Vladislav BLONSCHI, Viorica GLADCHI,
Gheorghe DUCA

PARTICIPAREA SUBSTANȚELOR TIOLICE ÎN PROCESE DE AUTOPURIFICARE CHIMICĂ A APELOR NATURALE

Monografie

Aprobată de
Consiliul Științific al USM

CHIȘINĂU
2022

CZU: 574.5:544:52:547.367

Recomandat de Consiliul Ştiinţific
al Universităţii de Stat din Moldova

Recenzenţi:

Igor CREŢESCU, profesor universitar, doctor inginer, Universitatea Tehnică ”Gheorghe Asachi” din Iaşi, România, Facultatea de Inginerie Chimică şi Protecţia Mediului ”Cristofor Simionescu”, Departamentul Ingineria şi Managementul Mediului

Olga COVALIOVA, doctor habilitat în ştiinţe chimice, Institutul de Chimie

Lidia ROMANCIUC, doctor în ştiinţe chimice, Institutul de Chimie

Descrierea CIP a Camerei Naţionale a Cărţii din Republica Moldova

Blonschi, Vladislav.
Participarea substanţelor tiolice în procese de autopurificare chimică a apelor naturale : Monografie / Vladislav Blonschi, Viorica Gladchi, Gheorghe Duca. – Chişinău : CEP USM, 2022. – 138 p. : fig., tab.
Bibliogr.: p. 119-131 (122 tit.). – 50 ex.
ISBN 978-9975-159-45-6.
574.5:547.367
B 58

ISBN 978-9975-159-45-6.

© CEP USM, 2022
© V. Blonschi, V. Gladchi, Gh. Duca

CUPRINS

INTRODUCERE..... *5*

1. COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI UNELE PROPRIETĂȚI ALE APELOR NATURALE..... *10*

1.1. Compoziția chimică a apelor naturale *10*

1.2. Autopurificarea sistemelor acvatice și importanța proceselor fotochimice.....17

1.3. Starea redox a apelor naturale *26*

1.4. Tiolii ca purtători ai echivalenților reducători în apele naturale. Proveniența, importanța și participarea acestora în procesele de autopurificare *28*

2. MATERIALE ȘI METODE UTILIZATE ÎN STUDIUL PROCESELOR ECOCHIMICE CU PARTICIPAREA TIOLILOR.. *36*

2.1. Metodologia de analiză a proceselor de autopurificare cu participarea tiolilor..... *36*

2.1.1. Determinarea intensității luminoase și a randamentului cuantic *36*

2.1.2. Determinarea concentrației grupărilor -SH prin metoda Ellman..... *39*

2.1.3. Modelarea sistemelor *42*

2.1.4. Determinarea capacităţii de inhibiţie şi concentraţiei radicalilor OH *43*

2.1.5. Determinarea potențialului de oxidoreducere și a parametrului rH *48*

2.1.6. Metode analitice de determinare a componenților studiați *49*

2.2. Prelevarea probelor de apă și determinările efectuate la locul de prelevare..... *50*

3. TRANSFORMĂRI FOTOCHIMICE ALE UNOR TIOLI PE EXEMPLUL CISTEINEI *54*

3.1. Fotoliza directă a cisteinei *56*

3.2. Fotoliza indusă a cisteinei în prezența peroxidului de hidrogen..... *60*

3.3. Fotoliza sensibilizată a cisteinei în prezența acizilor humici..... *66*

4. INFLUENȚA CISTEINEI ASUPRA PROCESELOR DE AUTOPURIFICARE CHIMICĂ A SISTEMELOR ACVATICE *72*

4.1. Participarea tiolilor în autopurificarea chimică a apelor naturale prin procese redox *72*

4.2. Influența cisteinei asupra proceselor de autopurificare radicalică .. *79*

5. MONITORINGUL CONȚINUTULUI SUBSTANȚELOR TIOLICE ÎN UNELE APE DE SUPRAFAȚĂ *87*

5.1. Conținutul compușilor tiolici în sisteme lotice *89*

5.1.1. Conținutul compușilor tiolici în fluviul Nistru *89*

5.1.2. Conținutul compușilor tiolici în râul Răut *94*

5.1.3. Conținutul compușilor tiolici în râul Ichel *96*

5.1.4. Influența râurilor Răut și Ichel asupra stării redox a fluviului Nistru *98*

5.2. Conținutul compușilor tiolici în sisteme lentice *100*

5.2.1. Conținutul compușilor tiolici în lacul Ghidighici *100*

5.2.2. Conținutul compușilor tiolici în lacul Dănceni *101*

6. IMPORTANȚA TIOLILOR AUTOHTONI ÎN PROCESELE BIOCHIMICE ALE HIDROBIONȚILOR *107*

6.1. Studiul comparativ a reactivității acidului ascorbic și cisteinei *107*

6.2. Stabilirea toxicității tiolilor autohtoni asupra hidrobionților fotoautotrofi *110*

6.3. Dinamica diferitor forme de sulf în unele obiecte acvatice *112*

BIBLIOGRAFIE *119*

ANEXE *132*

INTRODUCERE

Dezvoltarea vertiginoasă a activităților economice din ultima perioadă, la nivel global, are un impact determinant asupra mediului ambiant. Astfel, omul prin activitățile sale, poluează cel mai intens anume ecosistemele acvatice, grație proprietății de "solvent universal". Între sistemele acvatice, sol și atmosferă permanent are loc circulația apei, care antrenează o mulțime de compuși chimici, în diverse stări de agregare, contribuind astfel la migrația celor din urmă în diferite componente ale mediului ambiant. Această mișcare continuă a apei reprezintă circuitul apei în natură, care are o influență majoră în formarea actualei biosfere pe Terra.

Evoluția vieții aerobe pe parcursul a milioane de ani se datorează, în general, unei proprietăți unice a mediului ambiant numită *capacitatea de autopurificare*, prin care se înțelege ansamblul proceselor hidrodinamice, fizice, chimice și biologice, care contribuie la diminuarea concentrației sau înlăturarea substanțelor nocive din mediu și restabilirea parametrilor fizico-chimici inițiali, adecvați valorii biologice de habitare. Altfel spus, evoluția vieții se datorează dominanței proceselor ecochimice aerobe asupra celor anaerobe.

Partea componentă a mediului ambiant, în care a apărut viața, se consideră a fi hidrosfera, care reprezintă principalul colector a diferitor substanțe chimice, grație proprietății sus numite. Din cauza progresului tehnico-științific din ultimele decenii, a fost perturbată considerabil intensitatea proceselor de autopurificare a biosferei, în special a apelor naturale, în care semnificativ s-a modificat compoziția chimică. Drept dovadă a acestui enunț este clasificarea completată a componenților chimici ai sistemelor acvatice, propusă de specialiștii în domeniul hidrochimiei. Astfel, aceasta a fost complementată cu o grupă de substanțe chimice și anume substanțele poluante toxice (xenobiotice).

Pentru estimarea adecvată a stării ecologice a apelor naturale, este nevoie de a utiliza diverse metode de cercetare: fizice, chimice, biochimice, ca urmare a compoziției chimice complexe ale acestora. Totodată, pe lângă studiul compoziției chimice a apelor, este nevoie de a cerceta și procesele ce au loc în bazinele acvatice și care nemijlocit duc la formarea compoziției chimice firești. Studiul stării ecologice a hidrosferei prin prisma chimiei ecologice furnizează informații despre structura chimică a mediului și mai important despre procesele ce decurg în interiorul bazinelor acvatice.

Totalitatea proceselor de autopurificare a apelor pot fi privite ca fiind realizate într-un reactor chimic de tip deschis, în care toate fluxurile de

energie și substanță se rezumă la fluxul echivalenților oxido-reducători. Echilibrul dintre cantitatea sumară a echivalenților oxidativi (compuși cu grad de oxidare superior) și a celor reducători (compuși cu grad de oxidare inferior) este caracterizat prin parametrul numit *starea redox a apelor*.

În condiții naturale, adică în lipsa poluării, starea mediului ambiant este oxidantă, caracterizată prin dominanța echivalenților oxidativi, care determină starea biologică valoroasă a oricărui ecosistem, inclusiv a celui acvatic.

Dat fiind că în condițiile mediului ambiant oxigenul molecular este practic inert, pentru ca el să participe în transformări chimice este nevoie de activarea acestuia. Produșii de activare ai oxigenului posedă o reactivitate mult mai înaltă, astfel sunt capabili să interacționeze cu echivalenții reducători. Astfel, totalitatea echivalenților oxidativi se rezumă la speciile reactive ale oxigenului. Este demonstrat că în apele naturale, principalul echivalent oxidativ activ este peroxidul de hidrogen, care este un produs intermediar în procesul de reducere tetraelectronică al oxigenului dizolvat până la apă. Conform numeroaselor studii, peroxidul de hidrogen a fost identificat în diferite surse de apă naturală, cum ar fi cele meteorice, zăpadă, ape de suprafață.

Reieșind din aceea că starea redox are un caracter dinamic, concomitent cu fluxurile de echivalenți oxidativi trebuie să existe și fluxul de echivalenți reducători. Perturbările stării oxidante presupune prezența fluxurilor de reducători în cantități sporite. În pofida faptului că echivalenții oxidativi sunt bine studiați și sunt determinate mecanismele de formare ale acestora, compușii de natură reducătoare până în prezent sunt puțin studiați, din cauza diversității enorme ale acestora în mediul acvatic.

O clasă de compuși, de natură reducătoare sunt tiolii sau mercaptanii, cu formula generală R-SH, care sunt caracterizați de o reactivitate înaltă, datorată grupei tiolice (-SH) care ușor cedează electroni în transformările redox. Convențional, compușii tiolici sunt divizați în două grupe: autohtoni - acei tioli care se formează în rezultatul proceselor biochimice din interiorul bazinului acvatic (cisteina, glutationul) și alohtoni - tiolii rezultați în urma activității antropice (acidul tioglicolic, tioureea ș.a.).

Deși procesele de autopurificare chimică, care se realizează prin hidroliză, fotoliză și oxidare, se situează pe locul doi după intensitatea desfășurării, totuși anume acestea au un impact considerabil asupra stării redox a sistemelor acvatice. Este important faptul că pentru a stabili influența unui compus asupra proceselor de autopurificare este necesar de a cerceta participarea individuală a acestuia asupra tuturor tipurilor de autopurificare chimică.

Astfel, prezenta lucrare este consacrată evaluării aportului substanțelor tiolice în procesele de autopurificare chimică a sistemelor acvatice, prin stabilirea unor legități de transformare fotochimică ale acestora.

Suportul metodologic se bazează pe principiile fundamentale ale teoriei cunoaşterii şi dialecticii materialiste, studiile fundamentale ale chimiei ecologice, chimiei fizice, chimiei analitice, chimiei organice, chimiei apelor naturale și ale altor ştiinţe adiacente ce contribuie la descrierea proceselor în mediul ambiant și propun soluții pentru protecţia mediului. Acest caracter complex interdisciplinar al studiului argumentează și diversitatea metodelor, procedeelor şi tehnicilor utilizate, printre care se enumeră următoarele grupe de metode: metode generale (logică, analiză, sistematică, modelare), analitice (de analiză calitativă şi cantitativă), fizico-chimice (aplicarea aparatului cineticii chimice cu indicarea parametrilor specifici și diverse metode de determiare sau prognozare a mecanismelor proceselor ecochimice), matematice (aplicarea aparatului analizei statistice asupra eșantioanelor de date, bazate pe determinarea indicatorilor tendinței de centrare/ variație, precum și verificarea normalității distribuției datelor în serie).

În calitate de bază teoretico-ştiinţifică pentru actuala lucrare s-au folosit rezultatele cercetărilor științifice în domeniul chimiei ecologice și chimiei fizice publicate în:

1. DUCA, Gh., SCURLATOV, Iu., MISITI, A., MACOVEANU, M., SURPĂŢEANU, M. *Chimie ecologică. Ediţia a II-a, revăzută.* Chişinău: CE USM, 2003. 303 p.
2. СЫЧЕВ, А.Я., ДУКА, Г.Г. *Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами. Оксидные и пероксидные системы. Часть I*. Chişinău, 2002. 442 p.
3. Self-Purification Processes In Natural Waters, edited by Gh. Duca, Chişinău, 1995
4. СЫЧЕВ, А.Я., ТРАВИН, С.О., ДУКА, Г.Г., СКУРЛАТОВ, Ю.И. *Каталитические реакции и охрана окружающей среды*. Кишинев, 1983.
5. DUCA, Gh., GLADCHI, V., ROMANCIUC, L. *Procese de poluare şi autoepurare a apelor naturale*. Chişinău: CEP USM, 2002. 167 p.
6. СИНЕЛЬНИКОВ, В. Е. *Механизм самоочищения водоемов*. М.: Стройиздат, 1980.111 с.

În **Capitolul 1. Compoziția chimică și unele proprietăți ale apelor naturale** sunt expuse rezultatele studiului bibliografic al surselor din domeniul chimiei ecologice și hidrochimiei privind descrierea clasică a

compoziției chimice a apelor naturale și a proprietăților ecochimice care contribuie la formarea acesteia. Dintre toate proprietățile analizate, sunt evidențiate procesele fotochimice de autopurificare, ca potențiale căi de restabilire a echilibrului dintre echivalenții oxidativi și reducători în cazul încetinirii proceselor de autopurificare pe cale biologică și/sau chimică de oxidare, ca rezultat al poluării. Starea redox a sistemelor acvatice este analizată prin prisma unui model fizico-biochimic cu caracter dinamic, în care echivalentul oxidativ principal este peroxidul de hidrogen, iar în calitate de echivalenți reducători potențiali sunt analizați compușii tiolici.

În **Capitolul 2. Materiale și metode utilizate în studiul proceselor ecochimice cu participarea tiolilor** sunt descrise materialele și metodele utilizate în prezenta cercetare. Metodele descrise se referă atât la fixarea unor parametri la prelevarea probelor, cât și la analize în condiții de laborator. În cazul în care, în literatura de specialitate au fost întâlnite divergențe la una și aceeași metodă, pe cale empirică au fost determinate condițiile optime ale experimentului. Unele metode au fost adaptate prezentei cercetări, pentru ele specificându-se toate etapele modificate și/sau complementate. Aceasta se referă la metoda de determinare a conținutului grupelor -SH libere și metoda de determinare a capacității de inhibiție a apelor naturale. În scopul demonstrării reproductibilității și veridicității, metodele respective sunt însoțite de date experimentale comparative.

Capitolul 3. Transformări fotochimice ale unor tioli pe exemplul cisteinei include rezultatele experimentale obținute la modelarea transformărilor fotochimice ale cisteinei. Sistemele au fost modelate ținând cont de particularitățile compoziției chimice a apelor naturale, utilizând pe post de fotoinițiator peroxidul de hidrogen, iar de fotosensibilizatori, acizii humici. Cuantificarea fotolizei directe, induse și sensibilizate a cisteinei a fost realizată utilizând aparatul cineticii formale. Astfel, la calcularea parametrilor cinetici ai fotolizei cisteinei, a fost utilizată metoda diferențială sau Van't Hoff. Valoarea constantelor efective de viteză a fost calculată reieșind din paradigma reacțiilor de ordinul pseudo unu. Evaluarea eficacității proceselor fotochimice a fost realizată cu ajutorul unor parametri specifici ai procesului de fotoliză, cum ar fi randamentul cuantic, determinarea căruia presupune utilizarea actinometrului chimic pentru determinarea intensității sursei de iradiere.

În **Capitolul 4. Influența cisteinei asupra proceselor de autopurificare chimică a sistemelor acvatice** sunt prezentate datele experimentale obținute la modelarea, în condiții de laborator, a proceselor redox catalitice și a celor radicalice. Stabilirea influenței cisteinei asupra

acestor două tipuri de procese de autopurificare chimică, a survenit urmare a legităților depistate la cercetarea proceselor fotochimice. În acest sens, complementar metodei cinetice aplicate, au fost utilizate și metode de determinare a compoziției compușilor complecși, precum și metode cinetice specifice cercetării stării redox a apelor naturale.

Capitolul 5. Monitoringul conținutului substanțelor tiolice în unele ape de suprafață include date empirice originale privind conținutul compușilor tiolici în unele obiecte acvatice de pe teritoriul Republicii Moldova, ce fac parte din bazinul hidrografic al fluviului Nistru, obținute pe parcursul a cinci ani de monitoring, în perioada anilor 2015-2019. Monitoringul conținutului de tioli a fost efectuat în exclusivitate, utilizând totodată și o metodă analitică adaptată condițiilor determinării în apele naturale. Suplimentar, au fost monitorizați, în decursul a cinci ani și alți parametri ecochimici, cu obținerea unei baze de date care a permis stabilirea diferitor corelații statistice între acești parametri. Dependențele statistice determinate s-au utilizat pentru evaluarea cât mai amplă și reală a stării redox a acestor corpuri de apă, funcție de diferiți parametri, cum ar fi variația sezonieră și multianuală.

În **Capitolul 6. Importanța tiolilor autohtoni în procesele biochimice ale hidrobionților** este evaluată indirect activitatea antioxidantă prin metoda cinetică, a doi reducători care participă în procesele biochimice *in vivo* pentru a explica proveniența compușilor tiolici în mediul acvatic. Deasemenea, este evaluată toxicitatea tiolilor autohtoni asupra speciei de cianobacterii. În baza rezultatelor monitoringului efectuat, prin intermediul prelucrării statistice a datelor este demonstrată importanța tiolilor asupra creșterii și dezvoltării hidrobionților fotoautotrofi și evaluat rolul tiolilor în circuitul hidrochimic al sulfului. Astfel conținutul de compuși tiolici determinat, poate servi drept un indicator a evaluării stării redox a apelor.

În final, menționăm că monografia a fost realizată în cadrul a două proiecte științifice:

1. Proiectul de cercetare 20.80009.5007.27 "Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu";
2. Proiectul instituțional 15.817.02.35A "Elaborarea procedeelor de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili și compoziția, autopurificarea chimică, posibilități de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de Jos" (2015-2018).

1. COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI UNELE PROPRIETĂȚI ALE APELOR NATURALE

1.1. Compoziția chimică a apelor naturale

Apa este singura substanță, care în natură se găsește în toate trei stări de agregare: lichidă, în oceane, mări, lacuri, râuri, ape subterane; solidă, în calote glaciare, ghețari și zăpadă; vapori, în atmosferă [1, 2]. Totalitatea corpurilor de apă de suprafață și subterane alcătuiesc hidrosfera, care ocupă circa 71% din suprafața Terrei, în care suprafața principală o reprezintă Oceanul Planetar, căruia îi revine 97,5% din volumul total de apă. Prin urmare, doar 2,5% o constituie apele dulci, însă cantitatea real disponibilă este de 1,2%, restul fiind depozitată în ghețari, calote glaciare și pânze arteziene de adâncimi mari [3].

Apa este principalul solvent în natură, fără de care este imposibilă viața. Din punct de vedere fizic, apa prezintă o serie de proprietăți anomalice, datorate, în principal, asocierii moleculelor prin legături de hidrogen [4]. Grație acestei proprietăți, în natură nu se întâlnește apă pură, iar apele naturale reprezintă soluții și amestecuri complexe, în care se găsește o gamă largă de compuși. Compoziția chimică a apelor naturale este determinată de mediul ambiant cu care vine în contact. Aceasta variază în funcție de așezarea geografică, relief, roci, soluri cu care contactează, anotimp și mulți alți factori.

Factorii de care depinde formarea compoziției chimice a apei în natură sunt de două categorii: direcți și indirecți (Fig. 1.1) [1].

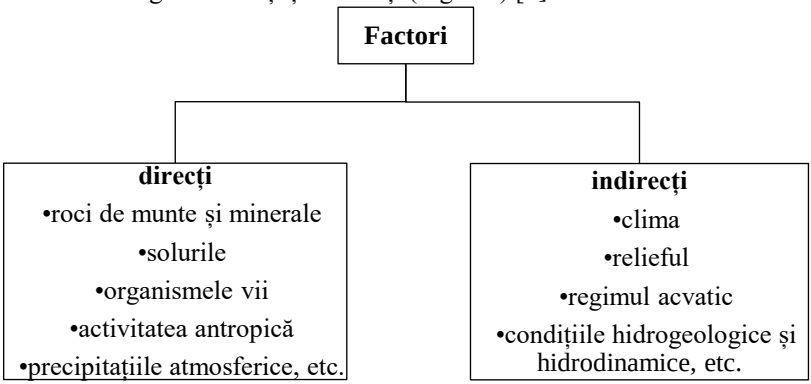


Fig. 1.1. Factorii ce determină compoziția chimică a apelor naturale

În general, din totalitatea proceselor ce duc la formarea compoziției chimice a apelor naturale, ca rezultat a influenței factorilor direcți, cele mai răspândite sunt eroziunea chimică, procesele de sorbție și cele biochimice [1].

Eroziunea chimică, numită și spălarea rocilor, reprezintă procesul de hidroliză parțială a alumosilicaților. Ca rezultat, soluția apoasă capătă caracter bazic. Reacțiile chimice ce descriu acest proces sunt următoarele:

$$Na_2Al_2Si_6O_{16} + CO_2 + 2H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + H_4Al_2Si_2O_9 + 4SiO_2 \quad (1.1)$$

$$CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 + 2CO_2 + 5H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2 + 2H_4Al_2Si_2O_9 \quad (1.2)$$

Esența procesului de eroziune chimică constă în substituția din rețeaua cristalină din roci a ionilor de Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} cu ionul de hidrogen din molecula apei. Prezența acizilor asigură mărirea vitezei acestui proces. În condiții naturale, aportul principal îl are acidul carbonic, prezent în toate tipurile de ape. În apele naturale, acidul carbonic se găsește în diferite forme, principala sursă a acestuia fiind dioxidul de carbon din atmosferă [1, 5].

Procesele de sorbție se rezumă la o singură proprietate, atât a rocilor sedimentare, cât și a solului și anume la capacitatea lor de a reține o cantitate considerabilă de ioni adsorbiți. Capacitatea de adsorbție poartă un caracter reversibil și se datorează faptului că micelele alumosilicaților, în cazul rocilor sedimentare și humusului, în cazul solului, au sarcină negativă. Adsorbția cationilor depinde de valența și concentrația acestora. Corespunzător energiei de schimb, Ghedroit K. K. a elaborat o serie a cationilor, în descreșterea capacității de schimb ionic [1]:

$$H^+ > Fe^{3+} > Al^{3+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+$$

Din această serie rezultă că ionii de hidrogen joacă un rol esențial în procesele de schimb cationic, grație energiei de schimb mai mare decât a ionilor bivalenți și chiar a celor trivalenți.

Prin urmare, la contactul apelor naturale cu rocile sedimentare și/sau solul, procesul de sorbție decurge în două direcții:

a) în cazul în care în compoziția apelor naturale conținutul ionilor nominalizați este scăzut, atunci are loc desorbția acestora în soluția apoasă și sorbția cationului de H^+ din apă până la stabilirea unui echilibru de sorbție. Acest proces conduce la mărirea concentrației ionilor în apă, astfel se mărește mineralizarea apelor naturale [5];
b) la contactul apelor mineralizate cu rocile sedimentare sau solul, o parte din ionii dizolvați a căror energie de schimb este mai mare, adică ionii bivalenți și trivalenți, pot fi adsorbiți cu eliberarea ionilor monovalenți. Acest proces poate fi redat schematic prin următoarea reacție de schimb (ec. 1.3):

$Ca^{2+}_{dizolvat} + 2Na^+(CA) \leftrightarrow Ca^{2+}(CA) + 2Na^+_{dizolvat}$, unde: (1.3)

CA- complexul adsorbtiv al rocilor, solului.

Astfel, la contactul apelor naturale cu rocile sedimentare și solul permanent au loc procese de adsorbție și desorbție, cu stabilirea echilibrului dinamic de sorbție, grație căruia compoziția apelor naturale este foarte variată, funcție de natura chimică a straturilor litosferei cu care vine în contact.

Procesele biochimice, ca rezultat a activității organismelor vii din mediul acvatic, numite hidrobionți [7], au un impact esențial asupra compoziției apelor naturale de suprafață. În procesul activității lor vitale, hidrobionții generează și distrug substanțe organice, modifică conținutul gazelor dizolvate, absorb și elimină diferite elemente chimice și influențează pH-ul sistemelor acvatice [1].

Un proces biochimic fundamental, care stă la originea vieții aerobe, este fotosinteza, care reprezintă un proces redox complex, în care etapa de inițiere este fotochimică [6]. Din punct de vedere chimic, fotosinteza este procesul de oxidare a apei cu formarea oxigenului molecular și reducerea dioxidului de carbon până la glucide, proces care poate fi exprimat prin următoarea reacție sumară:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \qquad (1.4)$$

Specific pentru ecosistemele acvatice este faptul că procesul de fotosinteză poate fi realizat și de alte organisme acvatice autotrofe, cum ar fi bacteriile care, spre deosebire de plante, utilizează hidrogenul nu din apă, dar din hidrogen sulfurat, iar ca sursă de carbon, pe lângă dioxidul de carbon dizolvat, utilizează și substanțe organice. Ca rezultat al procesului de fotosinteză se formează materia organică primară, în care energia solară este convertită în energia legăturilor chimice, accesibilă organismelor heterotrofe.

Hidrobionții, deasemenea influențează și mineralizarea apelor, spre exemplu unele bacterii pot reduce ionii sulfați până la hidrogen sulfurat, iar unele protozoare utilizează carbonatul de calciu în construcția scoicilor lor [1].

O importanță majoră asupra compoziției apelor naturale o au și factorii indirecți (Fig.1.1), adică condițiile fizico-geografice (clima și relieful), hidrologice și geologice, care în ansamblu influențează viteza desfășurării proceselor, ca rezultat a influenței factorilor direcți [1].

Așadar, apele naturale reprezintă un sistem deschis fotochimic, catalitic, cu numeroase componente și faze. Prin compoziția chimică a apelor naturale se subînțelege totalitatea gazelor dizolvate, a sărurilor minerale și a substanțelor organice. În ansamblu, compoziția chimică a apelor naturale reprezintă totalitatea substanțelor minerale și organice ce se găsesc în formă

ionică, moleculară sau în stare coloidală și de suspensie, precum și gazele dizolvate în ea [8].

În hidrochimie compoziția chimică a apelor naturale este reprezentată de 6 grupe [1, 6, 8].

1. Ionii principali sau macrocomponenții, sunt acei componenți ce se găsesc în compoziția apelor naturale în cantități mari și de care depind proprietățile principale ale acestora.

Preponderent, macrocomponenții se găsesc sub formă de ioni. În grupul ionilor principali se includ ionii de: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, HCO_3^{-}, CO_3^{2-}, Cl^{-}, SO_4^{2-}. Suma acestor ioni determină mineralizarea apei [7], notată convențional prin simbolul $\sum i$ .După valoarea mineralizării apele se clasifică în 4 grupe (Tab. 1.1).

Tabelul 1.1. Clasificarea apelor naturale după mineralizarea lor

Nr.	**Tipul apelor**	$\sum i$**, g/dm^3**
1	dulci	până la 1
2	saline	între 1 și 25
3	sărate	între 25 și 50
4	saramuri	mai mare de 50

În apele slab mineralizate macrocomponenții preponderent se află sub formă de ioni. Odată cu creșterea conținutului de ioni se intensifică ciocnirile dintre aceștia și grație interacțiunii electrostatice se formează perechi asociate de ioni, care pot fi neutre ($CaCO_3, CaSO_4, MgSO_4$) sau încărcate pozitiv ($CaHCO_3^+, MgHCO_3^+$)[1]. Schimbul ionilor dominanți în funcție de valoarea mineralizării se supune legității formării compoziției apelor naturale, la baza căreia se află solubilitatea sărurilor.

Astfel, mineralizarea are un caracter decisiv asupra proceselor ce decurg în apele naturale, cum ar fi, de exemplu și cele de oxidare pe cale fotochimică a tiolilor, compuși de natură reducătoare [9]. Însă, la momentul actual sunt puțin cunoscute mecanismele exacte ale influenței mineralizării asupra acestor procese.

2. Gazele dizolvate

Apele naturale reprezintă un sistem termodinamic de tip deschis care încontinuu interacționează cu alte medii naturale prin schimb de energie și materie. Astfel, la interfaza atmosferă- ape naturale (gaz-lichid) au loc procese de sorbție a gazelor, concentrațiile din apă ale cărora pot fi apreciate după presiunea parțială și constanta lui Henry [6]. Dintre gazele dizolvate în apele naturale fac parte: oxigenul molecular (O_2), dioxidul de carbon (CO_2), azotul molecular (N_2), hidrogenul sulfurat (H_2S), metanul (CH_4) ș.a.

Conținutul *oxigenului dizolvat* este determinat de două grupe de procese [1]:

- ✓ procese ce duc la mărirea conținutului de O_2, din care fac parte absorbția O_2 din atmosferă și fotosinteza organismelor acvatice autotrofe;
- ✓ procese ce duc la micșorarea conținutului de O_2, principalele fiind respirația hidrobionților, procese de oxidare a substanțelor reducătoare și desorbția O_2 în atmosferă.

Corelația dintre intensitatea proceselor de îmbogățire a apelor cu O_2 și consumul acestuia este determinat de concentrația lui în mediul acvatic și se exprimă prin parametrul numit *grad de saturație* a apei în oxigen:

$$G.S. = \frac{C_{O_2}}{C_{O_{2,ech}}} \cdot 100\%, \text{ unde:} \quad (1.5)$$

C_{O_2} - concentrația reală a oxigenului, mg/dm^3,

$C_{O_{2,ech}}$ - concentrația oxigenului dizolvat la echilibru, mg/dm^3.

Saturarea cu oxigen a straturilor superioare ale apelor naturale constituie, de obicei, 97-105%, iar cu mărirea adâncimii scade [1, 5].

Dioxidul de carbon(CO_2) dizolvat în apă există sub mai multe forme. O parte din el, circa 1%, reacționează cu apa, formând acidul carbonic [1]:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \quad (1.6)$$

Astfel, la valori ale pH-ului mai mici de 4,5 domină forma de acid carbonic liber, iar la valori ale pH-ului de 8,3 și mai mari conținutul de H_2CO_3 este neglijabil.

Acidul carbonic este un acid mineral cu un coeficient de disociere mic și disociază în două trepte:

$$H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \ (pK_1 = 6{,}35) \quad (1.7)$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+ \ (pK_2 = 10{,}33) \quad (1.8)$$

Prin urmare, dioxidul de carbon există în mai multe forme în sistemele acvatice (Tab. 1.2), iar totalitatea acestora formează unul din sistemele tampon ale apelor naturale, fenomen grație căruia pH-ul apelor poate reveni la valorile inițiale, adecvate valorii biologice de habitare, în urma acțiunii diferitor substanțe cu caracter acido-bazic.

Tabelul 1.2. Conținutul diferitor forme ale dioxidului de carbon în sistemele apoase, în funcție de valoarea pH-ului, exprimat în % [5, 10]

Forma	**pH**						
	4	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
H_2CO_3+CO_2	99,7	96,2	71,5	20,0	2,4	0,2	-
HCO_3^-	0,3	3,8	28,5	80,0	97,2	95,7	70,4
CO_3^{2-}	-	-	-	-	-	4,1	29,6

Sursele de dioxid de carbon în apele naturale sunt procese de oxidare a materiei organice, procese de sorbție din atmosferă: ($CO_{2\,(gaz)} \leftrightarrow CO_{2\,(dizolvat)}$), procesul de respirație (proces invers fotosintezei) ($C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6O_2$) [1, 5, 10].

Procesele în care participă dioxidul de carbon în sistemele acvatice sunt fotosinteza (ecuația 1.4), reglarea pH-ului apelor naturale (sistem tampon carbonic), dizolvarea rocilor, cu care apa vine în contact (ecuațiile 1.1; 1.2) ș.a.

Din totalul proceselor de formare și consum al dioxidului de carbon, acesta se află într-un echilibru dinamic, caracterizat prin echilibrul formelor acidului carbonic.

$$CO_{2(gaz)} + H_2O \overset{k_1}{\Leftrightarrow} H_2CO_3 \overset{k_2}{\Leftrightarrow} HCO_3^- \overset{k_3}{\Leftrightarrow} CO_3^{2-} \qquad (1.9)$$

În prezența ionilor de Ca^{2+}, ioni dominanți în apele naturale cu mineralizare joasă, are loc următorul proces la echilibru:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \leftrightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O \qquad (1.10)$$

Conform legii acțiunii maselor, constanta de echilibru a reacției 1.10 are forma:

$$k = \frac{[CaCO_3]\,[CO_2]\,[H_2O]}{[Ca^{2+}]\,[HCO_3^-]^2}, \qquad (1.11)$$

Pentru a simplifica ecuația 1.11 se constată că: $[CaCO_3]$ și $[H_2O]$ sunt constante, iar $[Ca^{2+}] = 2[HCO_3^-]$. Prin urmare, ecuația 1.11 capătă forma:

$$k = \frac{[CO_2]}{[HCO_3^-]^3} \qquad (1.12)$$

Din 1.12 rezultă că ionul HCO_3^- se află în soluție numai în prezența CO_2. Partea de acid carbonic ce se află în echilibru cu hidrogenocarbonații se numește *concentrație de echilibru*. Acidul carbonic în exces față de concentrația de echilibru se numește *dioxid de carbon agresiv* (Fig. 1.2).

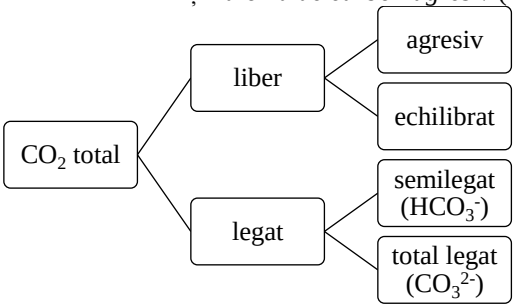


Fig. 1.2. Clasificarea diferitor forme de migrare ale dioxidului de carbon în apele naturale

Așadar, dioxidul de carbon în apele naturale determină valoarea pH-ului, care este un parametru decisiv atât pentru activitatea hidrobionților, cât și asupra desfășurării proceselor chimice, inclusiv a celor de autopurificare.

Hidrogenul sulfurat (H_2S) dizolvat în apele naturale, prezintă o importanță deosebită. Sursa principală de H_2S sunt procesele de reducere și oxidarea biochimică a substanțelor organice de origine naturală ce conțin sulf (substanțe proteice). Zona hidrogenosulfuroasă se formează în adâncul mărilor și oceanelor, unde nu are loc circulația verticală a maselor de apă. Prezența îndelungată a H_2S în straturile de suprafață nu este posibilă, din motiv că acesta se desoarbe în atmosferă și/sau se oxidează de oxigenul dizolvat.

Funcție de valoarea pH-ului apelor naturale, H_2S se poate afla în trei forme: molecule nedisociate (H_2S), ioni de hidrosulfură (HS^-) și mai rar, ioni de sulfură (S^{2-}) [1]:

$$H_2S \leftrightarrow HS^- + H^+ \ (pK = 6{,}99) \quad (1.13)$$

$$HS^- \leftrightarrow S^{2-} + H^+ \ (pK = 12{,}60) \quad (1.14)$$

Prezența H_2S în apă servește ca indice al poluării cu substanțe proteice și alți compuși ce conțin sulf.

3. Substanțele biogene

Din categoria substanțelor biogene fac parte compușii azotului (NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-),fosforului ($H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}$),siliciului ($HSiO_3^-, SiO_3^{2-}$),fierului (Fe^{2+}, Fe^{3+})[1].

Evidențierea acestei grupe este una convențională, deoarece în activitatea biologică a hidrobionților participă și alte substanțe.

Cele mai importante surse de elemente biogene sunt procesele din interiorul bazinului și pătrunderile cu apele de șiroire, cu precipitațiile atmosferice, sau cu apele reziduale, comunale și agricole.

4. Microelemente sunt ionii care se găsesc în concentrații mai mici de 10 mg/L, dar posedă proprietăți biologice deosebite. Prezența lor este necesară pentru funcționarea normală a organismelor.

Microelementele pot fi clasificate în 5 grupe (după Alekin) [1]:

1. cationi tipici: Li^+, Rb^+, Cs^+ ș.a.,
2. ionii metalelor grele: Cu^{2+}, Ag^+, Au^+, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} ș.a.,
3. agenți de complexare amfoteri: Cr, Mo, V, Mn,
4. anioni tipici: Br^-, I^-, F^-, B^{3-},
5. elemente radioactive.

5. Substanțe organice dizolvate (SOD) reprezintă, în fond, formele organice ale elementelor biogene. Acest grup include diferiţi compuși organici: acizi, alcooli, aldehide, cetone, eteri, esteri ai acizilor alifatici,

fenoli, substanţe humice, compuşi aromatici, hidraţi de carbon, compuşi cu azot (proteine, acizi aminaţi, amine) ş.a. După provinienţa lor, SOD pot fi împărţite în *autohtone* – produse ale metabolismului şi descompunerii biochimice şi *alohtone* – care pătrund în mediul acvatic împreună cu apele de şiroire, precipitaţii atmosferice sau cu apele uzate. Pentru râurile mici sunt caracteristice substanţele organice, care pătrund cu apele colectoare, iar pentru râurile mari, lacuri şi rezervoarele de apă – substanţele care se formează în urma proceselor din interiorul bazinelor acvatice.

6. Substanţe poluante toxice sunt reprezentate de metalele grele, produsele petroliere, compuşii clororganici, agenţii activi de suprafaţă sintetici, fenolii ș.a.

1.2. Autopurificarea sistemelor acvatice și importanța proceselor fotochimice

Compoziția chimică a apelor naturale are un caracter dinamic și depinde de mediul ambiant cu care vine în contact. Toate componentele mediului posedă o proprietate unică, numită *capacitatea de autopurificare*, care reprezintă un proces de neutralizare a poluanților din mediul ambiant pe cale chimică, fizico-chimică și biologică [11]. Grație acestei proprietăți a fost și este posibilă evoluția vieții în biosferă.

Capacitatea de autopurificare este acea proprietate care asigură constanța compoziției și proprietăților chimice ale mediului ambiant, adecvat valorii biologice de habitare. Mecanismele proceselor de autopurificare a obiectelor acvatice se clasifică în *fizice* (sedimentarea particulelor în suspensie, adsorbție, evaporarea), *chimice* (oxidarea, coagularea, fotoliza, oxido-reducerea, hidroliza poluanților) și *biologice* (includerea poluanților în procesele metabolice cu distrugerea sau transformarea lor în forme netoxice). În aceste procese participă toți hidrobionții, însă rolul central revine bacteriilor, ciupercilor, protozoarelor și filtratorilor pluricelulari [12]. Schema generală a tuturor tipurilor de autopurificare a bazinelor acvatice este prezentată în figura 1.3.

Autopurificarea biologică

Numeroase cercetări indică asupra dominanței proceselor biologice de autopurificare [7, 13-18]. Acestea sunt dominante nu doar din cauza intensității sporite cu care se desfășoară, dar și din motiv că procesele biologice influențează și intensitatea proceselor fizice și chimice de autopurificare, spre exemplu [13]:

- ✓ sorbția particulelor coloidale depinde de numărul celulelor de fitoplancton;

- ✓ procesele fotochimice sunt dependente de turbiditatea apei, care la rândul ei- de capacitatea de filtrare a hidrobionților;
- ✓ procesele radicalice depind de cantitatea ionilor metalelor grele solubili în apă, iar solubilitatea acestora este determinată de natura liganzilor organici, cu care formează compuși complecși.

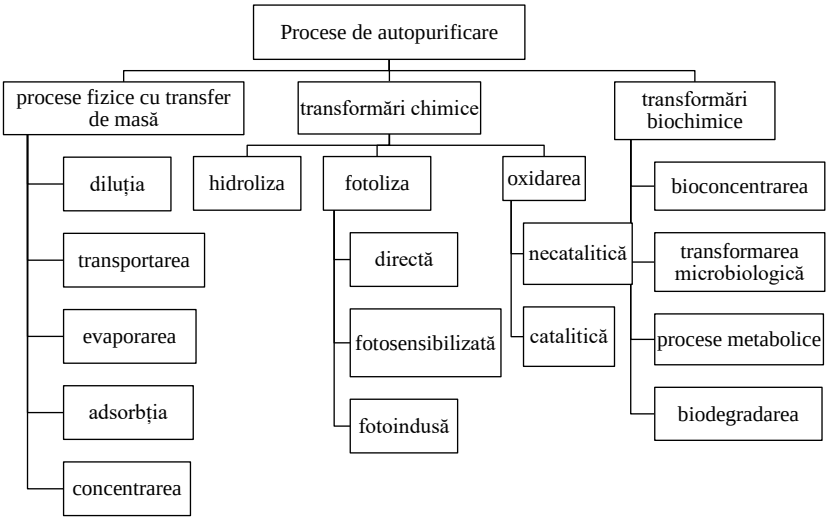


Fig. 1.3. Schema generală de autopurificare a bazinelor acvatice [7]

Procesele biologice de autopurificare decurg în 3 faze (Fig. 1.4). Important este că intensitatea autopurificării pe cale biologică depinde de veriga trofică din lanțul trofic al ecosistemului acvatic. Astfel, primul grup de hidrobionți, capabil să asimileze SOD sunt bacteriile și algele, urmate de fitoplancton, plante superioare și regnul animal [12].

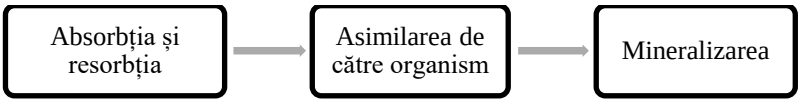


Fig. 1.4. Etapele proceselor biologice de autopurificare

Din punct de vedere ecologic, un sistem acvatic poate servi ca mediu de viață doar atunci când în compoziția chimică a apei vor fi prezente diferite clase de compuși: aminoacizi, acizi organici, compuși biogeni, vitamine ș.a.

Însă, compușii respectivi trebuie să fie în concentrații care să nu deregleze starea redox a apelor.

În condițiile de influență antropogenă asupra mediului ambiant, îndeosebi la poluarea cu metale grele, substanțe tensioactive ș.a., echilibrul dintre acești compuși poate fi perturbat.

În astfel de condiții intensitatea proceselor biologice este grav afectată. Din cauza că xenobioticele nu sunt antrenate în procesele biochimice, hidrobionții sunt capabili doar să le bioacumuleze, ceea ce reprezintă o purificare temporară. Odată cu moartea acestora, xenobioticele revin în compoziția apelor naturale, provocând astfel poluarea secundară. Sunt și unele excepții, spre exemplu algele verzi sunt capabile să asimileze cromul (VI) cu transformarea biochimică *in vivo* în forma mai puțin toxică Cr (III).

Așadar, în condițiile poluării antropogene sporite, având ca rezultat micșorarea intensității proceselor biologice de autopurificare, pe primul loc (după intensitate) se situează procesele chimice (Fig. 1.3).

Autopurificarea chimică

Așa cum a fost menționat, autopurificarea chimică se realizează prin hidroliză, oxidare și fotoliză.

