



MD 4254 C1 2014.05.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4254** (13) **C1**
(51) Int.Cl: **C07F 15/06** (2006.01)
C07F 7/28 (2006.01)
C07C 251/70 (2006.01)
C07C 335/02 (2006.01)
C12N 1/12 (2006.01)
C12R 1/89 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

| | |
|---|---|
| (21) Nr. depozit: a 2012 0100 (22) Data depozit: 2012.11.05 | (45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2013.10.31, BOPI nr. 10/2013 |
| (71) Solicitanți: INSTITUTUL DE MICROBIOLOGIE ȘI BIOTEHNOLOGIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD | |
| (72) Inventatori: RUDIC Valeriu, MD; COROPCEANU Eduard, MD; CEPOI Liliana, MD; RUDI Liudmila, MD; RIJA Andrei, MD; BOLOGA Olga, MD; BULHAC Ion, MD; MISCU Vera, MD; CHIRIAC Tatiana, MD; SADOVNIC Daniela, MD | |
| (73) Titulari: INSTITUTUL DE MICROBIOLOGIE ȘI BIOTEHNOLOGIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD | |

(54) Hexafluorotitanat-bis[(dimetilgloximato)-di(tiocarbamidă)cobalt(III)] dihidrat și procedeu de cultivare a microalgei *Porphyridium cruentum* cu utilizarea acestuia

(57) Rezumat:

Invenția se referă la chimie și biotehnologie, în special la sinteza unui nou compus coordinativ al cobaltului(III) și la un procedeu de cultivare a microalgei *Porphyridium cruentum* cu utilizarea acestuia.

Conform invenției, se revendică un compus coordinativ – hexafluorotitanat-bis[(dimetilgloximato)-di(tiocarbamidă)cobalt(III)] dihidrat.

De asemenea, se revendică un procedeu de cultivare a microalgei *Porphyridium cruentum*, care constă în aceea că se cultivă microalga pe un mediu nutritiv ce conține, g/L: NaNO₃ - 5,0; NaCl - 7,0; KCl - 7,5; MgSO₄·7H₂O - 1,8; Ca(NO₃)₂·4H₂O - 0,15; KBr - 0,05; KI - 0,05; K₂HPO₄ - 0,2; FeCl₃·6H₂O - 0,00027;

ZnSO₄·5H₂O - 0,00002; CuSO₄·5H₂O - 0,00005; MnSO₄·5H₂O - 0,0003; H₃BO₃ - 0,0006; MoO₃ - 0,00002; NaVO₃ - 0,00005, compusul hexafluorotitanat-bis[(dimetilgloximato)-di(tiocarbamidă)cobalt(III)] dihidrat - 0,020...0,022 g/L și apă distilată până la 1 L, având pH-ul 6,8...7,2; la temperatura de 23...25°C, iluminarea de 2000...3000 lx/cm², cu agitare lentă periodică.

Rezultatul constă în majorarea activității antioxidante a extractului etanolic obținut din biomasa de microalgă.

Revendicări: 2

(54) Hexafluorotitanate-bis[(dimethylglyoximato)-di-(thiocarbamide)cobalt(III)]

MD 4254 C1 2014.05.31

dihydrate and process for cultivation of microalga *Porphyridium cruentum* with the use thereof

(57) Abstract:

1

The invention relates to chemistry and biotechnology, in particular to the synthesis of a new coordinative compound of cobalt(III) and to a process for cultivation of microalga *Porphyridium cruentum* with the use thereof.

According to the invention, a coordinative compound – hexafluorotitanate-bis[(dimethylglyoximato)-di-(thiocarbamide)cobalt(III)] dihydrate is claimed.

Also, a process for cultivation of microalga *Porphyridium cruentum* is claimed, which consists in that microalga is cultivated on a nutrient medium containing, g/L: NaNO₃ – 5.0; NaCl – 7.0; KCl – 7.5; MgSO₄·7H₂O – 1.8; Ca(NO₃)₂·4H₂O – 0.15; KBr – 0.05; KI – 0.05; K₂HPO₄ – 0.2; FeCl₃·6H₂O – 0.00027;

2

ZnSO₄·5H₂O – 0.00002; CuSO₄·5H₂O – 0.00005; MnSO₄·5H₂O – 0.0003; H₃BO₃ – 0.0006; MoO₃ – 0.00002; NaVO₃ – 0.00005; the compound hexafluorotitanate-bis[(dimethylglyoximato)-di-(thiocarbamide)cobalt(III)] dihydrate – 0.020...0.022 g/L and distilled water up to 1L, having the pH 6.8...7.2; at the temperature of 23...25°C, the lighting of 2000...3000 lx/cm², with slow intermittent agitation.

