

TRANSFORMĂRI FOTOCHIMICE ALE CISTEINEI ÎN APELE NATURALE

*Vladislav BLONCHI, Facultatea de Chimie și
Tehnologie Chimică*

In this work were studied photochemical transformations of cysteine on model systems. It was determined that cysteine was subjected to the direct, induced and sensitized photolysis. It has been found that the oxidation rate increases proportionally with increasing of cysteine concentration, ions of Cu^{2+} and Fe^{3+} in the system and more with increasing of the initial concentration of H_2O_2 .

Apa constituie un element fundamental al mediului ambiant, fără de care este indispensabilă viața pe Pământ și, totodată, o resursă naturală principală cu un rol multiplu în viața economică. În acest context, devine esențială calitatea apelor naturale. Apa este și mediu

de viață pentru hidrobionți. Deși aceasta are proprietatea de a se regenera permanent, resursele de apă totuși au un caracter limitat. Rezervele de apă se micșorează an de an din cauza poluării apelor naturale. În compoziția apelor naturale intră un număr mare de substanțe organice dizolvate. Substanțele tiolice, care există în mediul natural acvatic, pot fi convențional divizate, după proveniența lor, în două grupe principale. Primul grup include substanțele tiolice care participă la metabolismul hidrobionților, de exemplu – cisteina și glutatiónul [1]. Cel de-al doilea grup este reprezentat de substanțele care apar în apele naturale ca rezultat al impactului antropogen asupra mediului. Prezența lor în obiectele acvatice este nedorită, deoarece duce la inhibarea proceselor de autoepurare chimică a apelor.

Pentru a demonstra prezența substanțelor tiolice în apele naturale, au fost monitorizate concentrațiile grupărilor –SH în apele iazului Dănceni.

Tabel

Concentrațiile grupelor –SH libere în iazul Dănceni

Data prelevării	Septembrie 2015	Ianuarie 2016	Martie 2016	Mai 2016
Concentrația grupelor –SH libere, 10⁶ M	6,60	6,00	6,22	9,05

În urma analizei rezultatelor experimentale din perioada monitorizată, s-a constatat prezența grupelor –SH libere (Tab.), care variază în funcție de perioada prelevării probelor, fiind maximă în luna mai, atunci când se intensifică activitatea hidrobionților.

Fotoliza directă a cisteinei

Pentru a studia procesele de fotoliză directă a cisteinei, a fost luat următorul sistem model, în care s-a variat concentrația inițială a cisteinei (Cys): Cys + hv.

La realizarea studiilor cinetice în sistemul model, s-a aplicat metoda spectrofotometrică Ellman de determinare a grupărilor –SH. Cinetica reacțiilor de fotooxidare a fost studiată prin selectarea probelor la intervale anumite de timp, și s-a determinat variația concentrației grupărilor tiolice în timp. Sistemul dat a fost iradiat la diferite surse de radiații artificiale ca: lampa DRT-400, lampa UV cu radiații monocromatice: $\lambda = 254$ și 365 nm.

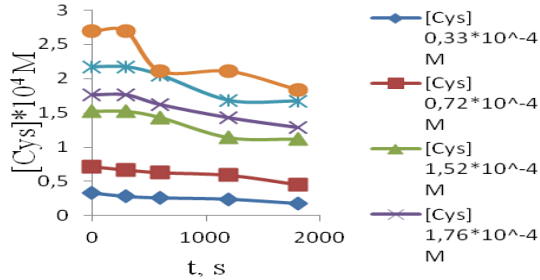


Fig.1. Curbele cinetice ale procesului de fotoliză directă a soluției de Cys (Sistem model iradiat la lampa DRT-400), $t=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}\sim 7$

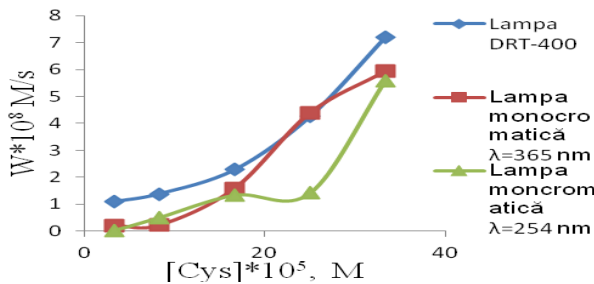


Fig.2. Vitezele fotolizei directe ale cisteinei

Din curbele cinetice (ca în exemplul din Fig. 1), se observă că concentrația Cys scade în timp, la iradierea cu toate sursele de lumină artificială, folosite în cercetare, ceea ce denotă că Cys se supune fotolizei direct. Pentru caracterizarea cinetică a procesului de fotoliză directă, au fost calculate vitezele de oxidare. Din rezultatele obținute (Fig.2) s-a determinat că viteza de oxidare a Cys depinde direct proporțional atât de intensitatea razelor, cât și de calitatea lor. Cea mai mare viteză s-a dovedit a fi pentru lampa DRT-400, care emite un spectru mai larg de radiații.

