

CZU: 574.5:544.52:547.367

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.7445875>

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ФОТОЛИЗА ГЛУТАТИОНА

*Владислав БЛОНСКИ, Виорика ГЛАДКИ, Максим ЧИСТЯКОВ*

*Молдавский государственный университет*

### INFLUENȚA COMPOZIȚIEI CHIMICE A APELOR DE SUPRAFAȚĂ ASUPRA INTENSITĂȚII FOTOLIZEI GLUTATIONULUI

A fost studiată influența ionilor metalelor de tranziție (Cu(II) și Fe(III)) și mineralizării apelor asupra intensității transformărilor fotochimice ale glutatationului pe sisteme model. S-a stabilit că prezența ionilor de Cu(II) contribuie la creșterea vitezei de fotoliză a tiolului de 3,8 ori ( $k_f=(3,90\pm 0,10)\cdot 10^{-4}\text{s}^{-1}$ ), iar prezența ionilor de Fe(III) – de 8,5 ori ( $k_f=(3,32\pm 0,09)\cdot 10^{-4}\text{s}^{-1}$ ) comparativ cu sistemele catalitice neiradiate, unde în sistemul cu ionii de Cu(II) intensitatea fotolizei constituie  $k_f=(1,02\pm 0,07)\cdot 10^{-4}\text{s}^{-1}$  și, respectiv,  $k_f=(0,39\pm 0,06)\cdot 10^{-4}\text{s}^{-1}$ , pentru sistemul cu ionii de Fe(III). A fost stabilit că mineralizarea apelor, condiționată de ionii  $\text{HCO}_3^-$ , contribuie la creșterea substanțială a vitezei fotolizei glutatationului ( $k_f=(1,14\pm 0,02)\cdot 10^{-3}\text{s}^{-1}$ ). A fost stabilit că macrocomponentii apelor, exprimați prin ionii  $\text{HCO}_3^-$ , la valorile pH-ului bazic, contribuie la inhibiția formării radicalilor liberi, cu generarea altor forme cu o activitate mai scăzută, dintre care radicalul  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ .

**Cuvinte-cheie:** fotoliză, tioli, glutatation, mercaptidă, mineralizare, autopurificare, ape naturale.

### THE INFLUENCE OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF SURFACE WATERS ON THE INTENSITY OF GLUTATHIONE PHOTOLYSIS

The influence of transition metal ions (Cu(II) and Fe(III)) and water mineralization on the intensity of glutathione photochemical transformations on model systems was studied. It was established that the presence of Cu(II) ions contributes to the increase of the thiol photolysis rate by 3.8 times ( $k_f=(3,90\pm 0,10)\cdot 10^{-4}\text{s}^{-1}$ ), and the presence of Fe(III) – 8.5 times ( $k_f=(3,32\pm 0,09)\cdot 10^{-4}\text{s}^{-1}$ ) compared to non-irradiated catalytic systems, where in the system with Cu(II) ions the photolysis intensity is  $k_f=(1,02\pm 0,07)\cdot 10^{-4}\text{s}^{-1}$  and, respectively,  $k_f=(0,39\pm 0,06)\cdot 10^{-4}\text{s}^{-1}$ , for the system with Fe(III) ions. It was established that the mineralization of waters, conditioned by  $\text{HCO}_3^-$  ions, contributes to the substantial increase in the photolysis rate of glutathione ( $k_f=(1,14\pm 0,02)\cdot 10^{-3}\text{s}^{-1}$ ). It was established that the macrocomponents of water, expressed by  $\text{HCO}_3^-$  ions, at basic pH values, contribute to the inhibition of the formation of free radicals, with the generation of other forms with a lower activity, among which the radical  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ .

**Keywords:** photolysis, thiol, glutathione, mercaptide, mineralization, self-purification, natural waters.

### Введение

Природные воды представляют собой сложные, очень разбавленные растворы, которые содержат растворенные газы, основные ионы, биогенные вещества, микроэлементы и растворенные органические вещества [1]. Одним из классов растворенных органических веществ, входящих в состав природных вод, являются тиолы пептидной природы. Тиолы представляют собой группу биогенных сульфгидрильных соединений (R-SH), которые выполняют множество важных функций в биогеохимических системах.