Hidroliza. Mulți poluanți sunt acizi și/sau baze slabe, respectiv aceștia sunt antrenați în transformări acido-bazice. Din grupul poluanților care hidrolizează se enumeră esterii, amidele acizilor carboxilici și compuși ai fosforului. Apa în procesul de hidroliză îndeplinește două funcții: solvent și reactant. La hidroliza esterilor se formează acizi carboxilici și alcooli, iar la hidroliza amidelor- acizi carboxilici și amine [6, 7, 19, 20]. Ecuația procesului de hidroliză, pe exemplul esterilor, schematic poate fi redat astfel:

$$R_1 - X - R_2 + H_2O \leftrightarrow R_1 - XH + R_2 - OH \qquad (1.15)$$

Esterii complecși sunt utilizați ca ierbicide și insecticide. Semiperioadele de hidroliză, caracteristice pentru insecticidele fosfororganice, variază de la 7,1 ore pentru *fosmet* până la 130 zile la *paration* [6, 7].

Oxidarea. Procesele de oxidare a poluanților pot fi divizate în două grupuri:

1. Procese, în care pe post de oxidant este: oxigenul dizolvat, peroxidul de hidrogen și/sau ionii metalelor de tranziție.
2. Procese radicalice.

Dintre procesele din primul grup, care sunt caracteristice poluanților cu proprietăți de ligand și de reducători, fac parte reacții cu transfer de electroni, atom de hidrogen, ruperea homolitică sau heterolitică a legăturii, transpoziția monomoleculară, reacții de substituție mono- și bimoleculare.

Al II-lea grup de procese presupune interacțiunea poluanților cu particulele reactive – radicalii liberi (RL). Cea mai mare reactivitate o au radicalii O$\dot{H}$, capabili să reacționeze cu orice substanță, indiferent de natura organică sau minerală a celor din urmă. Principalul generator de radicali O$\dot{H}$ în apele naturale este peroxidul de hidrogen, oxidantul care determină starea biologică valoroasă a sistemelor acvatice ca mediu de viață [7, 21-23].

Fotoliza. Procesele ce decurg la iradierea substanțelor cu lumina solară se numesc procese fotochimice. Ramura chimiei preocupată de studiul transformărilor chimice ale substanțelor sub influența luminii este *fotochimia*.

Un proces fotochimic este constituit din două etape [7]:

- *etapa primară*, care reprezintă reacții primare provocate de absorbția luminii de către molecule și/sau atomi;
- *etapa secundară*, atunci când particulele formate în etapa primară interacționează în lipsa luminii.

Dat fiind că procesele fotochimice se deosebesc de cele chimice clasice, există mai multe legi fundamentale în fotochimie [7, 24]:

1. *Legea Grotthuss (1816)- Draper (1843)-* prima lege a fotochimiei, conform căreia o transformare fotochimică poate provoca doar acea lumină care este absorbită de către particulă.
2. *Legea lui Van't Hoff (1904)*–specifică faptul că în expresiile matematice cantitative ale reacțiilor fotochimice este necesar de a lua în calcul intensitatea absorbită de substanță, nicidecum pe cea incidentă.
3. *Legea Stark-Einstein (legea echivalentului fotochimic) (1912)-* stabilește că în etapa primară a reacţiei fotochimice, fiecare cuantă de lumină absorbită poate cauza doar activarea unei singure molecule. Deci, energia necesară transformării fotochimice a unei singure molecule este egală cu energia unei singure cuante de lumină (foton).

Reieșind din legea Grotthus-Draper, condiția principală a unui proces fotochimic este absorbția luminii de către particulă. Însă, legea enunțată nu stabilește cantitatea radiației necesare.

În reacțiile fotochimice acţiunea luminii contribuie la trecerea moleculelor în stare activă (stare energetică excitată), după care acestea sunt capabile să intre în reacţii chimice. Acest proces se numeşte *proces de activare*, iar moleculele (atomii) – *activate (excitate)*. Convenţional, acest proces poate fi prezentat prin relaţia:

$A + h\nu \rightarrow A^*$, unde: (1.16)

A- molecula în stare fundamentală,

A* - molecula activată (excitată).

Pentru transformările fotochimice ale unei molecule este nevoie de o anumită *energie de activare* (E_a). Nu orice cuantă de lumină poate provoca activarea moleculei şi declanşarea transformărilor fotochimice. Fotonul absorbit va produce activarea moleculei numai dacă energia cuantei de lumină este mai mare ca energia de activare a particulei. De aici reiese că transformările fotochimice poartă un caracter cuantic.

Prin urmare, *energia de activare* reprezintă surplusul de energie pe care trebuie să o posede moleculele (față de energia medie a tuturor moleculelor) necesare pentru a interacționa la ciocniri. Sensul fizic al energiei de activare se rezumă la variația constantei de viteză cu temperatura și este redată de ecuația lui Arrhenius [25]:

a) forma diferențială:

$$\frac{dlnk}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (1.17)$$

b) forma integrală:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (1.18)$$

unde: A- factor preexponențial (sau factor de frecvență),

E_a- energia de activare,

R- constanta universală a gazelor (8,314 J/mol·K),

k- constanta de viteză,

t- temperatura.

Reieșind din legea lui Van't Hoff, la nivel cantitativ importanța revine intensității radiației absorbite de particulă, nicidecum intensității totale a luminii emise. Enunțul acestei legi, are o importanță majoră la cercetarea proceselor fotochimice din mediul ambiant. Din cauza compoziției complexe a apelor naturale, intensitatea radiației incidente pe suprafața apei scade odată cu creșterea adâncimii. Această absorbție poate fi cuantificată prin *coeficientul de absorbție (α)*[26]:

$$\alpha = \frac{I_0}{I_{mediu\ străbătut}}, \text{unde:} \quad (1.19)$$

I_0 – intensitatea fluxului luminos ce cade pe o unitate de suprafață a apei,

$I_{mediu\ străbătut}$ – intensitatea medie a fluxului luminos ce străbate o soluție cu densitatea optică A.

Astfel, conform coeficientului de absorbție α, se deosebesc 2 straturi principale în care decurg reacțiile fotochimice:

a) $\alpha = 1 -$ intensitatea luminoasă incidentă este absorbită total de poluant (P),
b) $\alpha > 1 -$ intensitatea luminoasă incidentă este absorbită parțial de alți compuși prezenți în apele naturale.

Așadar, pentru sistemele acvatice naturale viteza unei reacții fotochimice este:

$$W_{stratului\ de\ suprafață} = \alpha \cdot W_{determinată} \quad (1.20)$$

Legea care a fundamentat aspectul cantitativ al proceselor fotochimice este *Legea echivalentului fotochimic*. Astfel, pentru reacțiile fotochimice primare, legea lui Einstein se respectă întocmai. Similar proceselor chimice, într-o reacție fotochimică un foton poate fi absorbit de o singură particulă.

În cercetările chimice cantitatea de substanță se exprimă în gram-molecule, care conțin $6{,}023 \cdot 10^{23}$ molecule. Similar, în fotochimie un mol de cuante ($6{,}023 \cdot 10^{23}$) reprezintă un Einstein [24]:

$1E = N_A \cdot h \cdot \nu$, unde: (1.21)

N_A- numărul lui Avogadro,

$h\nu$- energia cuantei de radiaţie de frecvenţă ν.

Caracterizarea cantitativă a reacţiilor fotochimice se realizează prin randamentul cuantic (Φ), care se definește ca raportul dintre numărul de particule excitate (sau numărul de molecule de produs de reacție format) la numărul de fotoni absorbiți [7, 24, 25, 27]:

$\Phi = \frac{n \cdot N_A}{I_a \cdot t}$, unde: (1.22)

n – numărul de moli de substanţă care au reacţionat,

I_a – intensitatea luminii absorbite,

t – timpul de iradiere,

N_A – numărul lui Avogadro.

Reieșind din expresia 1.22, *randamentul cuantic* definește *Legea echivalentului fotochimic*. Prin urmare, valoarea Φ mereu trebuie să fie egală cu unitatea, dar ținând cont că un proces fotochimic este constituit din două etape, randamentul cuantic poate avea valori diferite de 1. Conform valorilor Φ, procesele fotochimice se împart în patru grupe:

1. $\Phi=1$,
2. $\Phi<1$,
3. $\Phi>1$,
4. $\Phi>>1$.

Reacţiile la care $\Phi \neq 1$ sunt reacţii complexe, în care numai procesul primar este fotochimic şi pentru care legea lui Einstein este riguros respectată.

Randamentul global depinde însă de tot lanţul de procese. La reacţiile care decurg în soluţii, randamentul cuantic este de multe ori subunitar, datorită dezactivării moleculelor excitate fotochimic, în urma ciocnirii cu moleculele solventului. Acest fenomen de dezactivare, se numește *efectul Frank-Rabinovici*. Esența acestuia constă în recombinarea, unei perechi de

radicali liberi formați, înainte ca aceștia să difuzeze în soluție. Fenomenul dat se numește recombinarea primară, spre deosebire de recombinarea secundară, care se poate realiza după difuzia radicalilor liberi în soluție [28].

În gaze, la presiuni joase, timpul mediu dintre două ciocniri poate să fie suficient de mare astfel încât moleculele excitate să se dezactiveze prin emisie de lumină. Acest fenomen se numește *luminiscenţă* și reprezintă procesul în care molecula excitată eliberează energie sub formă de fotoni (hν). Luminiscenţa include procesele de *fluorescenţă* (scăderea rapidă a intensităţii luminoase emise) şi *fosforescenţă* (scăderea în timp a intensităţii luminoase este cu mult mai lentă) [24]:

$$S_1 + h\nu \rightarrow S_1^* \rightarrow S_2 + h\nu' \qquad (1.23)$$

Procesele fotochimice pentru care Φ>1 sunt cele de descompunere în fază gazoasă (ecuațiile 1.24, 1.25), iar valorile Φ>>1 sunt caracteristice pentru reacțiile în lanț [27]:

$$2HI \xrightarrow{h\nu} H_2 + I_2 \qquad (1.24)$$

$$2HBr \xrightarrow{h\nu} H_2 + Br_2 \qquad (1.25)$$

Randamentul cuantic depinde de timpul necesar pentru efectuarea măsurărilor, de aceea el poate fi exprimat ca raport dintre viteza de formare a produşilor de reacţie W_r şi viteza de absorbţie a luminii W_a (W_a=I_a) într-o unitate de timp:

$$\Phi = \frac{W_r}{W_a} \qquad (1.26)$$

La studierea proceselor fotochimice se aplică și *actinometria*, care este o ramură a fizicii ce se ocupă cu studiul radiației solare și al transformărilor prin care trece aceasta în atmosferă și la suprafață [29].

Actinometrul permite determinarea fluxului de fotoni pentru un anumit sistem specific. Actinometrele sunt de două tipuri: fizice şi chimice, însă în cele mai multe cazuri se utilizează actinometrele chimice.

Principiul de acţionare a unui actinometru chimic constă în faptul, că orice substanţă fotosensibilă a cărei randament cuantic de reacţionare este cunoscut poate servi în calitate de actinometru chimic. Fluxul de fotoni cu ajutorul actinometrului chimic se determină reieşind din cantitatea de produs obţinut în urma reacţiei fotochimice a cărei randament cuantic este cunoscut [24]:

$$I = \frac{N}{\Phi \cdot t(1-10^{-D})}, \text{ unde:} \qquad (1.27)$$

N - cantitatea de moli de produs obţinut în reacţia fotochimică,

Φ - randamentul cuantic,

t - timpul de iradiere,

($1\text{-}10^{-D}$)- coeficientul, care ia în considerare partea de lumină absorbită, de obicei este egală cu 1.

În baza parametrilor enumerați (I_a, E_a, Φ) și a mediilor în care se desfășoară reacțiile, procesele fotochimice se clasifică în două mari grupe (Fig. 1.5).

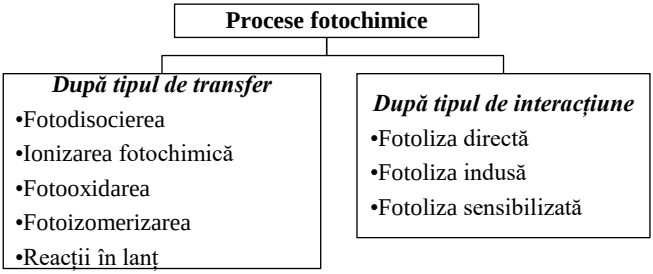


Fig. 1.5. Clasificarea proceselor fotochimice

În mediul ambiant se desfășoară o mulțime de procese fotochimice după tipul de transfer:

1. *Fotodisocierea*- constă în ruperea legăturii în moleculă ca rezultat al absorbției unui foton cu energia mai mare decât energia legăturii. Exemplul tipic este procesul de formare și distrugere a ozonului stratosferic, numit ciclul nul, care se rezumă la conversia radiației UV în raze IR [6]:

$$O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\dot{O} \quad (1.28)$$

$$\dot{O} + O_3 + M \rightarrow O_3 + M^* \quad (1.29)$$

$$M^* \rightarrow M \quad (1.30)$$

$$O_3 \xrightarrow{h\nu'} O_2 + \dot{O} \quad (1.31)$$

$$\sum h\nu + h\nu' \rightarrow Q \quad (1.32)$$

Ecuația 1.32 reflectă nulitatea mecanismului, în care convențional razele UV sunt notate prin $h\nu, h\nu'$, iar razele IR prin Q.

2. *Ionizare fotochimică*- la interacțiunea fotonului cu molecula are loc disocierea ei cu eliberarea unui electron și formarea particulei cu sarcină electrică pozitivă. Ca exemplu pot servi reacțiile de ionizare din termosferă [6]:

$$N_2 \xrightarrow{h\nu(\lambda=80\ nm)} N_2^+ + \bar{e} \quad (1.33)$$

$$O_2 \xrightarrow{h\nu(\lambda=99{,}3\ nm)} O_2^+ + \bar{e} \quad (1.34)$$

3. *Fotooxidarea*- constă în excitarea oxidantului sau reducătorului, urmând reacția de oxido-reducere. Reacția, care a stat la baza vieții aerobe,

este fotosinteza, unde donor de electroni este apa, iar acceptor - bioxidul de carbon (ec. 1.4).

4. *Fotoizomerizare*- la absorbția unui foton atomii din moleculă se leagă într-un mod diferit de starea inițială. Cel mai reprezentativ exemplu este fenomenul vederii la om. Compusul ce se supune fotoizomerizării este rodopsina (formele *cis* și *trans*) [30].

5. *Reacții în lanț*- sunt toate procesele radicalice, în care inițierea este fotochimică. Din acest grup fac parte toate reacțiile radicalice de autopurificare chimică a mediului ambiant.

La caracterizarea intensității proceselor de autopurificare se operează predominant cu al doilea grup (Fig. 1.5), adică procesele fotochimice după tipul de interacțiune. Această clasificare elucidează mai detaliat mecanismele posibile de transformare a diferitor substanțe în mediul ambiant.

Transformările fotolitice din apele naturale decurg sub acţiunea razelor ultraviolete din radiaţia solară.

Pe suprafaţa Pământului ajunge lumina cu lungimi de undă mai mare de 290 nm. Intensitatea razelor UV din radiaţia solară depinde de grosimea stratului de ozon şi poate suferi schimbări atât sub acţiunea factorilor naturali cât şi a celor antropogeni [31]. Pentru majoritatea poluanților organici, maximul spectrului de acțiune se află în regiunea cu lungimi de undă de 310-330 nm. Intensitatea proceselor fotochimice de autopurificare a apelor este determinată de 3 factori [7]:

1. Variația intensității radiației solare pe parcursul zilei, dependența acesteia de anotimp, poziția geografică a obiectului acvatic și condițiile meteorologice.
2. Absorbția și dispersia radiației solare de substanțele din compoziția apelor naturale.
3. Caracterul continuu al spectrului solar.

Transformările fotochimice ale substanțelor în apele naturale pot fi de 3 tipuri:

1) fotoliza directă se realizează în cazurile în care substratul (P) sub acțiunea razelor solare, este supus direct transformărilor chimice:

$$P \xrightarrow{h\nu} P^* \rightarrow Produşi \qquad (1.35)$$

2) fotoliza sensibilizată presupune participarea în proces a unor substanțe sensibilizatoare (S). Energia de excitare electronică, acumulată de sensibilizator, se transmite, ulterior, substratului:

$$S \xrightarrow{h\nu} S^* \qquad (1.36)$$

$$S^* + P \rightarrow Produşi \qquad (1.37)$$

3) *fotoliza indusă* se caracterizează prin oxidarea P sub acțiunea radicalilor liberi, care se obțin în urma descompunerii moleculei de fotoinițiator (J) sub acțiunea iradierii solare:

$$J \xrightarrow{h\nu} R^* \quad (1.38)$$

$$R^* + P \rightarrow Produși \quad (1.39)$$

În general, adâncimea stratului de apă, în care au loc transformările fotochimice, este mică și nu depășește câțiva centimetri. Din acest motiv, transformările fotochimice ale poluanților sunt limitate, având un impact major în bazinele de adâncime mică (râuri, lacuri, litoralul mărilor) [7].

1.3. Starea redox a apelor naturale

Unul din factorii importanți ce influențează desfășurarea diverselor transformări ale substanțelor în mediu, începând cu cele fizico-chimice, chimice și finalizând cu cele biologice, este starea redox a mediului, care se stabilește ca rezultat al diverselor reacții de oxido-reducere.

Altfel spus, caracterul redox al mediului reprezintă unul din factorii determinanți în derularea proceselor fizico-chimice, chimice și biologice. Ca urmare, cunoașterea și studiul mecanismelor de transformări redox ale substanțelor, determinarea stării redox și schimbarea acesteia joacă un rol major pentru estimarea stării mediului ambiant [7].

Actualmente, biosfera este caracterizată prin dominanța compușilor oxidanți [6]. Principalul oxidant este oxigenul molecular (O_2), produs al fotosintezei (ec. 1.4). În condițiile mediului ambiant O_2 este o moleculă inertă, respectiv pentru participarea acesteia în transformări chimice este nevoie de activarea lui. În procesul de reducere, oxigenul molecular poate accepta 4 electroni, reducându-se până la apă. În funcție de numărul de electroni acceptați, în procesul de reducere al O_2 pot fi generate diferite particule reactive cu caracter oxidant (Fig. 1.6). Totalitatea acestor particule reactive reprezintă echivalenții oxidativi din mediul ambiant, care contribuie la formarea stării redox.

Până în prezent proprietățile și procesele cu participarea echivalenților oxidativi au fost studiate în detalii. A fost stabilit că principalul oxidant, care determină starea biologică valoroasă a apelor naturale ca mediu de viață este peroxidul de hidrogen [32-34].

Peroxidul de hidrogen are o importanță sporită pentru procesele de autopurificare. fiind un produs intermediar în procesul de reducere al oxigenului molecular pînă la apă (Fig. 1.6).

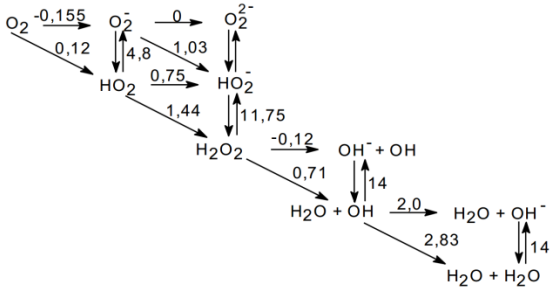


Fig. 1.6. Mecanismul de reducere tetraelectronică al oxigenului molecular până la apă [6, 32]

Căile de formare a H_2O_2 în sistemele acvatice sunt diverse, cele mai importante sunt [8, 32, 35-42]:

1. Transportarea prin precipitații a peroxidului de hidrogen deja format din atmosferă;
2. Procesele fotochimice: formarea fotochimică a H_2O_2 în apele naturale are loc ca rezultat al excitării fotolitice a diferitor substanțe:
$$S \xrightarrow{h\nu} S^* \xrightarrow{O_2, 2H^+} H_2O_2 \quad (1.40)$$
3. Microalgele: în procesul de fotosinteză algele elimină H_2O_2. Procesul rezultă din reacțiile fotochimice care decurg în interiorul celulelor. O parte din peroxid de hidrogen se descompune în celulă, sub influența fermenților (catalaze și peroxidaze), iar cealaltă parte se elimină în mediul exterior;
4. Procesele redox-catalitice reprezentate de reacțiile de complexare cu formarea compușilor complecși cu transfer parțial de sarcină de tip peroxidazic. Schematic poate fi redat:
$$O_2 + DH_2 \xrightarrow{Me^{2+}/Me^+} D + H_2O_2 \quad (1.41)$$

Funcție de oxidantul care participă în procesele ecochimice, se deosebesc două subsisteme [7]:

1. *Subsistemul lent* agentul oxidativ principal este oxigenul molecular. Dat fiind că în condiții obișnuite este o moleculă inertă, de regulă, în acest subsistem reacțiile redox decurg cu viteze mici și echilibrul redox se stabilește încet.
2. *Subsistemul rapid* se caracterizează prin aceea că echilibrul redox se stabilește repede, deoarece în acest subsistem, pe post de oxidant este

peroxidul de hidrogen, care este un oxidant mult mai activ comparativ cu oxigenul molecular.

În mediul ambiant încontinuu sunt prezente fluxuri de energie și materie cu stabilirea unui echilibru dinamic, condiție primordială de funcționare a ecosistemelor, care din punct de vedere termodinamic sunt de tip deschis. Astfel, este firesc că dacă sunt fluxuri de echivalenți oxidativi (W_{ox}), trebuie să existe și cele a echivalenților reducători (W_{red}), adică substanțe donore de electroni. Totalitatea proceselor ecochimice "generate" de aceste fluxuri pot fi analizate ca un reactor chimic de tip deschis (Fig. 1.7).

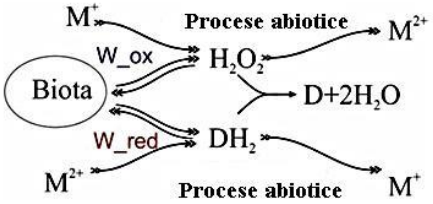


Fig. 1.7. Modelul fizico-biochimic de autopurificare și formarea stării redox a sistemelor acvatice [43]

Funcție de dominanța a unui sau celuilalt component, starea redox poate fi oxidantă ([Ox]>[Red]) sau reducătoare ([Ox]<[Red]). În primul caz mediul este caracterizat de prezența peroxidului de hidrogen, care asigură desfășurarea proceselor radicalice de autopurificare, prin generarea radicalilor liberi $O\dot{H}$. În cazul în care în mediu lipsește H_2O_2, respectiv fluxul de reducători este dominant, starea este reducătoare.

Cuantificarea stării redox poate fi realizată atât prin intermediul unor parametri termodinamici, în cazul cercetării subsistemului lent, cât și prin intermediul unor parametri cinetici, în cazul cercetării subsistemului rapid.

Parametrii termodinamici sunt: potențialul de oxido-reducere (Eh) și parametrul rH, iar cei cinetici se evaluează prin prezența unor cantități de peroxid de hidrogen sau a echivalenților reducători [5-7].

1.4. Tiolii ca purtători ai echivalenților reducători în apele naturale. Proveniența, importanța și participarea acestora în procesele de autopurificare

Compușii sulfului sunt foarte răspândiți în mediul ambiant și se întâlnesc sub diverse forme. Mai mult de patruzeci de elemente formează cu sulful compuși în care acesta are gradul de oxidare de la -2 la +6 [7].

Conform abundenței în mediul ambiant, sulful ocupă locul 2 în scoarța terestră, situându-se după oxigen și în Oceanul Planetar, sub forma de sulfat ion (SO_4^{2-}), situându-se după ionul de clorură (Cl^-) [43].

Rolul biologic al sulfului este legat de facilitatea transformărilor redox [2]:

$$2RSH \rightarrow RSSR + 2H^+ \quad (1.42)$$

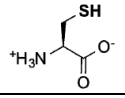
Aceste transformări joacă rolul principal în formarea structurilor cuaternare ale proteinelor și în restructurarea lor conformațională [7]. De asemenea, compușii tiolici joacă un rol important în sistemele biologice de protecție contra stresului oxidativ, generat de speciile reactive ale oxigenului (Fig. 1.6). Din acest grup, al compușilor tiolici cu masă moleculară mică fac parte cisteina (Cys), glutationul (GSH), homocisteina ș.a. [44].

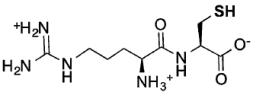
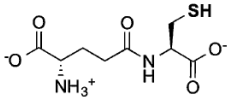
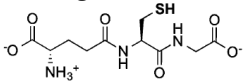
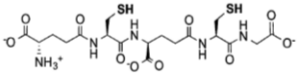
Compușii tiolici sunt o clasă de compuși organici ce conțin o grupare -SH legată de un rest organic R. Densitatea electronică dintre sulf și oxigen este foarte mare, iar oxidarea tiolilor se realizează cu o energie de activare joasă (11 kcal/mol). Prin urmare, la ruperea legăturilor -SH se degajă cantități considerabile de energie, ceea ce demonstrează proprietățile pronunțate de reducător [7].

Tiolii de natură peptidică joacă numeroase roluri în procesele biogeochimice. Depistarea unor concentrații ridicate de compuși tiolici în fitoplanctonul acvatic, precum cisteina, glutamilcisteina, arginilcisteina, glutationul ș.a. (Tab. 1.3), a indus la ideea prezenței acestora și în mediul acvatic, ca rezultat al proceselor biochimice ale hidrobionților [9].

Substanțele tiolice, care există în apele naturale, pot fi convențional divizate, după proveniența lor, în două grupe principale: *autohtoni*- tioli rezultați din activități biochimice ale hidrobionților și *alohtoni*- proveniți din surse antropogene.

Tabelul 1.3. Abundența tiolilor autohtoni și principalele funcții biologice ale acestora [9]

Structura tiolului	**Funcția biologică**	**Abundența naturală**	
		Intracelular, µM	**În mediul acvatic (marin), nM**
cisteina 	funcție structurală	10-1100	0,30-2,11

arginilcisteina 	depozitarea surselor de azot	≈2900	0,04-0,50
glutamilcisteina 	precursos în sinteza glutationului	40-800	0,05-15,10
glutation 	- principalul antioxidant în organism, aflat în stare liberă; - detoxifiant, - precursor în sinteza fitochelatinei	780-3300	0,01-0,72
fitochelatina 	detoxifiant de metale grele	2,7-79,0	0,01-0,07

Sursele naturale a compușilor tiolici sunt [9]:

- ✓ procese metabolice ale zoo- și fitoplanctonului,
- ✓ procese biochimice ale hidrobionților,
- ✓ transport de masă (provenite din alte ecosisteme) ș.a.

Dintre sursele antropogene principale, pot fi enumerate: industria producerii pesticidelor, vopselelor, articolelor din piei de animale, prelucrarea pieii, etc [7, 8].

Materialul precursor al tiolilor autohtoni în sistemele acvatice sunt proteinele, care prin hidroliză scindează în ultima etapă până la aminoacizi [9, 45, 46].

Reieșind din reactivitatea chimică înaltă a tiolilor, grație energiei de activare joase a grupei -SH, aceștia participă în numeroase procese în mediul acvatic și anume:

- *detoxifierea mediului acvatic de compuși xenobiotici ai metalelor grele* (Hg, Cd, Pb ș.a.). Acest proces se realizează datorită capacității înalte de complexare a grupei sulfhidrice.
- *procese metabolice ale hidrobionților.* Tiolii autohtoni servesc în calitate de mediu nutritiv pentru un număr mare de microorganisme;

- *migrarea metalelor de tranziție.* Prin complexarea ionilor metalelor prezente în mod normal în sistemele acvatice (Cu, Fe, Ni, Zn, Mn ș.a.), tiolii direct contribuie la migrarea acestora din ape în sediment și invers, dintr-o formă în alta;
- *participă direct în circuitul global al suflului*. În urma numeroaselor procese biochimice, chimice, fizice, tiolii sunt convertiți dintr-o formă în alta.

În soluții apoase, tiolii se oxidează cu oxigenul molecular doar în condiții de laborator, atunci când se respectă puritatea avansată a reactivilor, în mediul bazic [47]. În aceste condiții gruparea -SH disociază cu eliberarea protonului de hidrogen, ceea ce asigură interacțiunea grupei disociate cu echivalenții oxidativi. Ecuația generală de oxidare poate fi redată astfel:

$$2R - SH + {}^{1}/_{2}\, O_2 \rightarrow R - S - S - R + H_2O \qquad (1.43)$$

Trebuie de accentuat că, funcție de structura tiolulu, oxidarea va avea loc cu viteză diferită. Conform seriei proprietăților de oxidare a tiolilor, intensitatea de oxidare va scădea în ordinea [47]:

$$R - SH > HOOC - CH_2 - SH > R - CH_2 - SH > R_1R_2 - CH - SH >> R_1R_2R_3 - C - SH \qquad (1.44)$$

Mecanismul oxidării tiolilor alifatici cu oxigenul molecular este de tip radicalic și conține cele 3 etape clasice, principalul radical pe post de oxidant fiind anion-radicalul superoxid ($\dot{O_2^-}$).

1) *Inițierea:* disocierea grupei -SH:

$$R - SH + R' - O^- \rightarrow R - S^- + R' - OH \qquad (1.45)$$

2) *Propagarea lanțului:*

$$R - S^- + O_2 \rightarrow R - \dot{S} + \dot{O_2^-} \qquad (1.46)$$

Anion-radicalul superoxid ($\dot{O_2^-}$) oxidează alte molecule de tiol:

$$R - SH + \dot{O_2^-} \rightarrow R - \dot{S} + HO_2^- \qquad (1.47)$$

$$R - SH + HO_2^- \rightarrow R - \dot{S} + OH^- + \dot{O}H \qquad (1.48)$$

$$R - SH + \dot{O}H \rightarrow R - \dot{S} + H_2O \qquad (1.49)$$

3) *Întreruperea lanțului*:

$$2R - \dot{S} \rightarrow R - S - S - R \qquad (1.50)$$

Rolul tiolilor autohtoni din sistemele acvatice până în prezent nu este bine definit. Cert este faptul că aceștia au existat dintotdeauna în mediul acvatic, chiar și în lipsa factorului antropic. Cercetările efectuate până în prezent au condus la principala concluzie- tiolii nu sunt doar rezultatul proceselor metabolice și de descompunere a materiei organice. Numeroase cercetări în domeniul biologiei și medicinei au demonstrat rolurile tiolilor în

calitate de antioxidanți, agenți de detoxifiere, în special a GSH și Cys, prin depistarea concentrațiilor intracelulare ridicate (Tab. 1.3)[48-54].

Cel mai important tiol ce participă în procesele biochimice s-a dovedit a fi glutationul (GSH) (concentrația intracelulară 780-3300 μM). Datorită structurii sale (tripeptidă formată din cisteină, acid glutamic, glicină), GSH se poate comporta ca acid, aminoacid, peptidă, tiol, donator de grupe -SH. O parte componentă a GSH este cisteina, un aminoacid neesențial, în procesele biochimice este activă forma L-Cys.

Pe de altă parte, specialiștii din domeniul chimiei ecologice a apelor au investigat rolul și aportul substanțelor tiolice alohtone în procesele chimice din mediul acvatic [7, 8, 55-60]. Totuși, pentru a defini corect rolul tiolilor în procesele chimice din obiectele acvatice nu este suficient doar de a identifica sursele de proveniență. Realizând o analiză comparativă între rolurile biologice și cele ecochimice se observă o discrepanță. Ținând cont de faptul că în natură mereu se menține un echilibru dinamic, îndeosebi la nivel de ecosistem, a survenit ideea de îmbinare a cercetărilor din aceste domenii ce studiază mediul ambiant.

Începând cu anii 2000, au fost puse bazele studiilor ample a rolurilor tiolilor în sistemele acvatice [61, 62]. Primele cercetări au fost efectuate preponderent în apele marine [9, 63].

Actualmente, sunt demonstrate mecanismele de complexare a metalelor grele de către tioli. În formă generală, mecanismul procesului de interacțiune a substanțelor tiolice (R-SH) cu ionii metalelor de tranziție $Me^{(n+1)+}$ poate fi prezentat în felul următor [6, 8, 26]:

a) *reducerea formei oxidate a metalului*:

$$2R\text{-}SH + 2\ Me^{(n+1)+} \rightarrow 2\ Me^{n+} + R\text{-}S\text{-}S\text{-}R + 2H^{+} \quad (1.51)$$

b) *formarea compusului complex instabil*:

$$Me^{n+} + 2R\text{-}SH \leftrightarrow (R\text{-}SH)_2Me^{n+} \quad (1.52)$$

c) *eliminarea din compusul instabil a unei molecule de substanță tiolică și formarea compusului mai stabil*:

$$(R\text{-}SH)_2Me^{n+} \rightarrow R\text{-}SH + (R\text{-}SH)Me^{n+} \quad (1.53)$$

A fost stabilită natura chimică de oxidare a tiolilor- peroxidazică, de asemenea s-au identificat unele legități de transformări redox-catalitice și fotochimice. Însă, cel mai important este faptul că în mare majoritate, studiile au fost efectuate în condiții de laborator, pe când compoziția apelor naturale diferă substanțial de sistemele modelate. Deasemenea, sunt puțin studiate procesele fotochimice sensibilizate, iar structura acizilor humici, considerați principalii sensibilizatori, până în prezent nu a fost demonstrată științific.

Analizând rezultatele obținute în această direcție de cercetare, se poate afirma că sunt necesare încă numeroase cercetări. Aplicând principiul interdisciplinar, prin combinarea direcțiilor de cercetare, cum ar fi biologia, ecologia, chimie ecologică, se pot formula ipoteze absolut noi. De exemplu, a fost demonstrat mecanismul de interacțiune a tiolilor cu ionii metalelor de tranziție, unele legități ale oxidării chimice și biochimice, dar aceste procese nu explică variația largă a concentrației în diferite tipuri de ape naturale, chiar dacă parametrii ecochimici indică o stare ecologică satisfăcătoare.

Analiza surselor bibliografice și corelarea acestora cu rezultatele obținute anterior de cercetători în domeniul chimiei ecologice [64, 65] au contribuit la formularea ipotezei proprii conform căreia tiolii eliminați sunt rezultatul proceselor biochimice și nu doar a celor metabolice. Această idee se bazează și pe rezultatele studiilor efectuate, care au demonstrat că tiolii sunt eliminați intenționat de hidrobionți în anumite circumstanțe, studiu efectuat pe cianobacterii [63]. Eliminarea intenționată a tiolilor este un răspuns la acțiunea factorilor de stres, toxici, cum ar fi, de exemplu, concentrații ridicate ale ionilor metalelor grele (Cu, Fe, Mn etc.). Tiolii secretați complexează acești ioni, micșorându-le toxicitatea, grație schimbării dimensiunilor fizice. Deasemenea, a fost demonstrat că eliminarea acestor tioli nu se realizează doar în cazul apariției factorilor de risc, dar și pentru realizarea unor procese biochimice firești, cum ar fi suplinirea necesităților de microelemente, o parte dintre care sunt reprezentate de aceiași ioni ai metalelor tranzitive.

Altfel spus, rolurile biologice (antioxidant, detoxifiant) ale tiolilor nu se limitează doar la nivel de organism, în procesele biochimice, dar totodată aceștia se manifestă în calitate de *liganzi*, în mecanisme de apărare contra factorilor exogeni de risc și/sau *agenți de transport*, atât pentru asimilarea microelementelor, grație capacității sporite de a complexa metalele, în special cuprul și fierul, cât și pentru eliminarea surplusurilor de metale grele din organism (detoxifiere)[63].

Prin urmare, grație caracterului reducător, compușii tiolici participă activ în procesele de autopurificare a bazinelor acvatice, atât pe cale biologică, ca substrat nutritiv, cât și în transformările chimice, în calitate de echivalenți reducători. Cu toate acestea studiile efectuate până în prezent nu oferă informația integrală privind locul și rolul tiolilor în procesele de autopurificare a sistemelor acvatice.

Așadar, compoziția chimică a apelor naturale este determinată de mediul ambiant cu care vine în contact. Reieșind din caracterul dinamic al compoziției chimice a apelor naturale, condiționat de fluxuri permanente de substanță și energie, acestea posedă o proprietate unică numită *capacitatea*

de autopurificare. Cele mai importante sunt considerate procesele biologice, transformărilor chimice le revine locul doi după intensitate. Totuși, anume acestea sunt responsabile de formarea stării biologice valoroase ale apelor naturale ca mediu de viață pentru hidrobionți.

Cel mai mare aport în procesele de autopurificare chimică o au cele de oxidare, care se pot realiza prin mecanisme radicalice sau moleculare cu participarea oxigenului dizolvat, peroxidului de hidrogen și ionilor metalelor de tranziție.

Procesele fotochimice au un areal îngust de desfășurare, din cauza unui șir de factori limitativi, cuantificați printr-un coeficient de absorbție α. Totuși, în unele condiții, transformările fotochimice pot influența decisiv intensitatea capacității de autopurificare.

Dat fiind că proceselor de autopurificare chimică le revine rolul principal în formarea stării biologice valoroase, apare necesitatea evaluării calității apelor naturale. Ținând cont că autopurificarea se realizează prin 3 grupuri de procese, apare necesitatea utilizării unor parametri care să evalueze intensitatea sumară a tuturor proceselor.

Totalitatea procesor din apele naturale pot fi privite ca un echilibru dinamic între 2 forme de compuși: oxidanți și reducători, cu dominanța primelor în mediul ambiant. Principalul oxidant este oxigenul molecular, care în condițiile mediului ambiant este inert. Prin urmare, pentru ca acesta să participe în transformările chimice, trebuie activat. Este demonstrat că în apele naturale principala ROS este peroxidul de hidrogen. Anume lui îi revine rolul principal în formarea stării adecvate valorii biologice de habitare pentru hidrobionți.

Astfel, echilibrul dintre totalitatea echivalenților oxidativi și reducători este cuantificat printr-un parametru numit *starea redox* a apelor naturale. Funcție de dominanța unuia dintre echivalenți starea redox poate fi *oxidantă*, considerată optimă pentru decurgerea proceselor vitale și *reducătoare*, în cazuri de poluare.

Starea redox poate fi caracterizată prin parametri termodinamici cum ar fi potențialul de oxidoreducere (Eh) și parametrul rH, și/sau cinetici prin determinarea prezenței unor cantități de ROS, în particular, H_2O_2, sau de echivalenți reducători peroxidazici.

Dacă totalitatea echivalenților oxidativi se rezumă la formele activate ale oxigenului, atunci cei reducători sunt reprezentați de o gamă largă de compuși chimici, ca rezultat a desfășurării proceselor biochimice din apele naturale. O clasă din acești compuși sunt tiolii, cu formula generală R-SH.

Participarea tiolilor în procesele biochimice *in vivo*, în special a celor cu masă moleculară mică (cisteina, glutationul, arginilcisteina ș.a.), a indus la

ipoteza prezenței acestora și în mediul acvatic. În condiții de laborator și de puritate avansată a reactivilor, în mediul bazic, tiolii se oxidează cu oxigenul molecular după un mecanism radicalic în lanț. Însă, la concentrații mici, tiolii sunt stabili și devin indiferenți la acțiunea oxigenului molecular. Prezența ionilor metalelor de tranziție, în special ionilor de Cu(II) și Fe(III), catalizează oxidarea tiolilor până la disulfură (R-S-S-R) printr-un mecanism de complexare neobișnuit, deoarece tiolii alifatici inițial reduc ionii metalelor. Prin urmare, aceste proprietăți: stabilitatea la acțiunea O_2, reducerea ionilor metalelor de tranziție, conferă tiolilor proprietăți de detoxifiant, antioxidant, atât în procesele *in vivo*, cât și în cele *in vitro,* ca răspuns la acțiunea unor factori chimici de risc.

Astfel, compușii tiolici sunt utilizați în calitate de liganzi în mecanismele de apărare contra factorilor exogeni de risc și ca agenți de transport a ionilor metalelor de tranziție, modificându-le prin complexare biodisponibilitate.

Generalizând despre complexitatea compoziției proceselor ce decurg în apele naturale devine evidentă cercetarea ulterioară în acest domeniu pentru obținerea informației integrale privind locul și rolul tiolilor în procesele de autopurifcare și influența lor asupra stării redox. Studiul bibliografic efectuat a permis evidențierea unor posibile interconexiuni între componenții clasici ai apelor naturale, în special macrocomponenții și conținutul de tioli. Altfel spus, pentru elucidarea proprietăților ecochimice ale tiolilor trebuie cercetate și interacțiunile acestora cu componentele hidrochimice clasice.

2. MATERIALE ȘI METODE UTILIZATE ÎN STUDIUL PROCESELOR ECOCHIMICE CU PARTICIPAREA TIOLILOR

În cadrul studiului au fost aplicate atât metode de cercetare la locul de prelevare a probelor, cât și în condiții de laborator. Metodele utilizate sunt preluate din surse științifice în publicații oficiale (reviste științifice de profil) și/sau din documentația specifică domeniului chimiei ecologice. Unele dintre acestea au fost modificate, complementate și adaptate specificului actualei cercetări.

2.1. Metodologia de analiză a proceselor de autopurificare cu participarea tiolilor

Rezultatele empirice obținute sunt produsul utilizării unei game vaste de metode din diferite domenii. Metodologia de cercetare poate fi prezentată sub forma unei scheme-bloc, care reprezintă o combinație a diferitor metode hidrochimice, analitice, cinetice, fizico-chimice, biochimice și de prelucrare statistică (Fig. 2.1).

Așadar, pentru evaluarea corectă a impactului compușilor tiolici asupra proceselor ecochimice din sisteme acvatice este necesar de a deduce atât legitățile de transformare ale acestora pe sisteme model, cât și în sisteme reale.

2.1.1. Determinarea intensității luminoase și a randamentului cuantic [24]

Pentru cuantificarea proceselor fotochimice se determină un parametru specific și anume randamentul cuantic, care furnizează informații despre mecanismele de transformare a substratelor studiate. Pentru determinarea randamentului cuantic, inițial, se determină empiric valoarea intensității luminoase a sursei de iradiere cu ajutorul actinometrului chimic.

În calitate de surse de iradiere au fost selectate 3 lămpi:

- ✓ lampa cu filtru monocromatic cu lungimea de undă λ=365 nm- pentru cercetarea inițială a legităților fotochimice ale cisteinei în condiții blânde,
- ✓ lampa cu filtru monocromatic cu lungimea de undă λ=254 nm, lungime de undă apropiată de maximul de absorbție al Cys (250 nm) [66],
- ✓ lampa policromatică, model DRT-400, spectrul efectiv de emisie al căreia cuprinde toate maximurile de absrobție ale substraturilor modelate.

