FOTOLIZA DIRECTĂ A UNOR SUBSTANȚE TIOLICE ÎN MEDIUL ACVATIC ȘI ROLUL LOR ÎN PROCESELE ECOCHIMICE DIN APELE NATURALE

***Angela LIS*[*], *Viorica GLADCHI*[*], *Sergey TRAVIN*[**]**

[*]*Universitatea de Stat din Moldova*

[**] *Centrul Federal de Cercetări Chimie Fizică N. Semionov, AȘR, Moscova*

Date despre autori:



Angela LIS, asistent universitar, cercetător științific, USM, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică, Departamentul Chimie Industrială și Ecologică. Domenii de interese: chimia apelor; capacitatea de tamponare a apelor naturale; calitatea apelor de suprafaţă; transformări fotochimice ale poluanţilor de mediu în sistemele acvatice; capacitatea de autopurificare a apelor naturale. Rezultatele obținute au fost publicate în 23 lucrări științifice: 7 articole în reviste naționale de categoria A și B (dintre care 1 fără coautori); 1 capitol în monografie; 15 rezumate ale prezentării la diferite manifestări științifice naționale și internaționale.

e-mail: ***angelalis85@yahoo.com***

ORCID: **0000-0003-1111-7485**



Viorica GLADCHI, doctor în științe chimice, conferențiar universitar, decanul facultății de Chimie și tehnologie chimică a Universității de Stat din Moldova. Specialist în domeniul chimiei ecologice și protecției mediului ambiant, autor a peste 100 lucrări ştiinţifice, a 3 monografii, 6 lucrări metodico-didactice pentru studenți. Sfera intereselor științifice: studiul proceselor de autoepurare chimică a apelor naturale; transformările redox catalitice şi fotochimice ale poluanţilor în apele naturale; dinamica stării redox a apelor; calitatea apelor de suprafaţă şi a celor subterane; informarea şi instruirea ecologică.

e-mail: ***viorica.gladchi@gmail.com***

ORCID: **0000-0002-5847-4466**



Sergey TRAVIN, doctor habilitat, profesor, Centrul Federal de Cercetări Chimie Fizică N. Semionov, AȘR, Moscova. Specialist în problemele proceselor redox catalitice, dinamicii și legităților desfășurării reacțiilor ecochimice. Coautor la 3 cărți și peste 100 de articole în domeniul chimiei ecologice, dezvoltării durabile, modelării matematice etc.

e-mail: ***travinso@yandex.ru***

ORCID: **0000-0003-2470-7855**

Rezumat

Lucrarea prezintă rezultatele studiului fotolizei directe a unor substanțe tiolice de origine autohtonă și alohtonă în mediul acvatic și rolul lor în procesele ecochimice din apele naturale. Tiolii supuși fotolizei directe, la diferite surse artificiale de iradiere, au fost cisteina (Cys), glutationul (GSH), tioureea (TU) și acidul tioglicolic (ATG).

Rezultatele obținute pe sisteme model indică asupra faptului că Cys, GSH și TU se supun fotolizei directe la acțiunea tuturor surselor de iradiere folosite în studiu. Vitezele de fotoliză directă și randamentele cuantice pentru Cys și GSH sunt foarte mici, pentru condițiile apropiate de celor din sistemele acvatice, respectiv această cale de degradare a lor în condiții naturale poate fi neglijată. Spre deosebire de Cys și GSH, TU se va supune fotolizei directe în condițiile sistemelor acvatice destul de efectiv, fapt confirmat și prin valorile randamentelor cuantice, care s-au dovedit a fi subunitare. Iar ATG, spre deosebire de celelate substraturi a demonstrat o stabilitate mai mare și nu s-a supus fotolizei directe, din cauză că spectrul de absorbție al acestuia nu se suprapune cu spectrele de emisie ale surselor de iradiere folosite în studiu.

Introducere

Sistemele acvatice naturale sunt sisteme de oxido-reducere catalitice și fotochimice de tip deschis. Este cunoscut faptul că în funcție de structura și capacitatea substanței de a absorbi fotonii de lumină dispersați pe suprafață Terei de la Soare, aceasta se poate supune unor transformări fotochimice, așa ca fotoliza directă, care adesea este urmată de transformări chimice. Pentru cuantificarea reacțiilor fotochimice, cel mai des, se folosesc parametrii cinetici cum ar fi viteza reacției, constantele de viteză și randamentul cuantic. Pentru determinarea randamentului cuantic al reacțiilor fotochimice sunt folosite actinometrile chimice [1-3].

În ultimii ani, pornind de la degradarea avansată a mediului înconjurător, inclusiv a sistemelor acvatice, foarte multe cercetări se fac cu implicarea proceselor de fototransformare a poluanților din sistemele acvatice. Datorită dezvoltării avansate a industriei chimice și a multor substanțe noi, care în mare parte nu sunt biodegradabile și sunt xenobiotici pentru sistemele acvatice, acestea pot conduce la perturbarea proceselor de autopurificare și respectiv la o influență negativă asupra florei și faunei din aceste ecosisteme. Pentru determinarea influenței diferitor poluanți asupra sistemelor acvatice cercetătorii studiază procesele de fotoliză directă, indusă și sensibilizată a poluanților în sistemele acvatice [4].

Este cunoscut faptul că pentru ca o reacție fotochimică să aibă loc, poluantul trebuie să absoarbă o cuantă de lumină, iar aceasta este posibil dacă spectrul de emisie al lămpii se suprapune cu spectrul de absorbție al substanței [1-3].

Compușii sulfului sunt substanţe organice ce conţin în molecula lor sulf, larg prezente, în general, în natură şi, în particular, în organismele vii – plante, animale sau om [5]. Un grup important de compuși ai sulfului sunt tiolii, care după provenienţa lor, pot fi divizați în două subgrupuri. Primul subgrup include substanţele tiolice care participă la metabolismul hidrobionţilor, de exemplu – cisteina (Cys), și glutationul

(GSH) [3], iar al doilea subgrup include substanțe de origine antropogenă, de exemplu – tioureea (TU) și acidul tioglicolic (ATG). Datorită faptului că sunt substanțe cu potențial puternic reducător, acestea au proprietăți de captare a speciilor reactive de oxigen, respectiv sunt periculoase pentru sistemele acvatice în care ajung, din cauza consumului de oxidanți și dereglarea stării redox a sistemelor acvatice [6].

Prezența și dinamică concentrațiilor tiolilor de origine naturală, cum ar fi Cys și GSH, a fost demonstrată în diverse lucrări științifice [6]. Iar prezența tiolilor de origine antropogenă, cum ar fi TU și ATG se explică prin aplicația lor foarte largă în industrie [3,4,7]. În literatura de specialitate există foarte puțină informație referitoare la căile de transformare a acestor compuși în sistemele acvatice. În sistemele acvatice de suprafață una din potențialele căi de transformare a substanțelor este fotoliza.

Această lucrare prezintă rezultatele fotolizei directe a TU, Cys, GSH și ATG la iradiere cu diferite surse de lumină artificială, pe sisteme model, în condiții de laborator.

Metodologia cercetării

Reactivi. Cisteină, tiouree, glutation, acid tioglicolic, acid sulfuric, acidul 5,5-ditio-bis-2-nitrobenzoic (reactivul Ellman) reagenți chimic puri, produse de firmă Sigma-Aldrich (Germania); dihidrogenofosfat de potasiu și nitrat de bismut – de firmă Chem Lab (Belgia). Toate soluțiile au fost preparate cu apă distilată, obținută cu distilatorul model ДЭ-4. Absorbanțele au fost măsurate la spectrofotometrul UV/VIS, T 80+.

Sursele de iradiere. Toate sistemele s-au supus iradierei cu diferite surse de radiații: lampa UV-VIS (DRT-400), lămpile UV monocromatice ce emit lumină cu lungime de undă 254 nm și 365 nm (Vilber Lourmat, VL-215.LC) și Simulatorul Solar (Oriel Model 9119X (SS)), înzestrat cu trei filtre diferite, pentru a simula radiațiile cât mai apropiate de cele emise de Soare (Caracteristicile sunt prezentate în Tabelul 1).