The result consists in increasing the antioxidant activity of the ethylic extract obtained from microalga biomass.

Claims: 2

(54) Гексафлуоротитанат-бис[(диметилглиоксимат)-ди(тиокарбамид)кобальт(III)] дигидрат и способ культивирования микроводоросли *Porphyridium cruentum* с его использованием

(57) Реферат:

1

Изобретение относится к химии и биотехнологии, в частности к синтезу нового координационного соединения кобальта(III) и к способу культивирования микроводоросли *Porphyridium cruentum* с его использованием.

Согласно изобретению, заявляется координационное соединение – гексафлуоротитанат –бис[(диметилглиоксимат)-ди(тиокарбамид)кобальт(III)] дигидрат.

Также, заявляется способ культивирования микроводоросли *Porphyridium cruentum*, который состоит в том, что культивируется микроводоросль на питательной среде, которая содержит, г/л: NaNO₃ – 5,0; NaCl – 7,0; KCl – 7,5; MgSO₄·7H₂O – 1,8; Ca (NO₃)₂·4H₂O – 0,15; KBr – 0,05; KI – 0,05; K₂HPO₄ – 0,2; FeCl₃·6H₂O –

2

0,00027; ZnSO₄·5H₂O – 0,00002; CuSO₄·5H₂O – 0,00005; MnSO₄·5H₂O – 0,0003; H₃BO₃ – 0,0006; MoO₃ – 0,00002; NaVO₃ – 0,00005; соединение гексафлуоротитанат –бис[(диметилглиоксимат)-ди(тиокарбамид)кобальт(III)] дигидрат – 0,020 ... 0,022 г/л и дистиллированную воду до 1 л, имея pH 6,8 ... 7,2; при температуре 23 ... 25°C, освещении 2000 ... 3000 лк/см², с медленным периодическим перемешиванием.

Результат состоит в повышении антиоксидантной активности этилового экстракта, полученного из биомассы микроводоросли.

П. формулы: 2

Descriere:

Invenția se referă la chimie și biotehnologie, în special la sinteza unui nou compus
5 coordinativ al cobaltului(III) și la un procedeu de cultivare a microalgei *Porphyridium
cruentum* cu utilizarea acestuia.

Este cunoscut procedeu de cultivare a microalgei *Porphyridium cruentum* pe mediul
mineral nutritiv ce conține, g/L: NaNO_3 - 5,0; NaCl - 7,0; KCl - 7,5; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 1,8;
10 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,15; KBr - 0,05; KI - 0,05; K_2HPO_4 - 0,2; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,00027;
 $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,00002; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,00005; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,0003; H_3BO_3 - 0,0006;
 MoO_3 - 0,00002; NaVO_3 - 0,00005 și apă distilată până la 1L; având pH-ul 6,8...7,2, la
temperatura de 23...25°C, iluminarea de 2000...3000 lx/cm², cu agitare lentă periodică. Din
biomasa obținută se prepară extractul etanolic. Valoarea activității antioxidante a extractului
etanolic este de 29% inhibiție ABTS^+ [1].

Neajunsul acestui procedeu constă în activitatea antioxidantă joasă a extractului etanolic,
15 obținut din biomasa de *Porphyridium cruentum* (29% inhibiție ABTS^+).

Este cunoscut compusul coordinativ tetrafluoroborat-[bis(dimetilgloximato)-
di(piridină)cobalt(III)] cu formula $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Py})_2][\text{BF}_4]$, molecula căruia constă dintr-un
cation complex format din atomul generator de complex Co(III), la care coordonează doi
20 radicali ai dimetilgloximei și două molecule de piridină, iar sfera externă este constituită din
anioni tetrafluoroborat, structura moleculară a căreia a fost stabilită prin metoda difracției cu
raze X [2].

Neajunsul acestui complex constă în faptul că, în virtutea structurii lui, la aplicarea în
calitate de adaos la cultivarea microalgei *Porphyridium cruentum*, conform procedeu
25 expus mai sus, asigură un spor neînsemnat al activității antioxidante. Astfel, în urma testelor
efectuate, activitatea antioxidantă a extractului etanolic, obținut din biomasa de *Porphyridium
cruentum*, cultivată conform procedeuului descris cu adaos de 0,022 g/L compus, a constituit
32% inhibiție ABTS^+ (date nepublicate).