Также тиольные соединения являются одними из самых реакционноспособных классов веществ в живых организмах. Они играют роль защиты клеток от окислительного стресса, ксенобиотиков, путем участия в окислительно-восстановительных, комплексообразующих и других реакциях. Таким образом, гидробионты, в частности фитопланктон, содержат высокие внутриклеточные концентрации тиолов, таких как цистеин (10-1100  $\mu\text{M}$ ) и глутатион (780-3300  $\mu\text{M}$ ). Данные тиолы могут выделяться во внеклеточную среду путем лизиса клеток или экссудации [2]. Согласно исследованиям, концентрация тиолов в природных водах варьирует в пределах  $10^{-9}$ – $10^{-6}$  М [3].

В природных водах тиолы подвергаются различным химическим превращениям в результате таких процессов как окисление и фотолиз. Окисление группы –SH, входящей в состав тиолов, происходит с низкой энергией активации (11 ккал/моль), за счет чего тиолы участвуют в формировании редокс состояния водной среды, которое представляет собой динамическое равновесие между окислителями и восстановителями в природных водах [4]. Одним из основных окислителей, вступающих в реакцию с тиолами и участвующих в формировании редокс состояния вод, является пероксид водорода. Его содержание в природных водах представлено в Таблице 1 [5-8].

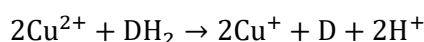
Таблица 1

## Содержание пероксида водорода в природных водах

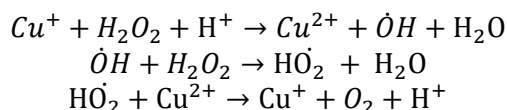
Тип природной воды	Концентрация H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , μM
Морская вода	0.005-0.500
Реки	0.1-3.0
Лед, снег	0.2-2.0
Дождь и облака	2-250

Также, обязательными компонентами природных вод являются ионы переходных металлов. Самыми распространёнными переходными металлами являются различные формы железа (10<sup>-5</sup>M) и меди (10<sup>-7</sup>M) [9]. Ионы этих металлов играют важную роль в процессе каталитического разложения пероксида водорода с образованием свободных радикалов, в частности радикалов  $\dot{O}H$ , которые являются самыми реакционноспособными окислительными эквивалентами. На примере ионов меди показан радикально-цепной механизм каталитического разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [1]:

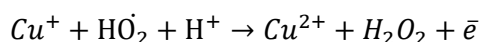
1) инициирование цепи:



2) продолжение цепи:



3) обрыв цепи:



Кроме взаимодействия с окислителями с образованием свободных радикалов, ионы переходных металлов также способны образовывать с восстановителями комплексные соединения. Таким образом, тиольные соединения приводят к уменьшению в природных водах концентрации пероксида водорода, свободных радикалов и ионов переходных металлов. Исключение из гидрохимического цикла ионов переходных металлов является следствием специфичного механизма комплексообразования с тиолами [9].

В природных водах количество поступающих веществ восстановительной природы зачастую превышает количество поступающих окислительных эквивалентов. Несмотря на это, было доказано, что биологическая ценность вод обеспечивается преобладанием в водной среде окислительных эквивалентов. Это свидетельствует о том, что в природных водах, кроме окислительно-восстановительных процессов происходят и другие процессы, к примеру, фотохимические, в результате которых уменьшается содержание восстановителей, в том числе и тиолов.

В поверхностных слоях природных вод фотохимические реакции с участием тиолов являются основными процессами, ведущими к удалению тиолов из водной среды. Таким образом, учитывая, что тиолы играют важную роль во многих экохимических процессах, включая формирование карбонилсульфидов (COS) [10], фотолиз тиолов имеет большое биогеохимическое значение. Также, в результате последних исследований было определено, что тиолы являются одной из форм гидробиогеохимического цикла серы [11-12].

Согласно литературным источникам, на скорость фототрансформации тиолов может влиять минерализация вод [12]. Данное влияние остается по сей день малоизученным, так как минерализация природных вод представляет собой сумму главных ионов, и в какой мере влияет каждый из них на процессы трансформации субстратов только предстоит изучить.

Для изучения фотолиза тиолов в качестве объекта исследования был выбран глутатион (GSH), содержание которого является наибольшим в клетках гидробионтов по сравнению с другими тиолами, и который является одним из наиболее распространенных в природных водах. Целью данной работы является изучение влияния ионов переходных металлов и минерализации вод, обусловленной бикарбонат-ионами, на фотохимические превращения глутатиона.

### Методы и материалы

**Материалы.** Для реализации исследований были использованы следующие материалы: восстановленный глутатион (GSH), 5,5-дитиобис-(2-нитробензойная кислота), которые были заказаны в компании Aldrich Chemical Company; NaHCO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O и фосфатный буферный

раствор с pH=7 и pH=8 были заказаны в компании Chem Lab; pH-метр модели HANNA со стеклянным электродом модели HI 11310; спектрофотометр UV-VIS модели SP8001.