Tabelul 1

Sursele de iradiere folosite în studiu și caracteristicile lor generale

Sursa de iradiere	*Filtre*	*Spectrul de emisie, nm*	*Comentarii*
Lampa DRT-400		240-440	Se caracterizează prin 3 linii intensive la 312 nm, 365 nm şi 436 nm.
Lampa UV, VL-215.LC	254 nm	254	Lumină monocromatică
	365 nm	365	Lumină monocromatică
Simulator Solar, Oriel Model 9119X (SS)	Filtrul Air Mass 0 (AM0)	250-2800	Corespunde spectrului solar, până a pătrunde în atmosferă; Blochează o parte din razele IR
	Filtrul Air Mass 1.5 Direct (AM1.5D)	250-2800	Simulează cantitatea de energie solară și lungimea de undă a razelor UV ce ajung la suprafaţa solului când Soarele se găseşte la 48.2º faţă de zenit
	Filtrul UVC	290-2800	Blochează trecerea razelor

	blocking (UVC-bl.)		UV cu lungimile de undă mai mică de 290 nm

Procedura experimentală. În lucrarea data au fost determinați parametrii cinetici ai fotolizei directe ai TU, Cys, GSH și ATG, după variația concentrațiilor substratelor. Au fost modelate patru sisteme: *TU – hv; Cys – hv; GSH – hv și ATG – hv*. Soluțiile au fost menținute în condiții aerobe, aducând modelul cât mai aproape de condițiile sistemelor acvatice. A câte 50 mL de probă au fost plasate într-un pahar de cuarț de 100 mL și expuse succesiv la toate sursele de iradiere menționate mai sus (Tabelul 1) timp de 60 minute, monitorizând concentrația fiecărui substrat după fiecare 5 minute. Rezultatele obținute au fost folosite pentru determinarea vitezei de reacție, constantelor efective de viteză precum și randamentele cuantice.

Determinarea concentrației grupărilor –SH din cisteină și glutation. Concentrația grupărilor –SH din Cisteină au fost determinate sprectrofotometric, cu ajutorul reactivului Ellman (acidul 5,5-ditio-bis-2-nitrobenzoic), care interacționează cu grupările tiolice la pH-ul 8 cu formarea anionului n-nitrofenilic de culoare galbenă intensă (la 412 nm) [8], concentrația grupărilor –SH se determină conform relației 1:

$$C = \frac{D}{\varepsilon} * A \quad (1)$$

unde: *C* - reprezintă concentrația grupărilor –SH; *D* – absorbanța la 412 nm; ε - coeficientul molar de extincție (13600 L/mol·cm); A – factorul de diluție.

Determinarea concentrației tioureei. Concentrația tioureei a fost determinată spectrofotometric, cu ajutorul soluției de nitrat de bismut, care la interacțiune cu TU formează compus complex de culoare galbenă și ulterior se măsoară densitatea optică a amestecului la lungimea de undă de 400 nm [8]. Folosind datele obținute pentru curba de calibrare, a fost construită dependența grafică $D^{400} = f(C)$ și a fost obținută următoarea relație pentru determinarea concentrației de TU (ec. 2):

$$C(TU) = \frac{D^{400} - 0{,}0896}{66.319} \quad (R^2 = 0.999) \quad (2)$$

Determinarea concentrației acidului tioglicolic [2,3,5,8,9]. Metoda folosită în studiu se bazează pe absorbția proprie a acidului tioglicolic și constă în faptul că se determină coeficientul de extincție a ATG, care are maximul de absorbție la 234 nm. Pentru determinarea concentrației ATG a fost construită dependența grafică $D^{234} = f(C)$ și a fost obținută următoarea relație (ec. 3):

$$C(ATG) = \frac{D^{234} - 0.0465}{265{,}17} \quad (R^2 = 0.999) \quad (3)$$

Calculul parametrilor cinetici. Calculul parametrilor cinetici s-a făcut după concentrația substratului (conform ec. 4-7), reieșind din legitățile pentru reacțiile de ordinul pseudo-unu [2, 3, 20-21, 32-33]:

$$r = -\frac{d[C]}{dt} = -\frac{[C]_2 - [C]_1}{t_2 - t_1} = -k[C] \quad (4)$$

unde: *r* - vitezele de fototransformare a substratului, M/s; $[C]_1$ și $[C]_2$ - concentrațiile substratului la timpul t_1 și t_2, respectiv, M; t_1 și t_2 - timpul de iradiere, s.

Din regresia liniară s-au determinat constantele de viteză, conform relației 5:

$$ln\frac{[C]_t}{[C]_0} = k \quad (5)$$

unde: k - constantele efective de viteză ale tiolului, s^{-1}; t – timpul de iradiere, s; $[C]_0$ - concentrațiile inițiale ale tiolului, M; $[C]_t$ - concentrațiile tiolului la timpul t, M.

Timpul de înjumătățire s-a determinat conform relației 6:

$$\tau_{1/2} = \frac{ln2}{k} \quad (6)$$

unde, $\tau_{1/2}$ – timpul de înjumătățire a tiolului, s; k – constanta efectivă de viteză a tiolului, s^{-1}.

Randamentele cuantice ale substratelor s-au determinat conform relației 7:

$$\phi = \frac{\Delta N}{I_0 \cdot t} \quad (7)$$

unde: ϕ – randamentul cuantic al substratului; I_0 – intensitatea luminii emise de sursa de iradiere, Enstein·L^{-1}·s^{-1}; ΔN - cantitatea de moli de substrat care a reacționat în urma iradierii, mol; t – timpul iradierii, s.

Rezultate și discuții

Fotoliza directă se realizează în cazurile în care substanţa poluantă P, sub acţiunea razelor solare, absoarbe fotonii de lumină și este direct supusă transformărilor chimice [10].

Pentru a studia procesele de fotoliză directă a tiolilor menționați a fost modelat următorul sistem, în care a fost variată concentrația inițială a tiolului: *H_2O(dist.)-Tiol.* Sistemul dat a fost iradiat cu diferite surse de radiații artificiale care au fost menționate anterior (Tabelul 1).

Fotoliza directă a tioureei. Reieșind din faptul că o reacție fotochimică ca să aibă loc substratul trebuie să absoarbă o cuantă de lumină, care este posibil dacă spectrul de emisie al lămpii se suprapune cu spectrul de absorbție al substanței. Inițial, pentru a determina dacă TU ar putea să se supună fotolizei directe, a fost înregistrat spectrul de absorbție al soluției apoase de TU (Fig. 1).

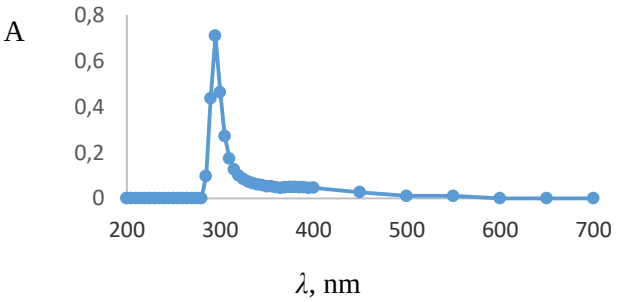


Fig. 1. Spectrul de absorbție al tioureei: C(TU) = 0,1M, l = 1 cm

Din Fig. 1 se observă ca maximul de absorbție al TU se manifestă la λ = 300 nm, fapt ce ne indică că TU se poate supune fotolizei directe, deoarece sursele de lumină

folosite în cercetarea dată (Tab. 1), precum și Soarele în condiții naturale emit și radiații cu așa lungime de undă.

A fost modelat sistemul în care au fost variate cinci concentrații inițiale de TU în intervalul ($2{,}0\cdot10^{-3}$-$5{,}2\cdot10^{-3}$ M). Concentrațiile TU au fost selectate reieșind din sensibilitatea metodei folosite, deși în sistemele acvatice naturale se întâlnesc concentrații mult mai mici, de ordinul 10^{-8}-10^{-6} M [3,6]. Concentrația TU a fost verificată peste fiecare 5 minute, de la iradiere. Paralel s-a monitorizat concentrația TU într-o probă neiradiată și s-a constatat că fără iradiere concentrația TU nu se modifică esențial în timp.

Pentru caracterizarea cinetică a procesului de fotoliză directă a TU, pentru toate sursele de iradiere, în baza rezultatelor obținute, au fost calculate vitezele de reacție și s-au construit dependențele grafice ale vitezei de reacție în funcție de concentrația inițială a TU în sistem $(-dC/dt) = f([TU]_0)$ (Fig. 2).