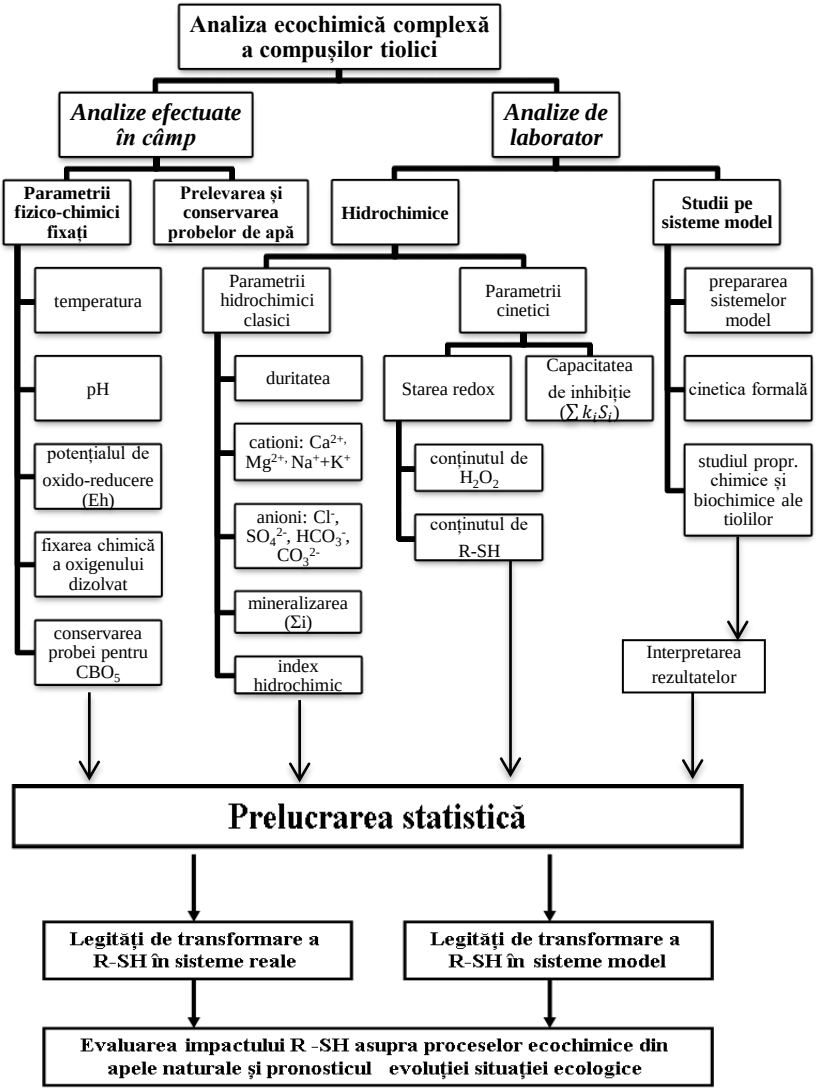


Fig. 2.1. Schema-bloc a analizei ecochimice complexe a compușilor tiolici

Principiul metodei constă în descompunerea fotochimică a ferioxalatului de potasiu ($K_3[Fe(C_2O_4)_3]$) a cărui randament cuantic este cunoscut (Tab. 2.1), cu generarea ionilor de Fe(II), care sunt determinați cantitativ prin metoda spectrofotometrică cu 1,10-fenantrolină:

$$2[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \xrightarrow{h\nu} 2Fe^{2+} + 5C_2O_4^{2-} + 2CO_2 \qquad (2.1)$$

Tabelul 2.1. Partea de lumină absorbită și randamentul cuantic al reacţiei de fotoliză a $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ la diferite lungimi de undă [24]

Concentraţia soluției $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$, M	**Lungimea de undă, nm**	**Partea de lumină absorbită (l=1,0 cm)**	**Randamentul cuantic**
0,006	254	1,0	1,25
0,006	302	1,0	1,24
0,006	313	1,0	1,24
0,006	334	1,0	1,23
0,006	366	1,0	1,21

Actinometrul chimic este obținut prin amestecarea soluțiilor de $K_2C_2O_4$ (1,5M) și $FeCl_3$ (1M) conform ecuației 2.2.

$$3K_2C_2O_4 + FeCl_3 \rightarrow K_3[Fe(C_2O_4)_3] + 3KCl \qquad (2.2)$$

Cantitatea ionilor de Fe^{2+} formaţi se calculează după formula:

$$N_{Fe^{2+}} = 10^{-3} \cdot \frac{V_1 \cdot V_3 \cdot A_{510}}{V_2 \cdot \varepsilon \cdot l}, \text{ unde:} \qquad (2.3)$$

V_2 – volumul soluţiei de actinometru iradiat, mL;

V_3 – volumul final, până la care se diluează V_2, mL;

D – absorbanța soluţiei la lungimea de undă λ=510 nm;

ε_{υ} - coeficientul de extincţie la λ=510 nm, egal cu $1{,}11 \cdot 10^4$ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$;

l – grosimea cuvei, cm.

Dacă introducem expresia 2.3 în ecuația 1.27, intensitatea luminoasă se va calcula cu relația:

$$I = 10^{-3} \frac{V_1 \cdot V_3 \cdot A_{510}}{V_2 \cdot \varepsilon \cdot \phi \cdot t} \qquad (2.4)$$

Intervalul de iradiere (t), de obicei se ia în așa mod ca schimbarea densității optice să constituie 0,1 – 0,6 unități.

Dat fiind că în ec. 2.4 figurează coeficientul molar de extincție (ε), valoarea căruia depinde de lungimea de undă, intensitatea luminoasă a fost

determinată doar pentru lămpile cu filtru monocromatic, cu lungimile de undă λ=254 nm și λ=365 nm respectiv.

Pentru a demonstra că concentrația actinometrului nu influențează asupra determinării intensității luminii s-a efectuat fotoliza actinometrului la două concentrații diferite: 0,006 M și 0,015 M (Tab.2.2).

Tabelul 2.2. Intensitatea luminii la diferite concentrații ale ferioxalatului de potasiuși la diferite surse de radiații

Sursa de radiație	**C ($K_3[Fe(C_2O_4)_3]$) = 0,006 mol/L**	**C ($K_3[Fe(C_2O_4)_3]$)= 0,015 mol/L**	**Intensitatea medie, $E \cdot s^{-1}$**
Lampa cu filtru monocromatic cu λ=254 nm	$7{,}90 \cdot 10^{-9}$	$7{,}93 \cdot 10^{-9}$	$7{,}92 \cdot 10^{-9}$
Lampa cu filtru monocromatic cu λ=365 nm	$1{,}52 \cdot 10^{-8}$	$1{,}43 \cdot 10^{-8}$	$1{,}48 \cdot 10^{-8}$

Determinarea intensităţii luminoase permite calcularea randamentului cuantic pentru diferite reacţii fotochimice, deoarece randamentul cuantic de formare a produşilor în reacţia fotochimică se determină din raportul concentraţiei produsului format ∆N, către cantitatea luminii absorbite în timpul reacţiei ΔI_a , într-o unitate de timp (t):

$$\Phi = \frac{\Delta N}{\Delta I_a \cdot t}, \text{ unde:} \qquad (2.5)$$

ΔN- cantitatea de moli ce au absorbit radiație,

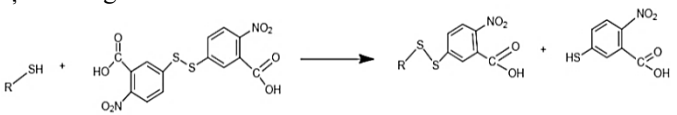
ΔI_a- intensitatea luminoasă,

t- timpul de iradiere.

Așadar, rezultatele obținute confirmă că intensitatea luminoasă nu depinde de concentrația actinometrului.

2.1.2. Determinarea concentrației grupărilor -SH prin metoda Ellman [67]

Principiul metodei se bazează pe interacțiunea acidului 5,5'-ditiobis-(2-nitrobenzoic) (DTNB) cu grupa -SH din structura tiolilor, la pH=8, cu formarea acidului 2-nitro-5-tiobenzoic (TNB), care ulterior, la valoarea pH=8 disociază, cu formarea anionului TNB^{2-}, care are maximul de absorbție la lungimea de undă λ=412 nm:



(2.6)

Metoda Ellman a fost adaptată condițiilor experimentului, astfel, a fost stabilit că pentru determinarea concentrațiilor de tiol cu care se operează în sistemele model (10^{-4}-10^{-6}M), este suficient (în raport stoechiometric) volumul de 0,02 mL de acid 5,5'-ditiobis-(2-nitrobenzoic).

Din motiv că în literatura de specialitate sunt indicate mai multe valori ale coeficientului molar de extincție, a fost stabilit empiric valoarea acestuia, pentru a exclude orice controverse. Astfel, a fost înregistrat spectrul de absorbție în domeniul Vis al anionului TNB^{2-} și s-a confirmat maximul de absorbție (λ=412 nm) (Fig. 2.2).

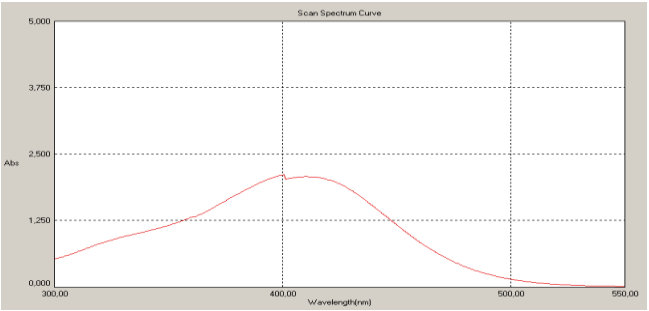


Fig. 2.2. Spectrul de absorbție în domeniul Vis al acidului 2-nitro-5-tiobenzoic disociat. [Cys]=$1 \cdot 10^{-3}$ M, pH=8

În articolul publicat George L. Ellman a investigat inițial reactivul dithiobis-(4-nitrobenzen) pentru determinarea grupelor -SH libere, dar solubilitatea slabă în apă a împiedicat aplicarea acestuia în studiile ulterioare. A fost pregătită soluția de acid 5,5'-ditiobis-(2-nitrobenzoic) (DTNB), cu solubilitate înaltă în apă și s-au utilizat caracteristicile spectrale ale anionului 4-nitro-tiofenolat la 412 nm ca cele ale acidului 2-nitro-5-tiobenzoic disociat(TNB^{2-}). Pentru coeficientul molar de extincție al TNB^{2-} la 412 nm, Ellman a utilizat valoarea Ɛ=13600 $M^{-1}cm^{-1}$, valoare determinată de el pentru anionul 4-nitrotiofenolat în soluție de 50% acetonă și soluție tampon fosfat (0,02 M), pH=8,0. Ellman a presupus că pentru anionul TNB^{2-} coeficientul molar de extincție va fi același, însă Peter W. Riddles a demonstrat mai târziu că valoarea reală a acestuia este 14150 $M^{-1}cm^{-1}$[68].

Așadar, pentru a preciza valoarea coeficientului molar de extincție al acidului 2-nitro-5-tiobenzoic, la realizarea studiului nostru a fost determinată valoarea empirică ale acestuia. Pentru aceasta, a fost preparată o serie de soluții de diferite concentrații ale cisteinei și a fost determinată absorbanța fiecăreia (Tab. 2.3). Coeficientul molar de extincțiea fost calculat după următoarea formulă:

$\varepsilon = \frac{A \cdot 3,33}{C}$, unde: (2.7)

Ɛ – coeficientul molar de extincție, $M^{-1}cm^{-1}$;

A- absorbanța soluției;

3,33- coeficientul de diluție.

Tabelul 2.3. Valorile empirice obținute ale coeficientului molar de extincție, calculat în baza absorbanțelor măsurate

[Cys]·10^5,M	**A_{412}**	**Ɛ, $M^{-1}cm^{-1}$**
5,0	0,210	13999,86
7,0	0,298	14190,33
8,0	0,378	15749,84
9,0	0,427	15814,66
10,0	0,353	11766,55
15,0	0,609	13533,19
20,0	0,833	13883,19
Valoarea medie	-	14133,95

Valoarea medie obținută ($14133,95 M^{-1}cm^{-1}$) este apropiată de valoarea determinată de Riddles, prin urmare coeficientul molar de extincțieal acidului 2-nitro-5-tiobenzoic în soluție tampon cu pH=8, s-a considerat să fie egal cu 14150 $M^{-1}cm^{-1}$.

Un obiectiv al prezentei cercetări a fost selectarea unei metode optime de determinare a conținutului de tioli în apele naturale. Deși în literatura de specialitate sunt prezentate o serie de metode analitice cu precizie avansată, toate sunt costisitoare, necesită aparataj specific (cromatografe) și timp îndelungat de efectuare a analizei.

În unele lucrări din domeniul monitoringului tiolilor în apele naturale este specificată utilizarea cu succes a metodei Ellman, însă nu este prezentată metodologia acesteia [46]. În articolul original, metoda este elaborată și propusă pentru analiza conținutului de tioli în sânge, compoziția chimică a căruia este complexă și dinamică [67]. Ellman indică utilizarea adaosului sării disodice a acidului etilendiamintetraacetic ($EDTANa_2$) pentru eliminarea interferențelor provocate de ionii metalelor alcalino-pământoase (Ca, Mg) prezente în sânge, care formează precipitate cu soluția tampon fosfat cu pH=8.

Aceste două premize au stat la baza adaptării metodei spectrofotometrice Ellman pentru determinarea conținutului de tioli în apele naturale, din motiv că în studiul proceselor ecochimice se recurge la metode cu o precizie și exactitate mai mică, dar care se efectuează într-un interval

de timp mai scurt. Totodată, metoda Ellman prezintă o serie de avantaje, dintre care:

- ✓ solubilitatea înaltă a DTNB în apă,
- ✓ selectivitate înaltă a DTNB în raport cu grupa -SH,
- ✓ viteza reacției înaltă, produsul TNB^{2-} se formează în decursul unei minute,
- ✓ sensibilitatea metodei se datorează valorii înalte a coeficientului molar de extincție.

Prepararea reagentului Ellman cu adaos de $EDTANa_2$ necesită timp și aparataj - pH-metru care necesită calibrarea periodică. Prepararea poate deveni anevoioasă atunci când este necesar de analizat un număr mare de probe de apă naturală. Pentru a simplifica metoda de determinare a conținutului tiolilor a fost propus de a substitui soluția tampon fosfat cu pH=8 cu soluția tampon borax cu același pH, care nu necesită adăugarea prealabilă a $EDTANa_2$ la prepararea reagentului Ellman, respectiv reajustarea pH-ului la valoarea inițială.

Pentru verificarea reproductibilității metodei în cazul utilizării soluției tampon borax, a fost determinat conținutul de tiol într-o soluție de control, utilizând consecutiv ambele soluții tampon (Tab. 2.4).

Tabelul 2.4. Valorile absorbanțelor măsurate la lungimea de undă λ=412 nm și concentrațiilor calculate, la utilizarea soluțiilor tampon fosfat și borax

Soluția tampon cu pH=8 utilizată	**A_{412}**	**$C_{determinată} \cdot 10^4$, M**	**$C_{reală} \cdot 10^4$, M**
$Na_2HPO_4+KH_2PO_4$	0,426	1,00	1,00
$Na_2B_4O_7+HCl$	0,430	1,01	

Astfel, a fost stabilit că soluția tampon $Na_2B_4O_7+HCl$ poate fi utilizată la determinarea cantitativă a concentrației grupelor -SH libere din compoziția tiolilor prin metoda Ellman.

2.1.3. Modelarea sistemelor

Pregătirea sistemelor model

În condiții de laborator au fost modelate 8 sisteme. Experiențele au fost efectuate în condiții aerobe:

a) *fotoliza directă:*
   I. Cys-hν;
b) *fotoliza indusă:*
   II. Cys-H_2O_2-hν;
   III-IV. Cys-H_2O_2-M^{n+}-hν;

c) fotoliza sensibilizată:

V. Cys-AH-hν;

VI. Cys-AH-H_2O_2-hν;

VII-VIII. Cys-AH-H_2O_2-M^{n+}-hν; unde:

AH- acizi humici,

hν- iradiere,

M^{n+}- ionii de Cu(II) și Fe(III).

Pentru fiecare sistem au fost studiate legitățile cinetice, variind consecutiv concentrația unuia din componente, pe când celelalte erau menținute constante.

Metode de calcul a parametrilor cinetici

Cinetica proceselor fotochimice modelate a fost urmărită după modificarea concentrației grupelor -SH libere din compoziția tiolului cuantificate cu reagentul Ellman. Vitezele inițiale de reacție au fost calculate utilizând metoda diferențială sau metoda Van't Hoff[25, 28]. Constantele efective de viteză și timpul de înjumătățire au fost calculate conform ec. 2.8, 2.9, utilizând teoria reacțiilor de ordinul pseudo-unu, acceptabilă pentru concentrații foarte mici ale substratelor.

$$k_1 = \frac{2{,}303}{t} \cdot lg\frac{A_0}{A}, \tag{2.8}$$

unde: t- timpul, s;

A_0- absorbanța la timpul 0;

A- absorbanța la timpul t.

$$\tau = \frac{ln2}{k_1} \tag{2.9}$$

Erorile relative de măsurare au fost calculate cu ajutorul ec. 2.10.

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta A}{A_0 \cdot 2{,}3lg\frac{A_0}{A}} + \frac{\Delta A}{A_t \cdot 2{,}3lg\frac{A_0}{A}} \tag{2.10}$$

Ordinele parțiale de reacție au fost calculate cu ajutorul metodei Van't Hoff (ec. 2.11).

$$n = \frac{lgv_2 - lgv_1}{lgC_2 - lgC_1} \tag{2.11}$$

Așadar, a fost aplicat aparatul cineticii chimice formale.

2.1.4. Determinarea capacităţii de inhibiţie și concentrației radicalilor O̊H [5]

Determinarea capacităţii de inhibiţie a mediului acvatic se bazează pe compararea vitezei de decolorare a colorantului 4-nitrozo-N,N-dimetilanilina (PNDMA), sub acţiunea radicalilor O̊H în apă distilată în lipsa și în prezența adaosurilor de poluant.

Radicalii O̊H se formează în urma fotolizei peroxidului de hidrogen:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\dot{O}H \quad (2.12)$$

În apa distilată radicalii O·H interacţionează cu colorantul şi peroxidul de hidrogen. Ca rezultat colorantul se decolorează, iar H_2O_2 se descompune până la oxigen şi apă.

Concentraţia iniţială a soluţiei de colorant $[PNDMA]_{iniţ}$ (mol/L) se calculează după formula:

$[PNDMA]_0 = \frac{n \cdot A_{440}}{l \cdot 3{,}4 \cdot 10^4}$, unde: (2.13)

n - coeficientul de diluţie a soluţiei iniţiale;

A_{440} - absorbanța soluţiei la lungimea de undă λ = 440 nm;

$3{,}4 \cdot 10^4$- coeficientul molar de extincţie a PNDMA.

Valoarea *capacităţii de inhibiţie* ($\sum k_i[S_i]$,s^{-1}), se calculează după formula:

$$\sum k_i[S_i] = \frac{V_{tot}}{V_{a.n.}} \cdot k(PNDMA) \cdot [PNDMA]_0 \cdot [\frac{W_{a.d.}}{W_{a.n.}} - 1], \text{ unde: (2.14)}$$

$W_{a.d}$($W_{a.n.}$) – viteza iniţială de decolorare a PNDMA la fotoliza peroxidului de hidrogen în apă distilată (naturală), mol/L·s;

k_{PNDMA} = $1{,}25 \cdot 10^{10}$ - constanta bimoleculară a vitezei de reacţie a colorantului cu radicaliiO·H, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$;

$[PNDMA]_0$ - concentraţia iniţială a colorantului, $mol \cdot L^{-1}$;

V_{tot} – volumul total al amestecului, mL;

$V_{a.n.}$ – volumul de apă naturală în proba analizată, mL.

Dacă $\sum k_i[S_i] < 10^4$ s^{-1}, apa este pură, iar la valori ale $\sum k_i[S_i] > 10^6$ s^{-1} apa este foarte poluată. Pentru majoritatea apelor naturale, este tipică valoarea $\sum k_i[S_i] = 10^5$ s^{-1}.

Concentraţia staţionară a radicalilor O·Heste determinată de viteza de iniţiere a lor (W_i) şi de parametrul ce caracterizează prezenţa în ape a "capcanelor' (S_i) radicalilor O·H - inhibitori ai proceselor de oxidare radicalică, $\sum k_i S_i$:

$$[\dot{O}H] = \frac{W}{\sum k_i S_i} \quad (2.15)$$

Astfel acești parametri cinetici, permit evaluarea influenței substratului cercetat asupra proceselor de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice.

Adaptarea determinării capacităţii de inhibiţie a apelor naturale[69]

Determinarea practică a parametrului *capacitatea de inhibiţie* necesită timp relativ îndelungat, îndeosebi în cazul în care concomitent se analizează mai multe probe de apă naturală.

Prelucrarea statistică a datelor empirice existente, obținute în perioada anilor 2008-2017, oferă posibilitatea de a micșora durata determinărilor, precum și de a efectua experimentul în aceleași condiții, grație duratei mai scurte de timp, ceea ce permite ulterior compararea mai obiectivă a rezultatelor obținute.

Datele empirice la determinarea parametrului *capacitatea de inhibiție* a probelor de apă din diferite obiecte acvatice a bazinului hidrografic al Nistrului au fost obținute în perioada anilor 2008-2017, în cadrul Laboratorului de cercetări științifice (LCȘ) Chimie Ecologică, în prezent LCȘ Chimie ecologică și Tehnologii chimice moderne a Universității de Stat din Moldova.

Seria de date obținute empiric a fost prelucrată statistic după următorul algoritm [70]:

1) au fost calculați parametrii statistici: media ($\bar{x}$), mediana (x_{med}), dispersia (S^2) și abaterea standard (S);
2) a fost stabilită distribuția normală Gauss, care reprezintă dependența grafică a vitezei de decolorare a PNDMA funcție de frecvența apariției valorilor în serie;
3) au fost stabilite gradele de libertate, conform relației:
$$f = n - 1, \text{ unde:} \quad (2.16)$$
n- numărul de valori în serie.
4) a fost ales nivelul de încredere (P sau α);
5) au fost interpretați parametrii statistici: media ($\bar{x}$), dispersia (S^2), abaterea standard (S), în scopul argumentării posibilității de a utiliza valoarea obținută pe post de constantă în formula de calcul a capacității de inhibiție.
6) a fost aplicat testul *Student* și calculate limitele de siguranță a seriei de date, după formula:
$$A = \bar{x} \pm \delta, \text{ iar } \delta = t_{p,f}\frac{S}{\sqrt{n}}, \text{ unde:} \quad (2.17)$$
δ- limitele de siguranță,
$\bar{x}$- media seriei de date,
S- abaterea standard,
n- numărul de valori în serie,
$t_{p,f}$- coeficientul Student tabelar.

Viteza de decolorare fotochimică a PNDMA în apa distilată variază într-un interval foarte îngust, deoarece de fiecare dată s-a lucrat respectând aceleași concentrații de PNDMA și peroxid de hidrogen și s-a folosit aceeași apă distilată.

Analiza rezultatelor denotă posibilitatea adaptării metodei de determinare a capacității de inhibiție care constă în omiterea determinării practice a vitezei de decolorare a PNDMA în apa distilată ($W_{a.d.}$) și utilizarea în calcule a valorii medii multianuale ale acestui parametru.

Eșantionul de date obținut pe parcursul cercetărilor obiectelor acvatice a bazinului hidrografic al Nistrului conține 37 valori ale vitezelor de decolorare a PNDMA în apa distilată ($W_{a.d.}$) (Tab. 2.5), toate fiind numeric cuprinse în limitele unui ordin–10^{-8}M/s.

Tabelul 2.5. Vitezele de decolorare a colorantului PNDMA în perioada studiului multianual și unii parametri statistici (media ($\bar{x}$), dispersia (S^2) și abaterea standard (S))

Nr.	**$W_{a.d.} \cdot 10^8$, M/s**	**Parametrii statistici**
1	2,73	
2	3,01	
3	3,09	
4	3,13	$\bar{x} = 4{,}34$
5	2,89	
6	6,36	
7	7,93	
8	7,06	
9	6,40	
10	6,37	
11	6,08	
12	5,92	
13	5,74	
14	5,83	
15	5,92	$S^2 = 2{,}96$
16	4,95	
17	4,25	
18	5,55	
19	3,40	
20	6,59	
21	5,94	
22	5,04	
23	4,22	
24	3,21	
25	4,77	

26	4,72	$S = 1{,}72$
27	4,31	
28	2,94	
29	3,80	
30	3,68	
31	2,09	
32	2,22	
33	2,00	
34	2,02	
35	2,39	
36	1,97	
37	1,66	

Inițial a fost stabilită distribuția normală *Gauss*, deoarece seria statistică conține mai mult de 20 valori (Fig. 2.3) [70]. Rezultatul obținut confirmă distribuția normală, care în cazul curbei *Gauss* trebuie să fie sub forma unui clopot simetric, în care vârful trece prin media șirului. *Distribuția t* sau *distribuția normală Student* (conform căreia în cazul seriilor de date în care $f > 20$, distribuția tinde spre normalitate, adică $t_{p,f}$ tinde spre 2, conform coeficientului Student tabelar) încă odată confirmă normalitatea seriei de date.

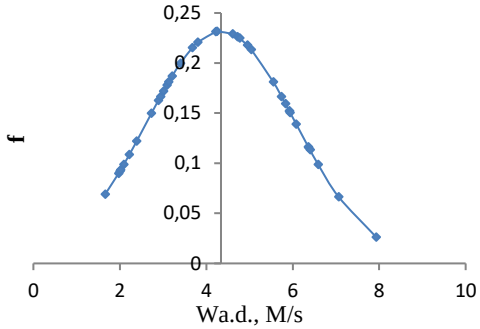


Fig.2.3. Distribuția normală Gauss a seriei de date

După ce a fost stabilit că seria de date este normal distribuită, au fost determinate gradele de libertate (f), fiind egale cu 36 și nivelul de încredere ales (P), care este egal cu 95% (ceea ce reprezintă un nivel la care cel mai des se operează în prelucrarea statistică și care presupune că în intervalul ±2S se vor include 95% din toate valorile, iar probabilitatea că rezultatul obținut nu se va cuprinde în acest interval constituie 5% (α=0,05)).

Valorile parametrilor statistici ($\bar{x} = 4{,}34$, $x_{med} = 4{,}25$, care caracterizează tendința de centrare a seriei de date, au demonstrat că seria este moderat centrată: media și mediana sunt apropiate ca valoare. Parametrii S^2 (2,96), S (1,72), ce caracterizează tendința de împrăștiere, la fel au confirmat că seria este moderat centrată. Acest fapt satisface cerințelor prelucrării statistice, deoarece datele sunt foarte mici (de ordinul 10^{-8}), iar conform curbei Gauss, acestea sunt distribuite normal (se respectă forma de clopot cu un singur vârf).

Așadar, în baza parametrilor statistici calculați, a fost stabilit că se poate de omis determinarea practică a vitezei de decolorare a PNDMA în apa distilată și de folosit în calcul valoarea medie multianuală al acestui parametru. Cu ajutorul testului *Student* au fost determinate limitele de siguranță ($\delta = 0{,}57$) și valoarea respectivă a vitezei ($W_{a.d.}=(4{,}34\pm0{,}57)\cdot10^{-8}$ M/s).

2.1.5. Determinarea potențialului de oxidoreducere și a parametrului rH [5, 7]

Potențialul de oxidoreducere (Eh) este un parametru termodinamic care indică raportul total dintre echivalenții oxidativi și cei reducători, ce se află în sistemul studiat.

Eh-ul se determină potențiometric. În calitate de electrod indicator se utilizează electrodul de platină, iar pe post de electrod de referință se folosește electrodul de calomel ($HgCl_2$) sau clorură de argint (AgCl). Valorile potențialului redox pentru apele naturale variază în limitele -700mV și +700mV.

Potențialul redox (Eh, V) se calculează conform:

$$Eh_{real} = Eh_{măsurat} + f, \text{ unde:} \qquad (2.18)$$

f- factor de corecție ce reflectă dependența potențialului electrodului de referință de temperatură, V.

Factorul de corecție se calculează conform [71]:

$$f = 0{,}22234 - 6{,}4 \cdot 10^{-4}(t - 25) - 3{,}2 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2 \qquad (2.19)$$

Dependența potențialului Eh de pH-ul sistemului poate deveni un impediment la interpretarea eșantioanelor de date privind monitoringul sistemelor acvatice. Astfel, pentru a putea compara valorile Eh-ului diferitor obiecte acvatice (cu pH diferit) se utilizează o "corecție" a potențialului de oxidoreducere, propus de W. M. Clark, notat prin rH (sau rH_2), care ia în calcul valoarea pH-ului:

$$rH = \frac{Eh}{0{,}029} + 2pH \qquad (2.20)$$

Caracteristic apelor naturale sunt valorile rH-ului apropiate de 28,3, valoare care reflectă neutralitatea redox a sistemului.

2.1.6. Metode analitice de determinare a componenților studiați

Determinarea concentrației inițiale de peroxid de hidrogen

Concentraţia iniţială a peroxidului de hidrogen poate fi determinată titrimetric sau spectrofotometric [5, 72]. Pentru analiză a fost selectată metoda spectrofotometrică de determinare a concentrației peroxidului de hidrogen, din motiv că aceasta se realizează într-un interval scurt de timp, comparativ cu cea titrimetrică.

Se măsoara absorbanța amestecului format din 0,5 ml peroxid de hidrogen concentrat și 9,5 ml apă distilată la lungimea de undă λ = 300 nm în cuvă cu grosimea de l= 1 cm, în raport cu apa distilată. Concentraţia iniţială (mol/L) se determină după formula:

$$C_{H_2O_2,\,\text{init}} = 20 \cdot A_{300} \qquad (2.21)$$

Soluțiile diluate se prepară prin diluție din soluția concentrată de H_2O_2.

Determinarea compoziției compusului complex prin metoda Ostromâslenskii- Job [73]

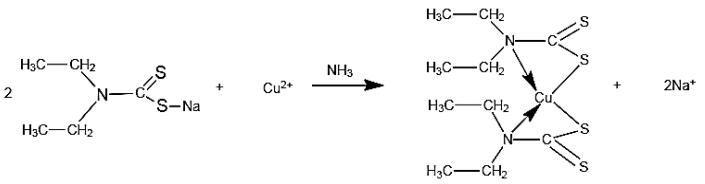
Pentru determinarea compoziției compușilor complecși, poate fi utilizată metoda Ostromâslenskii- Job, de obicei numită metoda seriilor izomolare.

Esența metodei constă în prepararea soluțiilor ambelor componente de aceeași concentrație inițială și amestecarea acestora în anumite proporții, dar suma concentrațiilor reagenților într-un volum ales rămâne constantă. Caracteristica principală ce demonstrează formarea compusului complex este absorbanța (A) amestecurilor de soluții preparate.

Se construiește dependența grafică a absorbanței funcție de raportul concentrațiilor molare ale substanțelor reactante. Absorbția maximală o va avea soluția în care predomină compusul complex format.

Determinarea concentrației ionilor de Cu(II) cu dietilditiocarbamat de sodiu [74]

Principiul metodei constă în interacțiunea ionilor de Cu(II) cu dietilditiocarbamatul de sodiu în prezența soluției diluate de amoniac, cu formarea dietilditiocarbamatului de cupru, de culoare galbenă-cafenie (λ_{max}=430 nm). Ecuația reacției poate fi redată în felul următorul:



(2.22)

Determinarea turbidimetrică a conținutului de sulfați în apele naturale [75]

Principiul metodei constă în determinarea turbidimetrică (optică) a conținutului ionilor de SO_4^{2-} prin măsurarea absorbanței la lungimea de undă 400 nm. Turbiditatea se datorează precipitatului alb, format dintre ionii de Ba^{2+} și SO_4^{2-}, rolul gelatinei se rezumă la menținerea coloizilor în întreg volum. Intervalul de încredere constituie: 1-50 mg SO_4^{2-}/L.

Determinarea concentrației acidului ascorbic [76]

Principiul metodei constă în înregistrarea spectrului electronic de absorbție în domeniul UV-Vis al soluției de acid ascorbic (AA) și construirea curbei de calibrare la lungimea de undă determinată.

Determinarea conținutului de biomasă [77]

Conținutul de biomasă se determină în lichidul cultural, specia *Arthrospira platensisCNMN-CB-02* (spirulina), prin măsurarea absorbanței la λ=620 nm, lungimea de undă caracteristică pigmenților ficobilinici prezenți în cultura vie. Valoarea conținutului de biomasă se exprimă în g/L.

Determinarea conținutului de proteineprin metoda Lowry [77]

Principiul metodei constă în determinarea optică a compusului complex obținut dintre ionii de Cu(II)cu legăturile peptidice ale proteinelor și reducerea acestuia, la un pH alcalin, cu reagentul Folin-Ciocalteu. Sensibilitatea metodei constituie 2 μg/mL.Determinarea conținutului de proteine totale se efectuează în baza curbei de calibrare construită pentru albumină și se exprimă în % biomasă.

Determinarea conținutului de ficobiline [77]

Pentru determinarea ficobilinelor se utilizează biomasa de spirulină obținută prin tehnica congelării/decongelării repetate în soluție apoasă cu concentrația biomasei 10 mg/mL. Conținutul ficobilinelor se determină în 20 μL extract apos. Se măsoară absorbanța la lungimea de undă λ=620 nm pentru c-ficocianină și la λ=650 nm pentru alo-ficocianină.

Conținutul pigmenților se determină în baza coeficienților molari de extincție (pentru c-ficocianină constituie $1{,}54 \cdot 10^6$ $M^{-1}cm^{-1}$, și pentru alo-ficocianină- $0{,}7 \cdot 10^6$ $M^{-1}cm^{-1}$).

2.2. Prelevarea probelor de apă și determinările efectuate la locul de prelevare

În scopul evaluării impactului compușilor tiolici asupra proceselor ecochimice ce decurg în apele naturale, au fost prelevate probe din 5 obiecte acvatice din bazinul hidrografic al fluviului Nistru, pe parcursul anilor 2015-2019 (Fig. 2.4).

În calitate de obiecte de studiu au fost selectate 3 sisteme lotice - fluviul Nistru, pe cursul căruia au fost selectate 3 prize de captare (s. Ustia r.

Dubăsari, or. Criuleni, or. Vadul lui Vodă), râurile Răut (s. Ustia r. Dubăsari), Ichel (s. Coșernița r. Criuleni) și 2 sisteme lentice - lacurile de acumulare Ghidighici (or. Vatra mun. Chișinău) și Dănceni (s. Dănceni r. Ialoveni) (Fig. 2.4), pentru a depista unele legități de transformare a compușilor tiolici atât în ape curgătoare, cât și în cele stătătoare.

Determinările efectuate la locul de prelevare sunt următoarele: temperatura, pH-ul și potențialul de oxidoreducere (Eh). Ceilalți parametri ecochimici monitorizați (conținutul de compuși tiolici, peroxidului de hidrogen, conținutul sulfat-ionilor) au fost determinați în laborator.

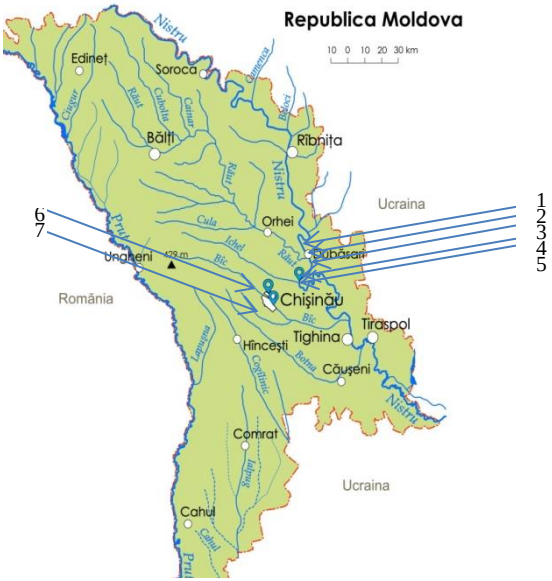


Fig. 2.4. Prizele de captare a probelor de apă. 1– Nistru, barajul de la Dubăsari, amonte de vărsare a r. Răut;2– Răut, gura de vărsare în Nistru, s. Ustia; 3– Nistru, or. Criuleni, aval de vărsare a r. Răut, amonte de vărsare a r. Ichel; 4– Ichel, regiunea de vărsare în Nistru; 5– Nistru, Vadul lui Vodă, aval de vărsare a r. Ichel; 6– lacul Ghidighici, regiunea lângă baraj; 7– lacul Dănceni.

Dat fiind că în compoziția apelor naturale se regăsesc acizii humici, substanțe macromoleculare care posedă proprietatea de a absorbi substanțe cu masa moleculară mică, cum sunt tiolii, probele de apă prelevate au fost filtrate. Prin urmare, conținutul compușilor tiolici a fost determinată atât în

probele nefiltrate, cât și în cele filtrate prin filtru cu diametrul porilor 0,45 μm.

Prin urmare, evaluarea proceselor ecochimice cu participarea tiolilor presupune efectuarea analizelor atât la locul de prelevare a probelor, cât și în laborator. Ținând cont de specificul cercetărilor experimentale, acestea s-au efectuat pe sisteme model și sisteme reale, în care s-a realizat monitoringul unor parametri hidrochimici în unele obiecte acvatice. Totalitatea metodelor aplicate fac parte din grupurile analizelor hidrochimice, cinetice, chimice și fizice.

Metodele de analiză utilizate sunt preluate din surse științifice, iar unele dintre acestea au fost modificate și adaptate specificului actualei cercetări. Din totalul de 13 metode utilizate, au fost adaptate 2 dintre acestea: determinarea concentrației grupelor-SH prin metoda Ellman, și determinarea capacității de inhibiție. Analiza surselor bibliografice denotă date controversate despre metoda Ellman. De aceea, inițial aceasta a fost verificată. A fost determinată valoarea reală a coeficientului molar de extincție a produsului de reacție dintre tiol și acidul 5,5-ditiobis(2-nitrobenzoic). Ulterior, în baza valorii mari a coeficientului molar de extincție stabilit (14150) a fost propusă utilizarea metodei pentru determinarea conținutului de tioli în apele naturale.

A doua metodă adaptată este determinarea capacității de inhibiție și a concentrației radicalilor ȮH, care reprezintă o metodă cinetică indirectă de evaluare a intensității proceselor de autopurificare radicalică a apelor naturale. Adaptarea a survenit drept urmare a necesității de a micșora timpul de efectuare a determinărilor asupra probelor de ape naturale. Atât determinarea compușilor tiolii, cât și a capacității de inhibiție necesită efectuarea experiențelor în ziua prelevării probelor, deoarece sunt parametri cinetici specifici care se modifică puternic în timp.

Astfel a fost propusă utilizarea unei constante în formula de calcul a parametrului *capacitatea de inhibiție*. Constanta propusă pentru viteza de interacțiune dintre radicalii ȮH generați la fotoliza H_2O_2 și capcana de radicali, colorantul PNDMA, reprezintă o valoare medie multianuală a vitezei respective, determinate pe parcursul a 10 ani de cercetări, în perioada anilor 2008-2017 efectuate în cadrul LCȘ Chimie ecologică și Tehnologii chimice moderne. Rezultatele parametrilor opținuți la prelucrarea statistică a datelor experimentale relevă asupra faptului că constanta determinată poate fi utilizată la efectuarea experienței.

Reieșind din aceea că în compoziția apelor naturale intră un număr mare de compuși ce pot interfera la rezultatul real al conținutului de tioli, a fost

propusă încă o modificare și anume filtrarea probelor de apă prin filtru cu diametru porilor 0,45 μm, pentru a elimina acizii humici. În baza literaturii de specialitate, anume acizii humici au o influență majoră asupra veridicității rezultatelor, deoarece aceștia au proprietatea de a absorbi diferiți compuși, inclusiv cei tiolici.

3. TRANSFORMĂRI FOTOCHIMICE ALE UNOR TIOLI PE EXEMPLUL CISTEINEI

Impactul antropogen în creștere asupra mediului ambiant, în special asupra apelor naturale, ne impune studiul mecanismelor de transformare nu numai a substanțelor provenite din afara ecosistemului acvatic, dar și a legităților de transformare a celor substanțe care participă în procesele biologice firești. Odată cu aportul de poluanți, care sunt de obicei de natură reducătoare, echilibrul transformărilor redox în apele naturale este perturbat, transformând astfel substanțele autohtone în poluanți contingenți.

Deoarece procesele de autopurificare a apelor au unmecanism complex, în cazul poluării cu substanțe toxice pentru hidrobionți, proceselor chimice le revine un rol determinant în realizarea autopurificării. În cazul consumului de ROS, transformările fotochimice pot juca un rol important în refacerea stării inițiale redox a apei. Din acest motiv, este important să se studieze transformările fotochimice ale diferitelor substanțe din mediul acvatic.

Literatura de specialitate sugerează despre unele legități de fotoliză a Cys la valori ale pH-ului mai mari ca 9. Rezultatele indică asupra vitezelor mari de fotoliză, prin urmare, Cys în condițiile respective ale pH-ului se oxidează într-un timp scurt [79].

Explicația constă în natura chimică a grupei -SH din compoziția cisteinei, care este un derivat al unui acid slab (H_2S). Astfel, cu creșterea pH-ului mediului, are loc disocierea grupei -SH, cu formarea ionului tiolat:

$$R - SH \leftrightarrow R - S^- + H^+ \qquad (3.1)$$

Acest ion posedă o reactivitate sporită comparativ cu tiolul nedisociat. Valoarea pK_a a grupării -SH din compoziția Cys constituie 8,18 [80].

Pentru a exclude probabilitatea desfășurării reacției de oxidare a cisteinei cu oxigenul molecular dizolvat (OD), reacție ce decurge în condiții de puritate avansată a tiolului și la concentrații mari [45], a fost modelat sistemul Cys-OD-H_2O și determinată concentrația Cys la interval de 10 minute timp de 1 oră (Tab. 3.1).

Tabelul 3.1. Dinamica concentrației grupelor -SH din structura cisteinei în timp.G.S.(OD)=79,7%, t=22^{0}C

t, min	**[Cys]·10^5, M**
0	6,89
10	6,96
20	6,82
30	6,73

40	6,68
50	6,87
60	6,89

Rezultatele obținute denotă că la concentrația cisteinei de ordinul 10^{-5}M și conținutul de oxigen dizolvat de ordinul 10^{-4}M, substratul nu se oxidează sau acest proces este atât de lent că poate fi neglijat.

Se cunoaște că cu creșterea valorii pH-ului se mărește gradul de disociere a grupei -SH din compoziția cisteinei, care la rândul său duce la deplasarea maximului de absorbție de la 190 nm la 250 nm [81, 82]. Pentru analiza absorbției spectrale a soluției de cisteină la diverse valori ale pH-ului mediului acvatic, s-au modelat sisteme cu același conținut de cisteină, dar la diverse valori ale pH-ului. Datele empirice obținute demonstrează deplasarea evidentă a maximului de absorbție a soluției de Cys cu creșterea pH-ului.

O astfel de deplasare batocromă, are un impact pozitiv asupra proceselor de autopurificare pe cale fotochimică, deoarece se mărește banda de absorbție și totodată se deplasează maximul în domeniul UV apropiat de Vis (Fig. 3.1).

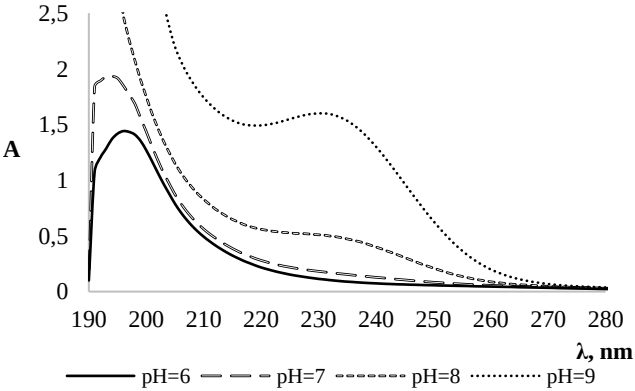


Fig. 3.1. Spectrul de absorbție al soluției de cisteină în domeniul UV. $[Cys]_0=1\cdot10^{-3}$M, t=21^{0}C

În pofida faptului că apele naturale posedă capacitatea de tamponare, care reprezintă un mecanism complex ce menține în limitele caracteristice (6,5-8,5) valorile pH-ului, totuși această proprietate este epuizabilă [83, 84].

