

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Cu titlu de manuscris
C.Z.U.: 574.5:544.52:547.367

BLONCHI VLADISLAV

**TRANSFORMĂRILE FOTOCHIMICE ALE UNOR SUBSTANȚE
TIOLICE ȘI PARTICIPAREA ACESTORA ÎN PROCESE DE
AUTOPURIFICARE CHIMICĂ A APELOR NATURALE**

145.02. CHIMIE ECOLOGICĂ A APEI

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

CHIȘINĂU, 2021

Teza a fost elaborată la Departamentul Chimie industrială și ecologică, LCS "Chimie ecologică și Tehnologii chimice moderne" al Universității de Stat din Moldova.

Conducători științifici:

Gladchi Viorica doctor în științe chimice, conferențiar universitar,
Duca Gheorghe academician, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar

Componența Comisiei de doctorat pentru susținerea publică a tezei:

Gonța Maria doctor habilitat, profesor universitar, USM – președinte al comisiei;
Gladchi Viorica doctor, conferențiar universitar, USM – conducător științific;
Duca Gheorghe doctor habilitat, profesor universitar, academician, Institutul de Chimie – conducător științific;
Covaliova Olga doctor habilitat, Institutul de Chimie – referent;
Romanciuc Lidia doctor, Institutul de Chimie – referent;
Zinicovscaia Inga doctor, Institutul Unificat de Cercetări Nucleare, or. Dubna, Rusia – referent;
Bunduchi Elena doctor, conferențiar universitar, USM – secretar științific.

Susținerea va avea loc la **28 decembrie 2021**, ora **11:00** în ședința Comisiei de doctorat din cadrul Școlii doctorale Științe Biologice, Geonomice, Chimice și Tehnologice, sala nr. 222/IV a Universității de Stat din Moldova, str. A. Mateevici 60, or. Chișinău, MD-2009.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Națională a Republicii Moldova, biblioteca Universității de Stat din Moldova și pe pagina web a ANACEC (<http://www.cnaa.md>).

Rezumatul a fost expedit la _____

Conducători științifici

dr. în științe chimice, conf. univ.

Gladchi Viorica

acad., dr. hab. în științe chimice, prof. univ.

Duca Gheorghe

Autor

Blonschi Vladislav

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII	4
CONȚINUTUL TEZEI.....	8
1. COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI UNELE PROPRIETĂȚI ALE APELOR NATURALE	8
2. MATERIALE ȘI METODE UTILIZATE ÎN STUDIUL PROCESELOR ECOCHIMICE CU PARTICIPAREA TIOLILOR	8
3. TRANSFORMĂRI FOTOCHIMICE ALE UNOR TIOLI PE EXEMPLUL CISTEINEI	10
4. INFLUENȚA CISTEINEI ASUPRA PROCESELOR DE AUTOPURIFICARE CHIMICĂ A SISTEMELOR ACVATICE.....	15
5. MONITORINGUL CONȚINUTULUI SUBSTANȚELOR TIOLICE ÎN UNELE APE DE SUPRAFAȚĂ.....	18
6. IMPORTANȚA TIOLILOR AUTOHTONI ÎN PROCESELE BIOCHIMICE ALE HIDROBIONȚILOR	21
CONCLUZII GENERALE	24
RECOMANDĂRI PRACTICE.....	26
BIBLIOGRAFIE	27
LISTA PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI.....	29
ADNOTARE	31
АННОТАЦИЯ.....	32
ANNOTATION.....	33

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și importanța temei abordate

Dezvoltarea vertiginosă 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” a apelor. Întristările 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 actualii 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 sau înlăturarea substanțelor nocive din mediu și restabilirea parametrilor fizico-chimici inițiali, adecvați valorii biologice de habitare [1, 2]. 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 componentelor chimici a 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) [2].

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 [3, 4].

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. Producții de activare ale oxigenului posedă o reactivitate mult mai înaltă, 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. Conform numeroaselor studii, peroxidul de hidrogen a fost identificat în diferite surse de apă naturală, cum ar fi cele meteorice, zăpadă, ape de suprafață [3, 5].

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: autohoni - acei tioli care se formează în rezultatul proceselor biochimice din interiorul bazinului acvatic (cisteina, glutatoniul) și alohoni - tiolii rezultați în urma activității antropice (acidul tioglicolic, tiourea ș.a.) [2, 6].

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 [4]. Este important faptul că pentru a stabili influența unui compus asupra proceselor de autopurificare este necesar de a cerceta participarea individuală ale acestuia asupra tuturor tipurilor de autopurificare chimică.

Astfel, **scopul** prezentei cercetări constă în evaluarea aportului substanțelor tiolice în procesele de autopurificare chimică a sistemelor acvatice, prin stabilirea unor legități de transformare fotochimică ale acestora.

Sarcinile propuse pentru realizarea scopului sunt următoarele:

- ✓ sistematizarea rezultatelor cercetărilor privind locul și rolul tiolilor în mediul acvatic;
- ✓ stabilirea legităților de transformare fotochimică a cisteinei pe sisteme model;
- ✓ studiul transformărilor redox catalitice cu participarea cisteinei;

- ✓ stabilirea influenței cisteinei asupra intensității proceselor de autopurificare radicală a sistemelor acvatice;
- ✓ monitoringul conținutului compușilor tiolici și a parametrilor hidrochimici în corpurile de apă din bazinul hidrografic al fluviului Nistru și deducerea unor corelații pentru aprecierea calității apelor prin parametrul starea redox;
- ✓ efectuarea biotestelor cu utilizarea cisteinei și glutatationului, pentru stabilirea influenței acestora asupra activității biologice ale hidrobionților fotoautotrofi pe exemplul cianobacteriilor.

Ipotezele de cercetare

Dat fiind că prezentul studiu în domeniul chimiei ecologice a apelor presupune mai multe direcții de cercetare, atât pe sisteme model, cât și monitoringul unor corpuri de apă, au fost formulate câteva ipoteze.

Astfel, una din ipoteze înaintate constă în aceea că una din clasele de reducători din compoziția apelor naturale, care nemijlocit participă la formarea stării redox, pot fi compușii tiolici, respectiv rolul lor nu se rezumă doar la produși ai proceselor de descompunere a materiei organice.

A doua ipoteză se referă la aceea că compușii tiolici participă în toate procesele de autopurificare, datorită reactivității sporite a grupei -SH. Mai mult decât atât, făcând o analogie cu procesele biochimice *in vivo*, unde aceștia îndeplinesc roluri de antioxidanți și reglează biodisponibilitatea metalelor grele, se presupune că tiolii pot îndeplini roluri similare și în mediul acvatic.

Interpretând compoziția chimică a apelor ca un reactor chimic de tip deschis, s-a propus ipoteza că în baza parametrilor hidrochimici clasici, adică macrocomponenții, se poate evalua, cel puțin la nivel semicantitativ, prezența compușilor tiolici în apele naturale, exprimate prin conținutul de glutatation.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese

La elaborarea tezei de doctor, suportul metodologic se bazează pe principiile fundamentale ale teoriei cunoașterii și dialecticii materialiste, studiile fundamentale ale chimiei ecologice, chimiei fizice, chimiei analitice, chimiei organice, chimiei apelor naturale și ale altor științe adiacente ce contribuie la descrierea proceselor în mediul ambiant și propun soluții pentru protecția mediului. Acest caracterul complex interdisciplinar al studiului argumentează și diversitatea metodelor, procedeele și tehnicilor utilizate, printre care se enumeră următoarele grupe de metode: metode generale (logică, analiză, sistematică, modelare), analitice (de analiză calitativă și cantitativă), fizico-chimice (aplicarea aparatului cineticii chimice cu indicarea parametrilor specifici și diverse metode de determinare 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 baza teoretico-științifică 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., SURPĂȚEANU, M. *Chimie ecologică. Ediția a II-a, revăzută*. Chișinău: 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*. Chișinău, 2002. 442 p.
3. Self-Purification Processes In Natural Waters, edited by Gh.Duca, Chișinău, 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 și autoepurare a apelor naturale*. Chișinău: CEP USM, 2002. 167 p.
6. СИНЕЛЬНИКОВ, В. Е. *Механизм самоочищения водоемов*. М.: Стройиздат, 1980. 111 с.