**Определение свободных –SH групп с помощью реактива Элмана.** Для определения свободной тиоловой группы, входящей в состав восстановленного глутатиона, был использован метод Элмана [13]. Данный метод основан на взаимодействии тиола (R-SH) с 5,5'-дитиобис-(2-нитробензойной кислотой) (реактив Элмана) при pH=8, в результате чего образуется 2-нитро-5-тиобензоат анион, имеющий желтый цвет и обладающий максимумом поглощения при длине волны 412 нм. Данный процесс можно представить с помощью следующего уравнения реакции:

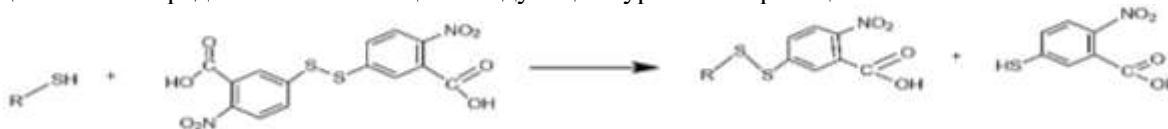


Рис.1. Реакция взаимодействия тиоловой группы (–SH) с реактивом Элмана.

**Системное моделирование.** Для изучения влияния ионов переходных металлов на интенсивность фотолиза глутатиона, в лабораторных условиях были смоделированы первые три системы, а для изучения влияния минерализации, в частности бикарбонат ионов, были смоделированы системы IV и V:

I) GSH—hv

II) GSH—Me<sup>n+</sup>

III) GSH—Me<sup>n+</sup>—hv, где Me<sup>n+</sup> - ионы Cu(II) и Fe(III)

IV) GSH—HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

V) GSH—HCO<sub>3</sub>—hv.

В каждой из систем поочередно варьировалась концентрация одного из компонентов, в то время как концентрация остальных компонентов оставалась неизменной. Концентрация глутатиона (GSH) в модельных системах была выбрана в диапазоне 10<sup>-4</sup>-10<sup>-5</sup>М для того, чтобы скорость взаимодействия компонентов системы была больше и чтобы значения определяемой оптической плотности соответствовали области прямой зависимости A=f([–SH]), согласно закону Бера. В качестве источника излучения использовалась полихроматическая лампа модели ДРТ-400, спектр излучения которой совпадает со всеми максимумами поглощения используемых субстратов.

Кинетика процессов фотохимических превращений глутатиона наблюдалась по изменению концентрации свободных групп –SH. Начальные скорости реакций были определены с использованием дифференциального метода.

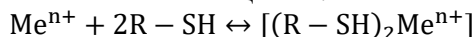
### Результаты и их обсуждения

Исследования в области экологической химии природных вод указывают на то, что ионы переходных металлов, в особенности ионы Cu(II) и Fe(III), играют важную роль в окислительно-восстановительных и фотохимических процессах трансформации тиолов. Согласно литературным данным, взаимодействие ионов Cu(II) и Fe(III) с тиолами проходит по специфическому механизму, который включает три этапа:

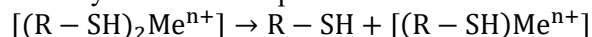
1) восстановление окисленной формы металла:



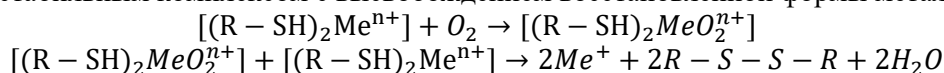
2) образование нестабильного комплексного вещества:



3) высвобождение одной молекулы тиола и образование более стабильного комплекса:



Первым этапом является восстановление окисленной формы металла и образование дисульфида. Во втором этапе восстановленная форма металла взаимодействует с тиолом с образованием нестабильного комплексного вещества, которое затем, третьим этапом, образует стабильный комплекс – меркаптит. Третий этап образования стабильного меркаптита конкурирует с реакцией взаимодействия нестабильного комплексного вещества ((R-SH)<sub>2</sub>Me<sup>n+</sup>) с молекулярным кислородом с образованием комплексного соединения с частичным переносом заряда, который в свою очередь может взаимодействовать с нестабильным комплексом с высвобождением восстановленной формы металла [9]:



Как следствие вышеуказанного механизма взаимодействия тиолов с ионами переходных металлов, вне зависимости от того как проходит третий этап, тиолы или исключают ионы переходных металлов из гидрохимического цикла путем образования стабильного меркаптида или переводят их в восстановленную форму, в результате чего они теряют каталитическую активность.

