

INFLUENȚA SUBSTANȚELOR HUMICE ASUPRA FOTOLIZEI CISTEINEI ȘI GLUTATIONULUI ÎN SISTEME ACVATICE

Angela LIS*, Viorica GLADCHI*, Gheorghe DUCA**

*Universitatea de Stat din Moldova

**Institutul de Chimie

CZU: 544.526.2:577.38:574.5

angelalis85@yahoo.com

viorica.gladchi@gmail.com

gduca@gmail.com

În compoziția sistemelor acvatice intră un număr mare de substanțe organice dizolvate. Un grup de produși organici naturali din ape sunt tiolii de origine naturală, cum ar fi cisteina (Cys) și glutatiónul (GSH), care participă activ la metabolismul hidrobionților [1, 2]. Tiolii fac parte din grupul de echivalenți reducători. Datorită reactivității lor și proprietăților reducătoare, tiolii pot fi periculoși pentru sistemele acvatice, din cauza consumului echivalenților oxidativi, astfel dereglând starea redox a sistemelor acvatice [1, 2] și totodată toxică, din cauza că inhibă activitatea hidrobionților [1, 2].

Substanțele organice dizolvate, predominant substanțele humice (SsH), participă în calitate de sensibilizatori în sistemele acvatice, astfel contribuind la intensificarea degradării poluanților [3]. Având în vedere că SsH sunt particule proprii sistemelor acvatice, devine important de studiat influența lor asupra proceselor de fotoliză a poluanților.

În acest context, a fost studiată influența substanțelor humice asupra procesului de fotoliză a Cys și GSH pe sisteme model. Pentru a ne apropia cât mai mult de sistemele naturale în calitate de sursă de iradiere, s-a folosit Simulatorul Solar Oriel Model 9119X (SS), înzestrat cu filtrul Air Mass 1.5 Direct (AM1.5D), care simulează cantitatea de energie solară și lungimea de undă a razelor UV ce ajung la suprafața solului când Soarele se găsește la 48,2° față de zenit.

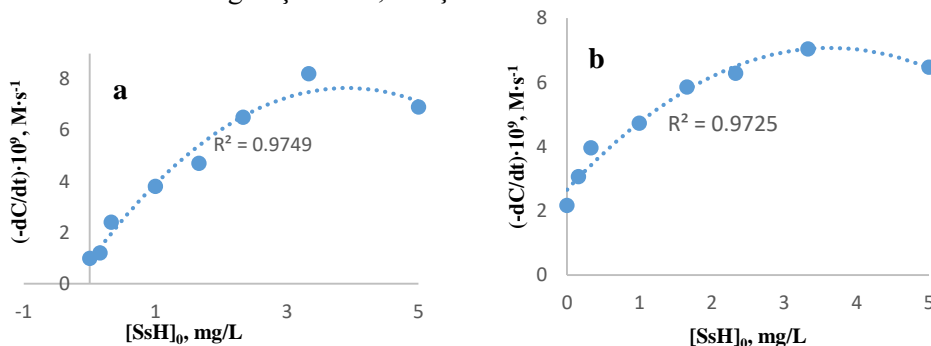
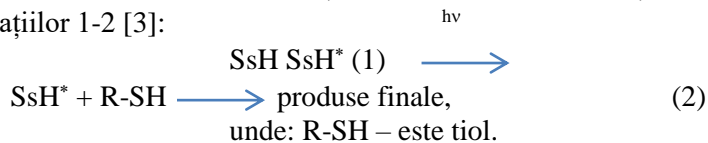
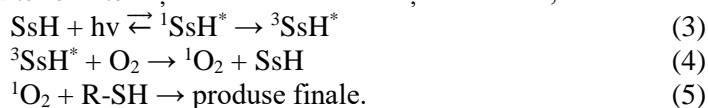


Fig. 1. Variația vitezelor de fotoliză sensibilizată cu SsH, a grupelor -SH din Cys (a) și GSH (b) în funcție de concentrația SsH în sistem, la iradiere cu SS, AM1.5D, [Cys]₀/[GSH]₀= const=1,67·10⁻⁵ M, pH=7, t=25° C

Din Figura 1 putem constata că atât Cys cât și GSH se supun fotolizei sensibilizate cu SsH și vitezele de oxidare a grupelor –SH din Cys și GSH cresc odată cu creșterea concentrațiilor inițiale de SsH în sistem, ceea ce denotă faptul că în procesul de iradiere a SsH se formează specii active, care conduc la degradarea substratelor [3], deci SsH pot fi considerate ca sensibilizatori la degradarea tiolilor. Pe de o parte, SsH prezente în sistem, în special fulvoacizii (care au un maxim de absorbție la 365 nm) absorb fotonii de lumină și trec într-o stare excitată. Ulterior, energia de excitare electronică, acumulată de sensibilizator, se transmite substratului, care se oxidează, conform ecuațiilor 1-2 [3]:



Pe de altă parte, în soluții oxigenate, energia de excitare electronică, acumulată de sensibilizator, poate fi transmisă oxigenului dizolvat din apă, cu formarea oxigenului singlet, care ulterior interacționează cu substratul și-l oxidează, conform ecuațiilor 3-5 [3]:



La fel, din Figura 1 putem constata că vitezele de oxidare cresc până la o anumită concentrație de SsH în sistem, după care încep să scadă. Aceasta se poate explica prin faptul că odată cu creșterea concentrației de SsH în sistem, crește și turbiditatea, ceea ce poate împiedica determinarea corectă a concentrațiilor grupelor –SH, din Cys și GSH, iar pe de altă parte, cu creșterea concentrației de SsH în sistem, cresc și concentrațiile de particule active ale oxigenului în sistem, ceea ce poate conduce la degradarea în sine a SsH, care au o structură foarte complexă, cu eliberarea unor particule intermediare care conțin grupa –SH, astfel conducând la creșterea concentrației acestora.

Dacă comparăm fotoliza sensibilizată a Cys (Fig. 1 a) cu a GSH (Fig. 1 b), constatăm că vitezele de fotoliză ale acestor doi tioli nu diferă foarte mult, doar că în absența SsH viteza de fotoliză a GSH este mai mare decât cea a Cys, ceea ce se explică prin faptul că spectrul de emisie al SS înzestrat cu filtrul AM1.5D, coincide mai bine cu spectrul de absorbție al GSH decât cu cel al Cys [1], deci paralel va avea loc și fotoliza directă a tiolilor studiați.

Pentru a suplini cinetica de degradare a substratelor studiate, din regresii liniare $\ln(C_0/C_t)=f(t)$, după concentrația substratelor s-au determinat constantele efective ale vitezelor de reacție, la variația concentrațiilor inițiale de SsH și menținerea constantă a concentrațiilor inițiale de tiol în sistem. Rezultatele obținute sunt prezentate în Fig. 2.

Din Figura 2 se observă că concentrațiile inițiale ale SsH adăugate în sistem influențează constantele efective ale vitezelor de reacție. S-a constatat că constantele de viteză sunt de ordinul 10^{-4} s^{-1} și sunt de 2-17 ori mai mari decât în cazul fotolizei directe [1] pentru Cys și de 4-10 ori mai mari pentru GSH [1]. La fel ca vitezele de

reacție, constantele efective de viteză cresc odată cu creșterea concentrației inițiale de SsH în sistem, până la o anumită concentrație după care încep să scadă, aceeași explicații ca și pentru vitezele de reacție.

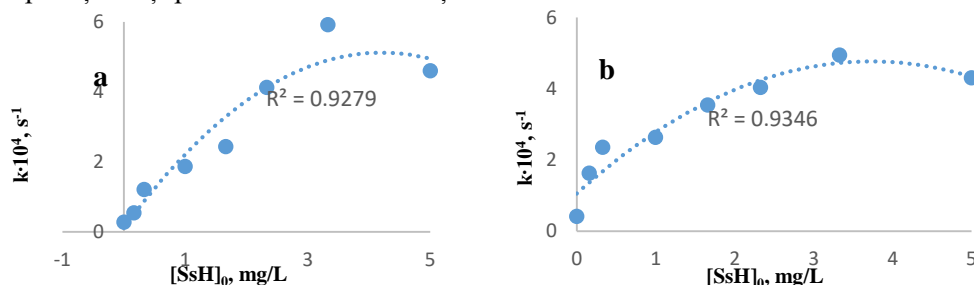


Fig. 2. Variația constantelor de viteză ale Cys (a) și GSH (b) în funcție de concentrațiile SsH în sistem, la iradiere cu SS, AM1, 5D, $[Cys]_0/[GSH]_0 = \text{const} = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, pH=7, t=25°C

Așadar, din rezultatele obținute pe sisteme model, putem concluziona că substanțele humice prezente în sistemele acvatice, la iradiere cu razele solare, vor contribui la accelerarea procesului de degradare a Cys și GSH. S-a determinat că viteza de degradare a tiolilor în sistemele acvatice depinde de structura tiolului, concentrația SsH, de prezența și intensitatea radiațiilor, precum și de alți factori.

Referințe:

1. LIS, A. Fotoliza directă a cisteinei și tioureei în soluții apoase. În: *Studia Universitatis Moldaviae. Seria „Științe reale și ale naturii”*. 2016, nr. 6(96), pp. 133-141. ISSN 1814-3237.
2. 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, nr. 9(3), pp. 52-61. Doi: 10.11648/j.ajpc.20200903.12.
3. SON, M.H., GONG, J., SEO, S., YOON, H., CHANG, Y.S. Photosensitized diastereoisomer-specific degradation of hexabromocyclododecane (HBCD) in the presence of humic acid in aquatic systems. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2019, 369, pp. 171–179. Doi:10.1016/j.jhazmat.2019.02.03

Lucrarea a fost realizată în cadrul Proiectului instituțional nr. 20.8009.5007.27 „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sisteme vitale, tehnologice și de mediu”.