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în elaborarea unui procedeu eficient
și reproductibil de sporire a activității antioxidante a extractului etanolic obținut în baza
30 biomasei de *Porphyridium cruentum*.

Esența invenției constă în faptul că se propune un nou compus coordinativ –
hexafluorotitanat-bis[(dimetilgloximato)-di(tiocarbamidă)cobalt(III)] dihidrat cu formula
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]_2[\text{TiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

De asemenea, se revendică un procedeu de cultivare a microalgei *Porphyridium
35 cruentum*, care constă în aceea că se cultivă microalga pe un mediu nutritiv ce conține, g/L:
 NaNO_3 - 5,0; NaCl - 7,0; KCl - 7,5; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 1,8; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,15; KBr - 0,05;
 KI - 0,05; K_2HPO_4 - 0,2; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,00027; $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,00002; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -
0,00005; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,0003; H_3BO_3 - 0,0006; MoO_3 - 0,00002; NaVO_3 - 0,00005 și apă
40 distilată până la 1 L, având pH-ul 6,8...7,2; la temperatura de 23...25°C, iluminarea de
2000...3000 lx/cm², cu agitare lentă periodică, totodată mediul conține suplimentar compusul
hexafluorotitanat-bis[(dimetilgloximato)-di(tiocarbamidă)cobalt(III)] dihidrat cu
concentrația de 0,020...0,022 g/L.

Compusul revendicat, proprietățile lui și procedeu de obținere nu sunt descrise în
literatură.

45 Rezultatul tehnic al invenției constă în majorarea activității antioxidante a extractului
etanolic obținut din biomasa microalgei *Porphyridium cruentum* cu 77...78% față de cea
mai apropiată soluție. Administrarea compusului din prima zi de cultivare stimulează
acumularea componentelor antioxidante în biomasa microalgei, care ulterior se extrag cu
alcool etilic de 96%.

50 Rezultatul invenției este condiționat de utilizarea, pentru prima dată, a compusului
hexafluorotitanat-bis[(dimetilgloximato)-di(tiocarbamidă)cobalt(III)] dihidrat în calitate de
stimulator al acumulării componentelor antioxidante care determină activitatea antioxidantă a
extractului etanolic obținut din biomasa de *Porphyridium cruentum*. Compusul dat are
proprietatea de a stimula acumularea în biomasa microalgei de *Porphyridium cruentum* a
55 componentelor extractibile în etanol, care participă în reacțiile de reducere a radicalilor în
calitate de donor de electroni sau de hidrogen.

Compusul revendicat se obține la interacțiunea soluției apoase fierbinți (~70° C) de hexafluorotitanat de cobalt(II) cu soluția metanolică fierbinte (50...55°C) a dimetilgloximei și tiocarbamidei în raport molar de 1:2:2. Reacția decurge timp de 10...15 min.

5 Procedeele de obținere a compusului revendicat este simplu în executare, substanțele inițiale sunt accesibile, randamentul constituie 53%. Compusul este stabil la contactul cu aerul, solubil în dimetilformamidă, dimetilsulfoxid, alcoolii și mai puțin solubil în apă.

10 Exemplu de obținere a hexafluorotitanat-bis[(dimetilgloximato)-di(tiocarbamidă)cobalt(III)] dihidrat 0,33 g (1 mmol) $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în 20 ml de apă se amestecă cu soluția din 0,23 g (2 mmol) dimetilgloximă și 0,15 g (2 mmol) tiocarbamidă dizolvate în 40 ml metanol. Amestecul obținut se fierbe la baie de apă timp de 10...15 min. Din soluția de culoare cafenie-închisă la evaporare lentă se obțin cristale de forma unor plăci hexagonale de culoarea soluției.

Rezultatele analizei elementelor

Determinat, %: C 22,13; H 4,36; N 20,59.

15 Pentru $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{F}_6\text{N}_{16}\text{O}_{10}\text{S}_4\text{Ti}$

Calculat, %: C 22,28; H 4,48; N 20,74.

Cercetarea sub microscop a compusului coordinativ sintetizat demonstrează că acesta posedă omogenitate fazică. Pentru a elucida compoziția și structura lui au fost utilizate metoda analizei elementelor, spectroscopia în IR și RMN.