Таким образом, при расходовании активных форм кислорода (АФК) генерируемыми редокс процессами и переходе ионов металлов в неактивное состояние (восстановленная форма), главным процессом химического самоочищения в поверхностных слоях природных вод становится фотолиз.

Для выявления кинетических закономерностей фотолиза глутатиона была смоделирована аэробная система I (прямой фотолиз). Полученные кинетические данные указывают на то, что глутатион подвергается фотолизу и с увеличением его концентрации скорость фотолиза также увеличивается (Рис.2). Эффективная константа скорости прямого фотолиза составила  $(2,01 \pm 0,08) \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$ .

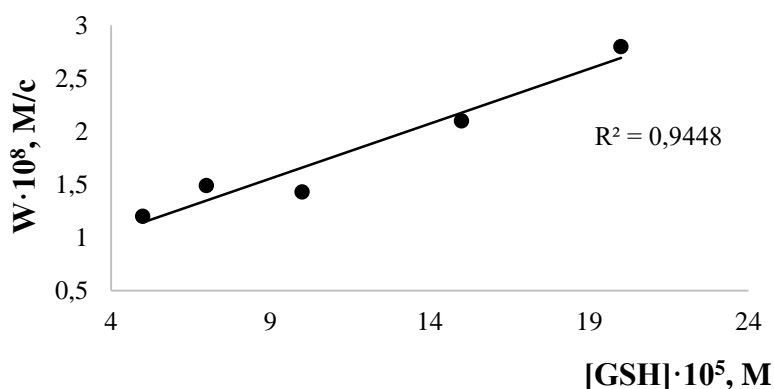


Рис.2. Зависимость скорости прямого фотолиза глутатиона от его концентрации.  
pH=4,01; t=18,6°C

В связи со сложностью химических процессов, происходящих в природных водах, которые в главной мере обусловлены их химическим составом, является необходимым учитывать тот факт, что окислительно-восстановительные и фотохимические процессы могут быть конкурентными, или наоборот, эти процессы могут приводить к синергетическому эффекту. По этой причине были смоделированы системы II и III при условии их УФ облучения и без него.

Таким образом, было возможно наблюдение вклада фотолиза в процессах комплексообразования тиолов с ионами Cu(II) и Fe(III) и вместе с этим установить влияние субстрата на интенсивность химических процессов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что фотолиз, которому подвергалась система, сильно влияет на окисление тиолов. Также, с увеличением концентрации глутатиона в присутствии ионов переходных металлов скорость его окисления увеличивается (Рис.3 (1,2)).

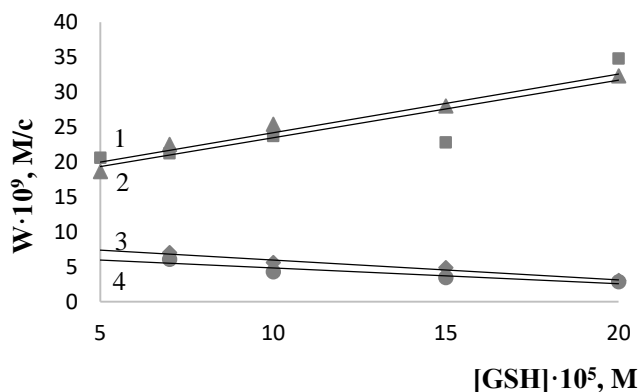


Рис.3. Зависимость скорости окисления глутатиона от его концентрации в присутствии ионов Cu(II) и Fe(III) при УФ облучении и без облучения.

- 1.GSH-Cu(II)-hv; pH=4,38; t=22,6°C;
- 2.GSH-Fe(III)-hv; pH=4,25; t=22,5°C;
- 3.GSH-Cu(II); pH=4,38; t=22,6°C;
- 4.GSH-Fe(III); pH=4,25; t=22,5°C

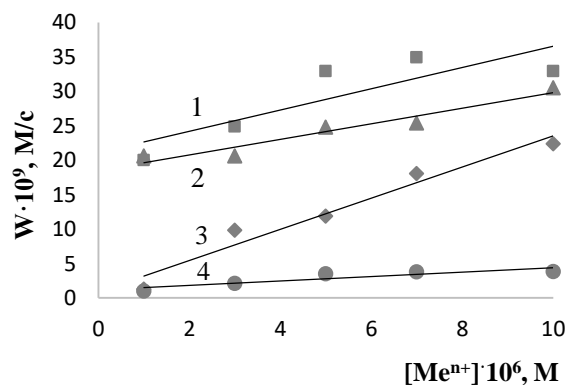


Рис.4. Зависимость скорости окисления глутатиона от концентрации ионов Cu(II) и Fe(III) при УФ облучении и без облучения.

