fost stabilite intervalele concentraționale cu efect stimulator și nivelurile-prag care determină efecte fitotoxice și riscuri potențiale de transfer trofic al nanoparticulelor.

Valoarea aplicativă a tezei: rezultatele obținute pot fi utilizate pentru a justifica utilizarea sigură din punct de vedere ecologic a nanoparticulelor de Ag, Au și Cu în tehnologiile agricole. Intervalele de concentrație stabilite pentru efecte stimulatorie și nivelurile prag de fitotoxicitate permit minimizarea riscurilor de contaminare a produselor vegetale și de suprimare a activității microbiotei din sol.

ANNOTATION

Peshkova Alexandra, Assessment of the hazard of metal nanoparticles for the soil-microbiota-plant system. PhD thesis in environmental sciences, Chisinau, 2026.

Structure of the thesis: abstract (in Russian, Romanian and English), Introduction, 6 Chapters, Conclusions and recommendations, Bibliography containing 341 sources, 41 figures, 20 tables and 137 pages of main text. The results of the dissertation are reflected in 14 scientific publications.

Keywords: accumulation; translocation; bioconcentration; risk assessment; nanoparticles; irrigation; spraying; biochemical composition; microbiota activity.

The aim of the thesis: assessment of the potential environmental hazard of Ag, Au and Cu nanoparticles for the soil-soil microbiota-plants system, based on the investigation of their accumulation and translocation, and analysis of their impact on the physiological and biochemical parameters of plants and the activity of soil microbiota.

The objectives of the thesis: to investigate the processes of accumulation and distribution of Ag, Au and Cu nanoparticles in plant tissues as a function of concentration and application route ; to evaluate the effect of Ag, Au and Cu nanoparticles on the physiological and biochemical parameters of plants; to evaluate changes in the activity of soil microbiota under the influence of Ag, Au and Cu nanoparticles; to estimate the translocation of Ag, Au and Cu nanoparticles into the edible parts of plants and assess the risks associated with the consumption of potentially contaminated plant products; to assess the phytotoxicity of Ag, Au and Cu under conditions close to those of natural ecosystems; to assess the sanitary and environmental risks caused by the contact of plants with Ag, Au and Cu nanoparticles.

The novelty and scientific originality: for the first time, a comprehensive ecotoxicological assessment of the interaction of Ag, Au, and Cu nanoparticles with the soil-microbiota-plant system was conducted. The characteristics of their accumulation and translocation in plants were determined for various concentrations and application routes and their impact on the physiological and biochemical parameters of plants, and the functional activity of the soil microbiota were evaluated. For the first time, the effects of high concentrations of metal nanoparticles on *Vaccinium myrtillus* L. and *Mentha spicata* L. were studied under field conditions, and the risks of their transfer to plant products were assessed.

A result that contributes to the solution of a scientific problem: The patterns of accumulation and translocation of Ag, Au, and Cu nanoparticles within the soil-soil microbiota-plant system were experimentally established, as well as their effects on the physiological and biochemical parameters of plants and the functional activity of soil microbiota, which made it possible to identify dose-effect relationships and assess the risks of trophic transfer of metallic nanoparticles to humans.

The theoretical importance of the work: the obtained results expand our understanding about interactions between Ag, Au, and Cu nanoparticles and the soil-microbiota-plant system, revealing dose-dependent effects on plant physiological and biochemical parameters, and the functional activity of soil microbiota. Concentration ranges for stimulating effects and threshold levels for phytotoxic effects and potential risks of trophic transfer of nanoparticles have been established.

The applied value of the work: the obtained results can be used to justify the environmentally safe use of Ag, Au, and Cu nanoparticles in agricultural technologies. The established concentration ranges for stimulating effects and threshold levels of phytotoxicity help to minimize the risks of plant product contamination and suppression of soil microbiota activity.

АННОТАЦИЯ

Пешкова Александра, Оценка опасности некоторых металлических наночастиц для системы почва-почвенная микробиота-растения. Диссертация на соискание степени кандидата экологических наук, Кишинев, 2026.