Fotoliza indusă. Pentru determinarea parametrilor cinetici ai procesului de oxidare fotochimică a cisteinei, a fost modelat un alt sistem, în care s-a adăugat H_2O_2 , ca sursă de radicali OH:



La iradierea acestor sisteme model la aceleași surse de iradiere, s-au determinat vitezele de oxidare a Cys, care sunt de ordinul 10^{-8} .

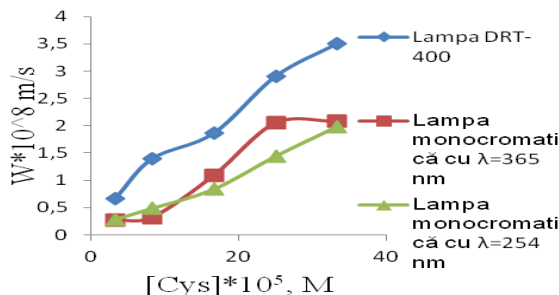


Fig.3. Variația vitezei de oxidare a cisteinei în funcție de concentrația sa inițială; $[H_2O_2]=3,3 \cdot 10^{-6}M$; $[Cu^{2+}]=3,3 \cdot 10^{-7} M$

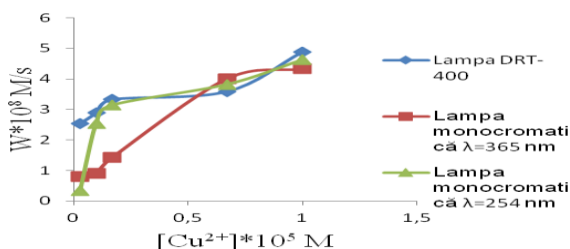


Fig.4. Variația vitezei de oxidare a Cys în funcție de concentrația ionilor de Cu^{2+} ; $[H_2O_2]= 3,3 \cdot 10^{-6}M$; $[Cys]= 1.67 \cdot 10^{-4}M$

În urma analizei rezultatelor obținute, s-a determinat că la adăugarea în sistem a H_2O_2 , ionilor de Cu^{2+} și ionilor de Fe^{3+} , viteza de oxidare a Cys crește considerabil, ceea ce ne demonstrează importanța radicalilor OH în procesele de autopurificare a apelor, precum și importanța ionilor de Cu^{2+} și Fe^{3+} , care servesc drept catalizatori în procesul de generare a radicalilor OH.

La fel ca și în cazul fotolizei directe, vitezele de oxidare a Cys sunt direct proporționale cu concentrația Cys, H_2O_2 , ionilor de Cu^{2+} , ionilor de Fe^{3+} , precum și cu intensitatea și calitatea razelor emise. Cele mai mari viteze de oxidare la fotoliza indusă s-au dovedit a fi pentru lampa DRT-400.

Concluzii:

1. S-a constatat că cisteina se supune fotolizei directe, iar viteza reacției depinde direct proporțional de concentrația inițială a substratului, de intensitatea luminii și de spectrul fluxului luminos.

2. S-a calculat randamentul cuantic și s-a observat că este mai mare ca unitatea, ceea ce înseamnă că cisteina generează radicali și doar prima etapă de oxidare a acesteia este fotochimică.

3. S-a constatat că la fotoliza indusă, viteza reacției de oxidare fotochimică crește odată cu creșterea concentrației inițiale de substrat și mai efectiv odată cu creșterea concentrației de H_2O_2 și ionilor de cupru (II) și fier (III).

Referințe:

1. DUCA, Gh., GLADCHI, V., ROMANCIUC, L. *Procese de poluare și autoepurare a apelor naturale*. Chișinău: CEP USM, 2002, p.145.

*Recomandat
Angela LIS, drd., lector universitar*