TRANSFORMĂRI FOTOCHIMICE ALE CISTEINEI ÎN PREZENȚA ACIZILOR HUMICI ȘI A IONILOR DE CUPRU (II) ȘI FIER (III)

Vladislav BLONSCHI, Viorica GLADCHI
CZU: 577.343:577.112.386 blonschivlad@mail.ru, viorica.gladchi@gmail.com

Tiolii reprezintă o clasă de compuși organici cu grupa funcțională -SH, ce le conferă proprietăți de reducător. Cercetările recente în domeniu poziționează tiolii ca echivalenți reducători, care contribuie nemijlocit la formarea stării redox a apelor naturale [1, p. 53].

Atribuirea apriori a întregii clase de compuși tiolici în categoria de poluanți reducători este un concept incorect, din motiv că o gamă largă de tioli sunt produși ai proceselor biochimice ale hidrobionților, în special a celor metabolice [2-3]. Prin urmare, pentru evaluarea aportului acestor compuși asupra stării redox a apelor, este necesar de studiat toate tipurile de transformări chimice cu implicarea lor.

Din toate tipurile de transformări chimice care se desfășoară în apele naturale, procesele fotochimice au un rol decisiv din motiv că acestea deseori reprezintă doar etapa de inițiere a transformărilor complexe ale substanțelor.

Pentru cercetarea legităților cinetice de transformare fotochimică a cisteinei (Cys) au fost modelate, în condiții de laborator, patru sisteme, variind consecutiv concentrația unui component, pe când celelalte rămâneau constante. Pentru a extrapola rezultatele obținute la transformările din apele naturale, în sistem au fost adăugați pe post de fotosensibilizatori acizii humici (AH) și catalizatorii tipici, ionii metalelor de Cu (II) și Fe (III):

1. Cys-AH-hν;
2. Cys-AH-H_2O_2- hν;
3. Cys-AH-H_2O_2- Cu (II)-hν;
4. Cys-AH-H_2O_2- Fe (III)-hν.

În calitate de surse de iradiere au fost utilizate trei lămpi:

– lampa monocromatică cu lungimea de undă 365 nm – lungime de undă ce corespunde unui maxim de absorbție al AH [4, p. 383];

– lampa monocromatică cu lungimea de undă 254 nm, lungime de undă apropiată de maximul de absorbţie al Cys (250 nm);

– lampa policromatică DRT-400, spectrul efectiv de emisie al căreia (240-440 nm) cuprinde toate maximele de absorbție ale substraturilor din sistemele modelate.

Utilizând aparatul cineticii formale, în baza curbelor cinetice, au fost calculate valorile vitezelor inițiale de fotoliză. La modelarea tuturor sistemelor, doar la variația conținutului de Cys s-a înregistrat o scădere a concentrației grupelor -SH în timp. Astfel, pentru sistemul Cys-AH-hν, la variația Cys, vitezele de oxidare au variat în limitele ordinului 10^{-8} M/s (Fig. 1).

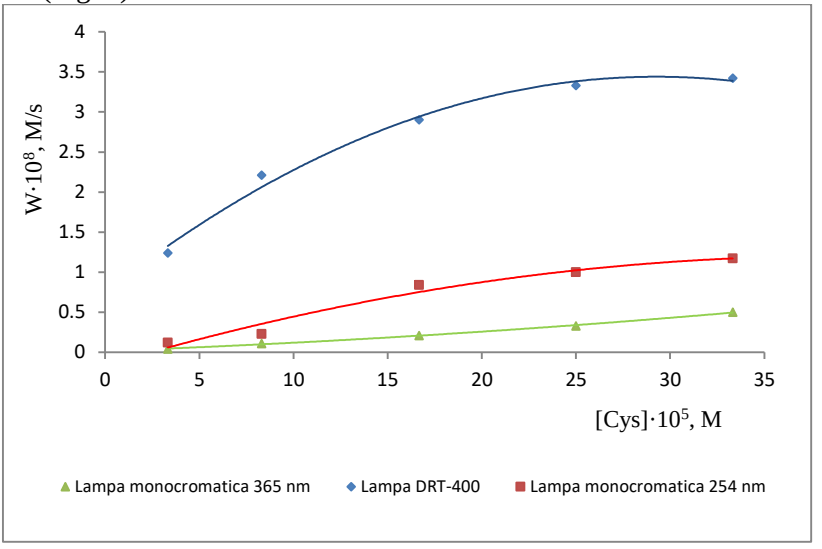


Fig. 1. Variația vitezei de oxidare a cisteinei în funcție de concentrația sa inițială: [AH]=const=1 mg/L

La introducerea în sistem a peroxidului de hidrogen (H_2O_2), vitezele de oxidare a cisteinei au crescut de circa 1,3 ori, din contul radicalilor OH generați de H_2O_2 (Fig. 2).