20 Prezența benzilor de absorbție $\nu(\text{CN})=1646$, $\nu(\text{NO})_{\text{ioniz.}}=1233$ și 1074, $\delta(\text{CNO})=730$, $\nu_{\text{as}}(\text{Co-N})=542$ și $\nu_{\text{s}}(\text{Co-N})=492 \text{ cm}^{-1}$ în spectrul IR indică coordinarea dioximei la atomul central. Benzile $\nu_{\text{as}}(\text{NH})=3299$, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})=3138$, $\delta(\text{NH}_2)=1631$, $\nu(\text{CS})=1392$, cm^{-1} indică prezența în dioximat a moleculelor de tiocarbamidă.

25 În spectrele RMN ^1H semnalul grupelor metilice este deplasat în câmp slab – 2,31 ppm (în ligandul liber – 1,91 ppm). Semnalul la 17,54 ppm corespunde protonilor grupelor OH și este puternic deplasat în câmp slab în comparație cu dioxima necoordinată, fapt care indică formarea legăturilor de hidrogen intracationice între grupele oximice din planul ecuatorial.

30 La 7,60...8,52 ppm sunt prezente semnalele ce corespund tiocarbamidei coordonate. Integrarea semnalelor spectrului protonic indică la raportul 1:1 între radicalii dioximei și moleculele tiocarbamidei.

35 În spectrul RMN ^{13}C semnalul atomului de carbon cuaternar al grupelor $\text{C}=\text{N}$ este deplasat în câmp puternic, iar deplasarea semnalelor celorlalți atomi de carbon în câmp slab dovedește sporirea densității electronice în inelul chelat. Semnalul atomului de carbon al tiocarbamidei este deplasat în câmp puternic (175,24 ppm) în comparație cu molecula necoordinată (183,8 ppm).

În spectrul RMN ^{19}F este prezentă o singură bandă la 72,21 ppm, care indică echivalența atomilor de fluor și stabilitatea anionului $[\text{TiF}_6]^{2-}$ în soluție.

Astfel, în baza rezultatelor analizei elementelor și cercetărilor spectroscopice a fost stabilită compoziția și structura probabilă a compusului revendicat.

40 Exemple de utilizare a hexafluorotitanat-bis[(dimetilgloximato)-di(tiocarbamidă)cobalt(III)] dihidrat în calitate de stimulator al activității antioxidante a extractului etanolic obținut din biomasa microalgei *Porphyridium cruentum*.

Exemplul 1

45 Se prepară mediul nutritiv mineral cu următorul conținut al componentelor (g/L): NaNO_3 - 5,0; NaCl - 7,0; KCl - 7,5; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 1,8; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,15; KBr - 0,05; KI - 0,05; K_2HPO_4 - 0,2; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,00027; $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,00002; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,00005; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,0003; H_3BO_3 - 0,0006; MoO_3 - 0,00002; NaVO_3 - 0,00005 și apă distilată până la 1L. În prima zi de cultivare, la suspensia de porfiridium, în calitate de stimulator al activității antioxidante, se adaugă compusul hexafluorotitanat-bis[(dimetilgloximato)-di(tiocarbamidă)cobalt(III)] dihidrat în concentrația de 0,020 g/L. Cultivarea se efectuează în baloane Erlenmayer a câte 100 ml cu 50 ml suspensie în următoarele condiții: pH-ul 6,8...7,2, temperatura de 23...25°C, iluminarea de 2000...3000 lx/cm^2 , cu agitarea lentă periodică. La ziua a 10-a, biomasa de porfiridium se separă de lichidul cultural, se supune demineralizării și se prepară extractul etanolic, în care se determină activitatea antioxidantă

55 cu aplicarea testului de inhibiție ABTS⁺.

Extractul etanolic are activitatea antioxidantă de $53 \pm 0,88\%$ inhibiție ABTS⁺, față de 30% inhibiție ABTS⁺ în cazul celei mai apropiate soluții (vezi tabelul, procedeul descris [1] plus compusul [Co(DH)₂(Py)₂][BF₄]). Sporul activității antioxidante este de 77%.

Exemplul 2

5 Se prepară mediul nutritiv mineral cu următorul conținut al componentelor (g/L): NaNO₃ - 5,0; NaCl - 7,0; KCl - 7,5; MgSO₄·7H₂O - 1,8; Ca(NO₃)₂·4H₂O - 0,15; KBr - 0,05; KI - 0,05; K₂HPO₄ - 0,2; FeCl₃·6H₂O - 0,00027; ZnSO₄·5H₂O - 0,00002; CuSO₄·5H₂O - 0,00005; MnSO₄·5H₂O - 0,0003; H₃BO₃ - 0,0006; MoO₃ - 0,00002; NaVO₃ - 0,00005 și apă distilată până la 1L. În prima zi de cultivare, la suspensia de porfiridium, în calitate de stimulator al
10 activității antioxidante, se adaugă compusul hexafluorotitanat-bis[(dimetilglioximato)-di(tiocarbamidă)cobalt(III)] dihidrat în concentrația de 0,022 g/L. Cultivarea se efectuează în baloane Erlenmayer a câte 100 ml cu 50 ml suspensie în următoarele condiții: pH-ul 6,8...7,2, temperatura de 23...25°C, iluminarea de 2000...3000 lx/cm², cu agitare lentă periodică. La ziua a 10-a, biomasa de porfiridium se separă de lichidul cultural, se supune demineralizării și se prepară extractul etanolic, în care se determină activitatea antioxidantă
15 cu aplicarea testului de inhibiție ABTS⁺.