Pentru realizarea scopului general este nevoie de un algoritm complex de analiză, care presupune utilizarea unui șir de metode de cercetare. Toate metodele utilizate pot fi clasificate în două grupe: metode aplicate în câmp și metode de laborator.

Analizele efectuate la locul de prelevare a probelor de apă au fost selectate din surse științifice din domeniul hidrochimiei. Analiza probelor de apă prelevate a presupus utilizarea metodelor analitice de determinare a conținutului ionilor principali, metodelor fizico-chimice de stabilire a pH-ului, potențialului de oxido-reducere.

Cercetările efectuate în condiții de laborator se referă la studiul cinetic al transformărilor pe sisteme model, utilizând cinetica formală cuantificată prin metode analitice clasice, printre care se enumeră metoda de determinare a conținutului grupelor -SH libere (metoda Ellman), metoda pentru determinarea concentrației ionilor de Cu(II) cu dietilditiocarbamat de sodiu, determinarea spectrofotometrică a acidului ascorbic. Determinarea compoziției compușilor complecși a fost efectuată cu ajutorul metodelor de saturație și Ostromăslenskii-Job.

Biotestarea toxicității tiolilor autohtoni s-a realizat cu ajutorul metodelor biochimice clasice: determinarea conținutului de biomasă, proteine și ficobiline.

Teza este constituită din introducere, șase capitole, concluzii și recomandări, 125 referințe bibliografice, 9 anexe, 117 de pagini de text de bază, 65 figuri, 24 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 15 lucrări științifice.

CONȚINUTUL TEZEI

Introducerea descrie actualitatea și noutatea problemei abordate, definește scopul și obiective principale ale tezei, sinteza metodologiei de cercetare, diseminarea și aprobarea rezultatelor științifice și sumarul capitolelor tezei.

1. COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI UNELE PROPRIETĂȚI ALE APELOR NATURALE

În acest capitol, este prezentat studiul bibliografic al literaturii de specialitate. Capitolul 1 este constituit din 4 subcapitole, care descriu compoziția chimică și unele proprietăți ale apelor naturale, dintre care capacitatea de autopurificare și starea redox. Studiul bibliografiei recente din domeniu argumentează importanța proceselor fotochimice de autopurificare ale sistemelor acvatice și rolul echivalenților redox în formarea stării biologice valoroase ale apelor ca mediu de viață. Totodată, sunt cercetați compușii tiolici ca echivalenți reducători în formarea stării redox a apelor. Analiza situației în domeniul de cercetare ales a stat la baza identificării problemelor și formulării ipotezelor de cercetare. Capitolul se încheie cu sinteza succintă a problematicii tratate.

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

În capitolul 2 este prezentată metodologia de cercetare a impactului compușilor tiolici asupra proceselor ecochimice din apele naturale. Ținând cont de specificul cercetării, metodele utilizate pot fi clasificate în 2 grupuri: experiențe efectuate pe sisteme model și monitoringul unor parametri hidrochimici în unele obiecte acvatice. 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. 1).

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 [7, 8]. 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 ($14150 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) a fost propusă utilizarea metodei pentru determinarea conținutului de tioli în apele naturale.

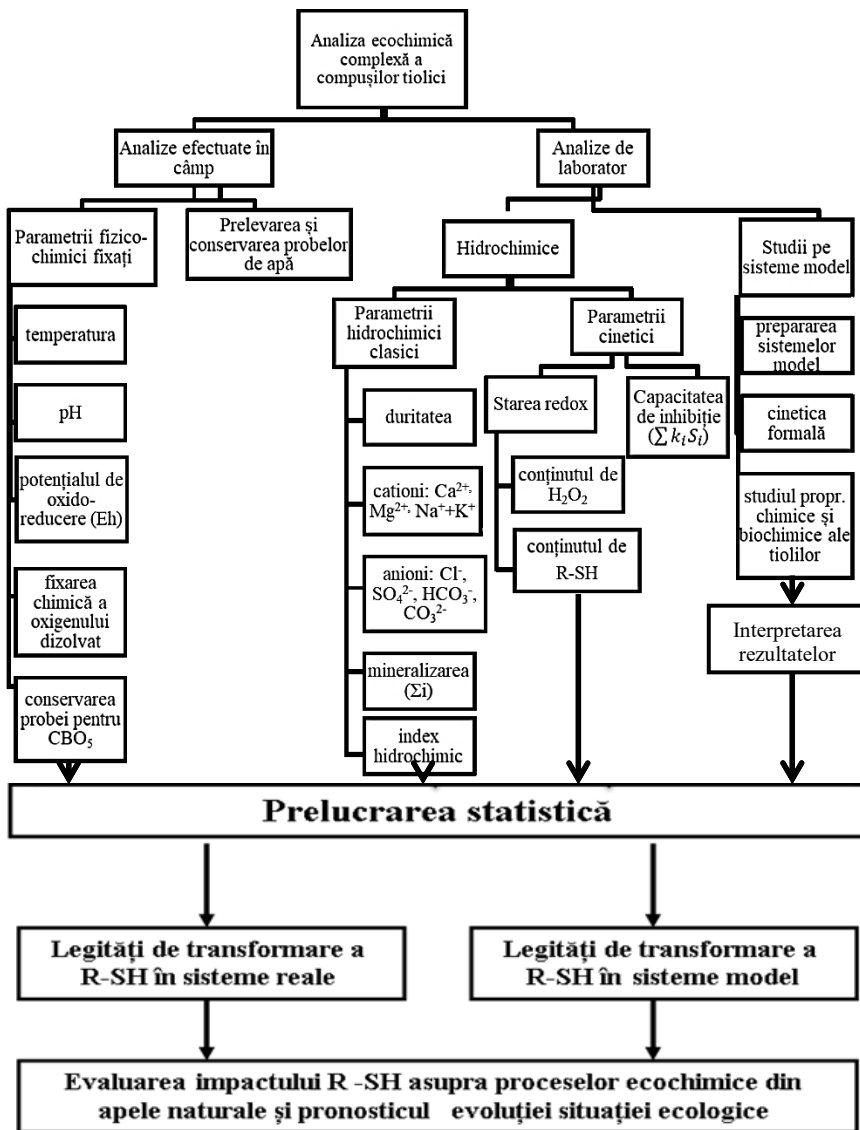


Fig. 1 . Schema-bloc a analizei ecochimice complexe a compușilor tiolici

Metoda presupune adăugarea EDTANa₂ la prepararea reagentului Ellman, pentru eliminarea interferențelor provocate de precipitatul format dintre ionii metalelor alcalino-pământoase și ionii fosfați din soluția tampon. Adăugarea EDTANa₂ impune reajustarea pH-ului, ceea ce presupune utilizarea pH-

metrului, care trebuie periodic calibrat. Aceste operații necesită timp, ceea ce poate deveni un impediment la analiza unui număr mare de probe de apă naturală. Din acest motiv, a fost propusă o altă soluție tampon cu același pH, care nu necesită adăugarea prealabilă a unor reagenți de eliminare a interferențelor. Astfel, a fost propusă soluția tampon borax. Reproducibilitatea în cazul utilizării acestei soluții tampon este 100%. Așadar, utilizarea acesteia reduce timpul pentru prepararea reactivelor și necesitatea utilizării unor aparate complementare (pH-metru).

A doua metodă adaptată este determinarea capacității de inhibiție și a concentrației radicalilor $\dot{O}H$, care reprezintă o metodă cinetică indirectă de evaluare a intensității proceselor de autopurificare radicalică a apelor naturale [9]. Astfel, a fost propusă utilizarea unei constante în formula de calcul a parametrului *capacitatea de inhibiție* [10]. Constanta propusă pentru viteza de interacțiune dintre radicalii $\dot{O}H$ 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 LCS Chimie ecologică și Tehnologii chimice moderne. Rezultatele parametrilor obținuți 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 diametrul 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 [11, 12].