Din acest motiv, studiul transformărilor fotochimice ale cisteinei a fost efectuat fără ajustarea pH-ului, pentru a cerceta mecanismele de

transformare ale tiolului în cazul unei potențiale poluări ce ar sconta cu micșorarea pH-ului la limita de jos (pH≈6). Pentru toate sistemele modelate, pH-ul se încadrează în jurul valorii 6, modelând prin aceasta condițiile naturale mai puțin favorabile.

Studiul proceselor fotochimice cu participarea Cys presupune modelarea a 3 tipuri de fotoliză: directe, induse și sensibilizate. Reieșind din aceea că principalul echivalent oxidativ activ în compoziția apelor naturale este peroxidul de hidrogen (H_2O_2), acesta a fost utilizat în calitate de oxidant la modelarea fotolizelor induse și sensibilizate. Pe post de catalizatori au fost utilizați ionii metalelor de tranziție prezenți în mod normal în sistemele acvatice și anume ionii de Cu(II) și Fe(III), concentrația cărora în sistemele acvatice variază în limitele 10^{-7}-10^{-5}M. Pe post de fotosensibilizatori au fost utilizați acizii humici (AH), componentă obligatorie în compoziția apelor naturale de suprafață.

În baza legilor cineticii chimice, concentrația oxidantului în sistem trebuie să fie cu cel puțin un ordin mai mică decât concentrația substratului analizat (Cys), iar concentrația catalizatorului (ionii de Cu, Fe) cu cel puțin un ordin mai mică decât conținutul oxidantului. Concentrația AH a fost stabilită empiric (1 mg/L) prin dizolvarea AH în apă distilată în diferite proporții până a fost obținută o soluție incoloră, pentru a exclude interferența acestora la determinarea spectrofotometrică a concentrației grupelor -SH libere.

3.1. Fotoliza directă a cisteinei

Pentru elucidarea legităților cinetice de transformare a cisteinei în procesele de autopurificare pe cale fotochimică, au fost modelate mai multe sisteme simple, pentru evitarea interferențelor, care sunt prezente în sistemele acvatice reale. Fotoliza directă a Cys a fost studiată modelând următorul sistem: Cys-H_2O_{dis}-hv.

Sistemul modelat a fost iradiat la 3 surse de radiații UV, care imită condițiile dure și blânde ale spectrului solar: lampa cu filtru monocromatic cu λ=254 nm, lampa cu filtru monocromatic cu λ=365 nm și lampa policromatică, model DRT-400. Condiția principală care asigură desfășurarea fotolizei directe constă în suprapunerea spectrelor de emisie a surselor de iradiere selectate cu spectrul de absorbție al Cys. Maximul de absorbție a soluției apoase de cisteină se încadrează în intervalul lungimilor de undă 190-250 nm.

Utilizând metoda diferențială, în baza curbelor cinetice construite (Fig. 3.2-3.4) au fost determinate vitezele inițiale de fotoliză a Cys în condiții aerobe (Fig. 3.5).

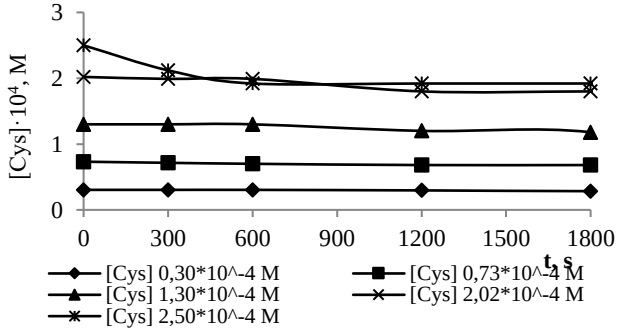


Fig. 3.2. Curbele cinetice ale fotolizei directe a Cys, sistem model iradiat la lampa UV cu filtru monocromatic cu λ=254 nm. pH=5,95, t=20^{0}C

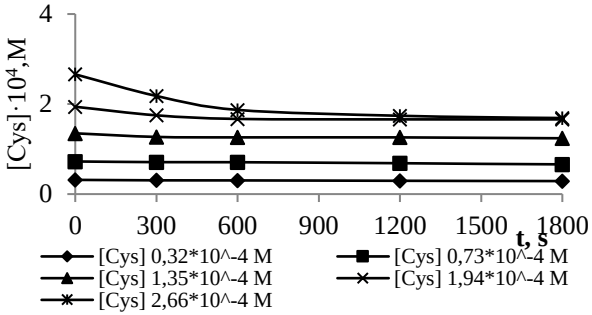


Fig. 3.3. Curbele cinetice ale fotolizei directe a Cys, sistem model iradiat la lampa UV cu filtru monocromatic cu λ=365 nm. pH=5,95, t=20^{0}C

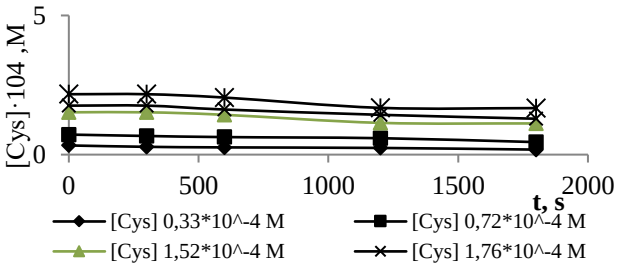


Fig. 3.4. Curbele cinetice ale fotolizei directe a Cys, sistem model iradiat la lampa UV model DRT-400. pH=5,95, t=20^{0}C

Forma curbelor cinetice indică o diminuare a concentrației grupelor -SH din compoziția cisteinei, în timp, la iradierea cu toate sursele de raze UV utilizate, ceea ce denotă că Cys se supune fotolizei directe.

Prin urmare, produșii fotolizei directe a cisteinei, conform literaturii de specialitate, ar putea fi (Fig. 3.5) [85, 86]:

$$R - SH \xrightarrow{h\nu} R - SH^* \qquad (3.2)$$

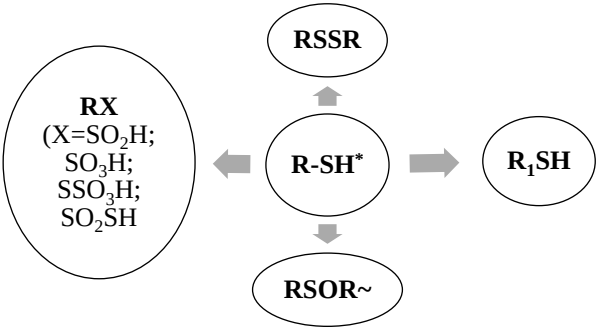


Fig. 3.5. Produșii de reacție ai fotolizei directe a tiolilor alifatici

A fost depistat că odată cu creșterea concentrației Cys în sistem, viteza de fotoliză la fel crește, fiind de ordinul 10^{-9}-10^{-8} M/s (Fig. 3.6).

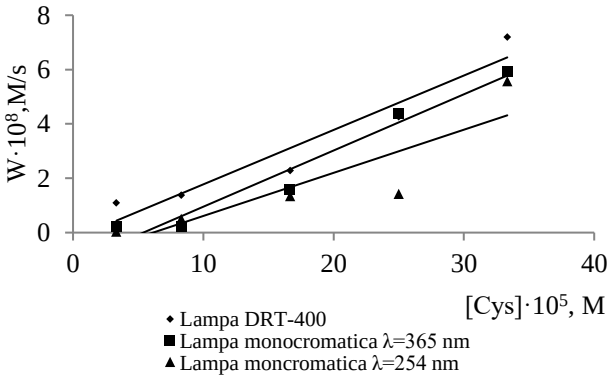


Fig. 3.6. Vitezele fotolizei directe a cisteinei. pH=5,95, t=20^0C

Forma dependenței W=f([Cys]) indică asupra faptului că viteza de fotoliză crește neliniar cu creșterea conținutului grupelor -SH, din compoziția cisteinei, în sistem. Reieșind din valorile vitezelor de fotooxidare, a fost determinat că acestea depind de calitatea radiației emise

și de puterea lămpii. Cele mai mari valori ale vitezelor s-au atestat la iradierea sistemului cu lampa policromatică model DRT-400.

Pentru a putea explica creșterea neliniară a vitezei de fotooxidare a tiolului, a fost calculat randamentul cuantic (Φ). Randamentul cuantic permite stabilirea complexității transformărilor chimice ale substratului. În baza intensităților lămpilor monocromatice calculate (Tab. 2.2), a fost calculat Φ al procesului de fotoliză directă a Cys pentru diferite concentrații ale acesteia (Tab. 3.2).

Tabelul 3.2. Valorile randamentului cuantic calculat în baza intensității luminoase (I) pentru diferite concentrații de cisteină

[Cys]·10^4, M	**Φ**	
	lampa cu filtru monocromatic cu λ=365 nm (I=1,48·10^{-8}, E/s)*	**lampa cu filtru monocromatic cu λ=254 nm** (I=7,92·10^{-9}, E/s)*
0,33	0,08	0,11
0,83	0,14	0,65
1,67	0,64	1,80
2,50	1,53	2,65

*- valorile intensității luminii determinate experimental

La concentrația grupelor -SH de ordinul 10^{-5}M, randamentul cuantic este subunitar, valori ce pot fi explicate prin efectul Frank-Rabinovici. Pentru celelalte concentrații Φ este supraunitar, ceea ce înseamnă că transformările chimice ale Cys decurg după un mecanism complex, cel mai probabil radicalic, în care fotoliza reprezintă doar etapa de inițiere.

Valoarea randamentului cuantic calculată la iradierea cu lampa cu filtru monocromatic cu λ=254nm (Φ=2,65) este mai mare de 1,7 ori decât valoarea calculată în cazul iradierii cu lampa cu filtru monocromatic cu λ=365 nm (Φ=1,53). Aceasta demonstrează că sursa de iradiere este decisivă în transformările fotochimice ale Cys.

Pentru formarea unei imagini mai clare referitor la transformările Cys prin fotoliza directă, au fost calculați încă doi parametri cinetici, și anume, constanta efectivă de viteză (k) și timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) (Tab. 3.3). Valorile constantelor de viteză se încadrează în ordinul 10^{-4}s^{-1}.

Analizând valorile timpului de înjumătățire în toate 3 cazuri, se constată că cea mai efectivă sursă de iradiere este lampa policromatică. Ținând cont de faptul că constanta de viteză este invers proporțională cu timpul de

înjumătățire ($k = \frac{ln2}{\tau_{1/2}}$), era de așteptat că cele mai mari valori ale constantei să fie fixate la iradierea cu lampa policromatică DRT-400.

Tabelul 3.3. Valorile constantelor efective de viteză și a timpului de înjumătățire a procesului de fotoliză directă a cisteinei

Sursa de iradiere	$k \cdot 10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$, ore
lampa cu filtru monocromatic cu λ=254 nm	0,55±0,08	3,50
lampa cu filtru monocromatic cu λ=365 nm	0,65±0,07	2,96
lampa policromatică model DRT-400	1,02±0,14	1,89

Așadar în mediul acvatic cisteina se va supune fotolizei directe în straturile superioare, unde pătrund razele solare, dar cu o intensitate foarte mică. Timpul de înjumătățire a cisteinei este cel mai mic la iradierea cu lampa DRT-400, 1,89 ore și cel mai mare pentru lampa monocromatică cu λ=254 nm, 3,5 ore.

3.2. Fotoliza indusă a cisteinei în prezența peroxidului de hidrogen

Ținând cont că peroxidul de hidrogen (H_2O_2) este principala ROS care participă în procesele de autopurificare chimică și determină starea redox adecvată valorii biologice de habitare, a fost modelat următorul tip de fotoliză. În calitate de inițiator, în procesul fotolizei induse, H_2O_2 se descompune în proporție de 50% [87]:

$$H_2O_2 \overset{h\nu}{\Rightarrow} 2\dot{O}H \qquad (3.3)$$

Sistemele model obținute au fost iradiate de aceleași surse de lumină și ulterior au fost calculate vitezele de oxidare a grupelor -SH din cisteină în baza curbelor cinetice. Cele mai mari viteze de fotoliză se atestă la iradierea cu lampa DRT-400 (Fig. 3.7).

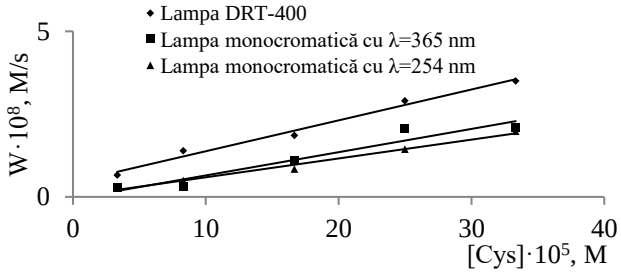


Fig. 3.7. Variația vitezei de oxidare a cisteinei în funcție de concentrația sa inițială. $[H_2O_2]=3,3\cdot10^{-6}$M, pH=5,84, t=20^0C

Din motiv că în compoziția apelor naturale predomină și ionii metalelor de tranziție, în special ionii de Cu(II) și Fe(III), aceștia au fost adăugați, separat, în două sisteme, respectând intervalele de concentrații similar compoziției apelor naturale (10^{-7}-10^{-6}M).

A fost atestată creșterea vitezei de fotoliză în prezența ionilor metalelor de tranziție (Fig. 3.8-3.13), comparativ cu sistemele necatalitice (Fig. 3.7). Cele mai mari valori ale vitezelor au fost determinate pentru sistemele în care au fost adăugați, pe post de catalizatori, ioni de cupru (II) (Fig. 3.8-3.10).

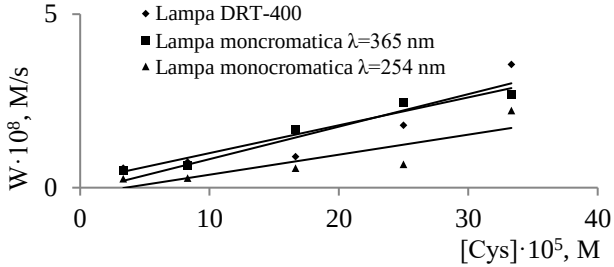


Fig. 3.8. Variația vitezei de oxidare a cisteineiîn funcție de concentrația sa inițială. $[H_2O_2]$=3,3·10^{-6} M, [Cu(II)]=3,3·10^{-7} M, pH=5,82, t=20^0C

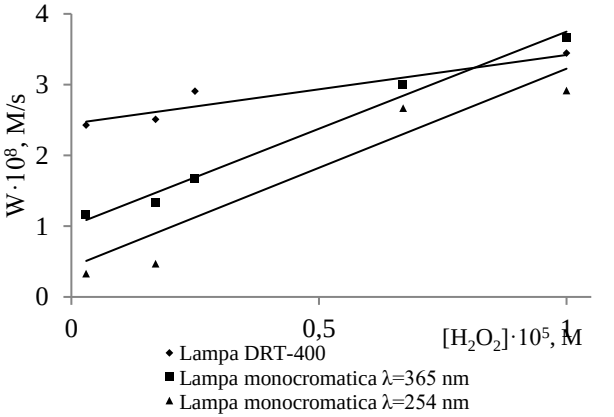


Fig. 3.9. Variația vitezei de oxidare a Cys în funcție de concentrația peroxidului de hidrogen.[Cys]= 1,7·10^{-4} M, [Cu(II)]= 3,3·10^{-7} M, pH=5,72, t=20^0C

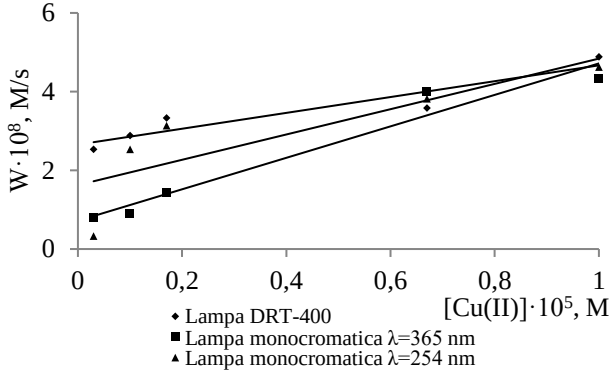


Fig. 3.10. Variația vitezei de oxidare a Cys în funcție de concentrația ionilor de Cu(II).[H_2O_2]= 3,3·10^{-6} M, [Cys]= 1,7·10^{-4} M, pH=5,39, t=20^{0}C

Odată cu creșterea concentrației ionilor de Cu(II) în sistem viteza de oxidare a grupelor -SH din compoziția cisteinei crește (Fig. 3.10), ceea ce demonstrează încă odată că ionii de Cu(II), servesc ca catalizatori la generarea radicalilor O$\dot{H}$. Cele mai mari viteze s-au atestat la iradierea cu lampa DRT-400 și lampa cu filtru monocromatic cu λ=254 nm și mai mici la lampa cu filtru monocromatic cu λ=365 nm.

Mecanismul de generare a cantităților suplimentare de radicali O$\dot{H}$ în prezența ionilor de Cu(II) este următorul [6, 26, 88]:

$$Inițiere: \quad H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\dot{O}H \tag{3.4}$$
$$Propagare: \quad \dot{O}H + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O \tag{3.5}$$
$$HO_2^{\cdot} + Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+} + O_2 + H^{+} \tag{3.6}$$
$$Cu^{+} + H_2O_2 + H^{+} \rightarrow Cu^{2+} + \dot{O}H + H_2O \tag{3.7}$$
$$Întrerupere: \quad Cu^{+} + HO_2^{\cdot} + H^{+} \rightarrow Cu^{2+} + H_2O_2 \tag{3.8}$$

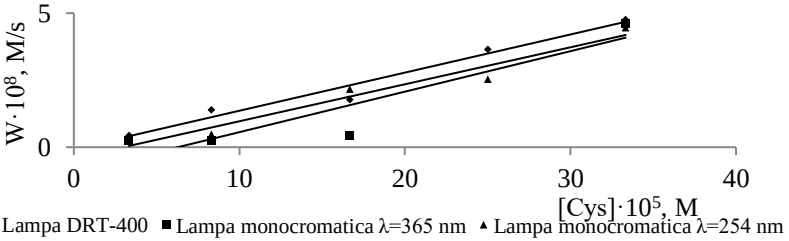


Fig. 3.11. Variația vitezei de oxidare a cisteineiîn funcție de concentrația sa inițială.[H_2O_2]= 3,3·10^{-6} M, [Fe(III)]=3,3·10^{-7} M, pH=5,99, t=21^{0}C

La adăugarea în sistem a ionilor de Fe(III) (Fig. 3.11-3.13), se atestă aceleași legități, dar vitezele de oxidare în prezența ionilor de Fe(III) sunt mai mici, ca în cazul prezenței ionilor de Cu(II), ceea ce demonstrează încă odată, ca în condițiile apelor naturale, ionii de Cu(II), catalizează mai efectiv generarea radicalilor $\dot{O}H$ decât ionii de Fe(III). Activitatea catalitică diferită a acestor ioni se datorează faptului că ionii de Cu(II) la valorile pH-ului apelor naturale se află predominant în stare omogenă, comparativ cu cei de Fe(III) care sunt în stare coloidală.

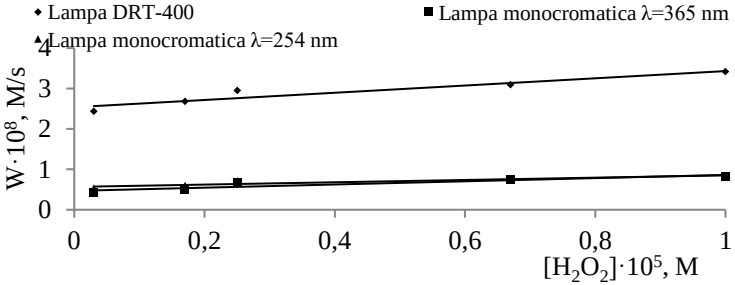


Fig. 3.12. Variația vitezei de oxidare a Cys în funcție de concentrația $[H_2O_2]$.[Fe(III)]=3,3·10^{-7} M, [Cys]= 1,7·10^{-4} M, pH=5,95, t=21^{0}C

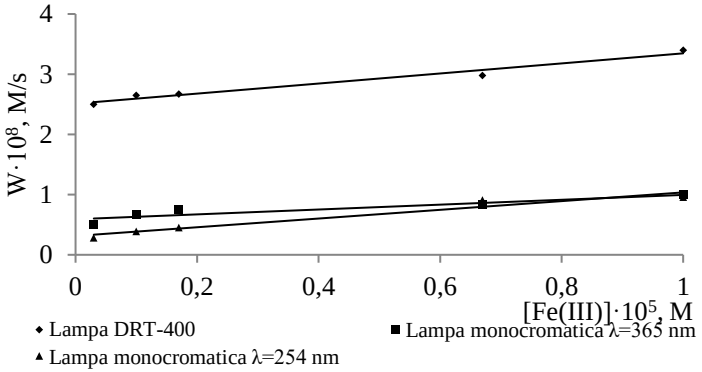


Fig. 3.13. Variația vitezei de oxidare a Cys în funcție de concentrația ionilor de Fe(III).$[H_2O_2]$= 3,3·10^{-6} M, [Cys]= 1,7·10^{-4} M, pH=5,59, t=22^{0}C

Deci viteza de oxidare fotochimică a cisteinei depinde direct proporțional de concentrația ei inițială, de concentrația H_2O_2, ionilor de Fe(III) sau ionilor de Cu(II), activitatea ultimilor fiind mai pronunțată.

Analiza vitezelor de oxidare a cisteinei la iradiere cu diferite lămpi, atestă că viteza de oxidare depinde de cantitatea și calitatea radiațiilor emise, fiind cea mai efectivă la iradierea cu lampa DRT-400.

Rezultatele prezentate în figurile 3.7-3.13 afirmă că la adăugarea în sistemul ce conține Cys a peroxidului de hidrogenviteza de distrucție crește, iar la adăugarea ionilor de Cu(II) creșterea vitezei este mult mai pronunțată.Aceasta denotă că ionii de Cu(II) catalizează procesul de generare a radicalilor $O\dot{H}$. În cazul în care în sistem sunt prezenți ioni de Fe(III) viteza fotolizei catalitice a Cys crește, dar mai puțin efectiv, din cauza că ionii de fier (III) la un pH cuprins între 4,5-7,0 nu se află în stare liberă, ca ionii de Cu(II).

Pentru caracterizarea cinetică mai complexă a procesului de fotoliză indusă au fost calculate ordinele parțiale de reacție, constantele efective de viteză și timpul de înjumătățire (Tab.3.4).

Tabelul 3.4. Unii parametri cinetici ai procesului de fotoliză indusă a cisteinei

Sursa de iradiere	**Ecuația cinetică**	**$k\cdot10^4$, s^{-1}**	**$\tau_{1/2}$**
Lampa cu filtru monocromatic cu λ=254 nm	$W= k\cdot[Cys]^{0.6}\cdot[H_2O_2]^{0.2}$	0,80±0,11	2 h 50 min
	$W=k\cdot[Cys]^{0.8}\cdot[H_2O_2]^{0.7}\cdot[Cu(II)]^{0.7}$	2,42±0,12	47 min 45 s
	$W=k\cdot[Cys]^{1.3}\cdot[H_2O_2]^{0.1}\cdot[Fe(III)]^{0.4}$	0,84±0,05	2 h 17 min 33 s
Lampa cu filtru monocromatic cu λ=365 nm	$W=k\cdot[Cys]^{0.8}\cdot[H_2O_2]^{0.4}$	1,13±0,13	1 h 42 min 15 s
	$W=k\cdot[Cys]^{0.8}\cdot[H_2O_2]^{0.3}\cdot[Cu(II)]^{0.5}$	2,62±0,15	44 min 06 s
	$W=k\cdot[Cys]^{0.5}\cdot[H_2O_2]^{0.2}\cdot[Fe(III)]^{0.2}$	0,53±0,05	3 h 47 min 7 s
Lampa DRT-400	$W=k\cdot[Cys]^{0.8}\cdot[H_2O_2]^{0.2}$	1,67±0,10	1 h 9 min 11 s
	$W=k\cdot[Cys]^{0.5}\cdot[H_2O_2]^{0.1}\cdot[Cu(II)]^{0.2}$	2,59±0,10	44 min 37 s
	$W=k\cdot[Cys]^{1}\cdot[H_2O_2]^{0.1}\cdot[Fe(III)]^{0.1}$	2,13±0,09	54 min 16 s

Pentru toate sistemele modelate au fost calculate ordinele de reacție și deduse ecuațiile cinetice. Reieșind din valorile maxime ale ordinelor parțiale de reacție pentru Cys, din toate ecuațiile cinetice (Tab. 3.4), aceasta

este principalul substrat de care depinde intensitatea proceselor de fotoliză indusă, urmat de prezența ionilor metalelor de tranziție în sistem.

Prin compararea valorilor constantelor efective ale vitezelor fotolizelor directă (Tab. 3.3) și indusă cu peroxid de hidrogen (Tab. 3.4) s-a constatat că la iradierea cu toate 3 lămpi constantele de viteză sunt mai mari în cazul fotolizei induse. Cele mai mari valori s-au obținut pentru sistemele iradiate cu lampa policromatică DRT-400, iar prin compararea cu fotoliza directă, constanta de viteză este de 1,7 ori mai mare, grație radicalilor $\dot{OH}$ generați în sistem.

La adăugarea ionilor de Cu(II) și Fe(III) în sistem, constantele de viteză devin mai mari, comparativ cu același sistem necatalitic, ceea ce confirmă proprietățile de catalizator, atât de descompunere a H_2O_2 cu generarea unei cantități suplimentare de radicali $\dot{OH}$ [23], cât și de complexare a tiolilor [8, 89, 90]. Totodată, prin valorile mai mari ale constantelor de viteză în sistemele în care au fost adăugați ioni de Cu(II), s-a confirmat activitatea catalitică mai pronunțată a acestora, comparativ cu cea a ionilor de Fe(III).

În baza rezultatelor parametrilor cinetici, a fost propus următorul mecanism ipotetic de fotooxidare a Cys:

- ✓ *inițiere*:

$$R-SH \xrightarrow{h\nu} R-\dot{S}+\dot{H} \quad (3.9)$$

$$R-SH \xrightarrow{h\nu} \dot{R}+\dot{S}H \quad (3.10)$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\dot{O}H \quad (3.11)$$

- ✓ *propagare*:

$$R-\dot{S}+\dot{O}H \rightarrow R-S-OH\ (acid\ sulfenic) \quad (3.12)$$

$$R-S-OH+\dot{O}H \rightarrow R-SO-OH\ (acid\ sulfinic)+\dot{H} \quad (3.13)$$

$$R-SO-OH+\dot{O}H \rightarrow R-SO_3H\ (acid\ sulfonic)+\dot{H} \quad (3.14)$$

$$R-SH+\dot{O}H \rightarrow R-OH+\dot{S}H \quad (3.15)$$

$$\dot{R}+\dot{O}H \rightarrow R-OH \quad (3.16)$$

$$\dot{R}+\dot{S}H \rightarrow R-SH \quad (3.17)$$

- ✓ *întreruperea lanțului*:

$$R-\dot{S}+R-\dot{S} \rightarrow R-S-S-R \quad (3.18)$$

$$R-\dot{S}+\dot{H} \rightarrow R-SH \quad (3.19)$$

$$2\dot{O}H \rightarrow H_2O_2 \quad (3.20)$$

Peroxidului de hidrogen îi revine cel mai mic aport la fotoliza Cys, chiar dacă acesta îndeplinește rolul de inițiator în transformările fotochimice. Această legitate ar putea fi explicată prin reacțiile de complexare dintre Cys

și ionii metalelor grele, care decurg cu o viteză semnificativă, mai mare decât vitezele de fotoliză, ceea ce va fi elucidat în Cap.4.

3.3. Fotoliza sensibilizată a cisteinei în prezența acizilor humici

Pentru a apropia componența sistemelor cercetate la situația reală ce se întâlnește în apele naturale, sistemele modelate s-aucomplicat prin adăugare de acizi humici (AH), care sunt un component obligator al apelor naturale. Se cunoaște că în transformările fotochimice, acizii humici sunt sensibilizatori [91-93]. Similar modelării fotolizelor directe și induse, legitățile cineticea fotolizei sensibilizate au fost urmărite după modificarea în timp a conținutului grupelor -SH din compoziția Cys.

În baza curbelor cinetice au fost calculate vitezele inițiale de fotoliză. În cazul modelării sistemelor necatalitice (Cys-AH-hν; Cys-AH-H_2O_2-hν) valorile vitezelor de oxidare a Cys se încadrează în limita ordinului 10^{-8} M/s și acestea depind de conținutul Cys în sistem, precum și de cantitatea și calitatea razelor emise (Fig. 3.14-3.15).

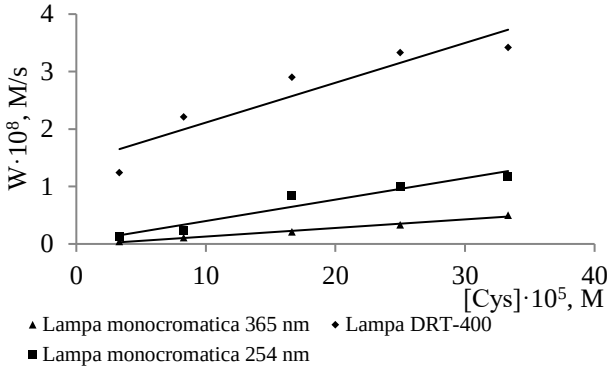


Fig. 3.14. Variația vitezei de oxidare a cisteinei în funcție de concentrația sa inițială.[AH]=1 mg/L, pH=6,46, t=24^{0}C

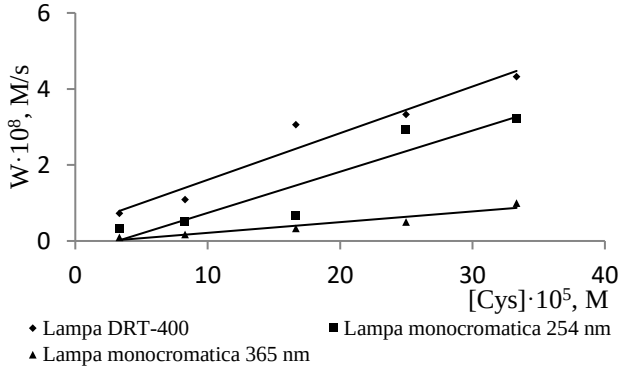


Fig. 3.15. Variația vitezei de oxidare a cisteinei în funcție de concentrația sa inițială.[AH]=1,0 mg/L, [H_2O_2]= 3,3·10^{-6} M, pH=6,46, t=24^{0}C

Cea mai mare viteză s-a înregistrat la iradierea sistemelor cu lampa policromatică DRT-400, ceea ce poate fi explicat printr-un spectru continuu de radiații UV emis de această sursă de iradiere.

Datele experimentale confirmă că viteza de fotoliză a cisteinei în prezența acizilor humici crește(de 1,3 ori la iradierea cu lampa DRT-400) la adăugarea în sistem a H_2O_2, din contul generării cantităților suplimentare de radicali liberi $O\dot{H}$. Această creștere moderată ar putea fi explicată prin aceea că AH, în lipsa oxidanților în sistem (Cys-AH-hv), îndeplinesc rolul atât de fotosensibilizatori, cât și de fotoinițiatori, generând particule reactive (ec.3.21-3.25), iar în prezența acestora (H_2O_2), predominant se comportă ca fotosensibilizatori [94, 95].

$$AH_{red} \xrightarrow{h\nu} A\dot{H}_{red} + \dot{AH} \quad (3.21)$$

$$\dot{AH} + O_2 \rightarrow AH - \dot{O}_2 \quad (3.22)$$

$$AH - \dot{O}_2 \xrightarrow{H^+} AH_{ox} + H\dot{O}_2 / \dot{O}_2^- \quad (3.23)$$

Perechea conjugată $H\dot{O}_2 / \dot{O}_2^-$ depinde de pH-ul mediului reactant, aceste două forme aflându-se în următorul echilibru:

$$H\dot{O}_2 \leftrightarrow H^+ + \dot{O}_2^- \ (pK_a=4,8) \quad (3.24)$$

Radicalii liberi formați (ec. 3.23) disproporționează cu formarea peroxidului de hidrogen:

$$2H\dot{O}_2 / \dot{O}_2^- \rightarrow H_2O_2 + 2O_2 \quad (3.25)$$

Distrucția grupelor -SH în sistemele catalitice modelate a avut loc doar la iradierea acestora cu lampa DRT-400 (Fig. 3.16).

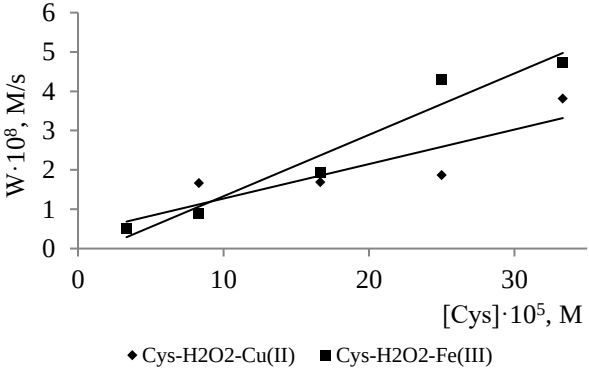


Fig. 3.16. Variația vitezei de fotooxidare a cisteinei în funcție de concentrația sa inițială în sistemul Cys-M^{n+}-H_2O_2-AH. [AH]=1,0 mg/L, $[H_2O_2]=3{,}3\cdot10^{-6}$ M, [Cu(II)]=[Fe(III)]=$3{,}3\cdot10^{-7}$M, pH_1=6,45; pH_2=6,50, t=25^0C

Viteza fotolizei sensibilizate a Cys este mai mare în cazul când în sistem sunt prezenți ioni de Fe(III) (Fig. 3.16). Literatura de specialitate sugerează că din totalitatea ionilor metalelor de tranziție prezenți în compoziția apelor naturale, ionii de Fe(III) formează cu AH compuși complecși cu cea mai înaltă stabilitate [96]. Acești compuși complecși (humații de fier (III)) se supun fotolizei, cu reducerea formei oxidate a ionului de Fe(III) [95]:

$$Fe(III) - AH_{red} \xrightarrow{h\nu} Fe(II) - AH_{ox} \quad (3.26)$$

Prin urmare, la iradierea soluției ce conține ioni de Fe(III) și acizi humici, decurg simultan reacțiile de generare a peroxidului de hidrogen (ec. 3.21-3.25) și de reducere a ionilor de Fe(III) la ioni de Fe(II) (ec. 3.26). Produșii reacțiilor respective formează nu altceva decât sistemul *Fenton* de generare a radicalilor $O\dot{H}$ [97, 98]:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + O\dot{H} + OH^- \quad (3.27)$$

$$H_2O_2 + O\dot{H} \rightarrow H\dot{O}_2 + H_2O \quad (3.28)$$

$$H\dot{O}_2 + H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O + O\dot{H} \quad (3.29)$$

$$Fe^{2+} + O\dot{H} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (3.30)$$

Valorile constantelor de viteză pentru sistemul Cys-AH-hν sunt mai mici comparativ cu cele pentru sistemul Cys-AH-H_2O_2-hν, la iradierea ambelor sisteme cu lămpile cu filtre monocromatice cu lungimile de undă λ=254 nm și λ=365 nm, datorită cantității suplimentare de radicali $O\dot{H}$ generați de H_2O_2 (Tab. 3.5).

Tabelul 3.5. Constantele efective ai procesului de fotoliză a cisteinei (10^{-5}, s^{-1}), la iradierea cu lămpile cu filtre monocromatice

Sursa de iradiere / **Sistem model**	**Lampa cu filtru monocromatic cu λ=254 nm**	**Lampa cu filtru monocromatic cu λ=365 nm**
Cys-AH-H_2O-hν	4,67±0,61	1,37±0,47
Cys-AH-H_2O_2-H_2O-hν	8,78±1,12	2,44±0,56

La iradierea cu lampa DRT-400, valorile constantelor de viteză sunt cu un ordin mai mari, însă odată cu adăugarea în sistem a fotoinițiatorului (H_2O_2), valorile constantelor scad. O scădere și mai pronunțată se atestă la adăugarea catalizatorilor (Tabelul 3.6).

Tabelul 3.6. Constantele efective ai procesului de fotoliză a cisteinei, la iradierea cu lampa DRT-400

Sistem model	**$k \cdot 10^4$, s^{-1}**	**$\tau_{1/2}$**
Cys-AH-H_2O-hν	2,75±0,10	42 min
Cys-AH-H_2O_2-H_2O-hν	1,83±0,11	63 min 8 s
Cys-AH-H_2O_2-Cu (II)-H_2O-hν	1,65±0,09	70 min 1 s
Cys-AH-H_2O_2-Fe (III)- H_2O-hν	1,68±0,10	68 min 46 s

Așadar, legitățile depistate în procesul fotolizei sensibilizate a Cys constau în aceea că prezența peroxidului de hidrogen (fotoinițiator) și a catalizatorilor (ionii de Cu(II) și Fe(III)), la iradierea cu lampa policromatică DRT-400, duc la diminuarea intensității fotolizei cisteinei.

Această diminuare ar putea fi explicată prin comportamentul dual al AH, concomitent pot fi [9, 91-93, 99, 100]:

- ✓ *fotosensibilizatori*, acumulează radiația absorbită, trec în starea de excitare triplet și o cedează în urma ciocnirii,
- ✓ *fotoinițiatori*, generează diferiți radicali liberi, în urma absorbției radiației de către grupele cromofore (-C=C-, -C=O ș.a.) din structura lor,
- ✓ *antioxidanți*, în prezența altor subtraturi cu proprietăți mai accentuate de generare a radicalilor liberi, aceștia se manifestă ca donori de electroni și/sau captatori de radicali.

Prin urmare, impactul antropogen în creștere asupra mediului ambiant, în special asupra apelor naturale, impune efectuarea cercetărilor în domeniul chimiei ecologice nu doar a substanțelor poluante, provenite ca urmare a poluării, dar și a celor prezente în mod firesc în compoziția apelor.

Echilibrul transformărilor redox din apele naturale este perturbat odată cu aportul poluanților, care de cele mai dese ori sunt de natură reducătoare. În aceste condiții, substanțele autohtone, la fel reducătoare, pot deveni potențiali poluanți. În condițiile date, echilibrul redox va fi deplasat spre dominanța echivalenților reducători, diminuând importanța transformărilor chimice de oxidare. În cazul în care poluanții inițiali sunt toxici pentru hidrobionți, atunci din totalitatea proceselor de autopurificare, anume cele fotochimice pot restabili echilibrul redox inițial.

Pentru a exclude probabilitatea că tiolii pot fi oxidați de oxigenul molecular dizolvat, proces care se desfășoară în condiții de puritate avansată a reactivilor și la pH>7, a fost modelat sistemul Tiol-O_2, utilizând cisteina ca reprezentant al tiolilor autohtoni. Rezultatele au demonstrat că grupa -SH, cuantificată cu reactivul Ellman, nu se oxidează timp îndelungat, la concentrația tiolului $\leq 10^{-5}$M.

Prin urmare, studiul transformărilor fotochimice ale tiolilor, pe exemplul cisteinei, a fost efectuat fără ajustarea pH-ului, dat fiind că pH-ul sistemelor modelate se încadrează în jurul valorii 6.

Pentru deducerea legităților de transformare fotochimică ale cisteinei, a fost utilizată cinetica formală pe sisteme model. Au fost modelate 3 tipuri de fotoliză ale cisteinei: directă, indusă și sensibilizată. Pentru a ajusta sistemele modelate condițiilor apelor naturale, în calitate de substrat a fost utilizată Cys, ca fotoinițiator H_2O_2 în calitate de echivalent oxidativ, ionii de Cu(II) și Fe(III) ca catalizatori tipici prezenți în compoziția apelor naturale și acizii humici în calitate de fotosensibilizatori.

Parametrul specific al proceselor fotohimice, randamentul cuantic (Φ), calculat în baza intensităților luminoase ale surselor de iradiere utilizate a arătat că cisteina se oxidează conform unui mecanism complex (Φ>1), cel mai probabil de tip radicalic. Constantele efective ale vitezelor de fotoliză a cisteinei se încadrează în limitele ordinelor 10^{-4}-$10^{-5}s^{-1}$. Valorile acestora demonstrează că intensitatea sursei de iradiere este decisivă asupra vitezei de fotoliză a tiolului.

Rezultatele cercetării au arătat că cisteina se supune tuturor tipurilor de fotoliză. Totuși, cel mai mic aport la valori ale pH-ului egale aproximativ cu 6, o va avea fotoliza directă, deoarece maximul de absorbție al tiolului cu gruparea -SH nedisociată se află la lungimea de undă λ=200 nm. Lungimea de undă respectivă nu se încadrează în spectrul de emisie a radiației solare ce ajunge la suprafața Terrei. În cazul în care pH-ul apelor naturale este mai mare ca 8, aportul fotolizei directe crește, deoarece disocierea grupei -SH contribuie la deplasarea batocromă a maximului de absorbție până la lungimea de undă λ=250 nm.

În prezența peroxidului de hidrogen, generator al radicalilor O̊H, viteza fotolizei cisteinei crește comparativ cu fotoliza directă, iar la adăugarea,separată, a ionilor de Cu(II) și Fe(III) în sistem, viteza crește și mai mult. Ordinele parțiale de reacție calculate indică asupra faptului că principalul substrat de care depinde intensitatea proceselor de fotoliză indusă este cisteina, urmat de ionii metalelor de tranziție. Aportul cel mai mic îl are peroxidul de hidrogen, chiar dacă acesta are rolul de generator a radicalilor O̊H. Legitatea depistată ar putea fi explicată prin reacțiile de complexare ale cisteinei cu ionii metalelor de tranziție, care decurg cu o viteză mai mare decât procesele de fotoliză. În baza legităților cinetice deduse, a fost propus un mecanism de oxidare a cisteinei de radicalii O̊H, cu formarea acizilor oxigenați cu sulf.

Rezultatele modelării proceselor de fotoliză sensibilizată a cisteinei în prezența acizilor humici au demonstrat că procesul are loc doar la variația cisteinei în sistem. La varierea altor componenți nu are loc distrucția grupelor -SH libere din compoziția cisteinei. Fenomenul observat ar putea fi explicat de proprietățile duale ale acizilor humici, care se comportă ca fotosensibilizatori și fotoinițiatori în lipsa oxidanților și/sau a catalizatorilor și antioxidanți în prezența acestora. În sistemele în care s-au adăugat ionii de Fe (III), vitezele fotolizei sunt mai mari, grație cantităților suplimentare de radicali liberi generați de compușii complecși ai ionilor de Fe (III) cu acizii humici.

Așadar, a fost stabilit că cisteina se supune transformărilor fotochimice, viteza cărora depinde de cantitatea și natura radiației emise și de concentrația substratelor din soluțiile apoase. În condițiile apelor naturale, cu cea mai mare probabilitate, cisteina se va oxida prin fotoliza sensibilizată, în prezența acizilor humici și indusă, în prezența peroxidului de hidrogen, în calitate de generatori ai radicalilor O̊H.

4. INFLUENȚA CISTEINEI ASUPRA PROCESELOR DE AUTOPURIFICARE CHIMICĂ A SISTEMELOR ACVATICE

Gruparea -SH, prezentă în compoziția tiolilor, le conferă proprietăți de reducător, grație acesteia compușii tiolici participă activ în diferite transformări chimice din apele naturale.