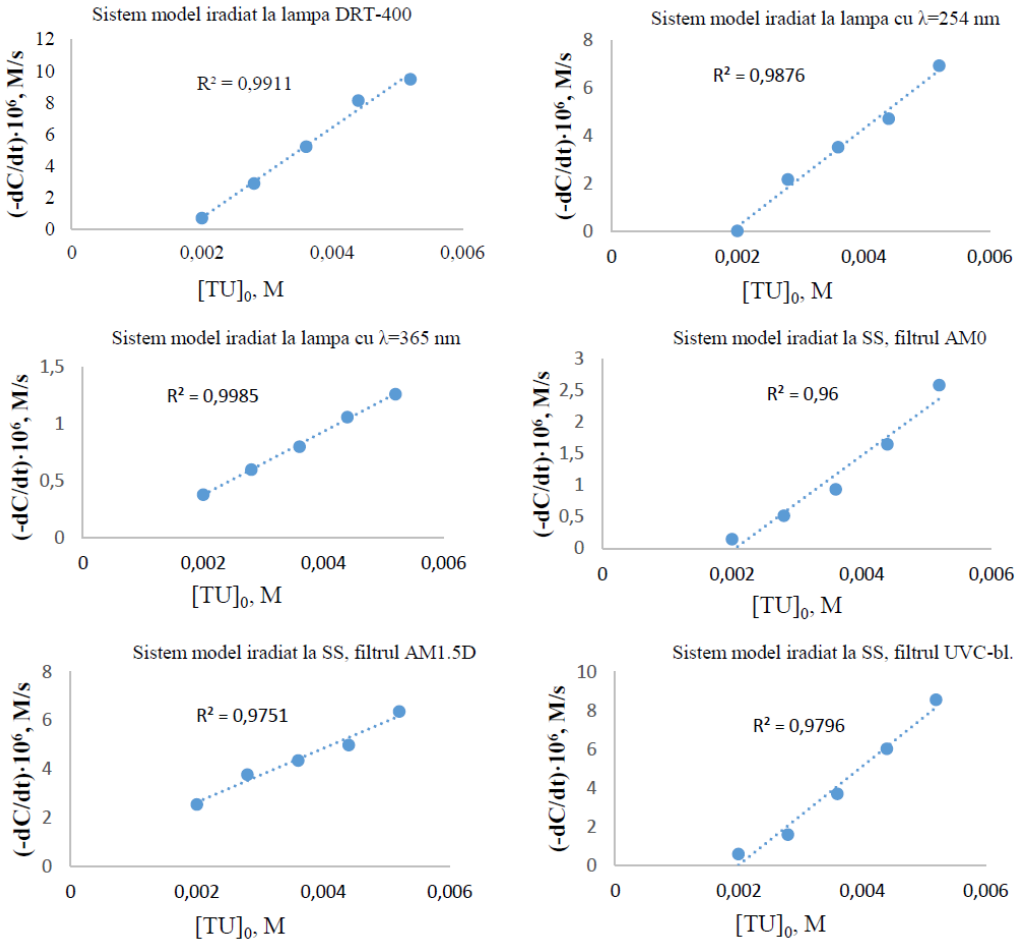


Fig. 2. Variația vitezelor de fotoliză directă ale TU în funcție de concentrația ei, la diferite surse de iradiere, pH=6.8, t=25°C

Din Fig. 2 putem constata că TU se supune fotolizei directe la toate sursele de

iradiere și viteza de fotoliză directă a TU (Fig. 2) depinde direct proporţional de concentrația inițială a TU în sistem. Astfel, pentru concentrațiile luate în studiu ($2{,}0\cdot10^{-3}$ -$5{,}2\cdot10^{-3}$ M) valorile vitezelor de fotoliză directă ale TU se încadrează în intervalul $2{,}0\cdot10^{-8}$-$8{,}6\cdot10^{-6}$ M/s. La fel se observă că viteza de fotoliză directă a TU depinde atât de intensitatea radiațiilor emise, cât şi de calitatea acestora. Astfel, cea mai mare viteză de fotoliză directă a TU s-a dovedit a fi pentru SS, înzestrat cu filtrul UVC-bl. şi lampa policromatică DRT-400, deoarece spectrul de emisie al acestor surse de iradiere se suprapune cel mai bine cu spectrul de absorbție al TU. Iar cea mai mică – pentru SS, înzestrat cu filtrul AM0 şi lampa monocromatică cu λ = 254 nm, deoarece spectrul de emisie al acestor surse de iradiere, cel mai puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al TU. Cu toate că lampa monocromatică cu λ = 254 nm emite radiaţii mai rigide, cu lungime de undă mai mică (adică, cu energie mai mare comparativ cu Simulatorul Solar), viteza fotolizei directe este mai mică, dar totuși decurge, deoarece spectrul de absorbție al TU se încadrează în diapazonul 260-360 nm cu un maximum de absorbţie la 300 nm (Fig. 1). Totodată, se cunoaște că în soluțiile apoase, predomină forma tionică a TU [8], care este mai stabilă. Rostkowska et all în lucrarea sa [11], au demonstrat că la iradierea soluției de TU cu raze cu λ > 300 nm, TU va trece în forma sa tiolică, care se produce prin transferul fotoindus de protoni de la unul dintre atomii de azot la atomul de sulf.

Reieșind din faptul că în sistemele acvatice ajung radiații solare cu λ > 300 nm, putem constata că acest proces va decurge și în sistemele modelate și în apele naturale [11]. Deci cu excepția sistemului iradiat la lampa monocromatică cu λ = 254 nm, în toate sistemele model, TU va fi un amestec dintre forma sa tiolică și cea tionică.

Din cele expuse mai sus putem concluziona că TU se va supune uşor fotolizei directe în condiţii naturale, deoarece absoarbe radiaţii ce se încadrează în spectrul de emisie al Soarelui. Pentru un tablou mai complet au fost calculaţi parametrii cinetici ai reacţiilor fotochimice, cum sunt vitezele iniţiale (-dC/dt), constantele efective ale proceselor (k), randamentul cuantic (ϕ) şi timpul de înjumătăţire ($\tau_{1/2}$) ai TU (Tab. 2).

Din datele prezentate în Tab. 2 observăm ca randamentul cuantic în cazul TU depinde direct proporțional de concentrația acesteia în sistem și este mai mare ca 1, pentru sursele de iradiere lampa DRT-400 și lampa monocromatică VL-215.LC cu λ = 254 nm și λ = 365, nm ceea ce denotă faptul că în procesul de fotoliză directă a TU doar la etapa inițială are loc o reacţie fotochimică, care este urmată de reacţii chimice [9], posibil radicalice, respectiv, TU poate fi inițiator al proceselor de autopurificare chimică.

Tabelul 2

Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză directă ai TU în funcție de sursa de iradiere

Parametrii cinetici	*Sursa de iradiere*					
	DRT-400	*λ=254 nm*	*λ=365 nm*	*SS, AM0*	*SS, AM1.5D*	*SS, UVC-bl.*
$[TU]_0 \cdot 10^3$, M	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

$-dC/dt \cdot 10^6$, M/s	0,69	0,02	0,38	0,15	2,55	0,58
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	2,90	4,52	3,78	3,36	3,98	6,71
ϕ	0.345	0,08	0,72	0,01	0,29	0,12
$[TU]_0 \cdot 10^3$, M	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80
$-dC/dt \cdot 10^6$, M/s	2,89	2,18	0,60	0,52	3,77	1,59
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	5,00	2,97	2,69	2,48	3,16	4,48
ϕ	4,33	8,32	1,13	0,05	0,43	0,34
$[TU]_0 \cdot 10^3$, M	3,60	3,60	3,60	3,60	3,60	3,60
$-dC/dt \cdot 10^6$, M/s	5,21	3,53	0,80	0,94	4,35	3,69
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	5,10	3,48	2,86	2,18	3,20	3,49
ϕ	7,81	13,47	1,51	0,09	0,50	0,78
$[TU]_0 \cdot 10^3$, M	4,40	4,40	4,40	4,40	4,40	4,40
$-dC/dt \cdot 10^6$, M/s	8,11	4,73	1,06	1,65	4,99	6,03
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	6,4	2,67	2,78	2,23	3,03	3,59
ϕ	12,16	18,05	2,01	0,16	0,57	1,28
$[TU]_0 \cdot 10^3$, M	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20
$-dC/dt \cdot 10^6$, M/s	9,46	6,95	1,26	2,59	6,37	8,57
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	4,30	2,83	2,46	2,35	2,76	3,48
ϕ	14,18	26,52	2,39	0,25	0,73	1,82
$K_{med} \cdot 10^4$, s^{-1}	4,74	3,29	2,91	2,52	3,23	4,35
$\tau_{1/2}$	24 min 37 s	35 min 11 s	40 min	45 min 50 s	35 min 46 s	26 min 33 s

Pentru SS, randamentul cuantic este subunitar, ceea ce se explică prin faptul că în soluții are loc dezactivarea moleculelor excitate fotochimic în urma ciocnirii cu moleculele solventului, care mai depinde foarte mult și de sursa de iradiere. Deci în condiții reale, care sunt comparative cu sistemul iradiat la SS, înzestrat cu filtrul UVC-bl. randamentul cuantic, ca şi viteza reacţiilor, depinde direct proporţional de concentraţia iniţială a TU în sistem, precum şi de intensitatea radiaţiilor emise și, totodată, oxidarea fotochimică a TU va decurge după mecanisme radicalice. Constantele de viteză sunt de ordinul 10^{-4} s^{-1} şi variază în dependenţă spectrul de emisie și de fluxul de fotoni emis de aceste surse. Cu toate că timpul de înjumătăţire a sistemelor iradiate la SS este mai mare, totuşi s-a constatat că TU se va supune fotolizei directe şi în condiţii naturale. Timpul de înjumătăţire variază de la o lampă la alta şi este în diapazonul de la cca. 25 min (pentru lampa DRT-400) până la 45 min (pentru SS, înzestrat cu filtrul AM0).