Așadar, studiul ecochimic a unor substraturi impune utilizarea unui spectru larg de metode. În cazul în care se efectuează cercetări și pe sisteme reale, este nevoie de metode analitice exacte, dar totodată, care durează un timp scurt și necesită procedee simple cu utilizarea numărului redus de reagenți și echipament.

3. TRANSFORMĂRI FOTOCHIMICE ALE UNOR TIOLI PE EXEMPLUL CISTEINEI

Capitolul 3 include rezultatele experimentale obținute la modelarea transformărilor fotochimice ale cisteinei. Sistemele au fost modelate ținând cont de particularitățile compoziției chimice a apelor naturale. 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 $pH > 7$ [13], 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.

În cazul *fotolizei directe* 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. 2).

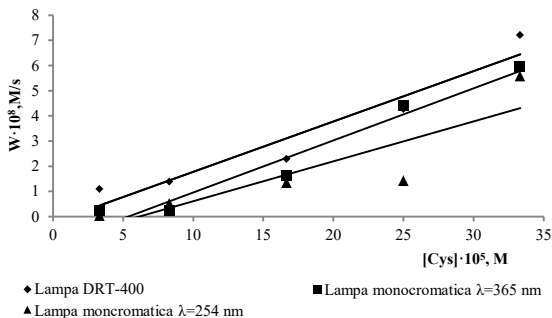


Fig. 2. Vitezele fotolizei directe a cisteinei. pH=5,95, t=20⁰C

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, a fost calculat Φ al procesului de fotoliză directă a Cys pentru diferite concentrații ale acesteia (Tab. 1).

Tabelul 1. Valorile randamentului cuantic calculat în baza intensității luminoase (I) pentru diferite concentrații de cisteină

[Cys] · 10 ⁴ , M	Φ	
	lampa cu filtru monocromatic cu $\lambda=365$ nm ($I=1,48 \cdot 10^{-8}$, E/s)*	lampa cu filtru monocromatic cu $\lambda=254$ nm ($I=7,92 \cdot 10^{-9}$, 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.

Constantele efective ale vitezelor de fotoliză a cisteinei se încadrează în limitele ordinelor 10^{-4} - 10^{-5} s⁻¹ (Tab. 2). Valorile acestora demonstrează că intensitatea sursei de iradiere este decisivă asupra vitezei de fotoliză a tiolului, cea mai efektivă fiind lampa policromatică DRT-400.

Tabelul 2. 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 $\lambda=254$ nm	$0,55 \pm 0,08$	3,50
lampa cu filtru monocromatic cu $\lambda=365$ nm	$0,65 \pm 0,07$	2,96
lampa policromatică model DRT-400	$1,02 \pm 0,14$	1,89

Conform literaturii de specialitate producții fotolizei directe a cisteinei pot fi următoarele (Fig. 3):

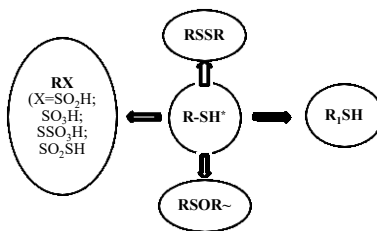
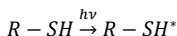


Fig. 3. Producții de reacție ai fotolizei directe a tiolilor alifatici

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 $\lambda=254$ nm, 3,5 ore.

Studiul *fotolizei induse* a cisteinei denotă următoarele. În prezența peroxidului de hidrogen, generator al radicalilor OH, viteza fotolizei cisteinei crește, iar la adăugarea, separată, a ionilor de Cu(II) și Fe(III) în sistem, viteza crește și mai mult (Fig. 4-6).

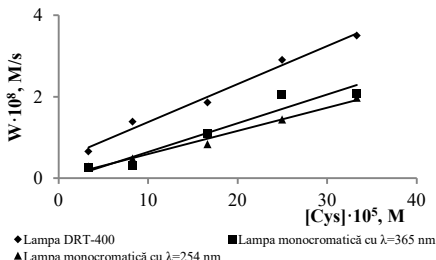


Fig. 4. Variația vitezei de oxidare a cisteinei în funcție de concentrația sa inițială. $[H_2O_2]=3,3 \cdot 10^{-6}M$, $pH=5,84$, $t=20^{\circ}C$

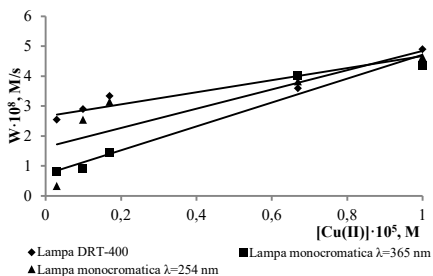


Fig. 5. Variația vitezei de oxidare a Cys în funcție de concentrația ionilor de Cu(II).
[H₂O₂] = 3,3 · 10⁻⁶ M, [Cys] = 1,7 · 10⁻⁴ M, pH = 5,39, t = 20°C

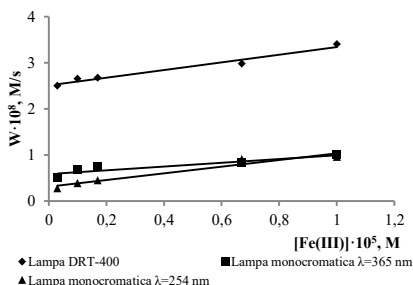


Fig. 6. Variația vitezei de oxidare a Cys în funcție de concentrația ionilor de Fe(III).
[H₂O₂] = 3,3 · 10⁻⁶ M, [Cys] = 1,7 · 10⁻⁴ M, pH = 5,59, t = 22°C

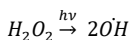
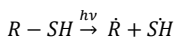
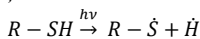
Ordinile parțiale de reacție calculate indică asupra faptului că principalul substrat de care depinde intensitatea proceselor de fotoliză indusă este cisteina, urmat de ionii metalelor de tranziție. Aportul cel mai mic îl are peroxidul de hidrogen, chiar dacă acesta are rolul de generator a radicalilor OH (Tab. 3) [3].

Tabelul 3. Ecuatiile cinetice calculate pentru procesul de fotoliză indusă a cisteinei

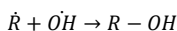
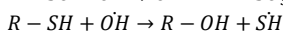
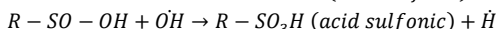
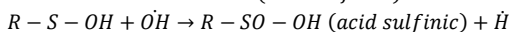
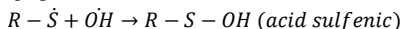
Sursa de iradiere	Ecuatia cinetică
Lampa monocromatică cu λ=254 nm	$W = k \cdot [Cys]^{0.6} \cdot [H_2O_2]^{0.2}$
	$W = k \cdot [Cys]^{0.8} \cdot [H_2O_2]^{0.7} \cdot [Cu(II)]^{0.7}$
	$W = k \cdot [Cys]^{1.3} \cdot [H_2O_2]^{0.1} \cdot [Fe(III)]^{0.4}$
Lampa monocromatică cu λ=365 nm	$W = k \cdot [Cys]^{0.8} \cdot [H_2O_2]^{0.4}$
	$W = k \cdot [Cys]^{0.8} \cdot [H_2O_2]^{0.3} \cdot [Cu(II)]^{0.5}$
	$W = k \cdot [Cys]^{0.5} \cdot [H_2O_2]^{0.2} \cdot [Fe(III)]^{0.2}$
Lampa DRT-400	$W = k \cdot [Cys]^{0.8} \cdot [H_2O_2]^{0.2}$
	$W = k \cdot [Cys]^{0.5} \cdot [H_2O_2]^{0.1} \cdot [Cu(II)]^{0.2}$
	$W = k \cdot [Cys]^1 \cdot [H_2O_2]^{0.1} \cdot [Fe(III)]^{0.1}$

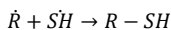
În baza rezultatelor parametrilor cinetici, a fost propus următorul mecanism ipotetic de fotooxidare a Cys:

- inițiere:

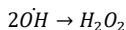
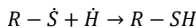
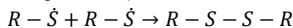


- propagare:





- *întreruperea lanțului:*



Legitatea depistată ar putea fi explicată prin reacțiile de complexare ale cisteinei cu ioniile metalelor de tranziție, care decurg cu o viteză mai mare decât procesele de fotoliză [15, 16].