În baza legităților deduse (cap. 3) s-a demonstrat că cisteina participă în procesele de autopurificare pe cale fotochimică, care se desfășoară în straturile superioare ale apelor naturale.

Fotoliza Cys în apele naturale este confirmată și de unele cercetări în domeniul chimiei atmosferei, conform cărora, la trecerea de la apele deschise ale oceanului la apele de coastă crește concentrația de carbonilsulfid (COS), un gaz atmosferic care joacă un rol important în circuitul global al sulfului. S-a demonstrat că fotoliza tiolilor prezenți în straturile superioare ale apelor naturale, în special a Cys, duce la formarea acestui gaz [101].

Însă interes prezintă comportamentul cisteinei în toate straturile sistemelor acvatice naturale, mai ales că transformările fotochimice în straturile superioare sunt limitate de o serie de factori, cum ar fi: nebulozitatea, intensitatea luminii solare pe parcursul zilei, temperatura, viteza de omogenizare a straturilor de apă, refracția radiației solare incidente la trecerea dintr-o fază în alta (atmosferă-hidrosferă), ceea ce le limitează arealul de desfășurare [93].

Din literatura de specialitate este cunoscut că substanțele tiolice sunt de natură peroxidazică [8, 88] (mai activ reacționează cu H_2O_2 prezent în apele naturale, decât cu oxigenul molecular dizolvat). Totuși, reacția cu O_2 are loc, aceasta decurge în prezența catalizatorilor tipici sistemelor acvatice, ionii metalelor de tranziție (Cu, Fe). Altfel spus, substanțele tiolice participă în toate tipurile de autopurificare chimică.

Reieșind din valorile randamentului cuantic calculat ($\Phi>1$) se poate afirma că reacțiile fotochimice constituie doar prima etapă (de inițiere) în transformările Cys în apele naturale. Din acest motiv a fost studiată influența Cys asupra proceselor de autopurificare chimică: redox și radicalică.

4.1. Participarea tiolilor în autopurificarea chimică a apelor naturale prin procese redox

Pentru a aprecia aportul transformărilor redox catalitice ale tiolilor în prezența oxigenului dizolvat a fost modelat sistemul Cys-Cu(II)-OD. Premiza pentru modelarea acestui sistem a constituit-o valorile ordinelor

parțiale de reacție calculate pentru peroxidul de hidrogen în transformările fotochimice ale Cys (Tab. 3.4), conform cărora peroxidului de hidrogen îi revine cel mai mic aport la fotoliza Cys, chiar dacă acesta îndeplinește rolul de inițiator în transformările fotochimice.

Cinetica procesului a fost urmărită după modificarea concentrației grupelor -SH libere prin metoda Ellman. Rezultatele studiului cinetic au fost obținute utilizând metoda diferențială (Fig. 4.1). Prin urmare, valorile mici ale ordinelor parțiale de reacție pentru H_2O_2 pot fi explicate prin vitezele mult mai mari de interacțiune între Cys și ionii de Cu(II) comparativ cu cele de fotoliză (Fig. 4.2-4.3).

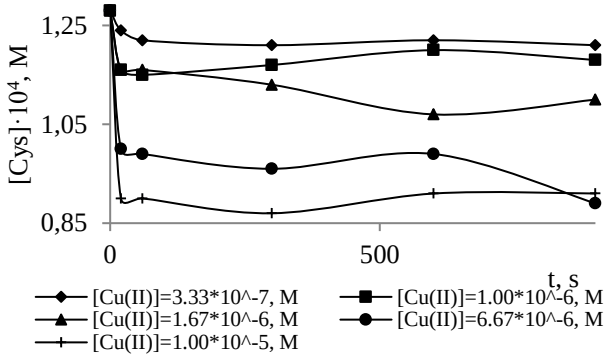


Fig. 4.1. Curbele cinetice de oxidare aerobă a cisteinei în prezența ionilor de Cu (II). [Cys]=1,28·10^{-4} M, pH=6, t=20^{0}C

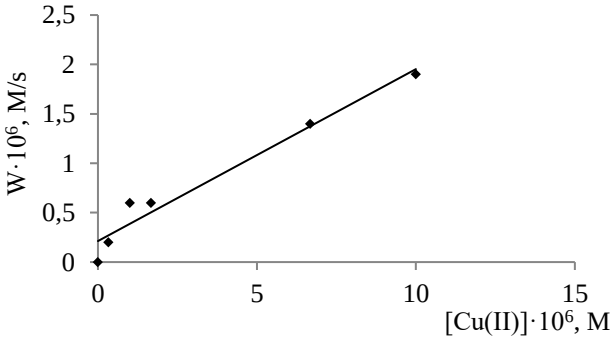


Fig. 4.2. Dependența vitezei de oxidare aerobă a cisteinei în funcție de concentrația ionilor de Cu (II).
[Cys]= 1,28·10^{-4} M, pH=6, t=20^{0}C

Analizând rezultatele obținute, rezultă că la concentrații mici ale ionilor de Cu(II) viteza de reacție este proporțională cu concentrația acestora, iar odată cu mărirea concentrației ionilor de Cu(II) viteza tinde spre echilibru (Fig. 4.2). Aceeași legitate se respectă și în cazul variației concentrației de cisteină în sistem (Fig. 4.3).

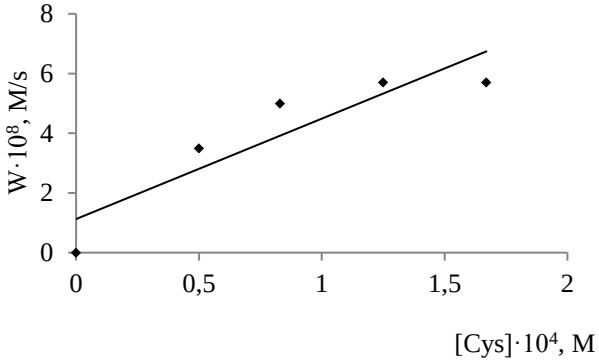


Fig. 4.3. Dependența vitezei de oxidare aerobă a cisteinei în funcție de concentrația ionilor de Cu(II).
[Cu(II)]= $3{,}33\cdot10^{-7}$ M, pH=6, t=20^0C

Analizând forma curbelor cinetice, se observă o ușoară creștere a concentrației grupelor -SH în timp, iar apoi o diminuare, fapt ce indică asupra desfășurării altor procese decât cele de oxidare a Cys (Fig. 4.1). Cercetările privind interacțiunea dintre compușii tiolici și ionii metalelor de tranziție, indică asupra desfășurării unei reacții de complexare neobișnuite, având un caracter oxidoreducător [6, 8, 102].

Astfel, studiul efectuat în condiții anaerobe pe exemplul glutationului redus (GSH) și a ionilor de cupru (II) a arătat că mecanismul de complexare decurge în 3 etape [8]:

- ✓ în prima treaptă are loc reducerea ionilor de Cu(II) până la Cu(I):
  $2R\text{-}SH + 2Cu^{2+} \rightarrow 2Cu^{+} + R\text{-}S\text{-}S\text{-}R + 2H^{+}$ (4.1)
- ✓ în etapa a doua are loc adiția a două molecule de tiol, cu formarea compusului complex instabil:
  $Cu^{+} + 2R\text{-}S^{-} \leftrightarrow (R\text{-}S^{-})_2Cu^{+}$ (4.2)
- ✓ în etapa finală din compusul complex format se eliberează o moleculă de R-SH cu formarea mercaptidei stabilepuțin solubile:
  $(R\text{-}S^{-})_2Cu^{+} \rightarrow R\text{-}S^{-} + (R\text{-}S^{-})Cu^{+}$ (4.3)

Pentru confirmarea acestui mecanism, în condiții aerobe, a fost determinată compoziția compusului complex format de cisteină și ionii de Cu(II) utilizând metoda seriilor izomolare [89, 90]. Metoda constă în prepararea soluțiilor ambelor componente de aceeași concentrație inițială și apoi amestecarea lor în anumite proporții, suma concentrațiilor reagenților într-un volum prestabilit rămâne constantă. Caracteristica principală ce demonstrează formarea compusului complex este absorbanța (A) amestecurilor preparate.

Inițial a fost înregistrat spectrul de absorbție al amestecului de cisteină și ionii de Cu(II) și s-a determinat că acesta are maxim de absorbție în domeniul UV, la lungimea de undă λ=215 nm (Fig. 4.4).

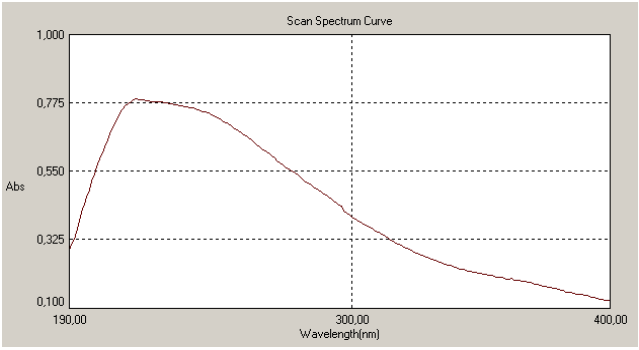


Fig. 4.4. Spectrul de absorbție al compusului complex a ionilor de Cu (II) cu cisteina

Ulterior, a fost măsurată absorbanța tuturor amestecurilor preparate. În baza rezultatelor obținute a fost construită dependența absorbanței de raportul concentrațiilor molare ale substanțelor reactante (Fig. 4.5).

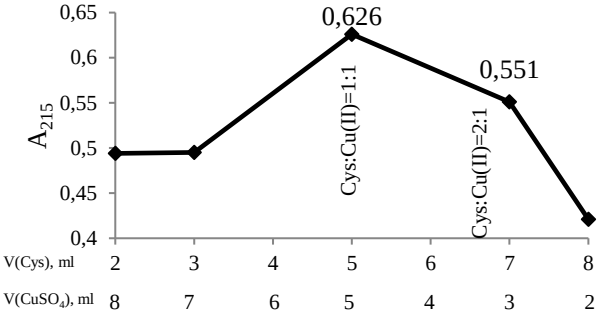


Fig. 4.5. Absorbanța compusului complex a ionilor de Cu (II) cu cisteina. $[Cys]_0=[Cu(II)]_0= 7\cdot10^{-4}$ M

Reieșind din valorile absorbanțelor (Fig. 4.5) putem constata că cisteina, în condiții aerobe,formează cu ionii de Cu(II) doi compuși complecși mai stabili, cea mai stabilă compoziție a compusului complex format dintre cisteină și ionii de Cu(II) corespunde raportului molar 1:1, care are absorbanța maximală de 0,626 (raport volumetric 5 ml (Cys):5 ml (Cu(II)). Cel de-al doilea compus cu stabilitatea mai mică corespunde raportului molar Cys:Cu(II)= 2:1, valoarea absorbanței 0,551.

În scopul confirmării mecanismului de complexare a cisteinei cu ionii Cu(II) a fost aplicată și metoda analitică de determinare a conținutului ionilor de Cu(II) în amestec, cu dietilditiocarbamat de sodiu (DDTCNa). Metoda presupune construirea curbei de calibrare, utilizând în calitate de soluție standard soluția de $CuSO_4$ (Fig. 4.6). Din dreapta curbei de calibrare a fost dedusă ecuația dreptei ($y = 0{,}0729x + (5 \cdot 10^{-5})$), pentru care R^2=0,9999.

Ulterior, au fost amestecate, în raport molar 1:1, soluțiile de Cys și $CuSO_4$ cu concentrațiile inițiale: $1{,}67 \cdot 10^{-4}$ M și $1{,}87 \cdot 10^{-4}$ M și a fost măsurată absorbanța compusului complex format de ionii de Cu(II) și DDTCNa. Valoarea absorbanței măsurate (0,099), imediat după amestecarea soluțiilor, a confirmat reducerea ionilor de Cu(II) la Cu(I), prin depistarea concentrației remanente în sistem a ionilor de Cu(II) ($1{,}36 \cdot 10^{-5}$ M).

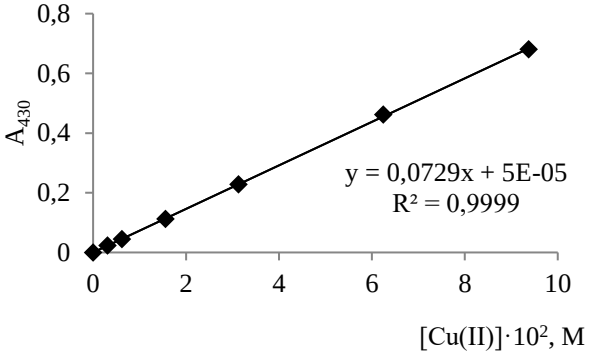
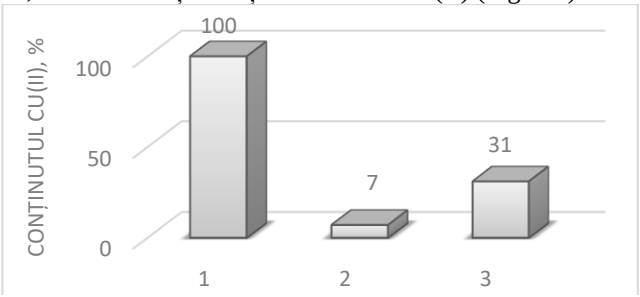


Fig. 4.6. Curba de calibrare pentru determinarea conținutului ionilor de Cu(II) cu dietilditiocarbamat de sodiu

De asemenea, în urma observării vizuale, s-a constatat formarea ionilor de Cu(I) la etapa de adăugare a soluției de bază, deoarece ionii de Cu(I) formează compuși complecși instabili de culoare galbenă cu NH_3.

Peste 10 min, iarăși a fost măsurată absorbanța amestecului (0,417) de Cys și $CuSO_4$ și s-a constatat că ionul complex ($[(R\text{-}S^-)_2Cu^+]$) se descompune, deoarece crește conținutul ionilor Cu(II) (Fig. 4.7).



1-conținutul ionilor Cu (II) până la amestecarea soluțiilor, %
2- conținutul remanent al ionilor Cu (II) imediat după amestecarea soluțiilor, %
3- conținutul ionilor Cu (II) după 10 minute de la amestecarea soluțiilor, %

Fig. 4.7. Dinamica conținutului ionilor de Cu(II)în amestec cu soluția de cisteină, în raport molar 1:1

Așadar, a fost confirmat că Cys, în condiții aerobe, interacționează cu ionii de Cu(II) conform mecanismului prezentat de ecuațiile 4.1-4.3. Conform [8, 26, 103], a III-a etapă de interacțiune dintre tioli și ionii de Cu(II) presupune două reacții competitive, formarea mercaptidei puțin solubile și stabile la acțiunea oxigenului și cealaltă presupune formarea compușilor complecși capabili să adiționeze oxigenul molecular, rolul căruia se rezumă la oxidarea formei reduse a metalului, altfel spus viteza procesului este limitată de concentrația ionilor metalelor grele.

Astfel, a III-a etapă de formare a mercaptidei stabile (ec. 4.3) concurează cu altă etapă (a IV-a, ec. 4.4-4.5), în care compusul complex puțin stabil ($Cu^+(RS^-)_2$) se oxidează, adiționând o moleculă de oxigen și transformându-se în compus complex cu transfer parțial de sarcină.

$$[Cu^+(RS^-)_2] + \boldsymbol{O_2} \rightarrow [CuO_2^+(RS^-)_2] \quad (4.4)$$

$$[CuO_2^+(RS^-)_2] + [Cu^+(RS^-)_2] \rightarrow 2Cu^+ + 2R - S - S - R + 2\boldsymbol{H_2O} \quad (4.5)$$

La rândul lor, complecșii cu transfer parțial de sarcină sunt de 2 tipuri [88, 103]:

1. **Tip peroxidazic**- în care domină formele Cu^+/Cu^{3+} și are loc transferul a 2 electroni. Specific pentru acest tip este faptul că compusul complex inițial trebuie să conțină cele 2 poziții "potențial" vacante libere, pentru a asigura transferul electronilor de către ligand. În acest caz, în interiorul sferei de coordinare a metalului se formează radicalii tiil ($R\dot{S}$), care prin

recombinare dereglează posibilitatea întoarcerii electronului la donor, astfel compusul complex se distruge:

$$[Cu^{+}(RS^{-})_2] + \boldsymbol{O_2} \rightarrow [CuO_2^{+}(RS^{-})_2] \quad (4.6)$$

$$[CuO_2^{+}(RS^{-})_2] \rightarrow Cu^{+} + R - S - S - R + \boldsymbol{H_2O_2} \quad (4.7)$$

2. **Tip superoxid**- în care domină formele Cu^{+}/Cu^{2+}, iar pozițiile "potențial" vacante sunt ocupate de moleculele de apă. În cazul în care ligandul este polidentat, ponderea formării complexului de tip superoxid este cu mult mai mare decât de tip peroxidazic.

Reieșind din structura aminotiolilor prezenți în apele naturale, rezultă că preponderent se formează complecși chelatici de tip superoxid [26].

Specific pentru compușii complecși de tip superoxid este formarea complecșilor binucleari, legați prin puntea de oxigen, ceea ce permite reducerea tetraelectronică a moleculei de O_2 la apă (ec. 4.4; 4.5).

Prin urmare, a 5-etapă a mecanismului constituie autooxidarea formei reduse a metalului conform următoarei reacții:

$$Cu^{+} + O_2 \rightarrow CuO_2^{+} \quad (4.8)$$

$$\text{a) } CuO_2^{+} \rightarrow Cu^{2+} + O_2^{\cdot -} \quad (4.9)$$

totodată poate avea loc și reacția:

$$Cu^{+} + O_2^{\cdot -} + 2H^{+} \rightarrow Cu^{2+} + H_2O_2 \quad (4.10)$$

$$\text{b) } CuO_2^{+} + Cu^{+} + 2H^{+} \rightarrow 2Cu^{2+} + H_2O_2 \quad (4.11)$$

Așadar, formarea compușilor complecși dintre Cys și ionii de Cu(II) decurge conform unui mecanism din 5 etape, în care rolul oxigenului se rezumă doar la autooxidarea formei reduse a metalului [88], ceea ce înseamnă că mecanismul este ciclic. În baza rezultatelor experimentale și a literaturii de specialitate, s-a constatat că se formează 2 compuși complecși, în reacții de concurență, mercaptida $[Cu^{+}(RS^{-})]$, insolubilă și stabilă la acțiunea oxigenului, pe când complexul instabil, de forma $[Cu^{+}(RS)_2^{-}]^{-}$ ușor se descompune cu oxidarea substanței tiolice în disulfură, prin formarea compusului complex cu transfer parțial de sarcină, în care forma redusă a metalului se eliberează și apoi se regenerează în prezența oxigenului.

În baza legităților deduse se poate constata că substanțele tiolice sunt de tip peroxidazic, mercaptidele formate $[Cu^{+}(RS^{-})]$ sunt indiferente la acțiunea oxigenului, dar ușor se oxidează în prezența peroxidului de hidrogen [26, 88, 103].

Substanțele tiolice scot cu ușurință ionii metalelor de tranziție din circuitul lor hidrochimic, inhibând astfel procesele redox-catalitice de autopurificare, totodată dereglând sistemele enzimatice ale hidrobionților, în care sunt prezenți ionii metalelor de tranziție.

4.2. Influența cisteinei asupra proceselor de autopurificare radicalică

Dintre toate tipurile de autopurificare chimică (Fig. 1.3), autopurificarea radicalică este decisivă în restabilirea compoziției chimice inițiale a apelor naturale, pe contul reactivității sporite ale particulelor radicalice, formate în procesele fotochimice și cele redox. Rolul principal le revine radicalilor $O\dot{H}$, generați în principal de către peroxidul de hidrogen.

În vederea aprecierii impactului cisteinei asupra capacității de autopurificare radicalică a mediului acvatic, pe lângă parametrii cinetici determinați pentru procesele fotochimice (viteza fotolizei, constante de viteză, timpul de înjumătățire și ordine parțiale de reacție) și transformările redox(viteza de interacțiune, compoziția compușilor complecși), s-a determinat intensitatea proceselor de autopurificare radicalică prin determinarea parametrului cinetic *capacitatea de inhibiție* ($\sum k_i, S_i$).

Determinarea capacității de inhibiție se realizează printr-o metodă indirectă, care constă în utilizarea "capcanelor" de radicali. În calitate de capcană pe larg se utilizează colorantul PNDMA, care în condițiile forțate de inițiere a radicalilor $O\dot{H}$ (ec. 3.3) se decolorează [5].

Pornind de la aceea că lămpile monocromatice utilizate emit radiații la lungimile de undă 254 nm și 365 nm, s-a decis de a iradia sistemele modelate cu lampa policromatică DRT-400, spectrul efectiv de emisie a căreia include lungimea de undă 300 nm, la care peroxidul de hidrogen are maximul de absorbție.

Fiind o metodă cinetică indirectă, bazată pe principiul adaosurilor, au fost modelate 4 sisteme:

1. $PNDMA - H_2O_2 - h\nu$,
2. $Cu\ (II) - PNDMA - H_2O_2 - h\nu$,
3. $Cys - PNDMA - H_2O_2 - h\nu$,
4. $Cys - Cu\ (II) - PNDMA - H_2O_2 - h\nu$ și calculate vitezele de decolorare a soluției de PNDMA.

Sistemul I reprezintă sistemul de referință, în baza căruia se determină viteza de interacțiune a radicalilor $O\dot{H}$ cu PNDMA, valoare ce va fi comparată cu vitezele în celelalte sisteme în care vor fi adăugate substraturile Cys și ionii de Cu(II).

Conform literaturii de specialitate[6, 26, 88], ionii de Cu(II) generează radicali $O\dot{H}$, la interacțiunea cu peroxidul de hidrogen, de aceea a fost modelat al doilea sistem, în cadrul căruia au fost obținute curbele cinetice și calculate vitezele de interacțiune (Fig. 4.8).

Utilizând metoda diferențială, în baza curbelor cinetice s-a confirmat generarea unei cantități suplimentare de $O\dot{H}$ prin compararea vitezelor de

decolorare a soluției de PNDMA în sistemele în care au fost adăugați ioni de Cu(II) față de sistemul de referință I, care s-au dovedit a fi mai mari.

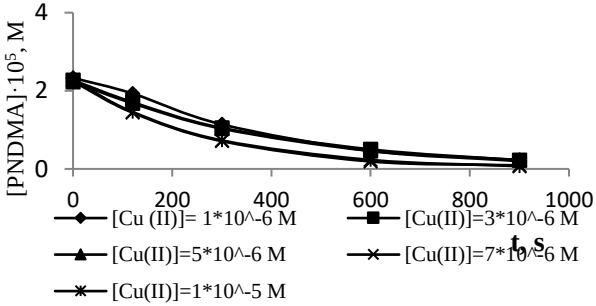


Fig. 4.8. Curbele cinetice de decolorare a soluției de PNDMA în prezența ionilor de Cu(II). [PNDMA]=2,33·10^{-5}, M, [H_2O_2]=0,01 M, t=22^{0}C, pH=5,5

Așadar, prin modelarea sistemelor I și II, au fost confirmate proprietățile catalitice ale ionilor de Cu(II). Generarea radicalilor $\dot{O}H$ decurge după un mecanism radicalic în lanț (ec. 3.4-3.8)[6, 26, 88].

Ulterior a fost modelat sistemul: $Cys - PNDMA - H_2O_2 - h\nu$, pentru a aprecia influența cisteinei asupra vitezei de decolorare a capcanei de radicali. S-a constatat că cisteina captează o parte din radicalii $\dot{O}H$, deoarece viteza de decolorare a soluției de PNDMA este mai mică comparativ cu sistemul de referință.

Pentru confirmarea legității presupuse, conform căreia cisteina captează o parte din radicalii $\dot{O}H$, a fost modelat sistemul: $Cys - Cu\,(II) - PNDMA - H_2O_2 - h\nu$. Vitezele de decolorare a soluției de PNDMA la fel s-au dovedit a fi mai mici comparativ cu sistemul de referință. Cu creșterea concentrației Cys în sistem concentrația PNDMA scade mai lent (Fig. 4.9).

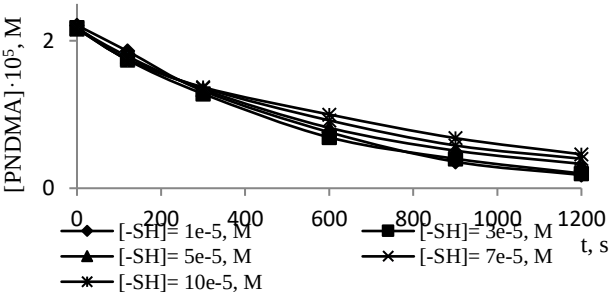


Fig. 4.9. Curbele cinetice de decolorare a soluției de PNDMA în prezența Cys. [Cu (II)]=5,00·10^{-6}, M, [PNDMA]=2,21·10^{-5}M, [H_2O_2]=0,01M, t=22^{0}C, pH=5,5

Totodată viteza mai mică de decolorare a PNDMA în prezența Cys, în sistemul IV demonstrează că complexarea ionilor de Cu(II) de către Cys duce la pierderea activității catalitice a acestor ioni.

Pentru a explica valorile mici ale vitezelor de decolorare a PNDMA în sistemele cu adaos de Cys și ioni de Cu(II), au fost scoase spectrele de absorbție în domeniul UV-VIS pentru fiecare din componente, precum și a amestecurilor lor, pentru a exclude formarea compușilor complecși dintre toate trei componente (Cys, PNDMA ,ionii Cu(II)) (Anexa 1).

Spectrele electronice de absorbție înregistrate au confirmat că între componentele din amestec nu se formează nici un compus, cu excepția compușilor complecși dintre Cys și ionii de Cu(II). Totodată s-a confirmat că colorantul PNDMA are maximul de absorbție la lungimea de undă 440 nm (Anexa 1), iar cisteina absoarbe doar în domeniul UV, în spectrul amestecului acestora, benzile de absorbție sunt bine delimitate.

Ulterior au fost înregistrate spectrele de absorbție a soluției de $CuSO_4$ și a amestecului acesteia cu PNDMA. Soluția de $CuSO_4$ nu absoarbe în domeniul 350-450 nm, interval în care absoarbe colorantul, respectiv în spectrul de absorbție a amestecului acestora, maximul de absorbție a PNDMA rămâne la lungimea de undă λ=440 nm (fiind maximal).

În final a fost obținut amestecul tuturor componentelor și au fost înregistrate spectrele de absorbție, variind concentrațiile componentelor, însă maximele de absorbție nu s-au modificat.

Așadar, în baza curbelor cinetice și a spectrelor de absorbție în domeniul UV-Vis, se poate afirma că viteza de decolorare a PNDMA este mai mică în sistemele în care este adăugată Cys din motiv că aceasta pe de o parte captează o parte de radicalii $O\dot{H}$ generați la fotoliza peroxidului de hidrogen, pe de altă parte complexează cu ionii de Cu(II), conform mecanismului redox (ec. 4.1-4.5; 4.8; 4.9).

Din motiv că în soluție este prezent H_2O_2, interacțiunea Cys cu ionii de Cu(II) se desfășoară predominant în sensul formării compusului complex în raport molar 1:1. Prin urmare, mercaptida formată interacționează cu H_2O_2 molecular, iar Cys cu radicalii liberi $O\dot{H}$, aceste procese manifestă un efect sinergic care contribuie la diminuarea echivalenților oxidativi (H_2O_2, $O\dot{H}$).

În baza valorilor vitezelor de decolorare a PNDMA în apa distilată ($W_{a.d.} = 6{,}75 \cdot 10^{-8} s^{-1}$) și în sistemul modelat $Cys - PNDMA - H_2O_2 - h\nu$ ($W = 4{,}17 \cdot 10^{-8} s^{-1}$) se poate constata că cisteina inhibă procesele de autopurificare radicalică.

O altă abordare a comportamentului cisteinei în procesele radicalice ce decurg în bazinele acvatice sunt legitățile ce țin de capacitatea sporirii sau

încetinirii proceselor de autopurificare cu creșterea concentrației substratului. Astfel a fost calculat parametrul *capacitatea de inhibiție* ($\sum k_i, S_i$) și concentrația radicalilor $O\dot{H}$, pentru sistemele modelate.

Pentru sistemul $Cys - PNDMA - H_2O_2 - h\nu$, capacitatea de inhibiție se încadrează în ordinul 10^6 s^{-1}, ceea ce corespunde apelor puternic poluate (Fig. 4.10) [8].

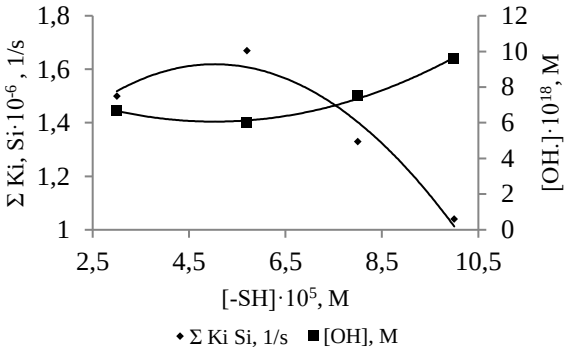


Fig. 4.10. Dependența capacității de inhibiție și concentrației radicalilor OH de concentrația grupelor -SH. $[PNDMA]_0$=2,21·10^{-5}, M, $[H_2O_2]_0$=0,01 M, t=22^{0}C, pH=5,5

Același lucru se respectă și pentru sistemul $Cys - Cu\ (II) - PNDMA - H_2O_2 - h\nu$ capacitatea de inhibiție la fel se încadrează în ordinul 10^6 s^{-1}, însă valorile sunt mai mici comparativ cu sistemul $Cys - PNDMA - H_2O_2 - h\nu$ (Tab. 4.1).

Tabelul 4.1. Capacitatea de inhibiție și concentrația radicalilor $O\dot{H}$ calculate pentru sistemele modelate

Sistem	***Cys-PNDMA-H_2O_2***		***Cys-Cu (II)-PNDMA-H_2O_2***	
$[-SH]\cdot 10^5, M$	$\sum k_i S_i, \cdot 10^{-6}, 1/_S$	$[O\dot{H}] \cdot 10^{18}, M$	$\sum k_i S_i \cdot 10^{-6}, 1/_S$	$[O\dot{H}] \cdot 10^{18}, M$
3,0	1,50	6,7	1,43	7,1
5,0	1,67	6,0	1,61	6,2
8,0	1,33	7,5	1,10	9,1
10,0	1,04	9,6	0,90	11,1

Important este faptul că se observă o tendință de scădere a capacității de inhibiție cu creșterea concentrației substratului, însă nesemnificativă. Acest lucru induce la concluzia că produșii de oxidare rezultați la fotolizele directă și indusă a cisteinei generează radicali, probabil și radicaliiȮH însă aceștia se consumă pentru oxidarea ulterioară a produșilor fotooxidărilor.

Ținând cont de condițiile experimentului (agitare, distanța mică de la sursa de radiație), radicalii ȮH generați imediat se ciocnesc cu produșii de oxidare a cisteinei, fără a contribui la decolorarea PNDMA.

Așadar, în baza rezultatelor experimentale obținute se poate constata că cisteina, în condițiile apelor naturale, va inhiba procesele de autopurificare radicalică. Deși substanța tiolică se supune tuturor tipurilor de fotoliză, constantele de viteză nu sunt suficient de mari pentru ca aceste procese să domine, față de transformările redox-catalitice ale Cys cu ionii metalelor de tranziție (Cu, Fe).

Altfel spus, pe de o parte cisteina se supune fotolizei directe și probabil generează o cantitate mică de radicali, inclusiv și ȮH, dar totodată, se supune și fotolizei induse, consumând radicalii ȮH generați de peroxidul de hidrogen, ceea ce poziționează Cys ca reducător. Reieșind din valorile constantelor de viteză ale fotolizei induse, se poate afirma că acest tip de fotooxidare va domina, respectiv fotolizei directe îi va reveni un aport minimal, adică Cys va consuma peroxidul de hidrogen prezent în apele naturale.

Concomitent au loc și procesele redox-catalitice, în care Cys participă în calitate de reducător, datorită energiei de activare joase a grupării -SH. După cum a fost determinat, aceasta fiind un compus de tip peroxidazic, totuși se oxidează cu oxigenul molecular dizolvat, pe seama ionilor metalelor de tranziție (Cu, Fe) conform unui mecanism ciclic, astfel Cys reduce ionii acestor metale, întrerupând ciclul lor hidrochimic firesc, legându-i în mercaptide stabile și puțin solubile. Numai în cazul în care este prezent peroxidul de hidrogen, aceste mercaptide se distrug, ceea ce iarăși duce la micșorarea concentrațieioxidantului.

Prin urmare, în condițiile apelor naturale, cisteina va inhiba toate tipurile de autopurificare chimică: fotochimică, redox-catalitică și radicalică.

Așadar, complexitatea compoziției apelor naturale, determină un număr mare de procese de diferită natură ce se desfășoară concomitent. În capitolul precedent au fost deduse unele legități de transformare a tiolilor autohtoni, pe exemplul cisteinei, pe cale fotochimică. Însă, este evident că tiolii participă și în alte procese de autopurificare. Mai mult ca atât, parametrii cinetici calculați pentru procesul de fotoliză indusă a cisteinei au arătat

indirect, că concomitent cu fotoliza decurg și alte procese chimice, cu viteze mai mari și care nemijlocit influențează intensitatea fotolizei.

Din literatura de specialitate se cunoaște că tiolii, fiind de natură peroxidazică, pot interacționa cu oxigenul dizolvat doar în prezența catalizatorilor. Mecanismul de interacțiune este unul specific constituit din două tipuri de reacții: de complexare și redox. Mecanismul de complexare a fost determinat pentru glutation și ionii de Cu(II) în condiții anaerobe, determinându-se 3 etape: reducerea ionului metalului de tranziție și oxidarea tiolului până la disulfură; interacțiunea ionului de metal redus cu moleculele de tiol cu formarea compușilor complecși instabili și în ultima etapă are loc eliberarea unei molecule de tiol din complexul instabil, cu formarea unei mercaptide puțin solubile în apă, indiferentă la acțiunea oxigenului dizolvat.

Dat fiind că transformările fotochimice ale cisteinei au fost studiate în condiții aerobe, transformările redox la fel au fost cercetate în prezența oxigenului dizolvat. Rezultatele cercetării obținute la modelarea sistemului Cys-Cu(II)-O_2 au confirmat că interacțiunea dintre tiol și ionii de metal decurge cu viteze mult mai mari decât pentru fotoliză. A fost stabilit că la concentrații mici ale ionilor de Cu(II) (10^{-6}M), viteza de interacțiune este proporțională cu concentrația acestora în sistem, indicând astfel că anume ionii de Cu(II) sunt determinanți asupra intensității procesului de interacțiune.

Pentru a verifica probabilitatea decurgerii complexării prin mecanismul descris anterior în condiții anaerobe, inițial a fost aplicată metoda seriilor izomolare. Spectrul de absorbție al amestecului de cisteină și ionii de Cu(II) a confirmat formarea unui compus complex la lungimea de undă λ=215 nm.Rezultatele metodei aplicate atestă formarea a doi compuși complecși, unul cu stabilitate medie, în raport molar, metal: ligand, 1:2 și cel mai stabil corespunde raportului molar 1:1. Astfel, depistarea acestor compuși complecși denotă că în condiții aerobe tiolii interacționează cu ionii metalelor de tranziție printr-un mecanism specific constituit din trei etape.

Ținând cont de prezența oxigenului molecular în mediul apos și a datelor privind oxidarea catalitică a tiolilor de către oxigenul dizolvat, a fost aplicată o metodă fizico-chimică de determinare a concentrației remanente a ionilor de Cu(II). Valorile absorbanței, măsurate în timp, a compusului format cu ionii de Cu(II), au atestat o creștere a concentrației acestora. Regenerarea ionilor de Cu(II) denotă asupra faptului că compusul complex format cu cisteina, în raport molar 2:1 (ligand:metal) se descompune, cu oxidarea tiolului și regenerarea ionului metalului. La nivel cantitativ, peste 10 minute de reacție are loc regenerarea a 31% a ionilor de Cu(II).

Astfel, s-a constatat că în condiții aerobe, mecanismul de interacțiune a tiolilor, pe exemplul cisteinei, cu ionii metalelor de tranziție, pe exemplul ionilor de Cu(II), este constituit din mai multe etape. Reacția de complexare este neobișnuită, având un caracter redox. La prima etapă are loc reducerea ionilor de Cu(II) la Cu(I) și oxidarea tiolilor la disulfură. A 2-a etapă presupune formarea compușilor complecși instabili, în raport molar, ligand:metal de 2:1. În prezența oxigenului dizolvat, la etapa a 3-a decurge încă o reacție concurentă cu cea de formare a mercaptidei. Reacția concurentă presupune formarea unui compus complex cu transfer parțial de sarcină de tip superoxid. Formarea acestui complex oxigenat invocă oxidarea ligandului și autoregenerarea metalului în grad maximal de oxidare.

Prin urmare, în prezența oxigenului dizolvat, mecanismul de interacțiune a tiolilor cu ionii metalelor de tranziție este ciclic, constituit din 5 etape, iar rolul oxigenului constă în regenerarea formei reduse a ionului metalului.

Pentru formarea unei imagini clare despre influența tiolilor asupra proceselor de autopurificare chimică a fost studiată și influența acestora asupra proceselor radicalice de autopurificare. Radicalii $O\dot{H}$ sunt cea mai reactivă specie a oxigenului, fiind generați de peroxidul de hidrogen. Astfel, utilizând o metodă cinetică indirectă, cu utilizarea capcanei specifice pentru radicali, colorantul PNDMA, a fost cercetată influența cisteinei asupra proceselor de generare a acestor radicali. Deoarece radicalii liberi se formează în toate tipurile de procese chimice de autopurificare (oxidare, fotoliză), au fost modelate diferite sisteme necatalitice și cu adăugarea ionilor de Cu(II), principalul catalizator în procesele ecochimice, care se află în stare omogenă. Rezultatele au confirmat proprietățile catalitice de generare a unor cantități suplimentare de radicali $O\dot{H}$ la fotoliza peroxidului de hidrogen ale ionilor de Cu(II).

Parametrii cinetici calculați pentru sistemele în care s-a adăugat tiol indică asupra capacității de inhibiție de către cisteină a proceselor radicalice. Pentru domeniul de concentrație a cisteinei de ordinul 10^{-5}M, conform parametrului *capacitatea de inhibiție*, sistemele modelate corespund apelor puternic poluate. Altfel spus, prezența cisteinei în concentrațiile date va avea un impact negativ asupra proceselor radicalice de autopurificare, deoarece tiolul va consuma radicalii liberi formați.

Totodată, s-a observat că cu creșterea concentrației de cisteină, valorile aceluiași parametru scad, respectiv concentrația staționară a radicalilor $O\dot{H}$ se mărește. Observația dată ar putea fi explicată de fotoliza cisteinei și anume de produsele fotooxidării, care ar putea fi la fel radicali liberi.

Această presupunere este fortificată și de valorile randamentului cuantic supraunitare ale fotolizei cisteinei.

Așadar, au fost stabilite mecanismele de interacțiune a cisteinei în procesele redox catalitice și s-a depistat că aceasta poate fi oxidată de oxigenul dizolvat în prezența ionilor metalelor de tranziție. Însă, în urma acestei reacții, circa 70% din ionii metalelor sunt eliminați din circuitul lor hidrochimic, sub forma mercaptidelor puțin solubile, care sunt invariabile la acțiunea oxigenului dizolvat. Deasemenea, s-a stabilit că cisteina inhibă procesele de autopurificare radicalică, consumând radicalii liberi din mediu.

5. MONITORINGUL CONȚINUTULUI SUBSTANȚELOR TIOLICE ÎN UNELE APE DE SUPRAFAȚĂ

Pentru evaluarea corectă a impactului tiolilor asupra proceselor ecochimice din apele naturale este nevoie de cercetat legitățile de transformare a tiolilor în sisteme reale. În acest scop, în perioada anilor 2015-2019 a fost efectuat monitoringul parametrilor ce caracterizează starea redox a apelor, precum și unii parametri hidrochimici clasici.

Astfel, în perioada menționată a fost apreciată starea redox a unor ape de suprafață ce fac parte din bazinul hidrografic al fluviului Nistru. Apele naturale de suprafață, convențional sunt divizate în două grupe [1]:

1. sisteme lotice (râuri), reprezentate de apele curgătoare,
2. sistemele lentice (lacuri), ape formate în urma umplerii cu apă a depresiunilor naturale din scoarța terestră.

Râurile se deosebesc de lacuri printr-o serie de particularități, dintre care:

- ✓ schimbul energic de substanțe dintre apă și solul sau rocile cu care vine în contact,
- ✓ dependența strânsă dintre regimul acvatic și condițiile climaterice și fizico-geografice,
- ✓ legătura reciprocă dintre regimul acvatic și cel hidrochimic,
- ✓ interacțiunea apei cu atmosfera.

Prin urmare, pentru depistarea unor legități ecochimice ale compușilor tiolici în apele de suprafață dulci, în calitate de obiect de studiu au fost selectate 5 obiecte acvatice: 3 râuri (Nistru, Răut, Ichel) și 2 lacuri de acumulare (Ghidighici, Dănceni).

A fost monitorizat conținutul compușilor tiolici, a peroxidului de hidrogen, potențialul de oxido-reducere (Eh), pH-ul, temperatura, conținutul sulfați-ionilor. Probele au fost prelevate sezonier, cu o intensitate de 5-7 ori pe an, din 7 prize de captare, conform metodologiilor în vigoare (Fig. 2.4)[5].

Concentrațiile depistate ale compușilor tiolici au variat în toate prizele de captare, în limitele 10^{-5}-10^{-6}M. Cele mai mari concentrații au fost determinate în afluenții fluviului Nistru, râurile Răut și Ichel (Fig.5.1-5.2).

Din motiv că, în mod natural, în compoziția apelor de suprafață se regăsesc și acizi humici (AH), substanțe macromoleculare, ce conțin grupe cromofore, probele de apă au fost trecute prin filtru, cu dimensiunea porilor 0,45μm, pentru a înlătura interferența acestora la determinarea optică a grupelor -SH libere prin metoda derivativă Ellman [104, 105].

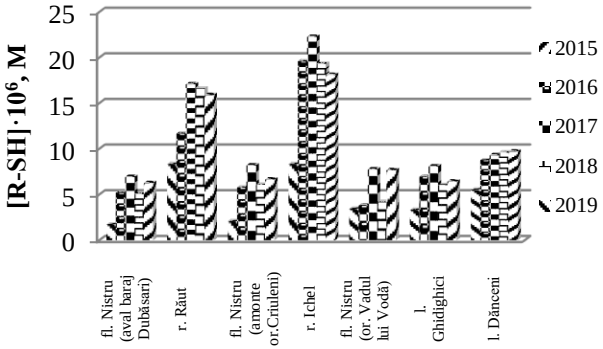


Fig. 5.1. Dinamica conținutului de compuși tiolici determinați în probele nefiltrate,în bazinele acvatice cercetate, pe parcursul anilor 2015-2019

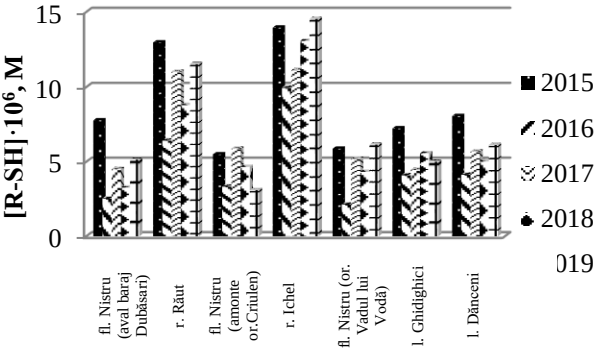


Fig. 5.2. Dinamica conținutului de compuși tiolici determinați în probele filtrate, în bazinele acvatice cercetate, pe parcursul anilor 2015-2019

Rezultatele obținute au indicat despre prezența substanțelor humice în apele naturale (Fig. 5.1), deoarece după filtrarea probelor, conținutul grupelor -SH determinate a scăzut în mediu, în limita aceluiași ordin (10^{-6}M), cu 23,5% (Fig. 5.2).