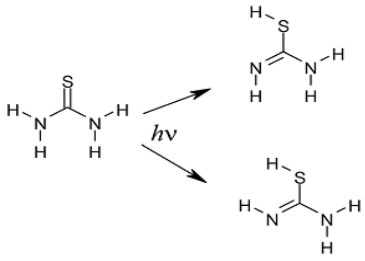
Reieșind din cele expuse mai sus, putem presupune că TU se va supune fotolizei directe conform mecanismului descris de ec. 8-9, iar produșii de reacție cei mai probabili, vor fi cei prezentați în ec. 10-11 [11].

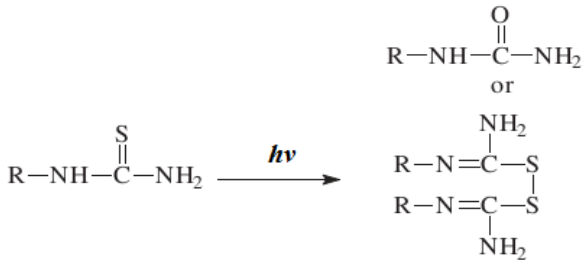
$$TU \xrightarrow{h\nu} TU^* \quad (8)$$

$$TU^* \longrightarrow P, \quad (9)$$

unde: P- produși de reacție:

(10)





(11)

Așadar, printre produsele de reacție pot fi enumărate: doi izomeri ai formei tiolice ai tioureei, ureea, disulfura de TU etc.

Fotoliza directă a cisteinei. Un alt tiol care a fost supus fotolizei directe în acest studiu este cisteina (Cys). Concentrația grupărilor –SH din cisteină a fost determinată cu ajutorul reactivului Ellman. Conform cercetărilor făcute anterior se știe că Cys ca și ceilalți tioli studiați, se supune oxidării cu oxigenul molecular cu viteze foarte mici [8], ceea ce ne indică asupra faptului că tiolii, fiind substanțe reducătoare, conduc la consumul H_2O_2 din ape, astfel contribuind la dezechilibre în procesele de autopurificare a sistemelor acvatice.

La fel ca și în cazul TU, inițial, pentru a determina dacă Cys potențial ar putea să se supună fotolizei directe, a fost înregistrat spectrul de absorbție al soluției apoase de Cys (Fig. 3).

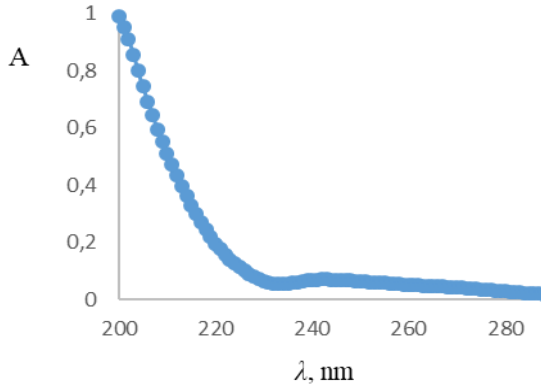


Fig. 3. Spectrul de absorbție al Cys: [Cys] = $1 \cdot 10^{-1}$ M, l = 1 cm

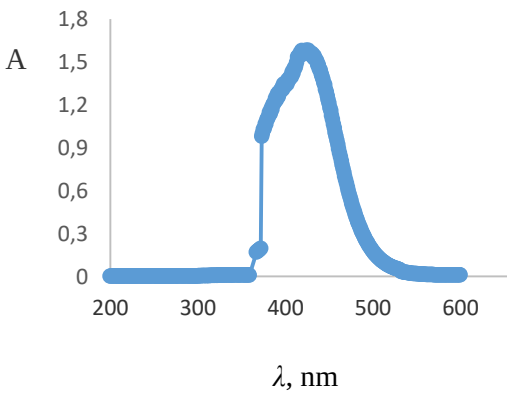


Fig. 4. Spectrul de absorbție al produsului de interacțiune al Cys cu r. Ellman:[Cys] = $3 \cdot 10^{-3}$M, l = 1 cm

Din Fig. 3 putem constata că Cys absoarbe în domeniul λ = 190-260 nm. Deci spectrul de absorbție al Cys mai puțin, comparativ cu TU, se suprapune cu spectrul de emisie al surselor de iradiere folosite în studiu, deci se așteaptă că fotoliza directă a Cys va decurge cu viteze mult mai mici.

Pentru determinarea concentrațiilor de Cys s-a verificat formarea compusului complex dintre cisteină și r. Ellman, respectiv a fost măsurat spectrul de absorbție al acestui compus și s-a determinat că maximul de absorbție al acestuia este la λ_{max} = 425 nm (Fig. 4), adică coincide cu datele prezentate în literatură [8].

La fel ca și pentru TU, s-au modelat 5 concentrații diferite ale Cys ((0,33-3,33) $\cdot 10^{-5}$ M), care s-au supus iradierii, pe rând, la toate sursele folosite în studiu (Tab. 1). Concentrațiile Cys s-au selectat reieșind din sensibilitatea metodei și din concentrațiile ce se întâlnesc în sistemele acvatice (10^{-6}-10^{-5} M) [3,6,8]. Paralel s-a monitorizat concentrația Cys într-o probă neiradiată și s-a constatat că fără iradiere concentrația Cys practic nu se modifică în timp. Rezultatele obținute s-au folosit la trasarea curbelor cinetice și s-au calculat vitezele de fotoliză directă ale Cys (Fig. 5).

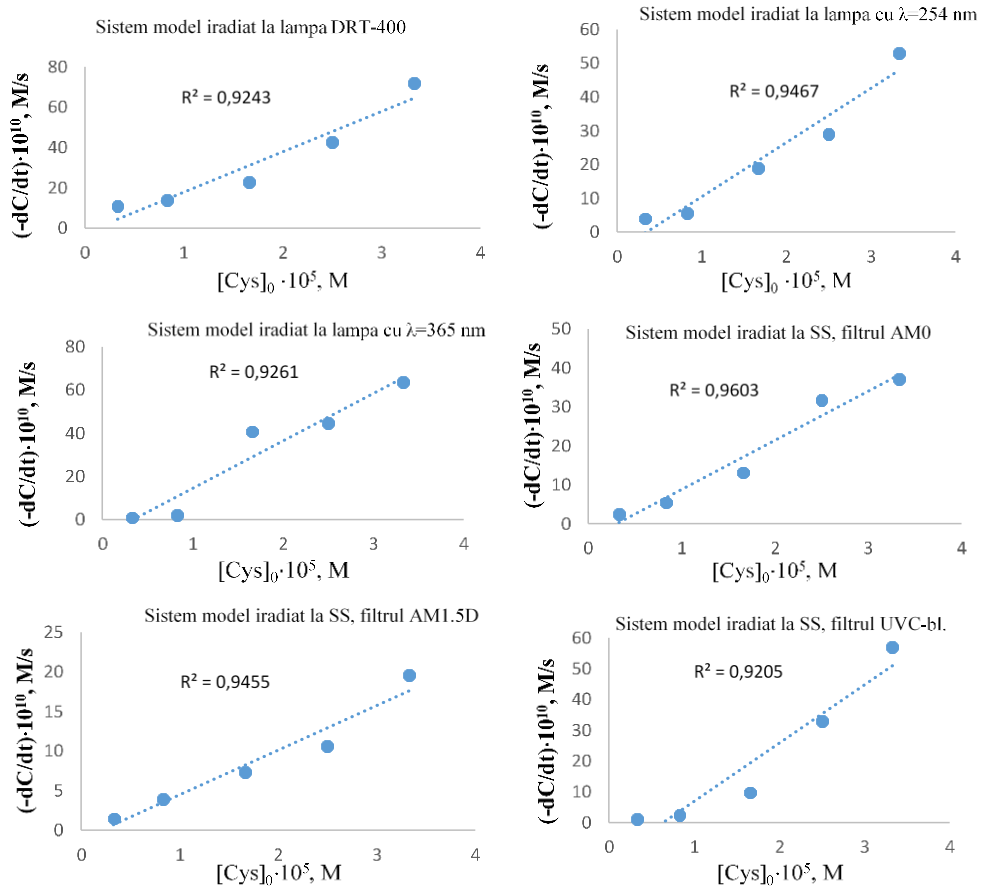


Fig. 5. Variația vitezelor de fotoliză directă ale Cys în funcție de concentrația ei inițială, la diferite surse de iradiere, pH 6,8, 25 ℃