Rezultatele modelării proceselor de *fotoliză sensibilizată* a cisteinei în prezența acizilor humici (AH) 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 (Fig. 7-8).

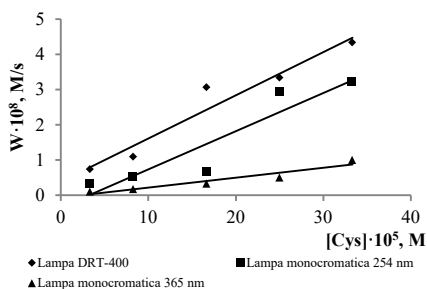


Fig. 7. Variația vitezei de oxidare a cisteinei în funcție de concentrația sa inițială.

[AH]1,0 mg/L, [H₂O₂]= 3,3 · 10⁻⁶ M, pH=6,46, t=24^oC

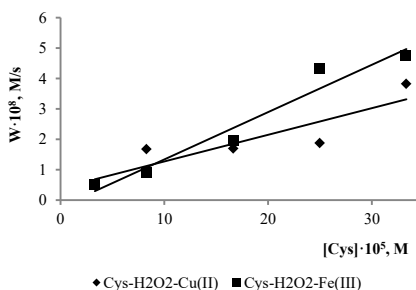


Fig. 8. Variația vitezei de fotooxidare a cisteinei în funcție de concentrația sa inițială în sistemul

Cys-M^{II}-H₂O₂-AH.
[AH]=1,0 mg/L, [H₂O₂]= 3,3 · 10⁻⁶ M, [Cu(II)]=
[Fe(III)]=3,3 · 10⁻⁷ M, pH₁=6,45; pH₂=6,50, t=25^oC

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 antioxidanților în prezența acestora [17]. 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 [18, 19]. La iradierea cu lampa DRT-400, valorile constantelor de viteză sunt cu un ordin mai mari decât la iradierea cu lămpile cu filtre monocromatice, însă odată cu adăugarea în sistem a fotoinițiatorului (H₂O₂), valorile constantelor scad. O scădere și mai pronunțată se atestă la adăugarea catalizatorilor (Tab. 4).

Tabelul 4. Constantele efective ai procesului de fotoliză a cisteinei, la iradierea cu lampa DRT-400

Sistem model	k · 10 ⁴ , s ⁻¹	τ _{1/2}
Cys-AH-H ₂ O-hv	2,75±0,10	42 min
Cys-AH-H ₂ O ₂ -H ₂ O-hv	1,83±0,11	63 min 8 s
Cys-AH-H ₂ O ₂ -Cu (II)-H ₂ O-hv	1,65±0,09	70 min 1 s
Cys-AH-H ₂ O ₂ -Fe (III)- H ₂ O-hv	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:

- ✓ *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.

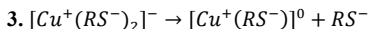
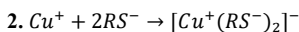
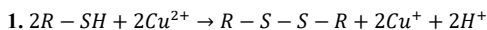
Prin totalizare, rezultatele cercetării au arătat că cisteina se supune tuturor tipurilor de fotoliză. Totuși, cel mai mic aport la valori ale pH-ului egale aproximativ cu 6, o va avea fotoliza directă, deoarece maximul de absorbție al tiolului cu gruparea -SH nedisociată se află la lungimea de undă $\lambda=200$ 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 $\lambda=250$ nm.

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 $\dot{O}H$.

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

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. Astfel, în capitolul 4 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 despistate la cercetarea proceselor fotochimice.

Din literatura de specialitate se cunoaște că tiolii, fiind de natură peroxidazică, pot interacționa cu oxigenul dizolvat doar în prezența catalizatorilor [2, 20]. Mecanismul de interacțiune este unul specific și este constituit din 3 etape, în condiții anaerobe [2]:



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)-O₂ 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) (10⁻⁶M), 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 de mai sus, 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 (Fig. 9).

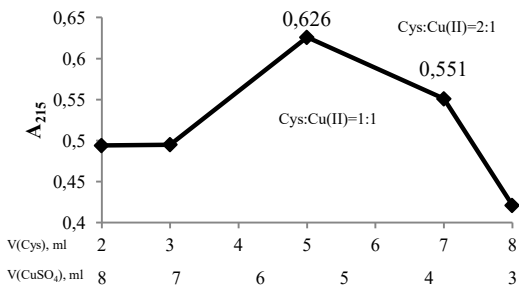


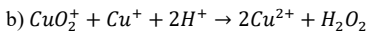
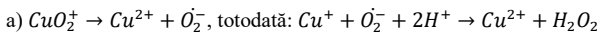
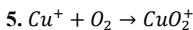
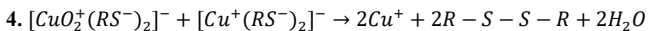
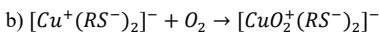
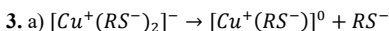
Fig. 9. Absorbanța compusului complex a ionilor de Cu (II) cu cisteina.

$$[Cys]_0 = [Cu(II)]_0 = 7 \cdot 10^{-4} M$$

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) cu dietilditiocarbamat de sodiu. La nivel cantitativ, peste 10 minute de reacție are loc regenerarea a 31% a ionilor de Cu(II). 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.

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 5 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:



Pentru formarea unei imagini clare despre influența tiolilor asupra proceselor de autopurificare chimică a fost studiată și influența acestora asupra proceselor radicalice de autopurificare. 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.

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 (Tab. 5). 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 $\dot{O}H$ 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.

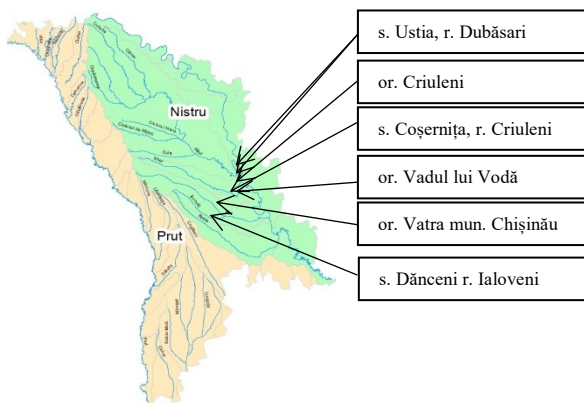
Tabelul 5. Capacitatea de inhibiție și concentrația radicalilor OH calculate pentru sistemele modelate

Sistem	<i>Cys-PNDMA-H₂O₂</i>		<i>Cys-Cu(II)-PNDMA-H₂O₂</i>	
	$\sum k_i S_i \cdot 10^{-6}, 1/s$	$[OH] \cdot 10^{18}, M$	$\sum k_i S_i \cdot 10^{-6}, 1/s$	$[OH] \cdot 10^{18}, M$
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

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

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 lactice, lacurile de acumulare Ghidighici și Dănceni, în scopul depistării legităților de transformare a compușilor tiolici și influența lor asupra stării redox (Fig. 10).



**Fig. 10. Prizele de captare a probelor de apă.
Harta Districtelor Bazinelor Hidrografice ale Republicii Moldova**

Parametrii ecochimici monitorizați sunt: conținutul de compuși tiolici și 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 (Fig. 11). 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 $0,45 \mu\text{m}$.