5.1. Conținutul compușilor tiolici în sisteme lotice

5.1.1. Conținutul compușilor tiolici în fluviul Nistru

Pe cursul fluviului Nistru au fost prelevate probe din 3 puncte de captare, pentru a urmări dinamica tiolilor și totodată pentru a stabili influența, celor doi afluenți, Răut și Ichel asupra compoziției chimice ale apelor fluviului:

1) aval barajul din Dubăsari și amonte de râul Răut;
2) amonte or. Criuleni, aval de râul Răut și amonte de râul Ichel;
3) or. Vadul lui Vodă, aval râul Ichel.

În perioada monitorizării, în apele nistrene, concentrația tiolilor a variat într-un interval îngust, în limita ordinului 10^{-6}M (Tab. 5.1), cu excepția anului 2015, pe perioada de vară, când a fost înregistrat un conținut de substanțe tiolice de ordinul 10^{-5} M (Fig. 5.3-5.5).

Tabelul 5.1. Mediile multianuale ale concentrației substanțelor tiolice din apele fluviului Nistru, în perioada anilor 2015-2019

Punct de captare	[R-SH]·10⁶, M					Media ·10⁶ M
	2015	2016	2017	2018	2019	
fl. Nistru, (aval baraj Dubăsari)	7,78	2,54	4,50	3,26	5,15	4,65
fl. Nistru, (amonte or. Criuleni)	5,50	3,34	5,88	4,65	3,09	4,49
fl. Nistru, (or. Vadul lui Vodă)	5,88	2,13	5,19	4,32	6,15	5,35

Comparând concentrațiile medii anuale ale tiolilor pe cursul fluviului, se atestă inițial o ușoară diminuare a conținutului acestora, după deversarea în Nistru a râului Răut, iar apoi o ușoară creștere a conținutului de tioli, după deversarea celui de-al doilea afluent, râul Ichel.

Activitatea biologică a hidrobionților este influențată direct de factorii de mediu, în special de temperatură. Prin urmare, activitatea biologică maximă este înregistrată vara, când temperatura sistemelor acvatice atinge valori optimale, adecvate valorii biologice de creștere și dezvoltare ale hidrobionților. Așadar, în lipsa factorului antropic, caracteristic apelor naturale de suprafață este dinamica sezonieră a compușilor tiolici.

În primul punct de captare (aval baraj din Dubăsari) s-a depistat variație sezonieră firească în perioada anilor 2015-2017, înregistrându-se concentrații maxime ale tiolilor vara. În ultimii doi ani de monitoring, concentrații maxime au fost înregistrate primăvara, probabil din cauza

condițiilor meteorologice de creștere mai pronunțată a temperaturilor în această perioadă (Fig. 5.3).

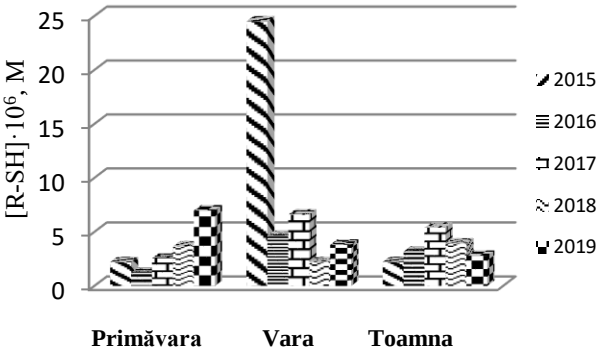


Fig. 5.3. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tioliceîn punctul de prelevare fl. Nistru (aval baraj Dubăsari) pe parcursul anilor 2015-2019

Astfel, pe parcursul anilor 2018-2019, se atestă o concentrație maximă a tiolilor pe timp de primăvară, grație creșterii temperaturii mediului ambiant, care determină intensificarea proceselor biochimice, în special a celor metabolice, ale hidrobionților (Fig. 5.3). Pe timp de vară, însă, această legitate nu se respectă, astfel că valorile conținutului de compuși tiolici determinați sunt mai mici, în pofida faptului că temperatura apelor naturale avea valori mai ridicate. Lipsa dependenței directe între concentrația tiolilor și valorile temperaturii se datorează situației meteorologice pe timp de vară, în care au predominat precipitațiile atmosferice. Ploile reprezintă surse externe importante de oxidanți în apele naturale, precum peroxidul de hidrogen (H_2O_2) și radicalii liberi (RL)[106, 107].

În a doua priză de captare pe cursul Nistrului (amonte or. Criuleni) s-a depistat variația sezonieră a tiolilor în toată perioada de monitoring (Fig. 5.4), cu excepția anilor 2016 și 2019, posibil din cauza influenței apelor râului Răut (anul 2016), care au perturbat intensitatea proceselor de autopurificare ale apelor fluviului Nistru (Fig. 5.2), iar în anul 2019 din cauza precipitațiilor atmosferice din luna iunie.

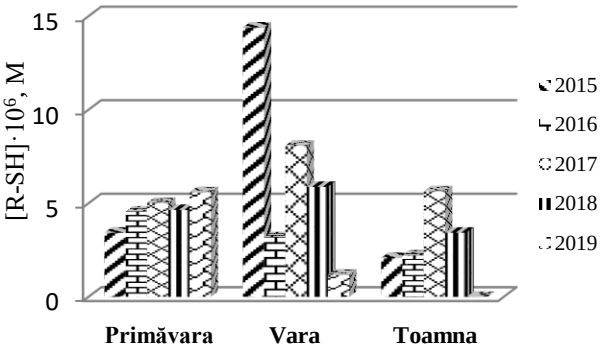


Fig. 5.4. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tioliceîn punctul de prelevare fl. Nistru (amonte or. Criuleni) pe parcursul anilor 2015-2019

Pe cursul fluviului, în al 3-lea punct de captare (or. Vadul lui Vodă), pe parcursul a toți 5 ani de monitoring s-a atestat dinamica sezonieră a conținutului de tioli (Fig. 5.5).

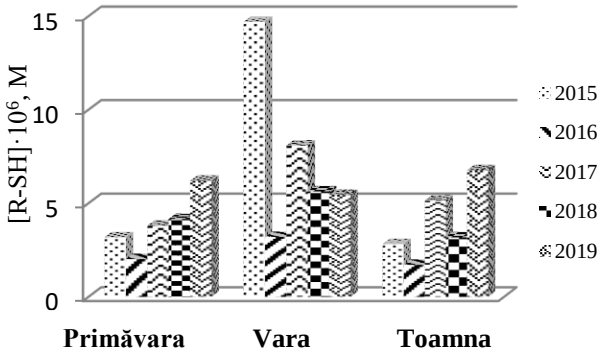


Fig. 5.5. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în punctul de prelevare fl. Nistru (or. Vadul lui Vodă) pe parcursul anilor 2015-2019

Pe parcursul anului 2019 s-a depistat o concentrație maximă toamna. Această creștere considerabilă ar putea fi datorată deversării apelor râului Ichel în Nistru, deoarece, în amonte de gura de vărsare a râului Ichel, conținutul de tioli în apele Nistrului este egal cu 0 (Fig. 5.4).

Așadar, pe cursul fluviului Nistru, în baza variațiilor sezoniere depistate, se poate concluziona asupra provinienței naturale a tiolilor în apele acestuia.Variația într-un interval mic a concentrației (10^{-5}-10^{-6} M), indică indirect starea redox a apelor Nistrului, respectiv asupra prezenței echivalenților oxidativi, îndeosebi a peroxidului de hidrogen, deoarece substanțele tiolice sunt echivalenți reducători de tip peroxidazic.

Pentru evaluarea impactului substanțelor tiolice asupra stării redox a apelor naturale ale fluviului Nistru, au fost analizate corelațiile dintre concentrația compușilor tiolici și parametrii ecochimici: potențialul de oxido-reducere (Eh), parametrul rH, conținutul de H_2O_2 și concentrația staționară a radicalilor $\dot{O}H$.

Au fost stabilite dependențe inverse pronunțate între conținutul de tioli, potențialul de oxido-reducere (Eh) și parametrul rH, în priza de captare aval baraj din Dubăsari (Fig. 5.6). Aceste dependențe confirmă caracterul reducător al tiolilor și influența lor asupra stării redox a apelor naturale.

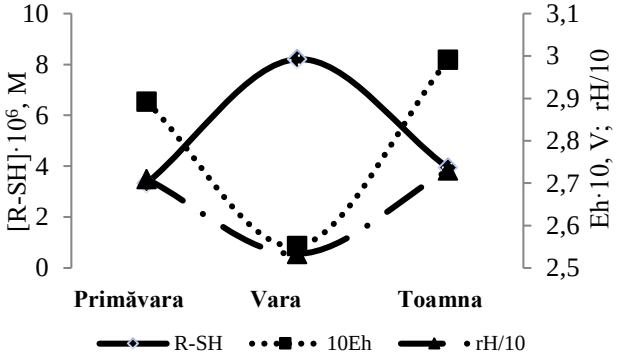


Fig. 5.6. Variația sezonieră multianuală a compușilor tiolici, potențialului de oxido-reducere (Eh) și a parametrului rH în punctul de prelevare fl. Nistru (aval baraj Dubăsari) pe parcursul anilor 2015-2019

Dependența depistată se atenuează pe cursul fluviului, astfel că în următoarele 2 prize de captare, se observă o creștere a mediei parametrilor Eh și rH pe parcursul anului, probabil din cauza că în fluviul Nistru se revarsă cei doi afluenți, Răut și Ichel, care alimentează apele nistrene cu cantități suplimentare de echivalenți atât oxidativi, cât și reducători.

Deasemenea a fost calculat *coeficientul de corelație liniară Pearson* (R) și stabilit tipul corelației (Anexa 2) pentru dependențele dintre concentrația compușilor tiolici și parametrii ecochimici sus menționați (Tab. 5.2).

Pe perioada monitorizării, în toate 3 prize de captare, pe cursul fluviului Nistru s-a înregistrat o corelație liniară negativă (invers proporțională) între conținutul compușilor tiolici și parametrii Eh și rH (Tab. 5.2). La valorile pH-ului apelor fl. Nistru (cca 8,0-8,5), gruparea tiolică (-SH) disociază cu eliberarea protonului, influențând direct valorile parametrilor redox (Eh, rH), determinați potențiometric (ec. 3.1).

Tabelul 5.2. Corelațiile dintre concentrația compușilor tiolici și parametrii ecochimici (Eh, rH, $[H_2O_2]$, $[O\dot{H}]$), monitorizați pe parcursul anilor 2015-2019, pe cursul fl. Nistru

Priza de captare	Parametrul monitorizat	Media multianuală			Coef. de corelație liniară Pearson, R	Tipul corelației
		Primăvara	Vara	Toamna		
fl. Nistru, aval baraj Dubăsari	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$, M	3,33	8,21	3,94	-	-
	Eh, mV	289,20	255,18	299,08	-0,95	foarte puternică
	rH	27,10	25,33	27,30	-0,98	foarte puternică
	$[H_2O_2]\cdot10^7$, M	1,65	1,50	2,51	0,52	moderată
	$[O\dot{H}]\cdot10^{17}$, M	7,71	7,16	4,76	0,23	foarte slabă
fl. Nistru, amonte or. Criuleni	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$, M	4,15	6,54	2,67	-	
	Eh, mV	290,23	304,35	327,70	-0,50	slab moderată
	rH	26,84	27,75	28,43	-0,30	foarte slabă
	$[H_2O_2]\cdot10^7$, M	1,52	1,72	2,26	-0,61	moderată
	$[O\dot{H}]\cdot10^{17}$, M	88,89	5,18	6,80	-0,15	foarte slabă
fl. Nistru, or. Vadul lui Vodă	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$, M	3,87	7,41	3,92	-	
	Eh, mV	290,76	291,68	318,46	-0,46	slab-moderată
	rH	26,99	26,44	27,86	-0,79	puternică
	$[H_2O_2]\cdot10^7$, M	1,44	1,84	2,12	0,10	foarte slabă
	$[O\dot{H}]\cdot10^{17}$, M	4,44	4,72	12,47	-0,46	slab-moderată

Deci, tipul corelației negativă indică asupra faptului că variația compușilor tiolici direct influențează potențialul redox al apelor naturale,

aceștia fiind agenți reducători puternici, însă grație variației mici a concentrației tiolilor, aceștia nu provoacă efecte negative pronunțate.

În cazul corelării tiolilor cu concentrația H_2O_2 și conținutul radicalilor $O\dot{H}$ s-au atestat corelații moderate (priza 1) și foarte slabe (prizele 2 și 3). În primul punct de prelevare corelațiile sunt pozitive, ceea ce indică și asupra prezenței altor compuși de natură reducătoare, cum ar fi tocoferolii, vitaminele A, D, K, carotenoidele, care nemijlocit consumă echivalenții oxidativi. În a doua priză de captare corelațiile sunt negative, fapt ce indică asupra oxidării tiolilor preponderent cu H_2O_2 prin mecanisme ion-moleculare, probabil cu participarea ionilor metalelor de tranziție (Cu, Fe). În a 3-a priză de captare, domină procesele de oxidare radicalică a tiolilor.

Un astfel de comportament dinamic al corelației liniare indică asupra participării substanțelor tiolice în procesele de autopurificare radicalică, precum și în cele redox-catalitice și totodată indică asupra intensității desfășurării proceselor chimice comparativ cu cele biologice, ținând cont de faptul că s-a depistat natura autohtonă a tiolilor în apele cercetate.

Lipsa corelației ar indica dominanța proceselor biologice de autopurificare, în care majoritatea concentrației tiolilor este consumată în procesele metabolice ale hidrobionților (aval baraj din Dubăsari) [108]. Pe cursul fluviului, în celelalte 2 puncte de prelevare, se observă amplificarea proceselor chimice. Inițial, tiolii se oxidează predominant prin mecanisme ion-moleculare (amonte or. Criuleni), iar apoi prin mecanisme radicalice (or. Vadul lui Vodă), probabil din cauza amestecării volumelor de apă ale Nistrului cu afluenții lui, care modifică intensitatea desfășurării proceselor biologice de autopurificare.

5.1.2. Conținutul compușilor tiolici în râul Răut

În perioada monitorizării conținutului substanțelor tiolice în apele râului Răut, principalul afluent al fluviului Nistru pe teritoriul Republicii Moldova, s-au depistat valori cuprinse în limitele ordinelor 10^{-5}-10^{-6}M, iar media anuală constituie $10{,}15 \cdot 10^{-6}$M (Tab. 5.3).

Nu s-a depistat o variație sezonieră firească pentru condițiile naturale, vara concentrație maximă, grație intensificării proceselor metabolice ale hidrobionților. Astfel că, pentru toți 5 ani de monitoring au fost depistate concentrații maxime toamna (Fig. 5.7), ceea ce indică asupra începutului proceselor de autopurificare chimică, din cauza, fie a insuficienței de H_2O_2, fie a prezenței în cantități sporite și altor compuși de tip peroxidazic.

Tabelul 5.3. Mediile multianuale ale concentrației substanțelor tiolice din apele râurilor Răut și Ichel,în perioada anilor 2015-2019

Punct de captare	[R-SH]·10^6, M					Media·10^6, M
	2015	2016	2017	2018	2019	
r. Răut	12,97	6,43	11,01	8,80	11,52	10,15
r. Ichel	13,96	9,96	11,11	13,08	14,53	12,53

Valorile ridicate ale concentrației tiolilor pot deasemenea indica asupra caracterului mixt al surselor de provinienţă, autohtone, dar și alohtone.

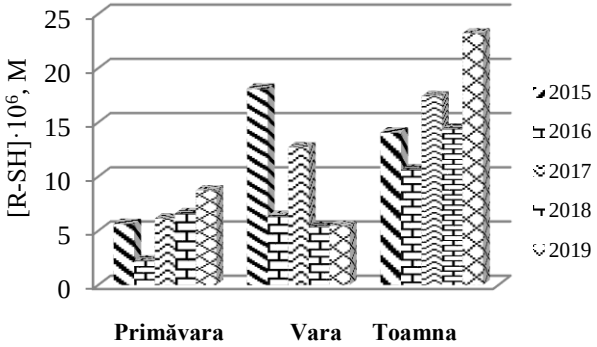


Fig. 5.7. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în punctul de prelevare r. Răut pe parcursul anilor 2015-2019

Concentrația substanțelor tiolice a fost corelată cu parametrii ecochimici (Eh, rH, [H_2O_2], [$\dot{O}H$] **)** (Tab. 5.4). Corelațiile tiolilor cu parametrii termodinamici Eh, rH sunt slab-moderate, probabil din cauza că există și alți compuși de natură reducătoare, care disociază mai puternic la valorile pH-ului apelor râului Răut, sau din cauza că în urma proceselor biochimice concomitent cu tiolii este eliminat și H_2O_2 în mediu, purtătorul echivalenților oxidativi.

În cazul corelării tiolilor cu concentrația H_2O_2 și conținutul de radicali $\dot{O}H$, s-au obținut corelații slab-moderate și moderate. Faptul dat indică asupra dominanței proceselor biologice de autopurificare în apele râului Răut, iar dintre procesele chimice, tiolii se oxidează predominant cu H_2O_2 prin procese redox neradicalice.

5.1.3. Conținutul compușilor tiolici în râul Ichel

A fost monitorizat conținutul substanțelor tiolice în alt afluent al fluviului Nistru, râul Ichel. Media multianuală a tiolilor constituie $12{,}53 \cdot 10^{-6}$ M (Tab. 5.3). S-a depistat variația sezonieră a substanțelor tiolice, cu excepția anului 2017 (Fig. 5.8).

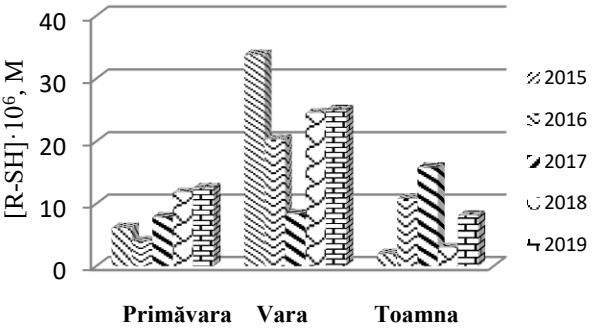


Fig. 5.8. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în punctul de prelevare r. Ichel pe parcursul anilor 2015-2019

Concentrațiile mari ale tiolilor, depistate în apele râului Ichel, se datorează prezenței acizilor humici în cantități considerabile (Fig. 5.1-5.2), apa din Ichel posedă o turbiditate înaltă, respectiv intensitatea proceselor de autopurificare fotochimică este mică, ceea ce mărește viteza desfășurării reacțiilor redox cu participarea H_2O_2, ducând astfel la micșorarea bruscă a concentrației acestui oxidant, respectiv la schimbarea stării redox.

S-a depistat o corelație inversă puternică între conținutul substanțelor tiolice și parametrii Eh, rH (Fig. 5.9, Tab. 5.4), ceea ce poate fi explicat prin concentrațiile mari ale tiolilor (10^{-5} M) în apele râului Ichel pe tot parcursul anului și influența vădită ale acestora asupra parametrului starea redox.

S-au depistat corelații pozitive moderate și puternice între concentrația tiolilor, H_2O_2 și [O$\dot{H}$], fapt care indică asupra participării nesemneficative a R-SH în procesele de autopurificare chimică, fie din motiv că domină cele biologice, sau din cauză că majoritatea tiolilor sunt adsorbiți de către acizii humici, prezenți în cantități considerabile, fapt ce limitează procesele de oxidare ale tiolilor.

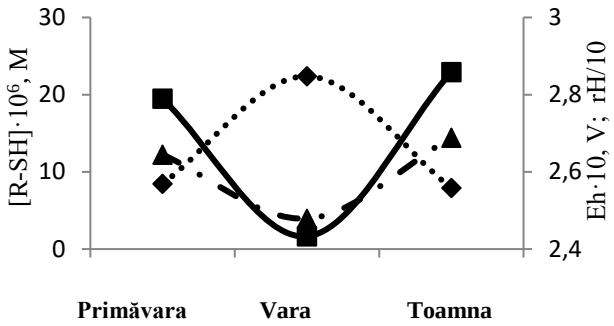


Fig. 5.9. Variația sezonieră multianuală a compușilor tiolici, potențialului de oxido-reducere (Eh) și a parametrului rH în punctul de prelevare r. Ichel, pe parcursul anilor 2015-2019

Tabelul 5.4. Corelațiile dintre concentrația compușilor tiolici și parametrii ecochimici (Eh, rH, $[H_2O_2]$, $[O\dot{H}]$), monitorizați pe parcursul anilor 2015-2019

Priza de captare	Parametrul monitorizat	Media multianuală			Coef. de corelație liniară Pearson, R	Tipul corelației
		Primăvara	Vara	Toamna		
r. Răut	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$, M	5,87	9,60	15,47	-	-
	Eh, mV	294,96	240,40	311,74	0,35	slab moderată
	rH	27,75	26,22	28,12	0,31	slab moderată
	$[H_2O_2]\cdot10^7$, M	2,65	4,45	2,56	-0,17	foarte slabă
	$[O\dot{H}]\cdot10^{17}$, M	5,14	4,77	4,90	-0,54	moderată
r. Ichel	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$, M	8,45	22,38	7,91	-	-
	Eh, mV	278,94	243,30	285,90	-0,99	foarte puternică
	rH	26,45	24,79	26,89	-0,99	foarte puternică
	$[H_2O_2]\cdot10^7$, M	1,42	2,70	2,43	0,64	moderată
	$[O\dot{H}]\cdot10^{17}$, M	2,45	2,95	1,77	0,84	puternică

Concentrațiile sporite ale acizilor humici pot explica și prezența tiolilor în concentrații de ordinul 10^{-5}M pe perioada de toamnă.

5.1.4. Influența râurilor Răut și Ichel asupra stării redox a fluviului Nistru

În urma analizei datelor experimentale multianuale a parametrilor ecochimici ([R-SH], [H_2O_2], [$O\dot{H}$]) s-a constatat că după parametrul chimic-concentrația tiolilor, râurile Răut și Ichel nu modifică esențial concentrația substanțelor tiolice în apele fluviului Nistru (Fig. 5.10-5.11).

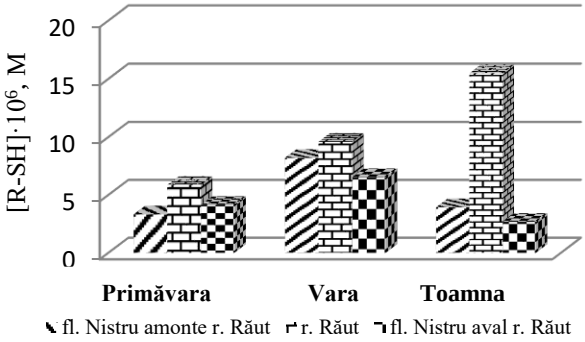


Fig. 5.10. Variația sezonieră a concentrației compușilor tiolici în obiectele acvatice monitorizate pe parcursul anilor 2015-2019

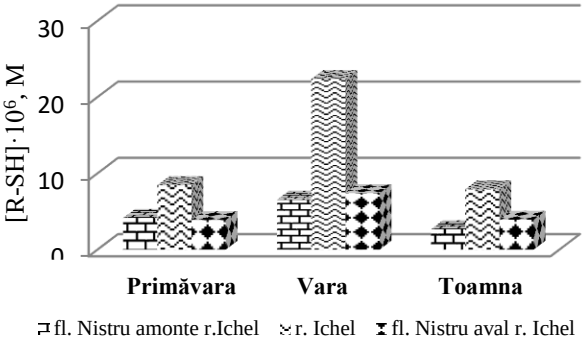


Fig. 5.11. Variația sezonieră a concentrației compușilor tiolici în obiectele acvatice monitorizate pe parcursul anilor 2015-2019

Însă, s-a observat o dependență inversă între conținutul substanțelor tiolice și a peroxidului de hidrogen la vărsarea râului Răut în fluviul Nistru (Fig. 5.12).

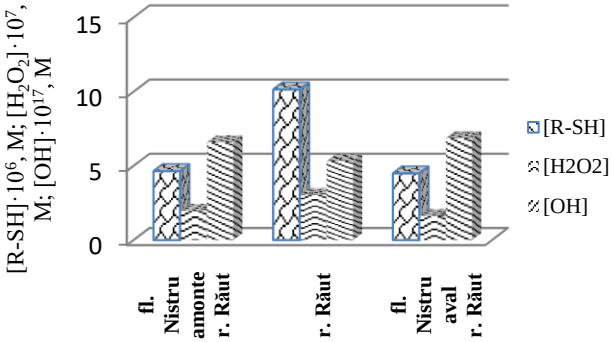


Fig. 5.12. Concentrațiile medii ale substanțelor tiolice, peroxidului de hidrogen și concentrației radicalilor OH în obiectele acvatice monitorizate pe parcursul anilor 2015-2019

În cazul râului Ichel, deasemenea nu a fost depistată influența asupra parametrilor ce caracterizează starea redox (Fig. 5.13).

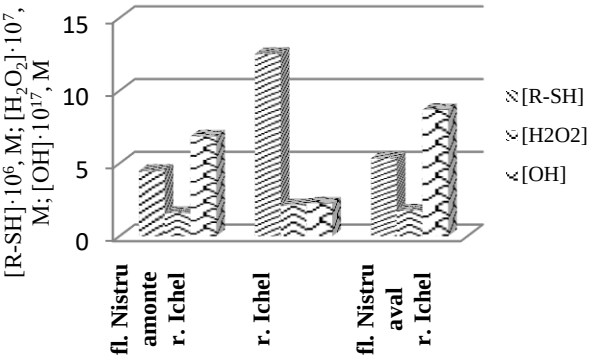


Fig. 5.13. Concentrațiile medii ale substanțelor tiolice, peroxidului de hidrogen și concentrației radicalilor OH în obiectele acvatice monitorizate pe parcursul anilor 2015-2019

Așadar, după parametrii chimici: concentrația substanțelor tiolice, a peroxidului de hidrogen și a concentrației staționare de radicali $O\dot{H}$, s-a constatat că râurile Răut și Ichel nu au o influență negativă majoră asupra stării redox a fluviului Nistru [109].

5.2. Conținutul compușilor tiolici în sisteme lentice

5.2.1. Conținutul compușilor tiolici în lacul Ghidighici

Concentrația compușilor tiolici a fost monitorizată în două lacuri de acumulare Ghidighici și Dănceni, construite pe cursurile a două râuri Bîc și Işnovăț. Râul Işnovăț este unul din principalii afluenți ai râului Bîc, iar cel din urmă este afluentul fluviului Nistru. Prin urmare, lacurile Ghidighici și Dănceni fac parte din bazinul hidrografic al fluviului Nistru.

Media anuală a concentrației tiolilor în apele lacului Ghidighici constituie $5{,}27 \cdot 10^{-6}$M (Tab. 5.5).

Tabelul 5.5. Mediile multianuale ale concentrației substanțelor tiolice din apele lacurilor Ghidighici și Dănceni, în perioada anilor 2015-2019

Punct de captare	[R-SH]·10^6, M					Media ·10^6, M
	2015	2016	2017	2018	2019	
l. Ghidighici	7,24	4,11	4,45	5,57	5,00	5,27
l. Dănceni	8,07	4,14	5,68	5,02	6,12	5,80

S-a depistat variația sezonieră a tiolilor, înregistrându-se valori maxime vara (Fig. 5.14), ceea ce denotă proveniența naturală a acestora (cu excepția anului 2017), însă aceasta este foarte lentă. Se observă că concentrația variază într-un interval îngust (cu excepția anului 2015), fapt ce ar putea fi explicat prin viteze foarte mici ale proceselor de autopurificare chimică. Tot aici trebuie de remarcat și faptul că omogenizarea straturilor de apă se realizează încet, ceea ce la fel are impact considerabil asupra proceselor de autopurificare chimică.

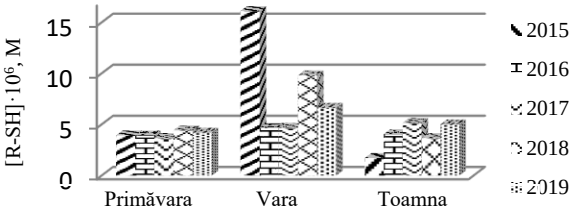


Fig. 5.14. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tioliceîn punctul de prelevare lacul Ghidighici pe parcursul anilor 2015-2019

Corelațiile calculate dintre concentrația substanțelor tiolice și parametrii termodinamici (Eh, rH) în apele lacului Ghidighici, pe perioada monitorizării, sunt moderate (Fig. 5.15, Tab. 5.6). Tiolii direct influențează valorile Eh și rH, însă grație concentrațiilor mici de substanțe tiolice, acești parametri variază într-un interval îngust, în jurul valorii ce caracterizează mediul ca fiind oxidant.

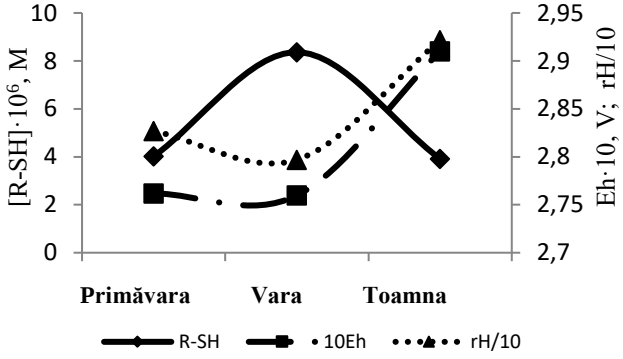


Fig. 5.15. Variația sezonieră multianuală a compușilor tiolici, potențialului de oxido-reducere (Eh) și a parametrului rH în punctul de prelevare lacul Ghidighici, pe parcursul anilor 2015-2019

Dependența inversă moderată a compușilor tiolici de concentrația staționară a radicalilor $\dot{O}H$ denotă faptul că tiolii se oxidează preponderent prin procese radicalice.

5.2.2. Conținutul compușilor tiolici în lacul Dănceni

În apele lacului Dănceni media conținutului de tioli constituie $5{,}80 \cdot 10^{-6}$M. Valoarea mai mare depistată în apele lacului Dănceni poate fi explicată prin volumul de apă al lacului care este de 10 ori mai mic decât cel al lacului Ghidighici (Tab. 5.5)[110].

Concentrațiile tiolilor sunt practic aceleași pentru toate anotimpurile, cu excepția anilor 2015 și 2019 (Fig. 5.16), ceea ce indică asupra desfășurării încetinite a proceselor de autopurificare chimică, posibil din cauza turbidității apei, datorată acizilor humici (Fig. 5.1) și a limitării proceselor fotochimice atât de generare a H_2O_2, cât și de distrugere prin fotoliză a compușilor tiolici.

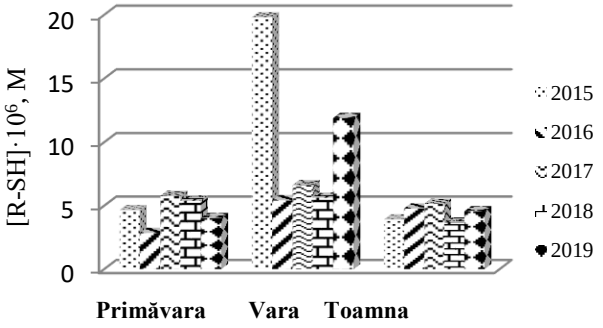


Fig. 5.16. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în punctul de prelevare lacul Dănceni pe parcursul anilor 2015-2019

Au fost stabilite tipurile de corelații liniare între parametrii ecochimici și substanțele tiolice (Fig. 5.17, Tab. 5.6). S-a depistat corelație puternică între tioli, potențialul de oxido-reducere (Eh) și parametrul rH, însă variația compușilor tiolici nu a condus la modificarea esențială a echilibrului redox, acesta determinând pe tot parcursul anului, starea instabilă, spre oxidantă.

La fel a fost stabilită corelația foarte puternică a tiolilor cu H_2O_2, grație caracterului peroxidazic a acestora.

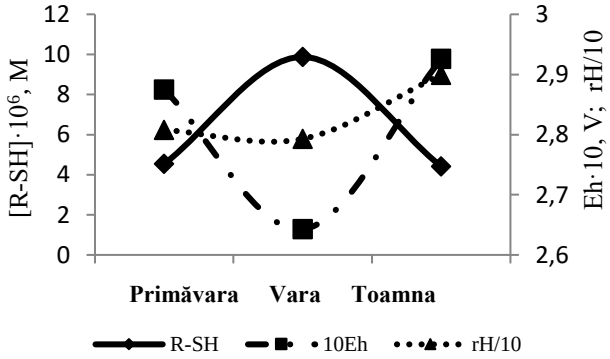


Fig. 5.17. Variația sezonieră multianuală a compușilor tiolici, potențialului de oxido-reducere (Eh) și a parametrului rH în punctul de prelevare lacul Dănceni, pe parcursul anilor 2015-2019

Tabelul 5.6. Corelațiile dintre concentrația compușilor tiolici și parametrii ecochimici (Eh, rH, $[H_2O_2]$, $[O\dot{H}]$), monitorizați pe parcursul anilor 2015-2019

Priza de captare	Parametrul monitorizat	Media multianuală			Coef. de corelație liniară Pearson, R	Tipul corelației
		Primăvara	Vara	Toamna		
lacul Ghidighici	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$, M	4,02	8,36	3,91	-	-
	Eh, mV	276,19	275,98	291,00	-0,53	moderată
	rH	28,27	27,97	29,22	-0,70	moderată
	$[H_2O_2]\cdot10^7$, M	2,13	2,45	2,66	0,10	foarte slabă
	$[O\dot{H}]\cdot10^{17}$, M	5,64	2,64	3,00	-0,58	moderată
Lacul Dănceni	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$, M	4,54	9,87	4,41	-	-
	Eh, mV	287,50	264,28	292,56	-0,99	foarte puternică
	rH	28,08	27,93	28,99	-0,62	puternică
	$[H_2O_2]\cdot10^7$, M	1,47	0,60	1,99	-0,94	foarte puternică
	$[O\dot{H}]\cdot10^{17}$, M	1,29	2,29	1,56	0,96	foarte puternică

Valoarea pozitivă a coeficientului Pearson calculat pentru tioli și radicali $O\dot{H}$, indică că odată cu creșterea concentrației tiolilor crește și concentrația radicalilor $O\dot{H}$. Aceasta ar putea fi explicat prin aceea că pe de o parte radicalii $O\dot{H}$, generați de H_2O_2, interacționează cu alți compuși, de natură reducătoare, pe de altă parte din cauza gradului mic de omogenizare a straturilor de apă și turbidității provocate de acizii humici, substanțele tiolice se supun predominant transformărilor redox-catalitice, prin mecanisme ion-moleculare.

În prezența ionilor metalelor de tranziție, tiolii probabil, reduc oxigenul dizolvat până la apă. Totodată, în compoziția acestor ape naturale se pot afla și compuși care generează radicali liberi.

Așadar, în perioada monitorizării în toate 7 prize de captare a obiectelor acvatice cercetate concentrațiile substanțelor tiolice au variat în limitele ordinelor 10^{-5}-10^{-6} M. Pe cursul fluviului Nistru, în râul Ichel și lacul Ghidighici s-a depistat variația sezonieră a compușilor tiolici care confirmă

natura autohtonă a acestora. În restul obiectelor acvatice variația sezonieră a tiolilor fie lipsește fie este foarte mică.

A fost stabilit impactul substanțelor tiolice asupra altor parametri ecochimici care determină starea redox a apelor naturale. Asupra potențialului de oxido-reducere (Eh) și rH compușii tiolici nu influențează semnificativ, deoarece variația acestor parametri nu deviază semnificativ.

A fost stabilit însă că asupra concentrației de H_2O_2 și conținutului de radicali $O\dot{H}$ tiolii influențează semnificativ, fiind de natură peroxidazică contribuie la micșorarea conținutului acestora în procesele de autopurificare chimică.

Pentru parametrii ecochimici monitorizați au fost stabilite tipurile de corelații liniare Pearson, cu ajutorul cărora a fost evaluată intensitatea proceselor de autopurificare și care dintre aceste procese contribuie la transformarea compușilor tiolici din apele naturale. Totodată a fost evaluată dominanța proceselor de autopurificare chimică, prin mecanisme ion-moleculare și/sau radicalice, cu participarea H_2O_2.

Prin urmare, în capitolul 5 sunt expuse rezultatele monitoringului unor parametri ce caracterizează starea redox a unor obiecte acvatice ce fac parte din bazinul hidrografic al fluviului Nistru, în perioada anilor 2015-2019. În calitate de obiecte de studiu au fost selectate 3 sisteme lotice, fluviul Nistru, râurile Răut și Ichel și 2 sisteme lentice, lacurile de acumulare Ghidighici și Dănceni, în scopul depistării legităților de transformare a compușilor tiolici și influența lor asupra stării redox. Parametrii ecochimici monitorizați sunt: conținutul de compuși tiolici și a peroxidului de hidrogen, potențialul de oxido-reducere (Eh), parametrul rH, conținutul sulfat-ionilor.

Concentrațiile depistate ale compușilor tiolici au variat în toate prizele de captare în limitele ordinelor 10^{-5}-10^{-6}M. Cele mai mari concentrații s-au depistat în apele afluenților fluviului Nistru, râurile Răut și Ichel.

Din literatura de specialitate se cunoaște că acizii humici, prezenți în compoziția apelor de suprafață, absorb o gamă largă de compuși organici cu masă moleculară mică. Din acest motiv, toate probele de apă au fost filtrate, dimensiunea porilor filtrului fiind 0,45 μm. A fost stabilit că acizii humici influențează asupra determinării conținutului de grupe -SH din compoziția tiolilor prin metoda Ellman.

Dinamica conținutului de tioli a fost analizată sezonier, pentru depistarea unor legități biochimice de transformare a acestora. Totodată, au fost analizate, în paralel, apele de suprafață curgătoare și cele statice (lentice) pentru a stabili dacă regimul de curgere influențează asupra conținutului tiolilor.

În perioada monitorizării, în apele fluviului Nistru, conținutul de compuși tiolici a variat în limita unui ordin (10^{-6}M), mediile multianuale, în trei prize de captare pe cursul fluviului, fiind $4{,}65\cdot10^{-5}$M; $4{,}49\cdot10^{-5}$M și $5{,}35\cdot10^{-5}$M. În toate 3 prize de captare s-a atestat dinamica sezonieră a compușilor tiolici, atestându-se concentrații maxime pe timp de vară, perioadă caracterizată de activitate biologică înaltă a hidrobionților. Anii în care, nu a fost depistată variația sezonieră, au fost caracterizați de condiții meteorologice specifice, cum ar fi precipitațiile abundente, pe timp de vară, din anul 2019. Prin urmare, în lipsa factorului antropic, caracteristic apelor naturale de suprafață, este dinamica sezonieră a compușilor tiolici.

Au fost analizate corelațiile liniare între conținutul compușilor tiolici și potențialul de oxido-reducere (Eh), parametrul rH, concentrația de H_2O_2 și concentrația staționară a radicalilor $O\dot{H}$, pentru evaluarea impactului tiolilor asupra stării redox a apelor nistrene. Dependențele inverse pronunțate depistate între conținutul de tioli și parametrii termodinamici (Eh, rH) au confirmat caracterul reducător al tiolilor. Prin urmare, compușii tiolici influențează starea redox a apelor. Corelațiile slabe pozitive între conținutul tiolilor și concentrația de H_2O_2 și a radicalilor $O\dot{H}$ denotă asupra prezenței altor echivalenți reducători care consumă aceste specii reactive ale oxigenului. În a doua priză de captare pe cursul fluviului, corelațiile sunt negative, valoarea coeficientului Pearson (-0,61) indică asupra oxidării tiolilor predominant prin mecanisme moleculare, probabil cu participarea ionilor metalelor de tranziție. În a 3-a priză de captare pe Nistru (or. Vadul lui Vodă), compușii tiolici se oxidează prin mecanisme radicalice, conform valorii coeficientului calculat (-0,46). Un astfel de comportament dinamic de transformare a tiolilor pe cursul fluviului indiă asupra dominanței proceselor chimice de autopurificare. Lipsa corelațiilor între parametrii ecochimici monitorizați indică asupra dominanței proceselor de autopurificare biologică.

În cazul afluenților Nistrului, râurile Răut și Ichel, concentrațiile depistate ale tiolilor se încadrează predominant în limitele ordinului 10^{-5}M. În apele râului Răut nu a fost depistată o variație sezonieră firească a tiolilor, ceea ce indică asupra intensității mici de autopurificare a acestor ape. În baza corelațiilor calculate dintre parametrii ecochimici determinați în apele Răutului, se poate concluziona că tiolii contribuie nemijlocit la consumul radicalilor liberi $O\dot{H}$ (r= -0,54). Prin urmare, valorile ridicate ale concentrației tiolilor în apele râului Răut, indică asupra caracterului mixt al surselor de proveniență, autohtone, dar și alohtone.

Situația ecologică a apelor râului Ichel diferă esențial de cea a Răutului, chiar dacă în apele primului râu la fel au fost identificate concentrații sporite ale compușilor tiolici. În perioada monitorizării a fost depistată o variație sezonieră a tiolilor. Concentrațiile sporite ale tiolilor confirmă că aceștia participă la formarea stării redox, fapt confirmat de corelațiile negative perfecte dintre conținutul tiolilor și parametrii Eh și rH. Corelațiile pozitive dintre conținutul reducătorilor și cel al speciilor reactive ale oxigenului indică asupra participării nesemnificative a tiolilor în procesele de oxidare și radicalice de autopurificare, probabil din cauza dominării proceselor de autopurificare biologică, sau a celor de fotoliză sensibilizată, grație concentrațiilor sporite de acizi humici.

Selectarea topografică a prizelor de captare pe cursul râurilor a permis de a analiza influența afluenților Răut și Ichel asupra calității apelor nistrene. S-a constatat că după parametrii chimici: concentrația de compuși tiolici, de peroxid de hidrogen și concentrația staționară a radicalilor $O\dot{H}$, râurile Răut și Ichel nu manifestă o influență majoră asupra stării redox a apelor fluviului Nistru.

Monitoringul parametrilor ce caracterizează starea redox în apele lacurilor de acumulare Ghidighici și Dănceni, a permis concluzionarea asupra desfășurării proceselor de autopurificare cu o intensitate mult mai mică. Astfel, au fost depistate variații sezoniere a conținutului de tioli, dar diferența de concentrații per sezon este foarte mică, îndeosebi în apele lacului Dănceni. În baza corelațiilor calculate s-a constatat că în apele lacului Ghidighici tiolii se oxidează predominant procese radicalice, iar în apele lacului Dănceni prin mecanisme ion-moleculare.