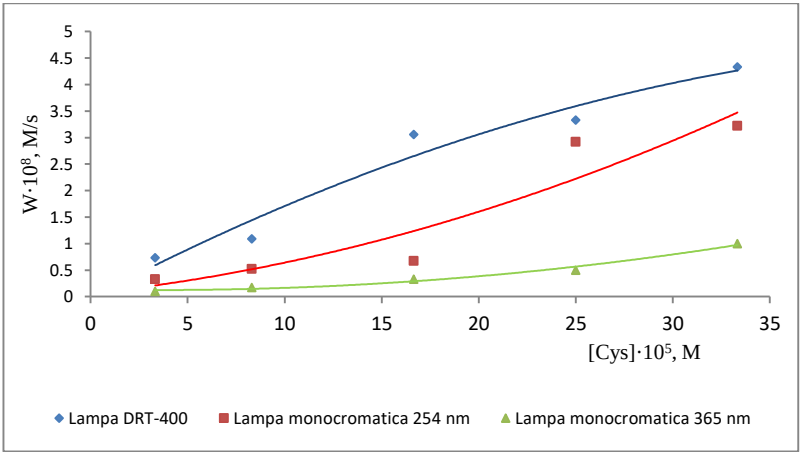


Fig. 2. Variația vitezei de oxidare a cisteinei în funcție de concentrația sa inițială: [AH]=const=1,0 mg/L, $[H_2O_2]$=const= $3{,}3\cdot10^{-6}$ M

Din figurile 1-2 se observă că cisteina se supune fotolizei sensibilizate în prezența AH și viteza de oxidare depinde de concentrația cisteinei în sistem, precum și de cantitatea și calitatea razelor emise. Cea mai mare viteză de fotoliză s-a dovedit a fi la lampa policromatică DRT-400.

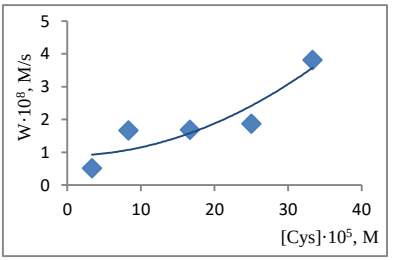


Fig. 3.Variația vitezei de oxidare a cisteinei în funcție de concentrația sa inițială: [AH]=const=1,0 mg/L, $[H_2O_2]$=const= $3{,}3\cdot10^{-6}$ M, [Cu(II)]=const=$3{,}3\cdot10^{-7}$ M

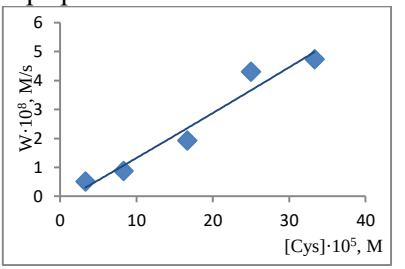


Fig. 4.Variația vitezei de oxidare a cisteinei în funcție de concentrația sa inițială: [AH]=const=1,0 mg/l, $[H_2O_2]$=const= $3{,}3\cdot\ \cdot10^{-6}$ M, [Fe(III)]=const=$3{,}3\cdot10^{-7}$ M

La adăugarea ionilor de metale în sistem fotoliza sensibilizată a avut loc doar la iradierea cu lampa DRT-400, ceea ce demonstrează încă odată că fotoliza depinde de calitatea radiației emise și desigur de puterea lămpii (Fig. 3-4).

Viteza de oxidare este mai mare în cazul când în sistem sunt prezenți ioni de Fe(III), aceasta se datorează faptului că ionii de Fe(III) cu AH formează compuși complecși, care la iradiere generează radicali OH.

Așadar, s-a constatat că fotoliza sensibilizată are loc doar la variația concentrației de Cys în sistem. La variația altor componenți viteza scade, probabil din cauza că acizii humici se pot comporta nu doar ca fotosensibilizatori, dar și ca fotoinițiatori, capcane de radicali și antioxidanți [5, p.76].

Referințe:

1. DUCA, Gh., BLONSCHI, V., GLADCHI, V., TRAVIN, S. Dynamics of different sulfur forms in natural waters and their influence on the redox state. În: *American Journal of Physical Chemistry*, 2020, vol. 9, no. 3, pp. 52-61. ISSN 2327-2430.
2. DUCA, Gh., GLADCHI, V., ROMANCIUC, L. *Procese de poluare și autoepurare a apelor naturale*. Chișinău: Centru editorial al USM, 2002. 145 p. ISBN 9975-70-108-6.
3. GLADCHI, V. *Transformări catalitice și starea redox a mediului ambiant. Monografie*. Chisinau: CEP USM, 2018. 212 p. ISBN 978-9975-71-996-4.
4. TSUTSUKI, K., KUWATSUKA, S. Chemical studies on soil humic acids. În: *Soil Science and Plant Nutrition*, 1979, vol. 25(3), pp. 373-384. ISSN 0038-0768.
5. BLONSCHI, V., GLADCHI, V. Influența acizilor humici asupra transformărilor fotochimice ale cisteinei în mediul acvatic. În: *Studia Universitatis Moldaviae*, 2019, nr. 6(126), pp. 74-77. ISSN 1814-3237.