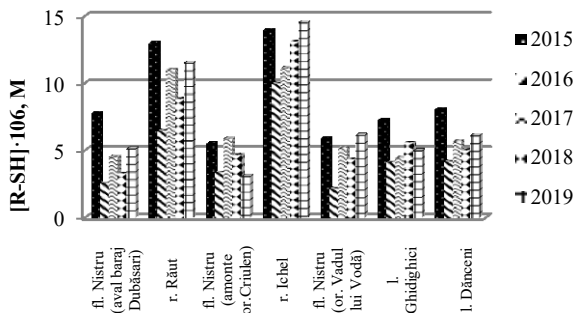


Fig. 11. Dinamica conținutului de compuși tiolici determinați în probele filtrate, în bazinele acvatice cercetate, pe parcursul anilor 2015-2019

A fost stabilit că acizii humici influențează asupra determinării conținutului de grupe -SH din compoziția tiolilor prin metoda Ellman.

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 $4,65 \cdot 10^{-5}$ M; $4,49 \cdot 10^{-5}$ M și $5,35 \cdot 10^{-5}$ 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 (Tab. 6). 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.

Tabelul 6. Mediile multianuale ale conținutului compușilor tiolici în prizele de captare

Priza de captare	Media multianuală · 10 ⁶ , M		
	Primăvara	Vara	Toamna
fl. Nistru aval baraj Dubăsari	3,33	8,21	3,94
r. Răut	5,87	9,60	15,47
fl. Nistru amonte or. Criuleni	4,15	6,54	2,67
r. Ichel	8,45	22,38	7,91

fl. Nistru or. Vadul lui Vodă	3,87	7,41	3,92
I. Ghidighici	4,02	8,36	3,91
I. Dănceni	4,54	9,87	4,41

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.

Au fost analizate corelațiile liniare între conținutul compușilor tiolici și potențialul de oxidoreducere (Eh), parametrul rH, concentrația de H_2O_2 și concentrația staționară a radicalilor $\dot{O}H$, pentru evaluarea impactului tiolilor asupra stării redox a apelor monitorizate (Tab. 7, 8).

Tabelul 7. Corelațiile dintre concentrația compușilor tiolici și parametrii ecochimici (Eh, rH, $[H_2O_2]$, $[OH]$), monitorizați pe parcursul anilor 2015-2019, în sistemele lotice

Priza de captare	Parametrul monitorizat	Media multianuală			Coef. de corelație liniară Pearson, R	Tipul corelației
		Primăvara	Vara	Toamna		
fl. Nistru, aval baraj Dubăsari	$[R-SH] \cdot 10^6$, 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
	$[H_2O_2] \cdot 10^7$, M	1,65	1,50	2,51	0,52	moderată
fl. Nistru, amonte or. Criuleni	$[OH] \cdot 10^{17}$, M	7,71	7,16	4,76	0,23	foarte slabă
	$[R-SH] \cdot 10^6$, 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
fl. Nistru, or. Vadul lui Vodă	$[H_2O_2] \cdot 10^7$, M	1,52	1,72	2,26	-0,61	moderată
	$[OH] \cdot 10^{17}$, M	88,89	5,18	6,80	-0,15	foarte slabă
	$[R-SH] \cdot 10^6$, M	3,87	7,41	3,92	-	-
	Eh, mV	290,76	291,68	318,46	-0,46	slab-moderată
r. Răut	rH	26,99	26,44	27,86	-0,79	puternică
	$[H_2O_2] \cdot 10^7$, M	1,44	1,84	2,12	0,10	foarte slabă
	$[OH] \cdot 10^{17}$, M	4,44	4,72	12,47	-0,46	slab-moderată
	$[R-SH] \cdot 10^6$, M	5,87	9,60	15,47	-	-
r. Ichel	Eh, mV	294,96	240,40	311,74	0,35	slab moderată
	rH	27,75	26,22	28,12	0,31	slab moderată
	$[H_2O_2] \cdot 10^7$, M	2,65	4,45	2,56	-0,17	foarte slabă
	$[OH] \cdot 10^{17}$, M	5,14	4,77	4,90	-0,54	moderată
r. Ichel	$[R-SH] \cdot 10^6$, 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
	$[H_2O_2] \cdot 10^7$, M	1,42	2,70	2,43	0,64	moderată
$[OH] \cdot 10^{17}$, M	2,45	2,95	1,77	0,84	puternică	

Tabelul 8. Corelațiile dintre concentrația compușilor tiolici și parametrii ecochimici (Eh, rH, [H₂O₂], [OH]), monitorizați pe parcursul anilor 2015-2019 în sistemele lentiche

Priza de captare	Parametrul monitorizat	Media multianuală			Coef. de corelație liniară Pearson, R	Tipul corelației
		Primăvara	Vara	Toamna		
I. Ghidighici	[R-SH] · 10 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 ₂ O ₂] · 10 ⁷ , M	2,13	2,45	2,66	0,10	foarte slabă
	[OH] · 10 ¹⁷ , M	5,64	2,64	3,00	-0,58	moderată
I. Dănceni	[R-SH] · 10 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 ₂ O ₂] · 10 ⁷ , M	1,47	0,60	1,99	-0,94	foarte puternică
	[OH] · 10 ¹⁷ , M	1,29	2,29	1,56	0,96	foarte puternică

În baza corelațiilor depistate a fost evaluată dominanța proceselor de autopurificare chimică de compuși tiolici, care se realizează atât prin mecanisme ion-moleculare, cât și prin procese radicalice.

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 H₂O₂ și conținutului de radicali OH tiolici influențează semnificativ, fiind de natură peroxidică contribuie la micșorarea conținutului acestora în procesele de autopurificare chimică.

6. IMPORTANȚA TIOLILOR AUTOHTONI ÎN PROCESELE BIOCHIMICE ALE HIDROBIONȚILOR

În acest capitol a fost confirmată ipoteza conform căreia compușii tiolici nu sunt doar rezultatul proceselor de descompunere a materiei organice în apele naturale. Cercetarea a fost efectuată în 3 direcții: studiul comparativ a reactivității acidului ascorbic și cisteinei; stabilirea toxicității tiolilor autohtoni asupra hidrobionților fotoautotrofi; dinamica diferitor forme de sulf în unele obiecte acvatice.

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 glutatiunul, 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*.

Astfel, s-a stabilit că fotoliza directă a acidului ascorbic decurge de 4,3 ori mai repede decât a cisteinei (Tab. 9).

Tab. 9. Unii parametri cinetici ai proceselor de fotoliză ale cisteinei și acidului ascorbic

Fotoliza	directă		indusă			
	Substrat-hv		Substrat-H ₂ O ₂ -hv		Substrat-H ₂ O ₂ - Cu(II)-hv	
Sistemul modelat						
Parametri cinetici	$k \cdot 10^4, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$	$k \cdot 10^4, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$	k, s^{-1}	$\tau_{1/2}$
AA	4,36±0,34	26 min 30 s	2,45±0,09	47 min 9 s	$(5,62 \pm 0,09) \cdot 10^{-3}$	2 min 3 s
Cys	1,02±0,14	1 h 53 min 17 s	1,77±0,10	1 h 5 min 17 s	$(2,59 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	44 min 37 s

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 protecție contra factorilor toxici externi din sistemul acvatic.

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 [21]. Ca substrat, potențial toxic, au fost utilizați, separat, doi tioli autohtoni: cisteina și glutatiunul. 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 glutatationului nu a manifestat toxicitate în intervalul de concentrații studiate.

Așadar, o eventuală poluare cu compuși tiolici, în special cu cisteină, poate reduce semnificativ intensitatea proceselor biologice de autopurificare, creând condiții favorabile pentru dezvoltarea organismelor patogene.

Dat fiind că funcționarea normală a organismelor vii presupune suplینirea 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 (Tab. 10), 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.