Din Fig. 5 se observă că la concentrațiile luate în studiu, vitezele inițiale ale fotolizei directe ale cisteinei, s-au dovedit a fi de ordinul 10^{-9}–10^{-10} M/s. S-a constatat că viteza de oxidare a grupelor –SH din cisteina, crește odată cu creșterea concentrației ei în sistem și variază în funcție de sursa de iradiere. Deci cele mai mari viteze s-au înregistrat pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400 (1,09-7,2·10^{-9} M/s), lampa monocromatică cu λ = 254 nm (0,4-5,3·10^{-9} M/s) și cu λ = 365 nm (0,1-6,3·10^{-9} M/s) și cele mai mici pentru sistemele iradiate cu SS (0,1-5,3·10^{-9} M/s). Din datele experimentale se poate confirma că Cys se supune fotolizei directe, dar vitezele de fotoliză sunt foarte mici și depind direct proporțional de concentrația ei și de calitatea și cantitatea razelor emise. Ulterior s-au calculat constantele de viteză și randamentele cuantice ale procesului fotolitic, pentru toate sursele de iradiere (Tab. 3).

Tabelul 3

Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză directă ai cisteinei la diferite surse de iradiere

Parametrii cinetici	*Sursa de iradiere*					
	DRT-400	*λ=254 nm*	*λ=365 nm*	*SS, AM0*	*SS, AM1.5D*	*SS, UVC-bl.*
$[Cys]_0 \cdot 10^5$, M	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, M/s	10,90	4,08	1,06	1,47	1,17	2,45
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	3,83	0,29	0,40	1,08	1,11	0,29
$\phi \cdot 10^3$	1,63	1,56	0,20	0,01	0,01	0,05
$[Cys]_0 \cdot 10^5$	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, M/s	13,80	5,7	1,96	3,92	2,45	5,39
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	2,14	0,71	0,31	3,39	0,50	0,32
$\phi \cdot 10^3$	2,06	2,17	0,37	0,04	0,03	0,11
$[Cys]_0 \cdot 10^5$, M	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, M/s	22,80	18,90	40,80	7,35	9,80	13,20
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	1,73	1,59	0,61	0,22	0,27	0,42
$\phi \cdot 10^3$	3,42	7,21	7,74	0,07	0,11	0,28
$[Cys]_0 \cdot 10^5$, M	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, M/s	42,60	29,00	44,90	10,60	33,00	31,80
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	2,20	0,73	1,27	0,53	0,63	0,19
$\phi \cdot 10^3$	6,38	11,07	8,52	0,10	0,38	0,67
$[Cys]_0 \cdot 10^5$, M	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, M/s	72,00	53,10	63,70	19,60	57,00	37,20
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	3,06	4,90	1,89	2,15	0,24	0,67

$\phi \cdot 10^3$	10,79	20,26	12,08	0,19	0,66	0,79
$K_{med} \cdot 10^4$, s^{-1}	2,59	1,64	0,89	1,47	0,55	0,38
$\tau_{1/2}$	44 min 37 s	1 h 10 min 26 s	2 h 9 min 48 s	1 h 18 min 58 s	3 h 30 min 4 s	5 h 4 min

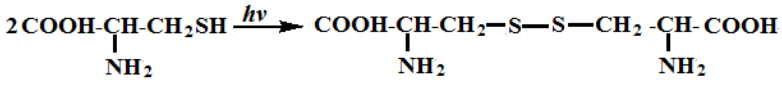
Din Tab. 3 se observă că pentru concentrațiile luate în studiu constantele efective de viteză ale procesului de fotoliză directă ale Cys sunt de ordinul 10^{-5}-10^{-4} s^{-1} și variază în funcție de sursa de iradiere. Constantele de viteză medii ale fotolizei directe ale Cys, descresc în funcție de sursa de iradiere, în șirul: lampa DRT-400 ($2{,}59 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}) > lampa monocromatică VL-215.LC cu λ=254 nm ($1{,}64 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}) > SS, înzestrat cu filtrul AM0 ($1{,}47 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}) > lampa monocromatică VL-215.LC cu λ=365 nm ($8{,}9 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}) > SS, înzestrat cu filtrul AM1.5D ($5{,}5 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}) > SS, înzestrat cu filtrul UVC-bl. ($3{,}8 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}). Această ordine se datorează faptului că domeniul de absorbție al Cys se încadrează în intervalul 190-260 nm [12] și, respectiv, acest interval cel mai bine se suprapune cu spectrul de emisie al lămpii DRT-400 și al lămpii monocromatice VL-215.LC cu λ = 254 nm și cel mai puțin cu SS, înzestrat cu filtrele AM1.5D și UVC-bl. precum și cu lampa monocromatică VL-215.LC cu λ = 365 nm. Pentru caracterizarea probabilității decurgerii fotolizei directe pentru toate sistemele modelate s-a determinat randamentul cuantic (Tab. 3). După rezultatele obținute s-a determinat că randamentul cuantic al fotolizei directe al cisteinei este mult subunitar, ceea ce poate fi explicat prin faptul că procesul are loc în soluție diluată și în acest caz are loc dezactivarea moleculelor excitate fotochimic în urma ciocnirii cu moleculele solventului [9]. S-a dovedit că randamentul cuantic al Cys depinde direct proporțional de concentrația acesteia în sistem. Totodată, s-a constatat că randamentul cuantic depinde de calitatea și cantitatea radiațiilor emise și pentru sursele de iradiere folosite în studiu s-a divizat în două categorii: surse care asigură desfășurarea mai eficientă a fotolizei directe a Cys - lampa DRT-400, lampa monocromatică VL-215.LC cu λ = 365 nm și λ = 365 nm, pentru care randamentul cuantic este de ordinul 10^{-3} și surse mai puțin eficiente în desfășurarea fotolizei directe a Cys-SS înzestrat cu cele trei filtre, pentru care randamentul cuantic s-a dovedit a fi de ordinul 10^{-5}-10^{-4}. După valorile randamentului cuantic putem constata că în condițiile sistemelor acvatice fotoliza directă a Cys practic poate fi neglijată, deoarece probabilitatea desfășurării acesteia este foarte mică, fapt demonstrat și prin randamentele cuantice, aceste rezultate sunt în concordanță cu cercetările anterioare [1,13]. Pentru toate sistemele modelate s-a calculat timpul de înjumătățire după ordinul de reacție *pseudo-unu* (Tab. 3) și s-a constatat că acesta depinde de calitatea și cantitatea radiațiilor emise. Timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) crește în funcție de sursa de iradiere, în șirul: lampa DRT-400 (44 min 36 s) < lampa monocromatică VL-215.LC cu λ = 254 nm (1 h 10 min 26 s) < SS, înzestrat cu filtrul AM0 (1 h 18 min 58 s) < lampa monocromatică VL-215.LC cu λ=365 nm (2 h 9 min 48 s)<SS, înzestrat cu filtrul AM1.5D (3 h 30 min 4 s) < SS, înzestrat cu filtrul UVC-bl. (5 h 4 min 1 s).

Din rezultatele obținute putem presupune că Cys se va supune fotolizei directe conform mecanismului prezentat în ec. 12-13, iar principalele produse de reacție sunt

prezentate în ec. 14:

$Cys + hv \rightarrow Cys^*$ (12)

$Cys^* \rightarrow P$ (13)



(14)

Principalul produs de reacție în rezultatul fotolizei directe a Cys, cel mai probabil, va fi cistina.