Așadar, în perioada monitorizării, în toate sistemele acvatice, conținutul tiolilor a variat în limitele 10^{-6}-10^{-5}M. Au fost depistate variații sezoniere ale compușilor tiolici în apele fluviului Nistru, râului Ichel și lacului Ghidighici. În apele râului Răut și lacului Dănceni variația conținutului de tioli este mică. În baza corelațiilor depistate între parametrii ce caracterizează starea redox, a fost evaluată dominanța proceselor de autopurificare chimică de compuși tiolici, care se realizează atât prin mecanisme ion-moleculare, cât și prin procese radicalice.

6. IMPORTANȚA TIOLILOR AUTOHTONI ÎN PROCESELE BIOCHIMICE ALE HIDROBIONȚILOR

6.1. Studiul comparativ a reactivității acidului ascorbic și cisteinei

Importanța și rolurile tiolilor autohtoni în sistemele acvatice sunt puțin cunoscute. Cert este că aceștia sunt prezenți în mediul acvatic și în lipsa factorului antropic. În baza cercetărilor efectuate asupra compușilor tiolici se poate concluziona că aceștia nu sunt doar rezultatul proceselor metabolice ale hidrobionților și de descompunere a materiei organice.

Se cunoaște că în procesele biochimice *in vivo*, tiolii, în special GSH și Cys, îndeplinesc funcțiile de antioxidanți, agenți de detoxifiere, unități structurale în sinteza proteinelor. Totuși, principalul antioxidant ce previne stresul oxidativ în organismele vii este acidul ascorbic (AA), la regenerarea căruia participă compușii tiolici, în special glutationul redus (GSH) [111-114].

Pe de altă parte, cercetările din domeniul chimiei ecologice a apelor demonstrează că tiolii, compuși de natură reducătoare, consumă echivalenții oxidativi, perturbând astfel starea redox a apelor. Însă, această legitate nu explică prezența lor chiar și în cazul când parametrii ecochimici indică asupra stării ecologice satisfăcătoare a bazinului acvatic. Astfel, neconcordanța dintre prezența tiolilor și valoarea parametrului starea redox au stat la baza formulării unei ipoteze, conform căreia tiolii participă în diverse procese biochimice, fiind astfel un component obligator în compoziția apelor naturale.

Pentru a aprecia și demonstra că o sursă de proveniență a tiolilor în sistemele acvatice, sunt și procesele biochimice de apărare contra factorilor exogeni de risc și totodată agenți de transport a microelementelor, a fost efectuat un studiu comparativ al reactivității principalului antioxidant *in vivo* - acidul ascorbic și cisteinei.

Pentru a stabili dacă acidul ascorbic interacționează cu oxigenul molecular, a fost modelat sistemul nefotochimic AA-O_2 și calculate vitezele inițiale. Pentru concentrațiile acidului ascorbic $5\cdot10^{-5}$M și $10\cdot10^{-5}$M valorile vitezelor de oxidare sunt $0{,}38\cdot10^{-8}$M/s și respectiv $0{,}45\cdot10^{-8}$ M/s. Prin urmare, acidul ascorbic este oxidat de oxigenul molecular dizolvat, altfel spus, acesta este instabil în soluții apoase.

În condițiile apelor naturale, în compoziția cărora se regăsesc și ionii metalelor de tranziție, acidul ascrobic se va oxida cu viteze foarte mari,

făcându-l astfel "nepotrivit" pentru realizarea funcțiilor biochimice ale hidrobionților.

În condiții de laborator a fost studiată cinetica proceselor de fotoliză directă și indusă ale AA, similar algoritmului aplicat pentru studiul transformărilor fotochimice ale Cys, utilizând în calitate de sursă de iradiere lampa policromatică model DRT-400 (Cap. 3). Spectrul de emisie al lămpii include maximul de absorbție al acidului ascorbic.

Astfel, au fost modelate 3 sisteme în fiecare dintre ele variind consecutiv, concentrația unui dintre componente, pe când celelalte rămâneau cu concentrația constantă:

I. Substrat-hν,
II. Substrat-H_2O_2-hν,
III. Substrat-H_2O_2-Cu(II)-hν, unde Substrat este acidul ascorbic.

Pentru a urmări cinetica proceselor după concentrația AA, a fost înregistrat spectrul de absorbție în domeniul UV-Viz pentru a determina maximul de absorbție al acestuia (Fig. 6.1), care constituie 261 nm, valoare confirmată și de literatura de specialitate [76].

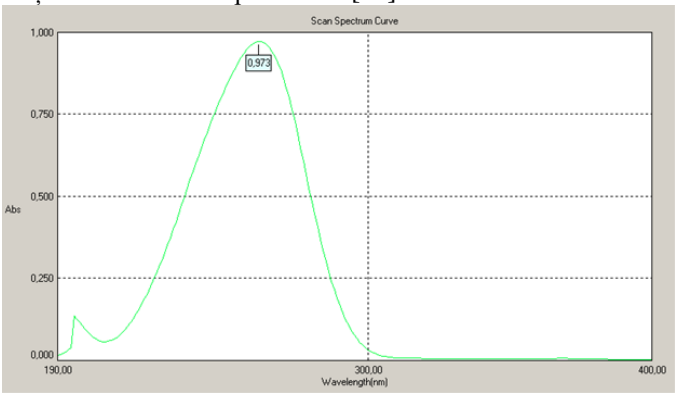


Fig. 6.1. Spectrul de absorbție a soluției de acid ascorbic. [AA]= $1 \cdot 10^{-4}$M, pH= 4,38, t= 22,7 ^{0}C

Ulterior, a fost construită curba de calibrare a acidului ascorbic la lungimea de undă determinată și dedusă ecuația dreptei, veridicitatea căreia este confirmată de valoarea coeficientului $R^2 = 0,9964$ (Fig. 6.2).

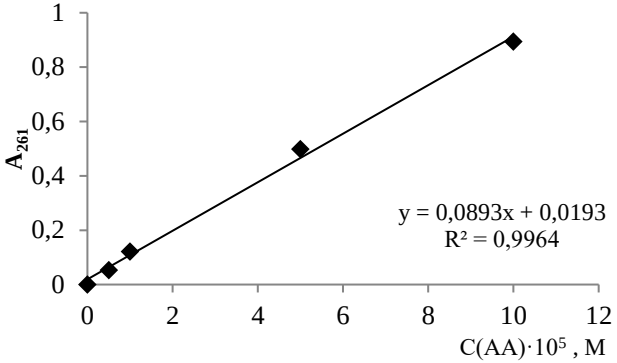


Fig. 6.2. Curba de calibrare pentru determinarea concentrației soluției de acid ascorbic

Pentru a putea evalua prin comparație reactivitatea substraturilor reducătoare analizate (AA și Cys) au fost calculați, conform aceleiași metode, următorii parametri cinetici: vitezele inițiale de fotoliză, constantele efective de viteză, timpul de înjumătățire.

În cazul fotolizei directe, valoarea constantei de viteză a acidului ascorbic este de 4,3 ori mai mare, respectiv timpul de înjumătățire de 4,3 ori mai mic (Tab. 6.1).

Tabelul 6.1. Unii parametri cinetici ai proceselor de fotoliză ale cisteinei și acidului ascorbic

Fotoliza / Substrat	**Substrat-hν**		**Substrat-H_2O_2-hν**		**Substrat-H_2O_2-Cu(II)-hν**	
	$k \cdot 10^4$, s^{-1}	**$\tau_{1/2}$**	**$k \cdot 10^4$, s^{-1}**	**$\tau_{1/2}$**	**k, s^{-1}**	**$\tau_{1/2}$**
Acid ascorbic	4,36±0,34	26 min 30s	2,45±0,09	47 min 9 s	$(5,62\pm0,09)\cdot 10^{-3}$	2 min 3 s
Cisteină	1,02±0,14	1 h 53 min 17s	1,77±0,10	1 h 5 min 17s	$(2,59\pm0,10)\cdot 10^{-4}$	44 min 37 s

În cazul fotolizei induse parametrii cinetici la fel indică o intensitate mai mare a fotolizei acidului ascorbic comparativ cu a cisteinei. În sistemul necatalitic, constanta de viteză al acidului ascorbic este de 1,5 ori mai mare decât a cisteinei, iar la adăugarea ionilor de Cu(II) diferența se mărește până la 22 ori.

Au fost deduse ecuațiile cinetice ale fotolizei induse a acidului ascorbic (ec. 6.1, 6.2):

$$W = k \cdot [AA]^{0,6} \cdot [H_2O_2]^{0,2} \quad (6.1)$$

$$W = k \cdot \frac{[H_2O_2]^{0,2} \cdot [Cu(II)]^{0,7}}{[AA]^{0,7}} \quad (6.2)$$

În baza ordinelor parțiale de reacție calculate, în ambele cazuri viteza de fotoliză depinde de concentrația substratului (AA și/sau Cys).

Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză (constanta efectivă de viteză, timpul de înjumătățire) ai acidului ascorbic denotă o intensitate mai mare, decât parametrii calculați la fotoliza Cys.

Respectiv, indirect a fost confirmată puterea antioxidantă mai pronunțată a AA față de cea a tiolilor și deci stabilitatea joasă a AA în mediul acvatic. Acest studiu comparativ a constituit o etapă de inițiere în analiza rolului și impactului tiolilor din perspectiva proceselor biochimice ale hidrobionților.

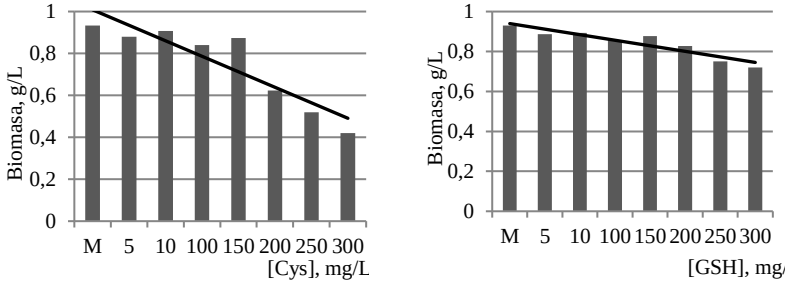
6.2. Stabilirea toxicității tiolilor autohtoni asupra hidrobionților fotoautotrofi

Pentru a înțelege mai bine procesele ecochimice cu participarea tiolilor, ce au loc în sistemele acvatice, au fost efectuate, în condiții de laborator, experiențe pentru a stabili unele limite de toleranță a hidrobionților față de tiolii autohtoni. Organismele acvatice elimină în mediul ambiant tioli cu masă moleculară mică, ca răspuns la unii factori de risc, îndeosebi ionii metalelor grele [43]. Prin urmare, în unele condiții de toxicitate sporită, cantitatea de tioli poate crește considerabil, iar aceasta la rândul ei poate deveni toxică pentru organismele sursă.

Au fost cercetați doi tioli (Cys, GSH), cei mai abundenți atât în procesele biochimice *in vivo*, cât și în mediul acvatic. Ca reprezentant tipic al organismelor acvatice fotoautotrofe a fost utilizată specia de cianobacterii *Arthrospira platensis CNMN-CB-02* (spirulina). A fost determinat conținutul de biomasă, proteine și ficobiline. Pentru toți trei parametri a fost realizată proba martor (M), fără adaos de tiol.

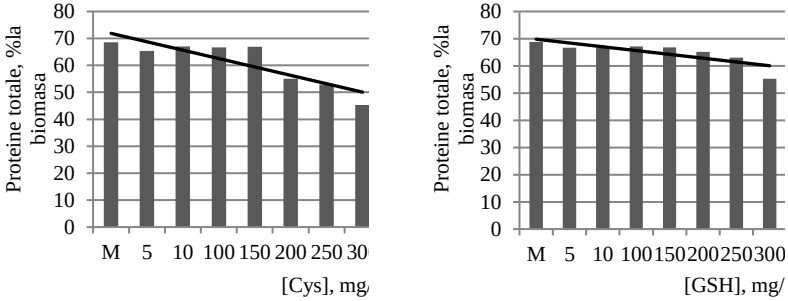
Valorile parametrilor determinați au atestat toxicitate doar în cazul prezenței Cys în mediul ambiant (Fig. 6.3 (a)- 6.5 (a)).

Limitarea creșterii spirulinei se atestă la concentrația cisteinei în mediu de 200 mg/L, iar la concentrații de 300 mg/L tiolul reduce cu 55% conținutul de biomasă (Fig. 6.3 (a)). Aceeași legitate se respectă și în cazul conținutului de proteine totale (Fig. 6.4. (a)). Al treilea parametru determinat - conținutul de ficobiline, denotă o inhibiție a sintezei ficobilinelor chiar la concentrația de 5 mg Cys/L, iar la concentrația Cys de 300 mg/L conținutul de ficobiline scade cu circa 56% (Fig. 6.5 (a)).



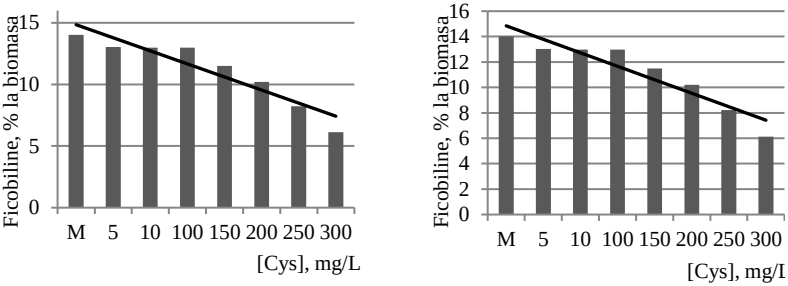
(a) ***(b)***

Fig. 6.3. Variația biomasei de spirulină funcție de concentrația tiolului. *(a)*- cisteina (Cys), *(b)*- glutationul (GSH)



(a) ***(b)***

Fig. 6.4. Variația conținutului de proteine din biomasa spirulinei funcție de concentrația tiolului. *(a)*- cisteina (Cys), *(b)*- glutationul (GSH)



(a) ***(b)***

Fig. 6.5. Variația conținutului de ficobiline din biomasa spirulinei funcție de concentrația tiolului. *(a)*- cisteina (Cys), *(b)*- glutationul (GSH)

Glutationul nu a manifestat toxicitate sporită după nici un parametru, atestându-se o diminuare cu 23% a biomasei spirulinei (Fig. 6.3 (b)), a conținutului de proteine totale raportate la conținutul biomasei cu 20% (Fig. 6.4 (b)), iar asupra sintezei ficobilinelor, tiolul practic nu influențează, diminuarea fiind de circa 4% (Fig. 6.5 (b)).

Prin urmare, Cys la concentrații de 300 mg/L ($2,5 \cdot 10^{-3}$M) în mediul acvatic poate perturba grav activitatea spirulinei. Prezența Cys în astfel de concentrații poate reduce considerabil capacitatea de autopurificare biologică, favorizând dezvoltarea diferitor organisme patogene, pentru care starea redox creată nu prezintă toxicitate. Conform unor cercetări, cisteina provoacă fenomenul de "redox-toxicitate" în diapazonul de concentrații 1,5-$2,0 \cdot 10^{-4}$M [115, 116].

6.3. Dinamica diferitor forme de sulf în unele obiecte acvatice

Funcționarea normală a tuturor organismelor vii, indiferent de specie, presupune suplinirea necesităților de sulf. Factorul limitativ al organismelor acvatice heterotrofe este concentrația compușilor cu sulf în formă redusă (R-SH, H_2S), sursele cărora sunt procesele chimice redox și procesele biochimice ale hidrobionților, în special a celor autotrofe [43].

Prin urmare, organismele autotrofe cum sunt cianobacteriile, utilizează sulfații ca sursă de sulf pentru sinteza compușilor organici necesari [117]. În cazul apelor puternic mineralizate, conținutul sulfaților poate fi considerat constant, grație concentrațiilor ridicate (cca 29 mM). Pe când, în apele cu mineralizare joasă, conținutul sulfaților poate deveni un factor limitativ în creșterea și dezvoltarea hidrobionților [118].

În cazul cianobacteriilor, organisme autotrofe ce consumă cantități mari de sulfați pentru sinteza tiolilor utilizați în inhibiția speciilor reactive ale oxigenului (ROS), rezultate în urma procesului de fotosinteză, variațiile sezoniere ale cantității de sulfați poate deveni un factor limitativ major.

Astfel, a fost formulată ipoteza că între compușii cu sulf cu diferit grad de oxidare, în corpurile de apă cu mineralizare joasă, există corelații liniare.

În scopul verificării ipotezei înaintate, din cele 5 corpuri de apă au fost selectate 4: două sisteme lotice, fluviul Nistru și râul Răut și două sisteme lentice, lacurile Ghidighici și Dănceni, pentru care a fost depistată variația sezonieră a compușilor tiolici (Cap. 5). Rezumând rezultatele expuse în subcapitolele precedente, conținutul de tioli în toate 4 prize de captare se încadrează în limitele ordinelor 10^{-6}-10^{-5}M, iar cele mai mari concentrații s-au atestat în apele râului Răut.

Al doilea compus cu sulf monitorizat este conținutul de sulfați (SO_4^{2-}). Mediile multianuale ale conținutului de sulfați, în toate corpurile de apă, sunt în concordanță cu rezultatele cercetărilor anterioare ale acestor ape naturale. Concentrația de sulfați în apele fluviului Nistru constituie 71,30 mg/L (Tab. 6.2), valoare determinată și în unele cercetări din perioada anilor 2003-2010 [119, 120]. Conform indexului hidrochimic, concentrația respectivă de sulfați indică asupra faptului că în apele nistrene, domină alte specii de ioni, în special cei de hidrogenocarbonați.

Apele râului Răut se caracterizează prin valori înalte ale mineralizării, iar media multianuală a concentrației de sulfați (Tab. 6.2) indică asupra dominanței acestui ion. Conform indexului hidrochimic, în priza de captare satul Ustia, apele Răutului sunt de tip sulfato-hidrogenocarbonate [121].

Ionul sulfat este dominant și în alt sistem acvatic monitorizat. Astfel, apele lacului de acumulare Ghidighici, amplasat pe cursul râului Bîc, conform indexului hidrochimic sunt sulfato-hidrogenocarbonate. Apele lacului Dănceni, situat pe cursul râului Işnovăț, sunt de tip hidrogenocarbonatic, prin urmare ionul sulfat nu este dominant (Tab. 6.2).

Tabelul 6.2. Mediile anuale ale conținutului de sulfați determinați în corpurile de apă monitorizate

Priza de captare	**$[SO_4^{2-}]$ (mg/L)**					
	2015	**2016**	**2017**	**2018**	**2019**	**Media multianuală**
Fluviul Nistru	89,05	79,10	60,94	58,38	69,00	71,30
Râul Răut	593,40	536,33	642,60	576,20	515,50	572,81
Lacul Ghidighici	644,80	347,36	372,76	424,10	247,63	407,33
Lacul Dănceni	434,88	190,60	173,48	137,24	142,31	215,70

Un specific al apelor naturale cu mineralizarea joasă este variația sezonieră a ionilor principali, dintre care fac parte și sulfați ionii. Pe perioada monitorizării, în toate corpurile de apă, nu a fost depistată o anumită legitate a variației sezoniere a conținutului de sulfați (Fig. 6.6- 6.9).

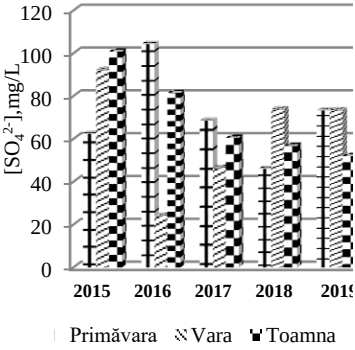


Fig. 6.6. Variațiile sezoniere ale conținutului de sulfați în apele fluviului Nistru

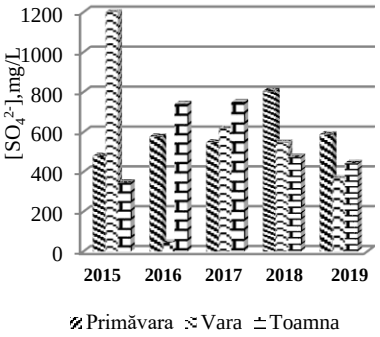


Fig. 6.7. Variațiile sezoniere ale conținutului de sulfați în apele râului Răut

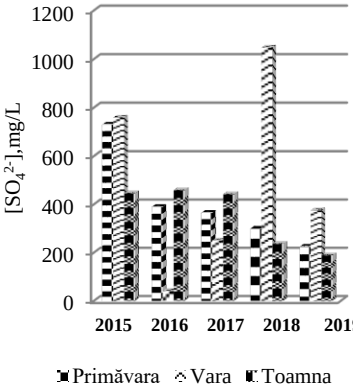


Fig. 6.8. Variațiile sezoniere ale conținutului de sulfați în apele lacului Ghidighici

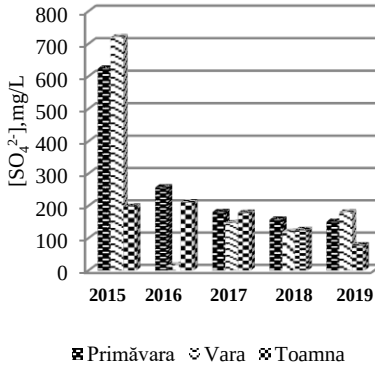


Fig. 6.9. Variațiile sezoniere ale conținutului de sulfați în apele lacului Dănceni

Prin urmare, în apele dulci conținutul ionilor sulfați poate deveni un factor limitativ în dezvoltarea hidrobionților, în special a celor fotoautotrofi. Pentru a elucida dinamica diferitor forme de sulf a fost calculat coeficientul de corelație liniară Pearson, între variațiile sezoniere a formelor de sulf organic (tioli) cu conținutul formelor anorganice (sulfați) (Tab. 6.3).

Tabelul 6.3. Valorile coeficientului Pearson calculat în baza variațiilor sezoniere ale conținutului de tioli și sulfați

Priza captare	**Primăvara**	**Vara**	**Toamna**
Fluviul Nistru	-0,44 corelație negativă slabă	0,69 corelație pozitivă moderată	-0,68 corelație negativă moderată
Râul Răut	0,19 corelație pozitivă foarte slabă	0,85 corelație pozitivă puternică	-0,43 corelație negativă slabă
Lacul Ghidighici	-0,40 corelație negativă slabă	0,72 corelație pozitivă puternică	-0,32 corelație negativă slabă
Lacul Dănceni	-0,09 corelație negativă foarte slabă	0,95 corelație pozitivă apropiată de perfectă	0,20 corelație pozitivă foarte slabă

Ținând cont de faptul că vara activitatea hidrobionților este maximală, legitate confirmată de variațiile sezoniere a tiolilor, respectiv în perioada caldă a anului organismele acvatice autotrofe consumă cele mai mari cantități de sulfați ioni.

Cu cât cantitățile de sulfați sunt mai mari și sunt condiții optime pentru dezvoltare, cu atât va crește și cantitatea de compuși organici cu sulf (tioli). Această legitate este confirmată de valorile coeficientului Pearson, pe timp de vară, care variază de la corelații pozitive moderată până la apropiată de perfectă (Tab. 6.3).

Pe timp de primăvară și toamnă activitatea biologică a hidrobionților este încetinită și domină procesele de oxidare a materiei organice. În cazul compușilor cu sulf, au loc procesele de oxidare a tiolilor, produsul de oxidare în ultimă instanță fiind ionul sulfat. Respectiv, între aceste două forme (tiol, sulfat) există o corelație negativă, adică cu diminuarea conținutului de tioli, crește concentrația ionilor de sulfați. Această legitate este bine delimitată în cazul fluviului Nistru, atestându-se cele mai mari valori ale coeficientului de corelație (Tab. 6.3).

În restul corpurilor de apă, valorile coeficientului Pearson indică corelații slabe și foarte slabe, probabil din cauza că procesele de autopurificare sunt încetinite, respectiv materia organică se descompune cu viteze mult mai mici. Aceste procese ciclice de trecere a sulfului în forme organice din minerale și invers, denotă asupra faptului că tiolii ar putea participa nemijlocit în circuitul hidrochimic al sulfului.

Dat fiind faptul că tiolii se numără printre principalele substanțe naturale care formează componenta reducătoare, ce influențează starea redox a apelor naturale, am încercat să elaborăm un model matematic pentru a confirma datele experimentale obținute și pentru a prezice fluxurile de tioli și sulfați în sistemele acvatice. Datele referitoare la patru corpuri de apă în perioada de 5 ani (un total de 93 de observații; în lunile de iarnă nu s-au făcut măsurători) au fost aplicate pentru calcule (Anexele 3-6) [122].

Fiecare observație a avut trei parametri formali de intrare (locul sau numele corpului de apă, luna și anul) și șase parametri chimici, dintre care cinci au fost considerați ca variabile de control independente (conținutul de sulfați, fosfați, mineralizarea, duritatea apei, conținutul ionilor de calciu) și al șaselea a fost glutationul ca o funcție a întregului set de date de intrare. Astfel, au fost calculate 2 modele matematice: funcția de regresie biliniară (Fig. 6.10) și rețeaua neuronală (Fig. 6.1).

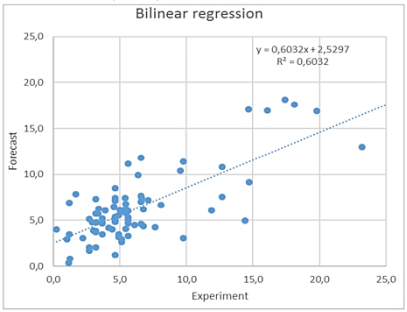


Fig. 6.10. Relația dintre diferite specii în ecuația de regresie biliniară cu șase variabile care dau setul de 25 de parametri independenți

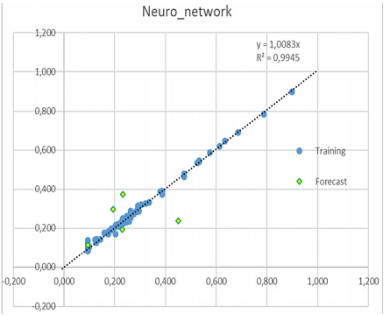


Fig. 6.11. Prognoza concentrației de glutation cu rețea neuronală antrenată

Rezultatul modelării prin intermediul funcței biliniare (Fig. 6.11) arată, la nivel calitativ că, cu cât este mai mare valoarea de referință, cu atât este mai mare valoarea calculată. Altfel spus, există o anumită relație între parametrii utilizați în modelare. Spre deosebire de modelul de regresie polinomială, rețeaua neuronală permite predicții pentru care coeficientul de corelație R^2 = 0,9945. Prin urmare, în baza parametrilor hidrochimici monitorizați (duritatea totală, ionii de calciu, sulfați, fosfați și mineralizarea) cu ajutorul ecuațiilor de predicție se poate determina, prin calcule,

conținutul de tioli, exprimat prin conținutul de glutation, în obiectele acvatice.

Așadar, a fost efectuat studiul comparativ a reactivității cisteinei și a acidului ascorbic. În procesele biochimice *in vivo* tiolii cu masă moleculară mică, cum sunt cisteina și glutationul îndeplinesc funcții de antioxidant, agenți de detoxifiere, unități structurale în sinteza proteinelor. Totuși, principalul antioxidant în majoritatea organismelor vii este acidul ascorbic.

Pornind de la aceea că anume tiolii participă în mecanismele biochimice *in vivo* de detoxifiere, inclusiv de metale grele, a fost demonstrat indirect că reactivitatea diferită a acidului ascorbic și tiolilor a jucat un rol decisiv în utilizarea celor din urmă în diverse mecanisme biologice *in vitro*. Altfel spus, reactivitatea mai înaltă a acidului ascorbic îl poziționează ca un antioxidant nepotrivit pentru ca acesta să fie eliminat în mediu. Experimental a fost stabilit că acidul ascorbic se oxidează de către oxigenul dizolvat. Au fost evaluate și legitățile de transformare fotochimică ale acidului ascorbic pentru compararea cu cele depistate pentru cisteină. Astfel, s-a stabilit că fotoliza directă a acidului ascorbic decurge de 4,3 ori mai repede decât a cisteinei. În prezența peroxidului de hidrogen, intensitatea fotolizei acidului ascorbic este de 1,5 ori mai mare, iar la adăugarea ionilor de Cu (II) diferența crește până la 22 ori. Prin urmare, acidul ascorbic se oxidează catalitic în proporție de 50% în doar 2 minute. Stabilitatea mai pronunțată a tiolilor îi poziționează ca agenți potriviți de protejare contra factorilor toxici externi din sistemul acvatic. Totodată, grație faptului că aceștia participă în procesele biochimice *in vivo* de detoxifiere și reglare a biodisponibilității metalelor grele, cel mai probabil aceștia sunt utilizați în procese similare in vitro. Odată ce unele organisme elimină compușii tiolici în mediu, sunt și cele care le asimilează. Dar în unele condiții, ca răspuns la factorii externi de risc, cantitatea de tioli eliminată poate crește considerabil, la rândul său devenind toxică pentru organismele sursă.

Ca reprezentat tipic al hidrobionților fotoautotrofi a fost utilizată spirulina. Au fost determinați 3 parametri biochimici ce reflectă creșterea și dezvoltarea acestor cianobacterii. Ca substrat, potențial toxic, au fost utilizați, separat, doi tioli autohtoni: cisteina și glutationul. Rezultatele biotestării au atestat apariția toxicității doar în cazul prezenței cisteinei în mediu. Astfel, la concentrații ale cisteinei de 300 mg/L are loc reducerea cu 55% a conținutului biomasei și respectiv a conținutului de proteine. Conform parametrului conținutul de ficobiline, cisteina manifestă toxicitate chiar de la concentrații mici, de 5 mg/L, iar la concentrația 300 mg/L are loc inhibiția sintezei acestor fotosensibilizatori cu 56%. Toxicitatea cisteinei

este confirmată și de unele cercetări, în care s-a determinat că cisteina provoacă fenomenul de redox toxicitate, diminuând activitatea hidrobionților. Prezența glutationului nu a manifestat toxicitate în intervalul de concentrații studiate.

Dat fiind că funcționarea normală a organismelor vii presupune suplinirea necesităților de sulf, este evident că unii hidrobionți, îndeosebi cei autotrofi consumă unele forme de sulf și elimină altele. Este cunoscut că cianobacteriile utilizează cantități sporite de sulfați-ioni pentru sinteza tiolilor in vivo, utilizați pentru inhibiția speciilor reactive ale oxigenului formate în procesul de fotosinteză. Spre deosebire de apele marine și ale oceanelor, în apele cu mineralizarea mică, conținutul ionilor sulfați poate deveni un factor limitativ în creșterea și dezvoltarea organismelor fotoautotrofe.

Astfel, pentru a verifica existența unor corelații dintre diferite forme de sulf, în perioada anilor 2015-2019, a fost monitorizat și conținutul ionilor de sulfați. În prelucrarea statistică a datelor despre conținutul ionilor de sulfați și tiolilor au fost selectate doar corpurile de apă în care a fost depistată variația sezonieră a tiolilor, pentru a exclude influența factorului poluării asupra rezultatelor. Valorile coeficientului Pearson calculate, ce reflectă corelația dintre cele două forme de sulf, au indicat asupra unei dependențe moderate și puternice în ape pe perioada de vară, când activitatea hidrobionților este maximă. Respectiv, cu cât conținutul de sulfați este mai înalt, cu atât se poate mări și cel al tiolilor. În perioadele mai reci, toamna și primăvara, corelațiile variază de la foarte slabe la moderate, fiind preponderent negative. Aceasta denotă asupra desfășurării proceselor de oxidare a tiolilor pe cale chimică, până la, în ultima instanță, ionii de sulfat. Prin urmare, aceste procese ciclice de trecere a sulfului în forme organice (R-SH) din minerale și invers, indică asupra faptului că tiolii ar putea participa în circuitul hidrochimic al sulfului.

Pentru a demonstra că tiolii sunt unii din principalii echivalenți reducători în apele naturale și totodată pentru a prezice fluxurile de tioli, au fost elaborate două modele matematice în baza a cinci parametri hidrochimici monitorizați: conținutul de sulfați, fosfați, calciu, duritatea totală, mineralizarea. Rezultatele modelării au arătat, la nivel calitativ că există legătura dintre componentele clasice ale apelor naturale (macrocomponenții) și cei ce caracterizează starea redox a apelor naturale. Astfel, în baza parametrilor hidrochimici, prin intermediul ecuațiilor de predicție se poate calcula conținutul de tioli, exprimat prin glutation.

BIBLIOGRAFIE

1. DUCA, Gh., MIHĂILĂ, Gh., GOREACEVA, N., CHETRUȘ, P. *Chimia apelor naturale*. Chișinău: CE USM, 1995. 288 p.
2. ПЛАТОНОВ, А.П., ПЛАТОНОВ, В.А. *Основы общей и инженерной экологии*. Ростов-на-Дону: Феникс, 2002. 352 с. ISBN 5-222-02787-2.
3. BRINI, E., FENNEL, Ch. J. FERNANDEZ-SERRA, M., HRIBAR-LEE, B., LUKSIC, M., DILL, K.A. How water's properties are encoded in its molecular structure and energies. In: *Chem. Rev.* 2017, 117, pp. 12385–12414. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00259.
4. PETTERSSON, L.G.M., HENCHMAN, R.H., NILSSON, A. Water- the most anomalous liquid. In: *Chem. Rev*. 2016, 116, pp. 7459-7462. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00363.
5. DUCA, Gh., GLADCHI, V., GOREACEVA N. *Lucrări practice la Chimia apelor naturale*. Chișinău: CEP USM, 2007, 108 p. ISBN 978-9975-70-140-2.
6. DUCA, Gh., MIZITI, A., SCURLATOV, I. *Chimia ecologică (ediția a II-a)*. Chișinău, 2003. 303 p. ISBN 9975-70-255-4.
7. GLADCHI, V. *Transformări catalitice și starea redox a mediului ambiant*. Chișinău: CEP USM, 2018. 212 p. ISBN 978-9975-71-996-4.
8. DUCA, Gh., GLADCHI, V., ROMANCIUC, L. *Procese de poluare și autoepurare a apelor naturale.* Chișinău: CE USM, 2002. 145 p. ISBN 9975-70-108-6.
9. CHU, C., STAMATELATOS, D., McNEILL, K. Aquatic indirect photochemical transformations of natural peptidic thiols: impact of thiol properties, solution pH, solution salinity and metal ions. In: *Environmental Science: Processes & Impacts*. 2017, 19, pp. 1518-1527. DOI: 10.1039/C7EM00324B.
10. DUCA, Gh., GONȚA, M. *Controlul chimic al mediului. Lucrări practice*. Chișinău: CEP USM, 2007. 232 p. ISBN 978-9975-70-136-5.
11. DUCA, Gh. *Dicționar poliglot de chimie ecologică*. Chișinău: Inst. de Studii Enciclopedice, 2012. 680p. ISBN 978-9975-4307-1-5.
12. АЛЕКСЕВНИНА, М.С., ПОЗДЕЕВ, И.В. *Санитарная гидробиология с основами водной токсикологии: учеб. пособие*. Пермь: Перм. гос. нац. исслед. ун-т., 2016. 205 с. ISBN 978-5-7944-2769-1.
13. ОСТРОУМОВ, С.А. Биологический механизм самоочищения в природных водоемах и водотоках: теория и приложения. In: *Успехи*

современной биологии. 2004, T. 124, N. 5, сс. 429-442. УДК 574.635:574.632.017.

14. ТЕРИКОВ, А.С., ЛАПИНА, И.А., КАЛИНИЧЕНКО, Н.В., ХЕЦУРИАНИ, Е.Д. Самоочищение природных вод. В: *Актуальные проблемы сельскохозяйственных наук в России и за рубежом*, 10 февраля 2016 г. Новосибирск: Инновационный центр развития образования и науки, 2016, сс. 54-56.
15. ГЕРАСИМОВ, Ю.Л. *Санитарная и техническая гидробиология*. Самара: Издательство «Самарский университет», 2014. 48 с.
16. NUGRAHA, W.D., SARMININGSIH, A., ALFISYA, B.The Study of self purification capacity based on biological oxygen demand (BOD) and dissolved oxygen (DO) parameters. In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, April 2020. Vol. 448, 012105. DOI: 10.1088/1755-1315/448/1/012105.
17. ZUBAIDAH, T., KARNANINGROEM, N., SLAMET, A. The self-purification ability in the rivers of Banjarmasin, Indonesia. In: *J. Ecol. Eng*. 2019, Vol. 20(2), pp. 177–182. DOI: 10.12911/22998993/97286.
18. СКУРЛАТОВ, Ю.И., ДУКА, Г.Г., МИЗИТИ, А. *Введение в экологическую химию*. Москва: Высш. шк., 1994. 400 с. ISBN 5-06-002593-4.
19. *Общая органическая химия. Том 4*. Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. Т. 4. Карбоновые кислоты и их производные. Соединения фосфора./ Под ред. О.И. Сазерленда. – Пер. с англ. Под ред. Н.К. Кочеткова, Э.Е. Нифантьева и М.А. Членова. Москва: Химия, 1983. 728 с.
20. BARBĂ, N.A., DRAGALINA, G.A., VLAD, P.F. *Chimie organică*. Chișinău: Știința, 1997. 722 p. ISBN 9975-67-005-9.
21. BUNDUCHI, E. Oxidarea catalitică și cu radicali liberi a hidrochinonei și a acidului glioxalic. In: *Studia Universitatis MoldaviaeSeria "Ştiinţe ale naturii"*. 2016, nr. 1(31), pp. 207-213. ISSN 1857-1735.
22. BUNDUCHI, E., DUCA, Gh., GLADCHI, V., GOREACEVA, N., MARDARI, I. Assessment of kinetic parameters in the waters of the Nistru course in the section Naslavcea-Dubasari. In: *Chemistry Journal of Moldova*. 2006, V. 1, nr. 1, pp. 56-59. DOI: 10.19261/cjm.2006.01(1).08.
23. DUCA, Gh., SCURLATOV, Y., SYCHEV, A. *Redox catalysis and ecological chemistry*. Chisinau: Publishing Centre M.S.U., 2002. 316 p. ISBN 9975-70-170-1.

24. МЕЛЬНИКОВ, М.Я., ИВАНОВ, В.Л. *Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. Учебное пособие*. Москва: Изд-во Моск. ун-та, 2004. 125 с. ISBN 5-211-04923-3.
25. ISAC, V., ONU, A., NEMȚOI, Gh. *Chimie fizică*. Chișinău: Știința, 1995. 759 p. ISBN 5-376-01937-2.
26. СЫЧЕВ, А.Я, ТРАВИН, С.О., ДУКА, Г.Г., СКУРЛАТОВ, Ю.И. *Каталитические реакции и охрана окружающей среды*. Кишинев: Штиинца, 1983. 272 с. УДК 541.128+502.7.
27. ЭМАНУЭЛЬ, Н.М., КНОРРЕ, Д.Г. *Курс химической кинетики. Изд. 2-е. Учеб. пособие для хим.-технологич. вузов*. Москва: Высшая школа, 1969. 432 с.
28. ЛЕЙДЛЕР, К. *Кинетика органических реакций*. – Пер. с англ. И.П. Белецкой, Н.Ф. Казанской. Москва: Мир, 1966. 347 с.
29. KUHN, H.J., BRASLAVSCHI, S.E., SCHMIDT, R. Chemical actinometry (IUPAC Technical Report). In: *Pure Appl. Chem*. 2004, Vol. 76, No. 12, pp. 2105–2146. DOI: 10.1351/pac200476122105.
30. *Биомолекула*: Зрительный родопсин-рецептор, реагирующий на свет, ©2007. [citat: 16.02.2021]. Disponibil:https://biomolecula.ru/articles/zritelnyi-rodopsin-retseptor-reagiruiushchii-na-svet#source-7 .
31. DUMITRAȘCU, M., ILIUȚA, A., MUNTEANU, C. *Ecologie și protecția calității mediului*. București: Editura balneară, 2011. 82 p. ISBN 978-606-92826-9-4.
32. DUCA, Gh., TRAVIN, S. Reaction's mechanisms and applications of hydrogen peroxide. In: *American Journal of Physical Chemistry*. 2020, Vol. 9, N. 2, pp. 36-44. DOI: 10.11648/j.ajpc.20200902.13.
33. DUCA, Gh., BUNDUCHI, E., GLADCHI, V., ROMANCIUC, L., GOREACEVA, N. Estimation of the natural water self-purification capacity from the kinetic standpoint. In: *Chemistry Journal of Moldova*. 2008, nr. 1(3), pp. 10-21. ISSN 1857-1727.
34. COOPER, W.J., MOEGLING, J.K., KIEBER, R.J., KIDDLE, J.J. A chemiluminescence method for the analysis of H_2O_2 in natural waters. In: *Marine Chemistry*. 2000, Vol. 70, Issues 1–3, pp. 191-200. DOI: 10.1016/S0304-4203(00)00025-6.
35. COOPER, W.J., ZIKA, R.G., PETASNE, R.G., PLANE, J.M.C. Photochemical formation of hydrogen peroxide in natural waters exposed to sunlight. In: *Environ. Sci. Technol*. 1988, Vol. 22(10), pp. 1156–1160. DOI: 10.1021/es00175a004.
36. DRAPER, W.M., CROSBY, D.G. The photochemical generation of hydrogen peroxide in natural waters. In: *Archives of Environmental*

Contamination and Toxicology. 1983, Vol. 12(1), pp. 121–126. DOI: 10.1007/bf01055010.

37. HOPWOOD, M.J., RAPP, I., SCHLOSSER, C., ACHTERBERG, E.P. Hydrogen peroxide in deep waters from the Mediterranean Sea, South Atlantic and South Pacific Oceans. In: *Sci Rep*. 2017, Vol. 7, 43436. DOI: 10.1038/srep43436.
38. RICHARD, L.E., PEAKE, B.M., RUSAK, S.A., COOPER, W.J., BURRITT, D.J. Production and decomposition dynamics of hydrogen peroxide in freshwater. In: *Environmental Chemistry*. 2007, Vol. 4(1), pp. 49-54. DOI: 10.1071/en06068.
39. POWERS, L.C., MILLER, W.L. Apparent quantum efficiency spectra for superoxide photoproduction and its formation of hydrogen peroxide in natural waters. In: *Frontiers in Marine Science*. 2016, Vol. 3, pp.235. DOI: 10.3389/fmars.2016.00235.
40. NDUNGU, L.K., STEELE, J.H., HANCOCK, T.L., BARTLESON, R.D., MILBRANDT, E.C., PARSONS, M.L., URAKAWA, H. Hydrogen peroxide measurements in subtropical aquatic systems and their implications for cyanobacterial blooms. In: *Ecological Engineering*. 2019, Vol. 138, pp. 444-453. DOI:10.1016/j.ecoleng.2019.07.011.
41. HOPWOOD, M.J., SANCHEZ, N., POLYVIOU, D., LEIKNES, Ø., GALLEGO-URREA, J., ACHTERBERG, E.P., ARDELAN, M.V., ARISTEGUI, J., BACH, L., BESIKTEPE, S., HERIOT, Y., KALANTZI, I., KURT, T.T., SANTI, I., TSAGARAKI, T.M., TURNER, D. Experiment design and bacterial abundance control extracellular H_2O_2 concentrations during 4 series of mesocosm experiments. In: *Biogeosciences*. 2020, Vol. 17, pp. 1309–1326. DOI: 10.5194/bg-17-1309-2020.
42. WANG, F. *Hydrogen Peroxide and Antioxidant Enzymes Moderate Interaction of the Carbon and Oxygen Cycles at the Redoxcline: d*octoral dissertation, 2020. [citat 11.08.2021]. Disponibil: https://scholarcommons.sc.edu/etd/5982.
43. 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*. 2020, Vol. 9, No. 3, pp. 52-61. DOI: 10.11648/j.ajpc.20200903.12.
44. POOLE, L.B. The basics of thiols and cysteines in redox biology and chemistry. In: *Free Radical Biology and Medicine*. 2015, V. 80, pp. 148-157. DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2014.11.013.
45. ОАЭ, С. *Химия органических соединений серы*. Москва: Химия,

1975. 512 c. УДК 661.719 С 34.