Tabelul 10. 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

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. Rezultatul modelării prin intermediul funcției biliniare ($y=0,6032x+2,5297$; $R^2=0,6032$) 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 $R^2 = 0,9945$ ($y=1,0083x$).

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. Astfel, în baza parametrilor hidrochimici, prin intermediul ecuațiilor de predicție se poate calcula conținutul de tioli, exprimat prin glutation.

CONCLUZII GENERALE

1. Studiul legităților de transformare fotochimică a tiolilor, pe exemplul cisteinei, a stabilit că acestea se supune tuturor tipurilor de fotoliză, constantele efective ale vitezelor fiind de ordinul 10^{-5} - 10^{-4} s⁻¹. Viteza fotolizei directe este proporțională cu concentrația ei inițială în sistem și depinde de calitatea și intensitatea razelor emise. La fotoliza indusă vitezele de oxidare a cisteinei cresc odată cu creșterea concentrației ionilor de Cu(II) și Fe(III) în sistem și mai mult odată cu creșterea concentrației de H₂O₂. S-a demonstrat că ionii de Cu(II) catalizează mult mai eficient procesul de oxidare a cisteinei comparativ cu ionii de Fe(III). S-a constatat că în prezența acizilor humici fotoliza sensibilizată are loc. Însă, în prezența oxidaților, cum este peroxidul de hidrogen și a catalizatorilor, ionii de Cu(II) și Fe(III), acizii humici se comportă și ca reducători, contribuind la diminuarea radicalilor liberi generați. Astfel, în sistemele modelate complexe, vitezele de oxidare scad, ceea ce indică asupra caracterului dual al acizilor humici. A fost 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.
2. Studiul transformărilor redox catalitice de autopurificare cu participarea cisteinei și a ionilor de Cu(II), principalii catalizatori din apele naturale, a demonstrat că în prezența oxigenului dizolvat cisteina formează compuși complecși cu ionii de Cu(II) după un mecanism ciclic constituit din 5 etape, în care tiolul inițial reduce ionii de Cu(II) la Cu(I), apoi îl complexează în mercaptide puțin solubile și stabile, modificând astfel biodisponibilitatea ionilor complexați. Rolul oxigenului în acest mecanism se rezumă la autooxidarea catalizatorului. A fost determinată capacitatea de inhibiție a cisteinei în procesele radicalice de autopurificare pentru a explica valorile supraunitare

- ale randamentului cuantic. Valorile capacității de inhibiție se încadrează în ordinul 10^6 s^{-1} , ceea ce corespunde apelor puternic poluate. Conținutul staționar al radicalilor $\dot{\text{O}}\text{H}$ ($\approx 10^{-18} \text{ M}$) nu este suficient pentru a asigura o bună desfășurare a proceselor de autopurificare radicalică. Prin urmare, în condițiile apelor naturale, cisteina va inhiba procesele de autopurificare radicalică.
3. A fost efectuat monitoringul concentrației compușilor tiolici, precum și altor parametri ecochimici ce caracterizează starea redox a apelor, în cinci corpuri de apă ce fac parte din bazinul hidrografic al fluviului Nistru. 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 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. După parametri chimici: concentrația substanțelor tiolice, a peroxidului de hidrogen și a concentrației staționare de radicali $\dot{\text{O}}\text{H}$, s-a constatat că râurile Răut și Ichel nu au o influență majoră asupra stării redox a fluviului Nistru. În baza valorilor coeficienților de corelație liniară Pearson s-a constatat că pe cursul fluviului Nistru inițial domină procesele de autopurificare prin mecanisme ion-moleculare, iar în regiunea or. Vadul lui Vodă, prin mecanisme radicalice. În râul Răut și lacul Ghidighici procesele de autopurificare decurg după mecanisme radicalice, iar în lacul Dănceni domină cele ion-moleculare. În râul Ichel nu s-au depistat corelații inverse între echivalenții redox, ceea ce indică asupra dominării fie a proceselor de autopurificare biologică, fie a celor fotochimice.
 4. Au fost stabilite concentrațiile limită admisibile pentru doi tioli autohtoni (Cys, GSH) prin aplicarea biotestelor asupra organismelor acvatice fotoautotrofe (cianobacteriile). S-a constatat că doar cisteina manifestă toxicitate, la concentrația de 300 mg/L , aceasta inhibă activitatea biochimică a spirulinei cu 50%. S-a depistat corelație liniară pozitivă între două forme de sulf în ape cu mineralizare joasă, pe timp de vară, care indică că odată cu creșterea conținutului de sulfazi crește și conținutul de tioli. În perioadele toamnă, primăvară corelațiile liniare sunt negative, ceea ce denotă asupra oxidării tiolilor în forme anorganice până la sulfat, odată cu încetinirea proceselor biologice ale hidrobionților. 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 sulfului în natură.
 5. Prin aplicarea a 2 modele matematice, în baza rezultatelor parametrilor hidrochimici (duritatea totală, conținutul de calciu, sulfazi, fosfați, mineralizarea) monitorizați în perioada menționată, au fost deduse ecuații de predicție ce vor permite de a stabili, prin calcule, în baza parametrilor hidrochimici, conținutul de tioli în obiectele acvatice.

RECOMANDĂRI PRACTICE

1. Se propune de utilizat valorile timpului de înjumătățire pentru estimarea stabilității ecosistemelor acvatice la poluarea cu unii compuși tiolici și evaluarea intensității autopurificării chimice.
2. Se recomandă de a efectua monitoringul conținutului compușilor tiolici în apele naturale, rezultatele căruia pot fi utilizate pentru aprecierea indirect a stării redox a apelor.
3. Monitoringul sezonier al conținutului de compuși tiolici poate fi utilizat ca indicator ecochimic de identificare a surselor de poluare a obiectelor acvatice, precum și tipul acestora, naturale și/sau antropogene.

BIBLIOGRAFIE

1. DUCA, Gh. *Dicționar poliglot de chimie ecologică*. Chișinău: Inst. de Studii Enciclopedice, 2012. 680 p. ISBN 978-9975-4307-1-5.
2. 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.
3. 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](https://doi.org/10.11648/j.ajpc.20200902.13).
4. GLADCHI, V. *Transformări catalitice și starea redox a mediului ambiant*. Chișinău: CEP USM, 2018. 212 p. ISBN 978-9975-71-996-4.
5. GLADCHI, V., BUNDUCHI, E., ROMANCIUC, L. *Ecological Chemistry of the Natural Waters. Handbook of Research on Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry*. IGI Global, 2020, 649 p. [citat 11.08.2021]. Disponibil: DOI: [10.4018/978-1-7998-1241-8](https://doi.org/10.4018/978-1-7998-1241-8).
6. WANG, K., GARG, S., WAITE, T.D. Redox transformations of iron in the presence of exudate from the cyanobacterium microcystis aeruginosa under conditions typical of natural waters. In: *Environ Sci Technol*. 2017, Vol. 51(6), pp. 3287-3297. DOI: [10.1021/acs.est.7b00396](https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00396).
7. ELLMAN, G.L. Tissue sulfhydryl groups. In: *Arch. Biochem. Biophys*. 1959, № 82, pp. 70-77. DOI: [10.1016/0003-9861\(59\)90090-6](https://doi.org/10.1016/0003-9861(59)90090-6).
8. 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](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(83)91010-8).
9. DUCA, Gh., GLADCHI, V., GOREACEVA N. *Lucrări practice la Chimia apelor naturale*. Chișinău: CEP USM, 2007, 108 p. ISBN 978-9975-70-140-2.
10. **BLONCHI 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.
11. **BLONCHI, 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: FRCCP RAS, 2020, pp. 44-45. DOI: [10.25514/CHS.2020.05.7755](https://doi.org/10.25514/CHS.2020.05.7755).
12. 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](https://doi.org/10.1021/es301381n).
13. ОАЭ, С. *Химия органических соединений серы*. Москва: Химия, 1975. 512 с. УДК 661.719 С 34.
 14. 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.
 15. БЛОНСКИ, В. Взаимодействие цистеина с ионами меди (II) в водной среде. В: *Международная научная конференция „Молодые исследователи- регионaм”*, 17 апреля 2018 г. Вологда: ВоГУ, 2018, Т. 1, сс. 533-535. ISBN 978-5-87851-786-7.
 16. 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: Argonteh, 2021, pp. 256-258. ISBN 978-9975-3404-9-6.
 17. BLONCHI, V., GLADCHI, V. Influența acizilor humici asupra transformărilor fotochimice ale cisteinei în mediul acvatic. In: *Studia Universitatis Moldaviae, Seria “Științe reale și ale naturii”*, 2019, nr.6 (126), pp. 74-77. ISSN 1814-3237.
 18. 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](https://doi.org/10.1080/02772249909358851).
 19. 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.
 20. СЫЧЕВ, А., ДУКА, Г. *Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами. Оксидные и пероксидные системы*. Кишинев: Издательский Центр Молдавского госуниверситета, 2002. 442 с.
 21. DUCA, Gh., BLONCHI, 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](https://doi.org/10.11648/j.ajpc.20200903.12).