Fotoliza directă a glutationului. Pentru a avea un tablou mai clar despre procesele din apele natural a fost supus transformărilor fotochimice și glutationul (GSH), care este un tripeptid cu numeroase funcții fiziologice. Mecanismele de transformare ale GSH ca și ale Cys în organismele vii au fost pe larg studiate de către cercetătorii din întreaga lume [14]. Reeșind din faptul că sunt produse ale metabolismului prezența acestora în sistemele acvatice este evidentă și s-a dovedit a fi în concentrații de ordinul 10^{-6}-10^{-5} M [3,6]. Conform cercetărilor făcute anterior se știe că GSH ca și Cys se supune oxidării cu oxigenul molecular cu viteze foarte mici [8], ceea ce ne indică asupra faptului că tiolii, fiind substanțe reducătoare, conduc la consumul H_2O_2 din ape, astfel contribuind la dezechilibre în procesele de autopurificare a sistemelor acvatice. De aceea devine important studiul influenții acestuia în sistemele acvatice. Concentrația glutationului redus ca și a cisteinei a fost determinată cu ajutorul reactivului Ellman. Pentru determinarea cineticii fotolizei directe a GSH pe sisteme model, la fel ca și în cazurile anterioare s-au modelat cinci concentrații diferite ale GSH ($0,33$-$3,33 \cdot 10^{-5}$ M), care s-au selectat reeșind din sensibilitatea metodei și concentrațiile întâlnite în sistemele acvatice. Sistemele modelate s-au supus iradierii la toate sursele menționate anterior (Tab. 1). Paralel, la fel s-a monitorizat concentrația GSH, într-o probă neiradiată.

La fel ca și în cazurile precedente, inițial, pentru a determina dacă GSH potențial ar putea să se supună fotolizei directe a fost măsurat spectrul de absorbție al soluției apoase de GSH (Fig. 6).

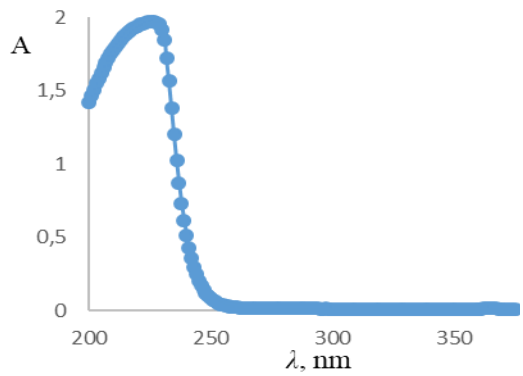


Fig. 6. Spectrul de absorbție al GSH: [GSH] = $1 \cdot 10^{-1}$ M, l = 1 cm

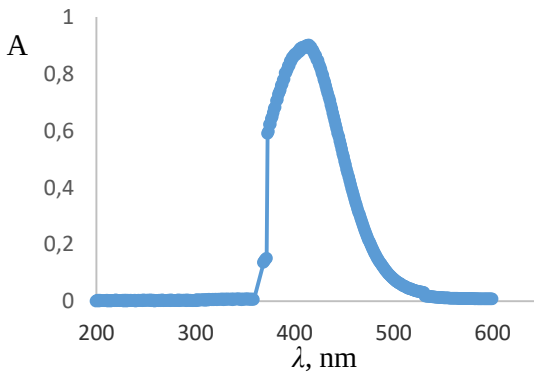


Fig. 7. Spectrul de absorbție al produsului de interacțiune al GSH cu r. Ellman, [GSH] = $3 \cdot 10^{-3}$M, l = 1 cm

Din Fig. 6 se observă că GSH absoarbe în domeniul 190-380 nm, deci putem presupune că GSH se va supune fotolizei directe, deoarece spectrul de absorbție mai mult sau mai puțin coincide cu spectrul de emisie al lămpilor folosite în studiu.

Pentru verificarea formării compusului complex dintre GSH și r. Ellman, a fost măsurat spectrul de absorbție al produsului de interacțiune și s-a determinat că maximul de absorbție al acestui compus este la λ_{max}=415 nm (Fig. 7), adică conform rezultatelor descrise în literatură [1,8].

În baza rezultatelor practice obținute, au fost trasate curbele cinetice și s-au calculat vitezele de transformare fotochimică ale GSH și s-au construit dependențele grafice ale vitezei de oxidare în funcție de concentrația inițială a GSH în sistem, supusă iradierii la diferite surse (Fig. 8).

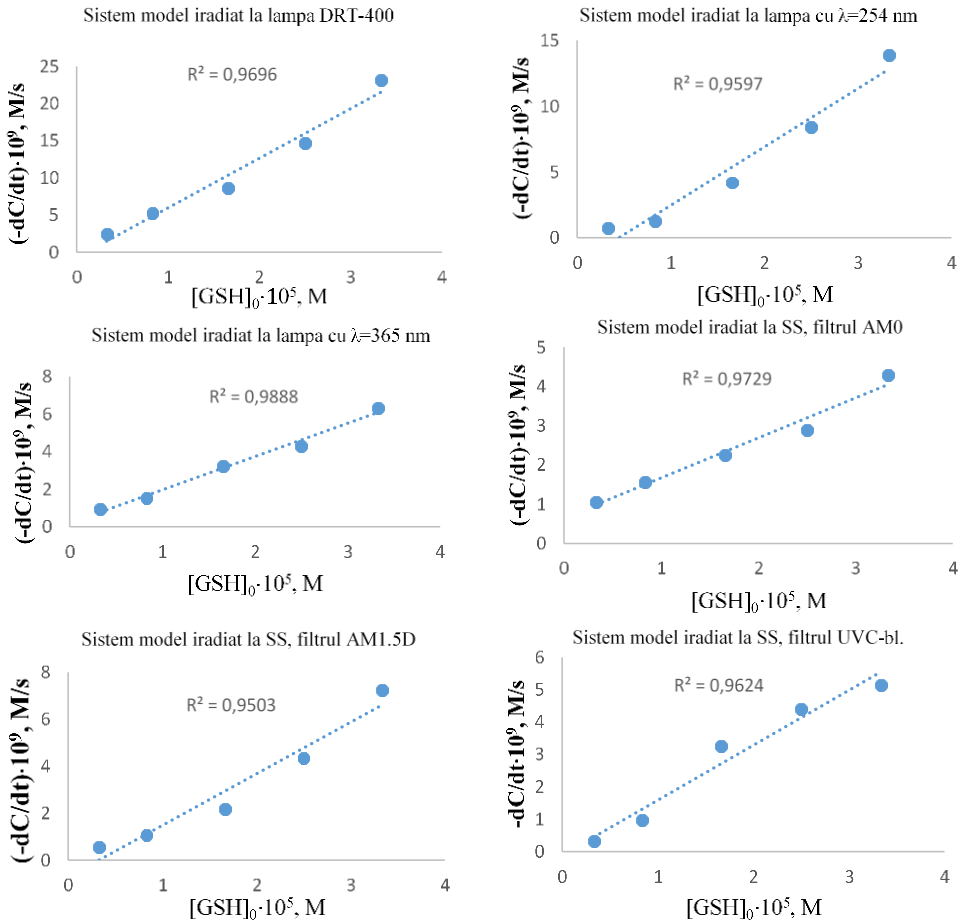


Fig. 8. Variația vitezelor de fotoliză directă ale GSH în funcție de concentrația lui inițială, la diferite surse de iradiere, pH 6.8, t = 25 ℃

Din Fig. 8 se observă că GSH se supune fotolizei directe și vitezele de fotoliză directă ale GSH sunt de ordinul 10^{-9} M/s, aproximativ cu un ordin mai mari decât cele ale Cys, așa cum s-a presupus și din start, reieșind din spectrul de absorbție al GSH. Spre deosebire de Cys, vitezele de fotoliză directă ale GSH se încadrează într-un

domeniu de valori mai restrâns, pentru toate lămpile studiate. Cele mai mari valori ale vitezelor de fotoliză directă ale GSH s-au înregistrat pentru lampa DRT-400 ($2{,}4\cdot10^{-9}$-$2{,}3\cdot10^{-8}$ M/s) și pentru lampa monocromatică VL-215.LC cu λ=254 nm, ceea ce se explică prin faptul că spectrele de emisie ale acestor lămpi cel mai bine se suprapun cu spectrul de absorbție al GSH. Iar cele mai mici valori ale vitezelor de fotoliză directă ale GSH s-au înregistrat pentru lampa monocromatică VL-215.LC cu λ=365 nm și SS, înzestrat cu cele trei filtre, pentru care valorile s-au încadrat în domeniul 0,3-$7{,}2\cdot10^{-9}$ M/s, datorită faptului că spectrele de emisie ale acestor lămpi se suprapun mai puțin cu spectrul de absorbție al GSH.

Reieșind din rezultatele obținute putem concluziona că în condițiile reale, vitezele de fotoliză directă ale GSH, vor fi apropiate de rezultatele obținute pentru SS, înzestrat cu cele trei filtre, spectrele de emisie ale cărora sunt cele mai apropiate de spectrul de emisie al Soarelui. Pentru un tablou mai complet, pentru toate sistemele modelate s-au calculat constantele de viteză și timpul de înjumătățire, după ordinul de reacție *pseudo-unu* (Tab. 4). Pentru determinarea probabilității desfășurării fotolizei directe în sistemele modelate, s-au calculat randamentele cuantice ale fotolizei directe ale GSH, pentru toate sursele de iradiere folosite în studiu (Tab. 4).