46. JOE-WONG C., SHOENFELT E., HAUSER E.J., CROMPTON N., MYNENI S.C.B. Estimation of reactive thiol concentrations in dissolved organic matter and bacterial cell membranes in aquatic systems. In: *Environmental Science & Technology*. 2012, 46, pp. 9854-9861. DOI: 10.1021/es301381n.
47. CHU, C., LUNDEEN, R., SANDER, M., McNEILL, K. Assesing the indirect photochemical transformation of dissolved combined amino acids through the use of systematically designed histidine-containing oligopeptides. In: *Environmental Science & Technology*. 2015, 49 (21), pp. 12798-12807. DOI: 10.1021/acs.est.5b03498 .
48. BABA, S. P., BHATNAGAR, A. Role of thiols in oxidative stress. In: *Current Opinion in Toxicology.* 2018, Vol. 7, pp. 133–139. DOI: 10.1016/j.cotox.2018.03.005.
49. MCLEAY, Y., STANNARD, S., HOULTHAM, S., STARCK, C. Dietary thiols in exercise: oxidative stress defence, exercise performance, and adaptation. In: *Journal of the International Society of Sports Nutrition.* 2017, Vol. 14(1). DOI: 10.1186/s12970-017-0168-9.
50. SONMEZ, M.G., KOZANHAN, B., DENIZ, Ç.D., IYISOY, M.S., KILINC, M.T., ECER, G., OZTURK, A., NESELIOGLU, S., EREL, O. Dynamic thiol/disulfide homeostasis as a novel indicator of oxidative stress in patients with urolithiasis. In: *Investig Clin Urol.* 2019, Vol. 60(4), pp. 258-266. DOI: 10.4111/icu.2019.60.4.258.
51. ALDINI, G., ALTOMARE, A., BARON, G., VISTOLI, G., CARINI, M., BORSANI, L., SERGIO, F. N-Acetylcysteine as an antioxidant and disulphide breaking agent: the reasons why. In: *Free Radical Research*. 2018, Vol. 52(7), pp. 751-762, DOI: 10.1080/10715762.2018.1468564.
52. LAFUENTE, M., RODRÍGUEZ GONZÁLEZ-HERRERO, M.E., ROMEO VILLADÓNIGA, S., DOMINGO, J.C. Antioxidant activity and neuroprotective role of docosahexaenoic acid (DHA) supplementation in eye diseases that can lead to blindness: a narrative review. In: *Antioxidants.* 2021, Vol. *10(3),* pp. 386. DOI: 10.3390/antiox10030386.
53. SYLVESTRE-GONON E, SCHWARTZ M, GIRARDET J-M, HECKER A, ROUHIER N. Is there a role for tau glutathione transferases in tetrapyrrole metabolism and retrograde signalling in plants? In: *Phil. Trans. R. Soc.B*. 2020, 375: 20190404. DOI: 10.1098/rstb.2019.0404.
54. AGUILAR, T.A.F., NAVARRO, B.C.H., PÉREZ, J.A.M. *Endogenous Antioxidants: A Review of their Role in Oxidative Stress. A Master*

Regulator of Oxidative Stress - The Transcription Factor Nrf2. Intech Open, 2016. [citat: 11.08.2021]. Disponibil: DOI:10.5772/65715 .

55. LIS, A. Fotoliza directă a cisteinei și tioureei în soluții apoase. In: *Studia Universitatis Moldaviae Seria "Științe reale și ale naturii"*. 2016, nr. 6(96), pp. 133-141. ISSN 1814-3237.
56. LIS, A., GLADCHI, V., DUCA, Gh., TRAVIN, S. Sensitized photolysis of thioglycolic acid in aquatic environment. In: *Chemistry Journal of Moldova.* 2021, Vol. 16, no.1, pp. 46-59. DOI:10.19261/cjm.2021.796.
57. OSSOLA, R., CLERC, B., MCNEILL, K. Mechanistic Insights into Dissolved Organic Sulfur Photomineralization through the Study of Cysteine Sulfinic Acid. In: *Environmental Science & Technology*. 2020, Vol. 54(20), pp. 13066-13076. DOI:10.1021/acs.est.0c04340.
58. SWARR, G.J., KADING, T., LAMBORG, C.H., HAMMERSCHMIDT, C.R., BOWMAN, K.L. Dissolved low-molecular weight thiol concentrations from the U.S. GEOTRACES North Atlantic Ocean zonal transect. In: *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 2016, Vol. 116, pp. 77-87. DOI: 10.1016/j.dsr.2016.06.003.
59. LIS, A., GLADCHI, V., DUCA, Gh. Participarea substanțelor humice la fotoliza acidului tioglicolic în mediul acvatic. In: *Integrare prin cercetare și inovare. Ştiinţe ale naturii și exacte*. 10-11 noiembrie 2020, Chișinău. Chisinau: CEP USM, 2020, pp. 225-228. ISBN 978-9975-152-50-1.
60. LIS, A., GLADCHI, V. Transformări fotochimice ale acidului tioglicolic în ape. In: *Integrare prin cercetare și inovare.Ştiinţe ale naturii și exacte. Științe economice*. 9-10 noiembrie 2017, Chișinău. Chisinau: CEP USM, 2017, pp. 151-154. ISBN 978-9975-71-701-4.
61. DUPONT, C. L., MOFFETT, J. W., BIDIGARE, R. R., AHNER, B. A. Distributions of dissolved and particulate biogenic thiols in the subartic Pacific Ocean. In: *Deep Sea Res. Part I*. 2006, Vol. 53, pp. 1961-1974. DOI: 10.1016/j.dsr.2006.09.003.
62. VIONE, D. A model assessment of the role played by the carbonate (CO_3^-) and dibromide (Br_2^-) radicals in the photodegradation of glutathione in sunlit fresh- and salt-waters. In: *Chemosphere*. 2018, Vol. *209*, pp. 401–410. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.066.
63. LAGLERA, L., VAN DEN BERG, C.M.G. Copper complexation by thiol compounds in estuarine waters. In: *Marine Chemistry*. 2003, 82, pp. 71-89. DOI: 10.1016/S0304-4203(03)00053-7.
64. PAULSEN, C. E., CARROLL, K. S. Cysteine-Mediated Redox Signaling: Chemistry, Biology, and Tools for Discovery. In: *Chemical Reviews.* 2013, Vol. 113(7), pp. 4633–4679. DOI: 10.1021/cr300163e.

65. WINTERBOURN, C. C., HAMPTON, M. B. Thiol chemistry and specificity in redox signaling. In: *Free radical biology & medicine*. 2008, Vol. *45*(5), pp. 549–561. DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2008.05.004.
66. КАРНАУХОВА, Л.И., ТУПИЦЫН, Е.Н. *УФ-спектроскопия биологических макромолекул (учебно-методическое пособие)*. Саратов: изд-во Саратовского гос. ун-та, 2002. 15 с.
67. ELLMAN, G.L. Tissue sulfhydryl groups. In: *Arch. Biochem. Biophys*. 1959, № 82, pp. 70-77. DOI: 10.1016/0003-9861(59)90090-6.
68. RIDDLES, P.W., BLAKELEY, R.L., ZERNER, B. Reassessment of Ellman's reagent. In: *Methods in Enzymology*. 1983, Vol. 91, pp. 49-60. DOI: 10.1016/S0076-6879(83)91010-8.
69. BLONSCHI V., GLADCHI, V. Optimizarea determinării capacității de inhibiție a apelor naturale. În: *Studia Universitatis Moldaviae Seria Științe reale și ale naturii*. 2017, No. 6 (106), pp. 116-119. ISSN 1814-3237.
70. ВАСИЛЬЕВ, В. *Аналитическая химия. Часть I.Гравиметрический и титриметрический методы анализа*. Москва: Дрофа, 2009. 366 с.ISBN 978-5-358-06604-5.
71. BORODAEV, R. *Studierea proceselor de autopurificare a apelor naturale în prezența diferitor forme de migrare ale fierului și cuprului*: autoreferat al tz. de doct. în științe chimice. Chișinău, 2012. 24p.
72. Федеральное Государственное унитарное предприятие «Российский научно-технический центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия». ГОСТ 177-88. Водорода перекись. Технические условия. Утверждён:01.07.1989. М.: ФГУП "Стандартинформ".
73. DUCA, G., GLADCHI, V. *Lucrări practice la cursul Metode fizice de cercetare*. Chișinău: CE USM, 2002. 141 p. ISBN 9975-70-221-X.
74. Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский научно-технический центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия». ГОСТ 4388-72. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди. Утверждён:17.12.1998. М.: ФГУП "Стандартинформ".
75. TABATABAI, M.A. A rapid method for determination of sulfate in water samples. In: *Environmental Letters*. 1974, V. 7(3), pp. 237-243. DOI: 10.1080/00139307409437403.
76. HEWITT, E., DICKES, G. J. Spectrophotometric measurements on ascorbic acid and their use for the estimation of ascorbic acid and dehydroascorbic acid in plant tissues. In: *Biochem. J.* 1961, V. 78, pp. 384-391. DOI: 10.1042/bj0780384.

77. BOUSSIBA, S., RICHMOND, A. E. C-phycocyanin as a storage protein in the blue-green alga Spirulina platensis. In: *Arch. Microbiol.* 1980, V. 123, pp. 143–147. DOI: 10.1007/BF00403211.
78. *Harta Districtelor Bazinelor Hidrografice*. Agenția "Apele Moldovei", [citat 16.08.2021]. Disponibil: http://apelemoldovei.gov.md/index.php?l=ro.
79. CHU C., ERICKSON, P.R., LUNDEEN, R.A., STAMATELATOS, D., ALAIMO, P.J., LATCH, D.E., MCNEILL, K. Photochemical and non-photochemical transformation of cysteine with dissolved organic matter. In: *Environ. Sci. Technol.* 2016, V. 50, 12, pp. 6363–6373. DOI: 10.1021/acs.est.6b01291.
80. BIANCHI,D. H.A.The paradoxical influence of the pKa on the reactivity of thiols and its biological relevance. In: *Biomedical and Health Sciences Research*. 2014, Vol. 2, p. 222-231. DOI: 10.26481/marble.2014.v2.316.
81. ДЕМЧЕНКО, А.П. *Ультрафиолетовая спектрофотометрия и структура белко*в. Киев: Наук. думка, 1981. 208 с.
82. DEȘAN, C., CISTEACOV, M. Influența mineralizării și pH-ului apelor asupra vitezei de oxidare fotochimică a cisteinei. În: *Sesiunea națională cu participare internațională de comunicări științifice studențești, ediția XXV, 2021*. Chișinău: CEP USM, 2021, pp. 38-41. ISBN 978-9975-152-93-8.
83. LIS, A., DUCA, Gh., BUNDUCHI, E., GLADCHI, V., GOREACEVA, N. The study of the buffering capacity of several water objects in the Republic of Moldova. In: *Chemistry journal of Moldova*. 2010, no.1 (32), p.30-36. DOI: 10.19261/cjm.2010.05(2).03.
84. BRATCO, S. Echilibrul acido-bazic al unor ape naturale. In: *Analele ştiinţifice ale USM. Ştiinţe ale naturii şi exacte*. Chișinău: Universitatea de Stat din Moldova, 2013, pp. 32-34.
85. FORBES, W.F., SAVIGE, W.E. Photolysis and photo-oxidation of amino acids and pepttdes—II. Photo-degradation of cysteine and related amino acids.In: *Photochemistry and Photobiology*. 1962, Vol. 1(2), pp. 77–89. DOI: 10.1111/j.1751-1097.1962.tb08080.x.
86. FORBES, W.F., RIVETT, D.E., SAVIGE, W.E. (1962). Photolysis and photo-oxidation of amino acids and peptides—III. Effect of ionizing radiation on cystine and related amino acids. In: *Photochemistry and Photobiology.*1962, Vol. 1(2), pp. 97–108. DOI: 10.1111/j.1751-1097.1962.tb08082.x .
87. ДУКА, Г., БЛОНСКИ, В., ГЛАДКИ, В., ТРАВИН, С. Фотохимические превращения тиолов на примере цистеина и их

влияние на формирование редокс состояния природных вод.В: *Экологическая химия*. 2021, Т. 30, н. 2,сс. 93-100. ISSN: 0869-3498.

88. СЫЧЕВ, А., ДУКА, Г. *Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами. Оксидные и пероксидные системы*. Кишинев: Издательский Центр Молдавского госуниверситета, 2002. 442 с.
89. БЛОНСКИ, В. Взаимодействие цистеина с ионами меди (II) в водной среде. В: *Международная научная конференция „Молодые исследователи- регионам",* 17 апреля 2018 г. Вологда: ВоГУ, 2018, Т. 1, сс. 533-535. ISBN 978-5-87851-786-7.
90. ЧИСТЯКОВ, М.,БЛОНСКИ, В., ГЛАДКИ, В. Влияние тиолов (на примере глутатиона) на миграцию ионов меди (II) в водных системах. В: *Акад. Л.С. Бергу-145. Международная конференция*, 1 февраля 2021, Бендеры. Бендеры: Arconteh, 2021, pp. 256-258. ISBN 978-9975-3404-9-6.
91. BLONSCHI, V., GLADCHI, V. Influența acizilor humici asupra transformărilor fotochimice ale cisteinei în mediul acvatic. In: *Studia Universitatis Moldaviae, Seria "Ştiinţe reale şi ale naturii"*, 2019, nr.6 (126), pp. 74-77. ISSN 1814-3237.
92. BLONSCHI, V. Photochemical transformations of cysteine in the presence of humic acids. In: *International Conference "Achievements and perspectives of modern chemistry"*, October, 9-11, 2019. Chisinau: S. n., 2019, pp. 160. ISBN 978-9975-62-428-2.
93. BLONSCHI, V., GLADCHI, V. Transformări fotochimice ale cisteinei în prezența acizilor humici și a ionilor de cupru (II) și fier (III). In: *Conferința științifică națională cu participare internațională Integrare prin cercetare și inovare*, 10-11 noiembrie 2020. Rezumatele comunicărilor. Chișinău: CEP USM, 2020, pp. 217-220. ISBN 978-9975-152-48-8.
94. SERAGHNI, N., BELATTAR, S., MAMERI, Y., DEBBACHE, N., SEHILI, T. Fe(III)-citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution. In: *International Journal of Photoenergy*. 2012, Vol. 2012, 630425, pp. 10. DOI: 10.1155/2012/630425.
95. FUKUSHIMA, M., TATSUMI, K. Photocatalytic reaction by iron(III)-humate complex and its effect on the removal of organic pollutant.In: *Toxicological & Environmental Chemistry. 1999, Vol. 73(1-2), pp. 103–116.* DOI:10.1080/02772249909358851.
96. ВОЛКОВ, И.В.*Реакции микроэлементов с гуминовыми кислотами как основа сорбционной дезактивации и очистки техногенных*

отходов: дис. д-ра химических наук. Екатеринбург, 2016. 164 с.
97. TSUNEDA, T. Fenton reaction mechanism generating no OH radicals in Nafion membrane decomposition. In: *Sci Rep.* 2020, Vol. 10**,** 18144. DOI: 10.1038/s41598-020-74646-0.
98. HABER, F., WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. In: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* 1934, Vol. 147(861), pp. 332–351. DOI: 10.1098/rspa.1934.0221.
99. ZHOU, L., SLEIMAN, M., HALLADJA, S., FERRONATO, C., CHOVELON, J.M., RICHARD, C. Photosensitizing and antioxidant activities of humic substances: A case study of β2-adrenoceptor agonist terbutaline. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2020, V. 391, 112360. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.112360.
100. LUNDEEN, R. A., JANSSEN E. L., CHU, C., MCNEILL, K. Environmental photochemistry of amino acids, peptides and proteins. In: *CHIMIA International Journal for Chemistry*, V. 68 (11), 2014. -p.812-817. DOI10.2533/chimia.2014.812.
101. MODIRI-GHAREHVERAN, M. HAIN, E. BLANEY L., SHAH, A. Influence of dissolved organic matter on carbonyl sulfide and carbon disulfide formation from cysteine during sunlight photolysis. In: *Environ. Sci.: Processes Impacts*. 2020, Vol. 22, pp. 1852-1864. DOI: 10.1039/D0EM00219D.
102. MAITI, B.K., MAIA, L.B., MORO A.J., LIMA, J.C., CORDAS, C.M., MOURA, I., MOURA, J.J.G. Unusual Reduction Mechanism of Copper in Cysteine-Rich Environment. In: *Inorg. Chem*. 2018, V. 57, 14, pp. 8078–8088. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00121.
103. ДИДЕНЧУК, И. *Эколого-химичуские аспекты участия соединений восстановленной серы в формировании токсических свойств природной водной среды*: дис. д-ра биологических наук. Москва, 2008. 150 с.
104. BLONSCHI, V., GLADCHI, V. Monitoring of thiolic substances in the Dniester river water during the period of 2015-2019. In: *International conference „Actual scientific & technical issues of chemical safety", ASTICS-2020*, October 6-8. Kazan: FRCCPRAS, 2020, pp. 44-45. DOI: 10.25514/CHS.2020.05.7755.
105. JOE-WONG C., SHOENFELT E., HAUSER E.J., CROMPTON N., MYNENI S.C.B. Estimation of reactive thiol concentrations in dissolved organic matter and bacterial cell membranes in aquatic

systems. In: *Environmental Science & Technology*. 2012, V. 46, pp. 9854-9861. DOI: 10.1021/es301381n.

106. MARINONI, A., PARAZOLS, M., BRIGANTE, M., DEGUILLAUME, L., AMATO, P., DELORT, A.M., LAJ, P., MAILHOT, G. Hydrogen peroxide in natural cloud water: Sources and photoreactivity. In: *Atmospheric Research.* 2011, Vol. 101(1-2), pp. 256–263. DOI: 10.1016/j.atmosres.2011.02.013.
107. MOSTOFA, K.M.G., LIU, C.Q., SAKUGAWA, H., VIONE, D., MINAKATA, D., WUK, F. *Photobiogeochemistry of Organic Matter. Environmental Science and Engineering*. Springer, 2013, pp. 139-207. [citat 13.08.2021]. DOI: 10.1007/978-3-642-32223-5_2.
108. BLONSCHI, V.V., GLADCHI, V.I., DUCA, Gh.G. The hydrochemical parameters and the content of the thiol substances in the upper layers of the lower Dniester river. In: *International scientific conference "Achievements in studies of marginal effect in water ecosystems and their practical significance",* Book of abstracts, June 13-14, 2019. Odessa, 2019, pp. 12. ISBN 978-605-84837-1-2.
109. BLONSCHI, V. Influența râului Ichel asupra capacității de autopurificare chimică a fluviului Nistru în perioada anilor 2015-2019. În: *Conferința științifică internațională "Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației*", 5 iunie 2020. Cahul: Centrografic, 2020, pp. 319-324. ISBN 978-9975-88-060-2.
110. BLONSCHI, V., GLADCHI, V. Monitoringul substanțelor tiolice în apele lacurilor Ghidighici și Dănceni în perioada anilor 2015-2018. În: *Conferința științifică națională cu participare internațională "Integrare prin cercetare și inovare", Științe reale și ale naturii*, 7-8 noiembrie 2019. Chișinău: CEP USM, 2019, pp. 193-195. ISBN 978-9975-149-47-1.
111. KLESZCZEWSKA, E. The spectrophotometry determination of chelate complex: L-ascorbic acid with cuprum (II) and mercury (II) in alkaline solution. In: *Polish Journal of Environmental Studies*. 1999, V. 8 (5), pp. 313-318.
112. BOBOLAKI, N., PHOTIADES, A., GRIGORAKIS, S., MAKRIS, D. Empirical kinetic modelling of the effect of L-ascorbic acid on the Cu(II)-induced oxidation of quercetin. In: *Chem Engineering.* 2018, V. 2, 4: 46,. DOI: 10.3390/chemengineering2040046.
113. UNALEROGLU, C. ș.a. Synthesis and caracterization of copper ascorbate. In: *Synth. React. Inorg. Met. –Org. Chem*. 2001, V. 31 (9), pp. 1531-1543. DOI: 10.1081/SIM-100107700.

114. AKBARI, A., JELODAR, G., NAZIFI, S., SAJEDIANFARD, J. An overview of the characteristic and function of vitamin C in various tissues: relying on its antioxidant function. In: *Zahedan J. Res. Med. Sci*. 2016, V.18 (11). DOI: 10.17795/zjrms-4037.

115. BUNDUCHI, E., BORODAEV, R. Evaluarea capacității de autopurificare a apelor lacului Dănceni în condițiile de creștere a concentrației de cisteină. În: *Conferința științifică națională cu participare internațională "Integrare prin cercetare și inovare" Științe ale naturii și exacte*, 10-11 noiembrie 2020. Chișinău: CEP USM, 2020, pp. 251-254. ISBN 978-9975-152-50-1.

116. БОРОДАЕВ, Р.; БУНДУКИ, Е. Оценка процессов самоочищения воды Данченского водохранилища методом «Правила Нернста» в условиях модельных систем. В: *Академику Л.С. Бергу – 145 лет: Сборник научных статей*, 1 февраля 2021, Бендеры. Бендеры: Arconteh, 2021, pp. 298-300. ISBN 978-9975-3404-9-6.

117. SCHMIDT, A. Sulfur metabolism in cyanobacteria. In: *Methods in Enzymology*. 1988, V. 167, pp. 572-583. DOI: 10.1016/0076-6879(88)67065-0.

118. GIORDANO, M., NORICI, A., RATTI, S., RAVEN, J.A. *Role of Sulfur for Algae: Acquisition, Metabolism, Ecology and Evolution.* In: Hell R., Dahl C., Knaff D., Leustek T. (eds) Sulfur Metabolism in Phototrophic Organisms. Advances in Photosynthesis and Respiration, V. 27. Springer: Dordrecht, 2008, pp. 397-415.

119. GOREACEVA, N., GLADCHI, V., BUNDUCHI, E., ŞURÎGHINA, O., ROMANCIUC, L. Analiza dinamicii multianuale a compoziţiei ionice a apelor fluviului Nistru. In: *Studia Universitatis Moldaviae (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii)*. 2011, nr. 1(41), pp. 161-166. ISSN 1814-3237.

120. ГОРЯЧЕВА, Н., ГЛАДКИ, В., БУНДУКИ, Е., БОРОДАЕВ, Р., МАРДАРЬ, І. Ионный состав и жесткость вод среднего днестра. В: *Studia Universitatis Moldaviae (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii)*. 2007, Nr. 1, cc. 233-238. ISSN 1814-3237.

121. ГОРЯЧЕВА Н. В., ДУКА, Г. Г. *Гидрохимия малых рек Республики Молдова*. Кишинэу: Изд.-полигр. центр Молд. гос. ун-та, 2004, 288 с.

122. *Raport ştiinţific final privind executarea proiectului de cercetări ştiinţifice aplicative/fundamentale (instituţional) pentru anii 2015-2019*. Proiectul Elaborarea procedeelor de epurare a apelor reziduale de poluanţi greu biodegradabili şi compoziţia, autopurificarea chimică,

posibilităţi de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de jos, Cifrul Proiectului 15.817.02.35A. Direcția Strategică 50.07: Materiale, tehnologii şi produse inovative. Chișinău: ICI USM, pp. 163-254. Disponibil: http://cercetare.usm.md/wp-content/uploads/15.817.02.35A.pdf

ANEXE

Anexa 1.

Spectrele electronice de absorbție în domeniul UV-Vis ale cisteinei, PNDMA, ionilor de Cu (II) și a amestecurilor acestora

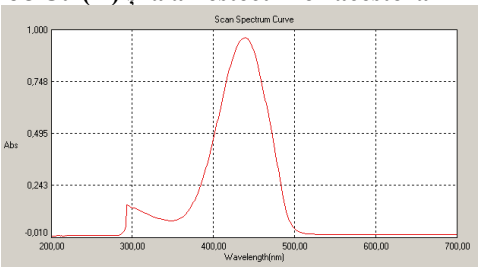


Fig. A1.1. Spectrul de absorbție a soluției de PNDMA. $[PNDMA]_0=2,83\cdot10^{-5}$, M

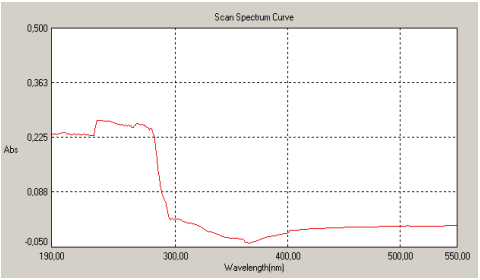


Fig. A1.2. Spectrul de absorbție a soluției de Cys. $[-SH]_0=2,55\cdot10^{-5}$, M.

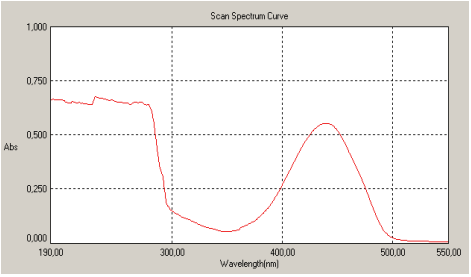


Fig. A1.3. Spectrul de absorbție a amestecului dintre Cys și PNDMA. $[PNDMA]_0=[-SH]_0=2,55\cdot10^{-5}$, M

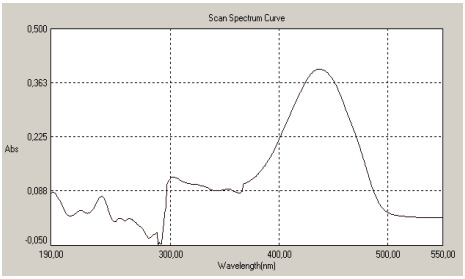


Fig. A1.4. Spectrul de absorbție a amestecului dintre PNDMA cu ionii de Cu (II). $[PNDMA]_0=[Cu\ (II)]_0=2{,}55\cdot10^{-5}$, M

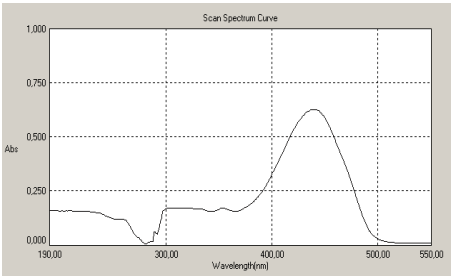


Fig. A1.5. Spectrul de absorbție a amestecului dintre Cys, ionii de Cu (II) și PNDMA. $[-SH]_0=[PNDMA]_0=[Cu\ (II)]_0=2{,}55\cdot10^{-5}$, M

Anexa 2.

Tipul corelației liniare funcție de valoarea coeficientului Pearson calculat

Tabelul A2.1. Tipul corelației liniare Pearson în funcție de valoarea coeficientului R calculat

Valoarea coeficientului, R	**Descriptor**
0,9...0,99 (-0,9...-0,99)	corelație pozitivă (negativă) foarte apropiată de perfectă
0,7...0,9 (-0,7...-0,9)	corelație pozitivă (negativă) puternică
0,5...0,7 (-0,5...-0,7	corelație pozitivă (negativă) moderată
0,3...-0,5 (-0,3...-0,5)	corelație pozitivă (negativă) slabă până la moderată
0,1...0,3 (-0,1...-0,3)	corelație pozitivă (negativă) foarte slabă până la inexistentă

Anexa 3.

Duritatea totală, conținutul ionilor principali și indexul apelor Nistrului în priza de căptare Vadul lui Vodă (perioada anilor 2015-2019)

Tabelul A3.1. Duritatea totală, conținutul ionilor principali și indexul apelor Nistruluiîn priza de căptare Vadul lui Vodă (perioada anilor 2015-2019)

Data	D_{tot}, *mmol /dm³*	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^{+}+K^{+}$	SO_4^{2-}	Cl^{-}	HCO_3^{-}	*Σi*	Index
		mg/dm³							
IV.15	4.8	64.0	19.5	170.0	62.4	141.8	384.3	842	$C^{Na}{}_{I}$
VI.15	4.2	52.0	19.5	277.5	92.2	297.8	305.0	1044	$Cl^{Na}{}_{I}$
IX.15	3.8	56.0	12.2	32.5	38.4	49.6	176.9	366	$C^{Ca}{}_{III}$
XI.15	3.6	46.0	15.8	90.0	163.2	24.8	176.9	517	$SC^{Na}{}_{II}$
II.16	4.2	62.0	13.4	87.5	9.6	148.9	201.3	523	$Cl^{Na}{}_{III}$
IV.16	4.3	56.0	18.2	122.5	177.6	67.4	219.6	661	$SC^{Na}{}_{II}$
V.16	4.7	22.0	43.8	120.0	28.8	205.6	176.9	597	$Cl^{Na}{}_{III}$
VI.16	4.7	28.0	40.1	110.0	24.0	198.5	183.0	584	$Cl^{Na}{}_{III}$
IX.16	3.7	50.0	14.0	100.0	86.4	109.9	170.8	531	$ClC^{Na}{}_{II}$
XI.16	4.3	60.0	15.8	52.5	76.8	46.1	213.5	465	$C^{Ca}{}_{II}$
III.17	4.5	64.1	15.8	42.5	62.4	24.8	231.8	441	$C^{Ca}{}_{II}$
IV.17	4.4	70.1	10.9	32.5	76.8	18.1	219.6	428	$C^{Ca}{}_{II}$
VI.17	4.0	54.1	15.8	20.0	48.0	24.8	170.8	334	$C^{Ca}{}_{II}$
IX.17	4.0	50.1	18.2	40.0	52.8	39.0	201.3	401	$C^{Ca}{}_{II}$
XI.17	4.0	52.1	17.0	32.5	72.0	10.6	213.5	398	$C^{Ca}{}_{II}$
V.18	4,0	26,1	32,8	0,2	46,0	12,40	161,6	175	$C^{Mg}{}_{III}$
VI.18	3,4	44,1	14,6	26,9	73,8	20,9	143,4	167	$C^{Ca}{}_{II}$
IX.18	3,3	50,1	9,7	38,4	51,0	20,3	195,2	218	$C^{Ca}{}_{II}$
XI.18	3,2	42,1	13,4	43,1	62,7	14,8	185,9	362	$C^{Ca}{}_{II}$
II. 19	4,5	60,1	18,2	27,5	67,7	24,5	213,5	411	$C^{Ca}{}_{II}$
IV. 19	4,1	56,3	16,2	27,9	68,4	22,4	195,2	386	$C^{Ca}{}_{II}$
V.19	4,4	65,7	14,0	49,5	83,8	36,0	222,7	472	$C^{Ca}{}_{II}$
VI.19	3,9	57,9	11,7	45,7	73,3	16,0	218,0	423	$C^{Ca}{}_{II}$
X.19	4,0	55,1	15,2	13,2	52,0	14,0	186,1	336	$C^{Ca}{}_{I}$
Media	*4,1*	*51,8*	*18,2*	*66,8*	*68,8*	*66,2*	*207,0*	*462*	-

Anexa 4.

Unii parametri hidrochimici a apelor r. Răut la gura de varsare (s.Ustia) în perioada anilor 2015-2019

Tabelul A4.1. Unii parametri hidrochimici a apelor r. Răut la gura de varsare (s.Ustia)în perioada anilor 2015-2019

Data	D_{ion}, *mmol /dm³*	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^{+}+K^{+}$	SO_4^{2-}	Cl^{-}	CO_3^{2-}	HCO_3^{-}	Σi	Index
		mg/dm³								
IV.15	12,8	86,2	103,4	282,5	480,0	269,4	-	396,5	1618	SCl^{Na}_{II}
VI.15	10,0	50,1	91,2	962,5	1200,0	336,8	60,0	732,0	3433	S^{Na}_{I}
IX.15	10,7	62,5	98,5	97,5	182,4	88,6	-	506,3	1036	C^{Mg}_{II}
XI.15	11,4	50,1	108,2	307	513,6	88,6	-	640,5	1708	SCl^{Na}_{II}
II.16	11,5	138,3	55,9	501,5	902,4	166,6	21,0	481,9	2268	S^{Na}_{II}
IV.16	11,4	28,1	121,6	429,8	581,2	116,3	-	805,2	2082	CS^{Na}_{I}
V.16	11,3	36,1	115,5	383,8	573,6	219,8	18,0	481,9	1829	S^{Na}_{II}
VI.16	6,5	44,1	52,3	107,5	46,0	157,4	-	329,4	737	CCl^{MgNa}_{III}
IX.16	10,4	44,1	99,7	448,0	724,8	167,3	12,0	494,1	1990	S^{Na}_{II}
XI.16	11,4	96,2	80,3	380,0	758,4	81,5	9,0	500,2	1906	S^{Na}_{II}
III.17	11,7	100,2	81,5	295,0	571,2	74,4	15,0	549,0	1686	S^{Na}_{II}
IV.17	9,5	96,2	57,2	305,0	528,0	45,4	-	579,5	1611	SCl^{Na}_{I}
VI.17	10,0	40,1	97,3	347,5	619,2	88,6	27,0	463,6	1683	S^{Na}_{II}
IX.17	11,5	58,1	104,6	485,0	916,8	99,3	24,0	506,3	2194	S^{Na}_{II}
XI.17	11,4	42,1	113,1	320,0	580,8	56,7	12,0	616,1	1741	SC^{Na}_{II}
V.18	11,2	24,1	121,6	407,9	805,0	104,4	12,0	451,4	1926	S^{Na}_{II}
VI.18	9,7	26,1	102,1	283,1	549,0	79,3	22,5	402,6	1465	S^{Na}_{II}
IX.18	9,9	34,1	99,7	225,0	429,0	79,5	9,0	451,4	1327	S^{Na}_{II}
XI.18	8,6	50,1	91,2	323,8	521,8	56,0	18,0	512,4	1543	S^{Na}_{II}
II.19	11,7	98,2	82,7	266,5	512,8	87,9	21,0	518,5	1587	S^{Na}_{II}
IV.19	11,2	79,2	88,5	312,7	622,2	57,6	10,5	536,8	1708	S^{Na}_{II}
V.19	9,9	57,3	85,6	366,8	630,5	109,5	12,0	485,0	1747	S^{Na}_{II}
VI.19	7,8	70,3	52,0	245,1	367,8	31,2	19,5	512,4	1298	C^{Na}_{I}
X.19	12,2	69,1	106,4	216,6	444,4	74,7	15,0	549,0	1475	$SC^{Mg,Na}_{II}$
Media	*8,9*	*61,7*	*92,1*	*345,8*	*585,9*	*114,0*	*18,8*	*520,9*	*1733*	-

Anexa 5.

Parametrii hidrochimici a apelor din lacul de acumulare Ghidighici în perioada anilor 2015-2019

Tabelul A5.1. Parametrii hidrochimici a apelor din lacul de acumulare Ghidighici în perioada anilor 2015-2019

Data	Dtot., *mmol/dm³*	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^{+}+K^{+}$	SO_4^{2-}	Cl^{-}	HCO_3^{-}	CO_3^{2-}	Σi	Index
		mg/dm³								
IV.15	10,1	56,1	88,8	798	729,6	397,1	823,5	63	2956	CS^{Na}_{I}
VI.15	10,2	20,1	111,8	815	758,4	336,8	900	75	3017	CS^{Na}_{I}
XI.15	11,0	28	116,7	255,2	446,4	131,9	457,5	21	1457	$SC^{Na,Mg}_{II}$
II.16	10,0	26,1	105,8	350,0	537,6	191,4	372,1	39,0	1623	S^{Na}_{I}
IV.16	11,1	32,0	115,5	245,0	379,2	138,3	542,9	6,0	1459	$CS^{Na,Mg}_{II}$
V.16	11,2	28,0	119,1	302,5	398,4	234,0	457,5	24,0	1563	$CSCl^{Na,Mg}_{II}$
VI.16	11,4	14,0	130,1	122,5	43,2	255,2	439,2	30,0	1034	CCl^{Mg}_{II}
IX.16	10,3	48,0	96,1	302,5	403,2	187,9	481,9	33,0	1553	CS^{Na}_{II}
XI.16	10,7	54,0	97,3	422,5	518,4	110,0	756,4	39,0	1998	C^{Na}_{I}
III.17	11,2	102,2	74,2	177,5	368,0	74,6	445,3	36,0	1278	$CS^{Na,Mg}_{II}$
IV.17	10,1	62,1	85,1	214,5	361,4	58,6	549,0	15,0	1346	$CS^{Na,Mg}_{II}$
VI.17	10,0	50,1	91,2	140,6	250,2	67,7	445,3	36,0	1081	$C^{Mg,Na}_{II}$
IX.17	8,9	34,1	87,6	308,8	486,2	96,5	433,1	33,0	1474	SC^{Na}_{II}
XI.17	9,1	32,1	91,2	220,0	398,0	53,5	33,0	427	1255	$SC^{Na,Mg}_{II}$
III.18	8,9	46,1	80,3	123,9	273,3	50,0	372,1	19,5	965	C^{Mg}_{II}
V.18	9,4	28,1	97,3	185,8	326,7	100,1	414,8	12,0	1165	SC^{Mg}_{II}
VI.18	8,8	28,1	89,4	547,3	1047	89,6	335,5	24,0	2161	S^{Na}_{II}
IX.18	8,5	20,0	91,2	94,3	170,0	54,3	347,7	45,0	823	C^{Mg}_{II}
XI.18	8	24	82,7	176,4	303,5	50,8	341,6	51	1030	$S^{Na,Mg}_{II}$
II.19	4,8	24,0	43,8	51,4	79,8	42,4	6,0	231,8	479	C^{Mg}_{II}
IV.19	9,0	33,5	88,5	142,7	291,7	17,1	19,5	454,5	1047	C^{Mg}_{II}
V.19	9,3	36,3	91,4	191,8	302,8	92,0	25,5	442,3	1182	$C^{Na,Mg}_{II}$
VI.19	9,9	41,5	95,3	213,3	375,0	70,2	43,5	439,2	1278	S^{Na}_{I}
X.19	9,4	16,0	104	109,8	189,0	83,4	31,5	390,4	924	C^{Mg}_{I}
Media	*9,6*	*36,9*	*94,8*	*271,3*	*393,2*	*124,3*	*378,1*	*124,4*	*1423*	-

Anexa 6.

Parametrii hidrochimici a apelor în lacul de acumulare Dănceni în perioada anilor 2015-2019

Tabelul A6.1. Parametrii hidrochimici a apelor în lacul de acumulare Dănceniîn perioada anilor 2015-2019

Data	Dtot., *mmol/dm³*	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^{+}+K^{+}$	SO_4^{2-}	Cl^{-}	HCO_3^{-}	CO_3^{2-}	Σi	Index
	mg/dm³									
IV.15	10,2	34,1	103,4	700	624	311,9	915	42,0	2730	$CS^{Na}{}_{I}$
VI.15	11,5	30,1	121,6	898	720	350,9	1140	105,0	3365	$C^{Na}{}_{I}$
IX.15	11,8	48	114,3	145	25,9	118,6	768,6	36,0	1256	$C^{Mg}{}_{I}$
XI.15	10,3	34,1	104,6	329	369,6	94,3	716,7	39,0	1687	$C^{Na}{}_{I}$
II.16	6,8	20,0	70,5	440,0	302,4	200,6	646,6	54,0	1734	$C^{Na}{}_{I}$
IV.16	11,8	34,0	122,8	382,0	395,8	165,9	780,8	39,0	1920	$C^{Na}{}_{I}$
V.16	12,6	29,1	135,6	342,0	119,2	361,6	744,2	42,0	1774	$CCl^{Na,Mg}{}_{I}$
VI.16	12,1	32,0	127,7	205,0	16,0	199,9	780,8	45,0	1406	$C^{Mg}{}_{I}$
IX.16	12,0	40,0	121,6	320,8	211,6	209,9	780,8	51,0	1736	$C^{Na,Mg}{}_{I}$
III.17	12,3	84,2	98,5	157,5	163,2	92,2	671,0	48,0	1315	$C^{Mg}{}_{II}$
IV.17	11 ,5	74 ,1	94 ,8	11 4,3	196 ,8	60, 3	603 ,9	12,0	1156	$C^{Mg}{}_{I}$
VI.17	10 ,0	32 ,1	11 3,1	18 7,7	148 ,8	78, 0	671 ,0	63,0	1294	$C^{Na,Mg}{}_{I}$
IX.17	10 ,4	32 ,1	10 7,0	25 3,6	172 ,8	86, 4	805 ,2	39,0	1496	$C^{Na,Mg}{}_{I}$
XI.17	11 ,0	32 ,1	11 4,3	20 5,5	187 ,2	60, 3	732 ,0	48,0	1379	$CS^{Na}{}_{I}$
III.18	10 ,1	34 ,1	10 2,1	13 7,5	150 ,5	52, 3	610 ,0	30,0	1117	$C^{Mg}{}_{II}$
V.18	10 ,3	20 ,04	11 3,1	17 4,1	165 ,0	89, 60	603 ,9	42,0	1208	$C^{Mg}{}_{II}$
VI.18	10 ,0	30 ,1	10 2,4	15 4,3	119 ,8	75, 3	610 ,0	46,5	1139	$C^{Mg}{}_{II}$
IX.18	10 ,4	24 ,0	11 1,9	17 2,8	88, 8	83, 7	701 ,5	48,0	1231	$C^{Mg}{}_{I}$
XI.18	10 ,0	26 ,1	10 5,8	20 5,4	162 ,1	68, 8	683 ,2	51,0	1302	$C^{Mg,Na}{}_{I}$
II.19	10 ,3	38 ,1	10 2,1	17 5,2	164 ,2	74, 0	36, 0	646,6	1236	$C^{Mg}{}_{I}$
IV.19	10 ,2	33 ,5	10 4,1	13 1,4	125 ,6	23, 8	28, 5	686,3	1133	$C^{Mg}{}_{I}$
V.19	10 ,4	33 ,5	10 5,9	22 2,8	164 ,0	112 ,5	52, 5	66 8,0	1359	$C^{Na,Mg}{}_{I}$
VI.19	10 ,3	27 ,1	10 9,3	24 3,0	180 ,0	85, 5	51, 0	744,2	1440	$C^{Na}{}_{I}$
X.19	11 ,4	27 ,1	12 2,2	15 2,8	77, 8	97, 2	51, 0	698,5	1226	$C^{Mg}{}_{II}$
Media	*10,8*	*35,6*	*110,2*	*271,4*	*210,5*	*131,4*	*606 ,4*	*174,9*	*1540*	-

Vladislav BLONSCHI, Viorica GLADCHI,

Gheorghe DUCA

PARTICIPAREA SUBSTANȚELOR TIOLICE ÎN PROCESE DE AUTOPURIFICARE CHIMICĂ A APELOR NATURALE

Monografie

Bun de tipar 23.05.2022.
Formatul 64x84 1 / 16
Tirajul 50 ex.
Coli de tipar 8,6.
Comanda 53/22.
Centrul Editorial-Poligrafic al USM
str. Al. Mateevici, 60, Chişinău, MD-2009
e-mail: cep1usm@mail.ru; usmcep@mail.ru