Структура диссертации: Аннотация (на русском, румынском и английском языках), введение, 6 глав, выводы и рекомендации, библиография из 341 источников, 41 рисунков, 20 таблиц и 137 страниц основного текста. Результаты диссертации отражены в 14 научных публикациях.

Ключевые слова: аккумуляция; транслокация; биоконцентрация; оценка рисков; наночастицы; орошение; опрыскивание; биохимический состав; активность микробиоты.

Цель работы: Оценка потенциальной экологической опасности наночастиц Ag, Au и Cu для системы «почва–почвенная микробиота–растения» на основе изучения процессов их аккумуляции и транслокации, анализа влияния на физиолого-биохимические показатели растений и активность почвенной микробиоты.

Задачи исследования: исследовать процессы аккумуляции и распределения наночастиц Ag, Au и Cu в тканях растений в зависимости от способа внесения и концентрации; оценить влияние наночастиц Ag, Au и Cu на физиолого-биохимические параметры растений; оценить изменения активности почвенной микробиоты при воздействии наночастиц Ag, Au и Cu; исследовать транслокацию наночастиц Ag, Au и Cu в съедобные части растений и провести оценку рисков, связанных с употреблением потенциально загрязненной растительной продукции; провести оценку фитотоксичности Ag, Au и Cu в условиях, приближенных к естественным экосистемам; оценить санитарно-экологические риски, обусловленные контактом растений с наночастицами Ag, Au и Cu.

Научная новизна и оригинальность исследования: впервые выполнена комплексная экотоксикологическая оценка взаимодействия наночастиц Ag, Au и Cu с системой «почва–почвенная микробиота–растение». Установлены особенности их аккумуляции и транслокации в растениях при различных концентрациях и способах внесения, а также выявлено влияние на физиолого-биохимические показатели растений и функциональную активность почвенной микробиоты. Впервые в полевых условиях исследовано воздействие высоких концентраций наночастиц металлов на *Vaccinium myrtillus* L. и *Mentha spicata* L. и проведена оценка рисков их переноса в растительную продукцию.

Результат, который способствует решению научной проблемы: экспериментально установлены особенности аккумуляции и транслокации наночастиц Ag, Au и Cu в системе «почва–почвенная микробиота–растение», а также их влияние на физиолого-биохимические показатели растений и функциональную активность почвенной микробиоты, что позволило выявить зависимости «доза–эффект» и оценить риски трофического переноса металлических наночастиц к человеку.

Теоретическая значимость работы: полученные результаты расширяют представления о закономерностях взаимодействия металлических наночастиц Ag, Au и Cu с системой «почва–почвенная микробиота–растение», выявляя дозозависимые эффекты их воздействия на физиолого-биохимические показатели растений и функциональную активность почвенной микробиоты. Установлены концентрационные интервалы стимулирующего действия и пороговые уровни, вызывающие фитотоксические эффекты и потенциальные риски трофического переноса наночастиц.

Практическая значимость работы: полученные результаты могут быть использованы для обоснования экологически безопасного применения наночастиц Ag, Au и Cu в агротехнологиях. Установленные концентрационные интервалы стимулирующего действия и пороговые уровни фитотоксичности позволяют минимизировать риски загрязнения растительной продукции и подавления активности почвенной микробиоты.

PESHKOVA ALEXANDRA

**EVALUAREA PERICOLULUI UNOR NANOPARTICULE
METALICE PENTRU SISTEMUL SOL-MICROBIOTA
EDAFICĂ-PLANTE**

166.01. ECOLOGIE

Rezumatul tezei de doctor în științe ale mediului

Aprobat pentru tipar: 15.07.2026	Formatul hârtiei
Hârtie offset. Tipar offset.	Tiraj 25 ex
Coli de tipar.: 1,6	Comanda nr.

Tipografia Artpoligraf SRL

str. Henri Coanda 7, MD 2004

office@artpoligraf.md