Rezultatele prezentate în Tab. 4 denotă faptul că și constantele de viteză, la fel ca vitezele de fotoliză, variază în funcție de sursa de iradiere, adică depinde de fluxul de fotoni și spectrul de emisie al lămpii folosite.

Tabelul 4

Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză directă ai GSH la diferite surse de iradiere

Parametrii cinetici	*Sursa de iradiere*					
	DRT-400	*λ=254 nm*	*λ=365 nm*	*SS, AM0*	*SS, AM1.5D*	*SS, UVC-bl.*
$[GSH]_0\cdot10^5$	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
$-dC/dt\cdot10^9$	2,44	0,73	0,92	1,06	0,57	0,33
$K\cdot10^5$	9,48	6,19	11,3	7,21	2,74	3,86
$\phi\cdot10^3$	1,22	2,79	1,75	0,10	0,06	0,07
$[GSH]_0\cdot10^5$	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83
$-dC/dt\cdot10^9$	5,24	1,25	1,53	1,56	1,07	0,97
$K\cdot10^5$	10,92	4,52	9,25	6,16	4,24	2,16
$\phi\cdot10^3$	2,62	4,77	2,90	0,15	0,12	0,20
$[GSH]_0\cdot10^5$	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66
$-dC/dt\cdot10^9$	8,66	4,20	3,26	2,26	2,17	3,26
$K\cdot10^5$	7,60	4,07	10,4	5,45	4,16	11,7
$\phi\cdot10^3$	4,33	16,00	6,19	0,22	0,25	0,69
$[GSH]_0\cdot10^5$	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
$-dC/dt\cdot10^9$	14,66	8,40	4,29	2,89	4,35	4,41
$K\cdot10^5$	13,16	9,80	8,21	4,83	4,13	8,42

$\phi \cdot 10^3$	7,33	32,10	8,14	0,28	0,51	0,94
$[GSH]_0 \cdot 10^5$	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
$-dC/dt \cdot 10^9$	23,11	13,90	6,31	4,29	7,25	5,14
$K \cdot 10^5$	12,01	20,40	8,78	6,31	10,2	9,72
$\phi \cdot 10^3$	11,6	53,10	12,00	0,41	0,83	1,09
$K_{med.} \cdot 10^5$	10,63	8,90	9,60	6,00	5,09	7,17
$\tau_{1/2}$	1 h 48 min 39 s	2 h 9 min 46 s	2 h 18 s	3 h 12 min 30 s	3 h 46 min 54 s	2 h 41 min 5 s

Cu toate că vitezele de oxidarea ale GSH sunt mai mari comparativ cu cele ale Cys, totuși constantele efective de viteză sunt mai mici și sunt de ordinul 10^{-5}-10^{-4} s^{-1}, aceasta se datorează faptului că GSH are o structură mult mai complexă ca a Cys, în compoziția căruia intră trei aminoacizi, inclusiv Cys. După constantele efective de viteză medii ale fotolizei directe ale GSH la diferite surse de iradiere, în ordinea descreșterii valorilor se aranjează în felul următor: lampa DRT-400 ($1{,}06 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}) > lampa monocromatică VL-215.LC cu λ=365 nm ($9{,}6 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}) > lampa monocromatică VL-215.LC cu λ=254 nm ($8{,}9 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}) > SS, înzestrat cu filtrul UVC-bl. ($7{,}17 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}) > SS, înzestrat cu filtrul AM0 ($6{,}0 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}) > SS, înzestrat cu filtrul AM1.5D ($5{,}09 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}). Deci cel mai efectiv, procesul de fotoliză directă a GSH se desfășoară la lampa DRT-400, spectrul de emisie al acestei lămpi include tot spectrul de absorbție al GSH. Dacă să ne referim la sistemele acvatice reale, putem să presupunem că procesul de fotoliză directă a GSH se va desfășura comparativ cu sistemele modelate la SS, înzestrat cu filtrul UVC-bl., care are spectrul de emisie cel mai apropiat de cel al Soarelui. Cu ajutorul constantelor efective de viteză s-a calculat și timpul de înjumătățire a fotolizei directe a GSH. Timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) crește în funcție de sursa de iradiere, în șirul: lampa DRT-400 (1 h 48 min 39 s) < lampa monocromatică VL-215.LC cu λ = 365 nm (2 h 18 s) < lampa monocromatică VL-215.LC cu λ = 254 nm (2 h 9 min 46 s) < SS, înzestrat cu filtrul UVC-bl. (2 h 41 min 5 s) < SS, înzestrat cu filtrul AM0 (3 h 12 min 30 s) < SS, înzestrat cu filtrul AM1.5D (3 h 46 min 54 s).

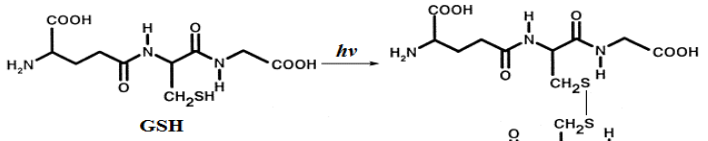
Pentru caracterizarea probabilității decurgerii fotolizei directe, pentru toate sistemele modelate s-a determinat randamentul cuantic al GSH (Tab. 4). După rezultatele obținute s-a determinat că randamentul cuantic al fotolizei directe a GSH ca și cel al Cys este mult subunitar, ceea ce poate fi explicat prin faptul că procesul are loc în soluție diluată și în acest caz are loc dezactivarea moleculelor excitate fotochimic, în urma ciocnirii cu moleculele solventului [9]. Putem constata că randamentul cuantic al GSH depinde direct proporțional de concentrația acestuia în sistem. Totodată, s-a constatat că randamentul cuantic depinde de calitatea și cantitatea radiațiilor emise și pentru sursele de iradiere folosite în studiu s-au divizat în două categorii: surse care asigură desfășurarea mai eficientă a fotolizei directe a GSH-lampa monocromatică VL-215.LC cu λ = 254 nm și λ = 365 nm și lampa DRT-400, pentru care randamentul cuantic este de ordinul 10^{-3}-10^{-1}, și surse mai puțin eficiente în desfășurarea fotolizei

directe a GSH-SS înzestrat cu cele trei filtre, pentru care randamentul cuantic s-a dovedit a fi de ordinul 10^{-5}-10^{-3}. Cu toate că randamentul cuantic al GSH este mult subunitar, totuși comparativ cu cel al Cys este cu 2 ordine mai mare, datorită faptului că are un spectru de absorbție mult mai larg (190-380 nm) și respectiv spectrul de acțiune al surselor de iradiere este mult mai larg. După valorile randamentului cuantic, putem constata că în condiții reale, fotoliza directă a GSH ca și a Cys practic poate fi neglijată, deoarece probabilitatea desfășurării fotolizei directe a GSH este foarte mică, fapt demonstrat și prin randamentele cuantice, aceste rezultate sunt în concordanță cu cercetările anterioare [1,13].

Reieșind din rezultatele obținute putem presupune că fotoliză directă a GSH va decurge conform mecanismului descris de ec. 15-16, iar principalele produse de reacție sunt prezentate în ec. 17:

$$GSH + h\nu \rightarrow GSH^* \quad (15)$$

$$2GSH^* \rightarrow GSSG \quad (16)$$



(17)

Din mecanismul prezentat în ec. 17 putem constata că principalul produs la fotoliză directă a GSH va fi glutationul oxidat (glutation-disulfură).

Fotoliza directă a acidul tioglicolic. Spre deosebire de Cys și GSH, ATG (acidul tioglicolic) ca și TU are o proveniență antropogenă și are o influență negativă directă asupra organismelor vii [122], de aceea devine important studiul transformării ATG în sistemele acvatice.

La fel ca și în cazurile precedente, inițial, pentru a determina dacă ATG potențial ar putea să se supună fotolizei directe, a fost măsurat spectrul de absorbție al soluției apoase de ATG (Fig. 9).