LISTA PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI

Articole în reviste științifice:

1. ДУКА, Г., БЛОНСКИ, В., ГЛАДКИ, В., ТРАВИН, С. Фотохимические превращения тиолов на примере цистеина и их влияние на формирование редокс состояния природных вод. *Экологическая химия*. 2021, Т. 30, н. 2, сс. 93-100. ISSN: 0869-3498.
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*. Vol. 9, No. 3, 2020, pp. 52-61. DOI: 10.11648/j.ajpc.20200903.12
3. **BLONSCHI, V.**, GLADCHI, V. Influența acizilor humici asupra transformărilor fotochimice ale cisteinei în mediul acvatic. In: *Studia Universitatis Moldaviae, Seria "Științe reale și ale naturii"*. 2019, nr.6 (126), pp. 74-77. ISSN 1814-3237.

Articole/Teze în lucrările conferințelor științifice:

4. **БЛОНСКИ, В.**, ЧИСТЯКОВ, М., ДЕШАН, К. Влияние автохтонных тиолов на радикальные процессы самоочистения водных систем. In: *The VII International Scientific and Practical Conference Scientific Horizon in the context of social crises, Scientific collection Interconf*, February 6-8, 2021. Tokyo: Scientific Publishing Center, 2021, N. 41, p. 951-957.
5. ЧИСТЯКОВ, М., **БЛОНСКИ, В.**, ГЛАДКИ, В. Влияние тиолов (на примере глутатиона) на миграцию ионов меди (II) в водных системах. В: *Акад. Л.С. Берзу-145. Международная конференция*, 1 февраля 2021, Бендеры. Бендеры: Arconteh, 2021, pp. 256-258. ISBN 978-9975-3404-9-6.
6. 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.
7. BLONSCHI, V. Transformări fotochimice ale substanțelor tiolice și procese de autopurificare radicalică în sistemele acvatice. In: *Analele științifice ale USM*, Chișinău, 2018. pp. 7-10;
8. **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: FRCCP RAS, 2020, pp. 44-45. DOI: 10.25514/CHS.2020.05.7755.
9. **BLONSCHI, V.**, GLADCHI, V. Transformări fotochimice ale cisteinei în prezența acizilor humici și a ionilor de cupru (II) și fier (III). *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.
10. **BLONSCHI V.**, GLADCHI V. Monitoringul substanțelor tiolice în apele lacurilor Ghidighici și Dănceni în perioada anilor 2015-2018. In: *Conferința Integrare prin cercetare și inovare, Rezumate ale comunicărilor, Seria "Științe ale naturii și exacte"*. Chișinău: CEP USM, 2019. pp. 193-195.
11. BLONSCHI, V. Photochemical transformations of cysteine in the presence of humic acids. In: *International Conference "Achievements and perspectives of modern chemistry"*. In Book of abstracts, Chisinau, 2019. pp. 160.
12. **BLONSCHI, V.**, GLADCHI, V., DUCA, Gh. 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"*. Odessa,

2019, pp. 12.

13. **BLONSCHI, V.**, GLADCHI, V., BUNDUCHI, E., BORODAEV, R., GHERASIM C. Influența râului Răut asupra capacității de autopurificare a fluviului Nistru în perioada 2015-2017. In: *Conferința Integrare prin cercetare și inovare, Seria "Științe ale naturii și exacte"*. Chișinău: CEP USM, 2018. pp. 224-227;
14. GLADCHI, V., GOREACEVA, N., **BLONSCHI, V.**, GHERASIM, C. Compoziția chimică a apelor lacurilor Ghidighici și Dănceni în perioada 2016-2017. In: *Conferința Integrare prin cercetare și inovare, Seria "Științe ale naturii și exacte"*. Chișinău: CEP USM, 2018. - p. 211-214;

Participarea în expoziții internaționale și naționale:

15. **BLONSCHI, V.**, GLADCHI, V., BUNDUCHI, E. The influence of the Raut river on the capacity of chemical self-purification of the Nistru river in the period of 2015-2019. In: The 1st International Exhibition InventCor 2020, Deva-România, 17-19.12.2020. **Medalie de argint.**
16. CISTEACOV, M., **BLONSCHI, V.**, GLADCHI, V. The interaction of glutathione with copper (II) ions in aquatic environment. In: The 1st International Exhibition InventCor 2020, Deva-România, 17-19.12.2020. **Medalie de argint.**
17. **BLONSCHI, V.**, GLADCHI, V., BUNDUCHI, E., DUCA, Gh. Dynamics of different sulfur forms in the waters of the Dniester river during the years 2015-2019. **Medalie de aur**
18. **BLONSCHI, V.**, GLADCHI, V., BUNDUCHI, E. The influence of the Raut river on the capacity of chemical self-purification of the Nistru river in the period of 2015-2019. In: Salonul de invenții "EUROPEAN EXHIBITION OF CREATIVITY AND INNOVATION EUROINVENT 2020", IAȘI – ROMANIA, XIIth Edition, 21th - 23th May 2020. Posters Catalogue, Volume 1, p. 151. **Diplomă de excelență.**
19. BUNDUCHI, E., GLADCHI, V., **BLONSCHI, V.** Redox self-purification processes of natural waters. In: Salonul de invenții "EUROPEAN EXHIBITION OF CREATIVITY AND INNOVATION EUROINVENT 2020", IAȘI – ROMANIA, XIIth Edition, 21th - 23th May 2020. Posters Catalogue, Volume 1, p. 152. **Medalie de aur.**
20. **BLONSCHI, V.**, GLADCHI, V., BUNDUCHI, E., DUCA, Gh. Dynamics of different sulfur forms in the waters of the Dniester river during the years 2015-2019. In: The 24th International Exhibition of Inventions INVENTICA 2020, IASI- ROMANIA, 29th- 31st of July 2020. **Diplomă de participare**
21. BUNDUCHI, E., GLADCHI, V., **BLONSCHI, V.** Redox self-purification processes of natural waters. In: The 24th International Exhibition of Inventions INVENTICA 2020, IASI- ROMANIA, 29th- 31st of July 2020. **Diplomă de participare**
22. **BLONSCHI, V.**, GLADCHI, V., BUNDUCHI, E., DUCA, Gh. Dynamics of different sulfur forms in the waters of the Dniester river during the years 2015-2019. In: The IV th International Fair of Innovation and Creative Education for Youth (ICE-USV) Suceava, ROMANIA, September, 3 – 5, 2020. **Medalie de argint**
23. **BLONSCHI, V.**, GLADCHI, V., BUNDUCHI, E. The influence of the Raut river on the capacity of chemical self-purification of the Nistru river in the period of 2015-2019. In: The IV th International Fair of Innovation and Creative Education for Youth (ICE-USV) Suceava, ROMANIA, September, 3 – 5, 2020. **Medalie de aur**
24. CISTEACOV, M., **BLONSCHI, V.**, GLADCHI, V. The interaction of glutathione with copper (II) ions in aquatic environment. In: The IV th International Fair of Innovation and Creative Education for Youth (ICE-USV) Suceava, ROMANIA, September, 3 – 5, 2020. **Medalie de bronz.**

ADNOTARE

Date de identificare: Blonschi Vladislav, **Transformări fotochimice ale unor substanțe tiolice și participarea acestora în procese de autopurificare chimică a apelor naturale, teză de doctor în științe chimice, Chișinău, 2021.**

Structura tezei: introducere, șase capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 125 de titluri, 9 anexe, 117 de pagini de text de bază, 65 figuri, 24 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 15 lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: tioli, cisteină, autopurificare, fotoliză, starea redox, capacitate de inhibiție, mercaptidă, monitoring, spirulina, toxicitate.