Extractul etanolic are activitatea antioxidantă de $57 \pm 1,14\%$ inhibiție ABTS⁺, față de 32% inhibiție ABTS⁺ în cazul celei mai apropiate soluții (vezi tabelul). Sporul activității antioxidante este de 78%.

20

Tabel

Activitatea antioxidantă a extractului etanolic în baza biomasei de *Porphyridium cruentum*, obținută la cultivarea conform procedurii revendicat și celei mai apropiate soluții

25

| Procedeul utilizat | Concentrația compusului, g/L | Activitatea antioxidantă, % inhibiție ABTS ⁺ |
|--|------------------------------|---|
| Procedeul cunoscut | - | 29±0,14 |
| Procedeul cunoscut + compusul [Co(DH) ₂ (Py) ₂][BF ₄] | 0,020 | 30±0,68 |
| | 0,022 | 32±0,04 |
| Procedeul revendicat (cu compusul [Co(DH) ₂ (Thio) ₂][TiF ₆]:2H ₂ O) | 0,020 | 53±0,88 |
| | 0,022 | 57±1,14 |

30 Datele din tabel demonstrează o creștere a activității antioxidante a extractului etanolic, obținut în baza biomasei de *Porphyridium cruentum* conform procedurii revendicat, cu 77...78% față de cea mai apropiată soluție. Biomasa microalgei *Porphyridium cruentum* reprezintă o sursă de substanțe antioxidante, iată de ce sporul activității antioxidante a extractului etanolic, obținut în baza biomasei de porfiridium, crește valoarea ei în calitate de producător de substanțe antioxidante.

35 Proprietățile compusului hexafluorotitanat-bis[(dimetilglioximato)-di(tiocarbamidă)cobalt(III)] dihidrat prezintă interes pentru biotehnologie în calitate de stimulator al activității antioxidante a biomasei microalgei *Porphyridium cruentum*.

40

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Rudi L., Cepoi L., Miscu V., Cojocari A., Chiriac T., Sadovnic D., Rudic V. Aprecierea activității antioxidante și antiradicalice a extractelor din *Porphyridium cruentum* prin aplicarea metodelor non-spezifice. Buletinul AȘM, seria Științele vieții, nr. 3(312), 2010, p. 114-120
2. Малиновский С.Т., Коропчану Э.Б., Болога О.А., Бельский В.К. Синтез и строение координационных соединений Co(III) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Anil})_2][\text{BF}_4]$ и $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Py})_2][\text{BF}_4]$ // Коорд. химия, 2002, Т. 28, № 5, p. 370-376

(57) Revendicări:

1. Compusul hexafluorotitanat-bis[(dimetilglioximato)-di(tiocarbamidă)cobalt(III)] dihidrat.
2. Procedeu de cultivare a microalgei *Porphyridium cruentum*, care constă în aceea că se cultivă microalga pe un mediu nutritiv ce conține, g/L: NaNO_3 - 5,0; NaCl - 7,0; KCl - 7,5; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 1,8; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,15; KBr - 0,05; KI - 0,05; K_2HPO_4 - 0,2; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,00027; $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,00002; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,00005; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,0003; H_3BO_3 - 0,0006; MoO_3 - 0,00002; NaVO_3 - 0,00005 și apă distilată până la 1 L, având pH-ul 6,8...7,2; la temperatura de 23...25°C, iluminarea de 2000...3000 lx/cm², cu agitare lentă periodică, **caracterizat prin aceea că** mediul conține suplimentar compusul hexafluorotitanat-bis[(dimetilglioximato)-di(tiocarbamidă)cobalt(III)] dihidrat cu concentrația de 0,020...0,022 g/L.

Șef secție:

IUSTIN Viorel

Examinator:

LUPAȘCU Lucian

Redactor:

LOZOVANU Maria