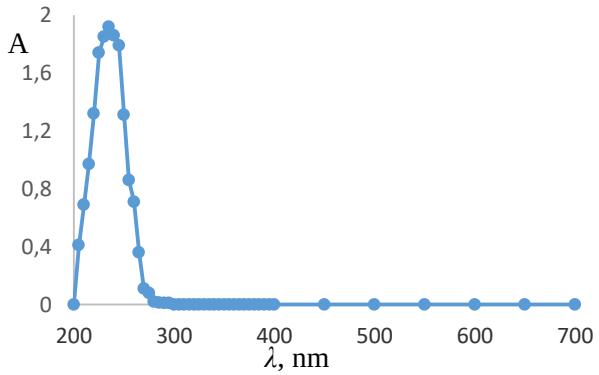


Fig. 9. Spectrul de absorbție al acidului tioglicolic. [ATG] = $1 \cdot 10^{-3}$ M, l =1 cm

Din Figura 9 se observă că ATG are un maxim de absorbție λ_{max} = 234 nm, ceea ce este în concordanță cu datele din literatură [15]. Dacă suprapunem spectrul de absorbție al ATG, cu spectrele de emisie ale lămpilor folosite în studiu, putem presupune că ATG nu se va supune fotolizei directe, deoarece spectrele de emisie ale lămpilor nu se suprapun cu spectrul de absorbție a ATG. Absorbția maximă a ATG este la 234 nm, iar sursele de iradiere folosite în lucrarea dată, au spectre de emisie începând cu 240 nm, pentru lampa DRT-400, la fel și în sistemele acvatice ATG nu se va supune fotolizei directe, deoarece pe suprafața terestră ajung foarte puține radiații cu $\lambda < 290$ nm.

Ca să confirmăm sau să infirmăm ipotezele înaintate ca și în cazurile precedente s-au modelat cinci concentrații diferite de ATG, care s-au supus iradierii cu sursele menționate în Tab. 1.

Concentrația acidului tioglicolic a fost determinată după absorbția proprie, la λ_{max} = 234 nm. În urma iradierii ATG la sursele de lumină selectate, s-a determinat că concentrația lui nu se modifică în timp, ceea ce confirmă ipoteza că el nu se supune fotolizei directe și pentru oxidarea lui e nevoie de condiții mai rigide.

$$ATG + h\nu \not\rightarrow \quad (18)$$

Deci din cele relatate putem constata că ATG, la iradiere, se comportă absolut diferit de ceilalți tioli luați în studiu, deoarece nu se supune fotolizei directe.

Concluzii

S-a stabilit că TU, Cys și GSH se supun fotolizei directe, la toate sursele de iradiere folosite în studiu, datorită faptului că spectrele de absorbție ale substratelor se suprapun mai mult sau mai puțin cu spectrele de emisie ale surselor de iradiere. Vitezele de fotoliză directă a acestora depind direct proporțional de concentrația substratului în sistem precum și de fluxul de fotoni și spectrul de emisie al surselor de iradiere.

S-a constatat că ATG nu se supune fotolizei directe la sursele de iradiere folosite, din cauză că spectrul de absorbție a lui nu se suprapune cu spectrele de emisie ale surselor de iradiere, iar pentru ca o reacție fotochimică să aibă loc, substratul trebuie să absoarbă o cuantă de lumină.

S-a determinat că randamentul cuantic al TU la concentrațiile stuadiate ((2-5,2)$\cdot 10^{-3}$ M), pentru sursele de iradiere lampa DRT-400 și lampa monocromatică VL-215.LC cu λ = 254 nm și λ = 365 nm este mai mare ca unitate, ceea ce denotă faptul că în procesul de fotoliză directă a TU doar la etapa inițială are loc o reacție fotochimică, care este urmată de reacții chimice, posibil radicalice.

La iradierea TU cu SS, randamentul cuantic este puțin subunitar, adică dacă transferăm rezultatele pe sistemele acvatice naturale, putem constata inițierea reacțiilor fotochimice în prezența TU va fi mai puțin efectivă.

În cazurile fotolizei directe a Cys și GSH randamentul cuantic este mult subunitar, de ordinul 10^{-2}-10^{-5}, ceea ce se explică prin faptul că în soluții are loc dezactivarea moleculelor excitate fotochimic, în urma ciocnirii cu moleculele

solventului precum și din cauză că spectrele de absorbție ale acestora se suprapun mai puțin cu spectrele de emisie ale surselor de iradiere și probabilitatea inițierii reacțiilor fotochimice este mult mai mică. Probabilitatea inițierii acestor transformări în condițiile sistemelor acvatice reale este foarte mică, fapt confirmat de randamentele cuantice, de aceea sunt necesare studii suplimentare asupra transformărilor acestor poluanți cu implicarea unor componenți prezenți în sistemele acvatice.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului 20.80009.5007.27 ”Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”, finanțat de ANCD.

***Bibliografie*:**

1. VIONE, D. Photochemical reactions in sunlit surface waters. In: Applied Photochemistry. 2016, 92, pp. 343-376. ISSN 978-3-319-31671-0_7 12. Disponibil: doi:10.1007/978-3-319-31671-0_7
2. LIS, A., GLADCHI, V., DUCA, GH., TRAVIN, S. Sensitized photolysis of thioglycolic acid in aquatic environment. In: Chem. J. Mold., 2021, 6(1), pp. 46-59. DOI: http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2021.796
3. LIS, A. Fotoliza directă a cisteinei și tioureei în soluții apoase. In: STUDIA UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, seria „Ştiinţe reale şi ale naturii”. 2016, 6(96), pp. 133-141. ISSN 1814-3237
4. GE, L., ZHANG, P., HALSALL, C., LI, Y., CHEN, C.E., LI, J., YAO, Z. The importance of reactive oxygen species on the aqueous phototransformation of sulfonamide antibiotics: Kinetics, pathways, and comparisons with direct photolysis. In: Water Research [online]. 2019, 149, pp. 243-250. Disponibil: doi:10.1016/j.watres.2018.11.009
5. SABOU, D.M. Studiul cinetic al oxidării tiolilor și mercaptoacizilor cu ioni ai unor metale tranziționale: rezumatul tezei de dr. în științe chimice. Cluj-Napoca, 2011. 55 p.
6. DUCA, Gh., BLONSCHI, V., GLADCHI, V., TRAVIN, S. Dynamics of different sulfur forms in natural waters and their influence on the redox state. In: American Journal of Physical Chemistry [online]. 2020, 9(3), pp. 52-61. Disponibil: doi: 10.11648/j.ajpc.20200903.12
7. NAIK, R. M., AGARWAL, A., PRASAD, S., VERMA, A. K. Trace determination of thiosulphate and thioglycolic acid using novel inhibitory kinetic spectrophotometric method. In: Microchemical Journal [online]. 2009, 93(1), pp. 43–48. Disponibil: doi:10.1016/j.microc.2009.04.006
8. DUCA, GH., GLADCHI, V., ROMANCIUC, L. Procese de poluare și autoepurare a apelor naturale. Chișinău: Centrul editorial al USM, 2002. 145 p.
9. МЕЛЬНИКОВ, М.Я., ИВАНОВ, В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. Москва: Издательство Московского

университета [online], 2004. 125 с. ISBN: 5-211-04923-3. Disponibil: https://istina.msu.ru/publications/book/60735974/

10. DUCA, Gh., TRAVIN, S. Reactions' mechanisms and applications of hydrogen peroxide. In: American Journal of Physical Chemistry [online]. 2020, 9(2), pp. 36-44. Disponibil: DOI: 10.11648/j.ajpc.20200902.13
11. ROSTKOWSKA, H., LAPINSKI, L., NOWAK, M.J. Hydrogen-atom tunneling through a very high barrier; spontaneous thiol → thione conversion in thiourea isolated in low-temperature Ar, Ne, H_2 and D_2 matrices. In: Physical Chemistry Chemical Physics [online]. 2018, 20(20), pp. 13994–14002. Disponibil: doi:10.1039/c8cp01703d
12. SCHMID, F.X. Biological Macromolecules: UV-visible Spectrophotometry. In: Encyclopedia of Life Sciences [online]. 2001. Disponibil: doi:10.1038/npg.els.0003142
13. CHU, C., ERICKSON, P.R., LUNDEEN, R.A., STAMATELATOS, D., ALAIMO, P.J., LATCH, D. E., MCNEILL, K. Photochemical and Nonphotochemical Transformations of Cysteine with Dissolved Organic Matter. Environmental Science & Technology [online]. 2016, 50(12), pp. 6363–6373. Disponibil: doi:10.1021/acs.est.6b01291
14. YIN, C.X., XIONG, K.M., HUO, F.J., SALAMANCA, J.C., STRONGIN, R.M. Fluorescent Probes with Multiple Binding Sites for the Discrimination of Cys, Hcy, and GSH. In: Angewandte Chemie International Edition [online]. 2017, 56(43), pp. 13188–13198. Disponibil: doi:10.1002/anie.201704084
15. ATTAR, A.R., BLUMLING, D.E., KNAPPENBERGER, K.L. Photodissociation of thioglycolic acid studied by femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy. In: The Journal of Chemical Physics [online]. 2011, 134(2), 024514. Disponibil: doi:10.1063/1.3526746