Scopul lucrării: constă în evaluarea aportului tiolilor în procesele de autopurificare chimică a sistemelor acvatice, prin stabilirea unor legități de transformare fotochimică a tiolilor.

Sarcinile cercetării: stabilirea unor legități de transformare fotochimică, redox și radicalică a cisteinei pe sisteme model; monitoringul conținutului compușilor tiolici și a parametrilor hidrochimici în corpurile de apă din bazinul hidrografic al fluviului Nistru; efectuarea biotestelor cu utilizarea cisteinei și glutatationului, pentru stabilirea influenței acestora asupra activității biologice ale hidrobionților.

Noutatea și originalitatea științifică constă în studiul transformărilor fotochimice ale cisteinei și influența acesteia asupra stării redox a apelor. Extrapolarea legităților pe sisteme model la sistemele reale, având ca reper baza de date obținute în urma efectuării monitoringului compușilor tiolici în ape de suprafață.

Rezultatul obținut care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante constă în reconceptualizarea științifică despre locul și rolul compușilor tiolici autohtoni din apele naturale, ceea ce a condus la studiul complex a influenței acestora asupra capacității de autopurificare chimică, în special pe cale fotochimică, fapt ce a permis determinarea influenței tiolilor la formarea stării redox a apelor naturale de suprafață.

Semnificația teoretică a lucrării de cercetare constă în complementarea cunoștințelor fundamentale în domeniul chimiei ecologice despre influența compușilor tiolici asupra proceselor de autopurificare chimică.

Valoarea aplicativă a rezultatelor cercetării vizează utilizarea acestora în studiul ecochimic al apelor naturale de suprafață, posibilitatea depistării poluării cu substanțe biodegradabile de natură proteică.

Implementarea rezultatelor științifice: rezultatele obținute pot fi valorificate de instituțiile specializate în domeniul chimiei ecologice și protecției mediului pentru monitoringul apelor de suprafață de pe teritoriul țării, precum și în evaluarea nivelului de poluare a obiectelor acvatice și prognozarea consecințelor pentru ecosisteme acvatice.

АННОТАЦИЯ

Идентификационные данные: Блонски Владислав, **Фотохимические превращения некоторых тиоловых веществ и их участие в процессах химического самоочищения природных вод, диссертация на соискания ученой степени кандидата химических наук, Кишинев, 2021**

Структура диссертации: введение, шесть глав, общие выводы и рекомендации, библиография из 125 наименований, 9 приложений, 117 страниц основного текста, 65 рисунка, 24 таблиц. Полученные результаты опубликованы в 15 научных трудах.

Ключевые слова: тиолы, цистеин, самоочищение, фотолиз, редокс состояние, ингибирующая способность, меркапид, мониторинг, спиролина, токсичность.

Цель работы: оценить вклад тиолов в процессы химического самоочищения водных систем, установив закономерности фотохимического превращения тиолов.

Задачи: установление закономерностей фотохимических, окислительно-восстановительных и радикальных превращений цистеина на модельных системах; мониторинг содержания тиоловых соединений и гидрохимических параметров в гидрографическом бассейне реки Днестр; проведение биотестирования с использованием цистеина и глутатиона для установления их влияния на биологическую активность гидробионтов.

Научная новизна и оригинальность состоит в изучении фотохимических превращений цистеина, и его влияние на редокс состояние воды. Экстраполяция закономерностей в модельных системах на реальные системы с использованием базы данных, полученной в результате мониторинга содержания тиоловых соединений в поверхностных водах.

Полученный результат, который способствует решению важной научной проблемы, заключается в научном переосмыслении места и роли автохтонных тиоловых соединений в природных водах, что привело к комплексному изучению их влияния на процессы химического самоочищения, особенно фотохимическим путём, что позволило оценить влияние тиолов на формирование окислительно-восстановительного состояния поверхностных вод.

Теоретическая значимость работы заключается в дополнении фундаментальных знаний в области экологической химии о влиянии тиоловых соединений на химические процессы самоочищения.

Прикладное значение: результаты исследования направлены на их использование в экокхимическом изучении природных поверхностных вод, возможность обнаружения загрязнения биоразлагаемыми веществами белковой природы.

Внедрение научных результатов: полученные результаты могут быть использованы учреждениями, специализирующимися в области экологической химии и охраны окружающей среды, для мониторинга поверхностных вод в стране, а также при оценке уровня загрязнения водных объектов и прогнозирования последствий для водных экосистем.

ANNOTATION

Identification data: Blonschi Vladislav, Photochemical transformations of some thiol substances and their participation in chemical self-purification processes of natural waters,

PhD thesis in chemical sciences, Chisinau, 2021

Thesis structure: introduction, six chapters, general conclusions and recommendations, bibliography of 125 titles, 9 annexes, 117 pages of basic text, 65 figures, 24 tables. The results obtained are published in 15 of scientific papers.

Keywords: thiols, cysteine, self-purification, photolysis, redox status, inhibitory capacity, mercaptide, monitoring, spirulina, toxicity.

The aim of the paper: consists in evaluating the contribution of thiols in the processes of chemical self-purification of aquatic systems, by establishing the legitimacy of photochemical transformation of thiols.

The objectives of the research: to establish the legitimacy of photochemical, redox and radical transformation of cysteine on model systems; monitoring the content of thiol compounds and hydrochemical parameters in the water bodies in the Dniester river basin; conducting bioassays using cysteine and glutathione, to establish their influence on the biological activity of hydrobionts.

Scientific novelty and originality: it consists in the study of photochemical transformations of cysteine and its influence on the redox state of water. Extrapolation of the legalities on model systems to the real systems, having as reference the database obtained following the monitoring of the thiol compounds in some surface waters.

The result obtained that contributes to solving an important scientific problem consists in the scientific reconceptualization about the place and role of native thiol compounds in natural waters, which led to the complex study of their influence on chemical self-purification capacity, especially photochemically. allowed to determine the influence of thiols on the formation of the redox state of natural surface waters.

Theoretical significance: of the research paper consists in complementing the fundamental knowledge in the field of ecological chemistry about the influence of thiol compounds on chemical self-purification processes.

Applicative value: of the research results aim at their use in the ecochemical study of natural surface waters, the possibility of detecting pollution with biodegradable substances of a protein nature.

Implementation of scientific results: the results obtained can be used by institutions specializing in ecological chemistry and environmental protection for monitoring surface water in the country, as well as in assessing the level of pollution of aquatic objects.

BLONSCHI VLADISLAV

**TRANSFORMĂRI FOTOCHIMICE ALE UNOR SUBSTANȚE TIOLICE ȘI PARTICIPAREA
ACESTORA ÎN PROCESSE DE AUTOPURIFICARE CHIMICĂ A APELOR NATURALE**

145.02. CHIMIE ECOLOGICĂ A APEI

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

Aprobat spre tipar: 18.11.2021

Hârtie ofset. Tipar ofset.

Coli de tipar.: 2,1

Formatul hârtiei 60x84 ¹/₁₆

Tiraj 50 ex.

Comanda nr. 135

Centrul Editorial-Poligrafic al USM
str. Al. Mateevici, 60, Chișinău, MD, 2009