- 1.GSH-Cu(II)-hv; pH=4,27; t=22,6°C;
- 2.GSH-Fe(III)-hv; pH=4,25; t=23°C;
- 3.GSH-Cu(II); pH=4,27; t=22,6°C;
- 4.GSH-Fe(III); pH=4,25; t=23°C

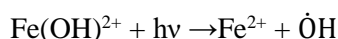
В отсутствии излучения (Рис.3 (3,4)) с увеличением концентрации GSH скорость окисления –SH групп уменьшается из-за дезактивации ионов переходных металлов. Как следствие, фотолиз системы оказывает положительный эффект на химические процессы самоочищения и наблюдается синергетический эффект с редокс процессами. Эта закономерность подтверждается и значениями эффективных констант скорости смоделированных систем при фотолизе и в его отсутствии (Табл.2).

Таблица 2

## Значения констант скорости моделируемых систем при облучении и без облучения

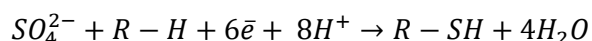
Моделируемая система	Без облучения	При облучении
	k·10 <sup>4</sup> , с <sup>-1</sup>	
GSH-Fe(III)	0,39±0,06	3,32±0,09
GSH-Cu(II)	1,02±0,07	3,90±0,10

При варьировании концентрации ионов переходных металлов скорость окисления глутатиона растет в обоих случаях, при и без УФ облучения систем. Наибольшие значения скорости окисления GSH облучаемых систем еще раз показывает увеличение эффективности окисления тиола в сравнении с теми же смоделированными системами без облучения (Рис.4). Отношение значений констант скорости указывает на то, что фотолиз увеличивает интенсивность процесса окисления GSH в 3,8 раза в случае ионов Cu(II) и в 8,5 раза в случае ионов Fe(III). Такое большое увеличение константы скорости окисления GSH в присутствии ионов Fe(III) при облучении может быть обусловлено тем, что при данных значениях pH в водной среде ионы Fe(III) в большей мере присутствуют в форме Fe(OH)<sup>2+</sup>, которые подвергаются фотолизу с образованием гидроксильных радикалов:



Сформировавшиеся свободные радикалы  $\dot{\text{O}}\text{H}$  участвуют в окислении глутатиона и по этой причине при облучении системы наблюдается такой рост скорости окисления глутатиона.

Таким образом, было определено, что присутствие ионов переходных металлов в водной среде увеличивает интенсивность окисления тиолов в редокс превращениях и фотохимических процессах самоочищения вод. Вместе с этим, исходя из того, что природные воды представляют собой сложные растворы различных веществ с варьирующим химическим составом, не исключено, что и другие компоненты природных вод могут влиять на интенсивность фотолиза тиолов. Так как переходные металлы, являясь микроэлементами, имеют такое большое значение в процессах химического самоочищения, не исключено, что и другие вещества, такие как макрокомпоненты, могут играть существенную роль в вышеуказанных процессах, а в частности в фотолизе тиольных соединений. Сумма макрокомпонентов, входящих в химический состав природных вод, формирует минерализацию воды. В литературе встречаются работы, где доказана связь между сульфат-ионами (макрокомпонент) и тиолами [12,14,15]. Также, тиолы входят в гидрохимический цикл серы и в биохимических процессах они являются нутриентами, а сульфат ионы – минеральным источником серы:



Исходя из вышеизложенных фактов, было решено изучить влияние минерализации на интенсивность фотолиза тиолов, опираясь на реальные данные мониторинга химического состава поверхностных вод Республики Молдова и не брать во внимание содержание в воде сульфат-ионов.

Учитывая, что на территории страны, согласно гидрохимическому индексу [16-18], доминирует гидрокарбонатный класс вод, для изучения влияния минерализации на интенсивность фотолиза глутатиона были выбраны бикарбонат-ионы. Химический состав систем был смоделирован в соответствии с составом природных вод. Минерализация систем варьировалась от 300 до 1500 мгHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/л. Полученные кинетические результаты указывают на существенное увеличение интенсивности фотолиза глутатиона в присутствии ионов HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Рис. 5), и с увеличением концентрации бикарбонат-иона скорость фотолиза также увеличивается. Константа скорости составляет (1,14±0,02)·10<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup>.

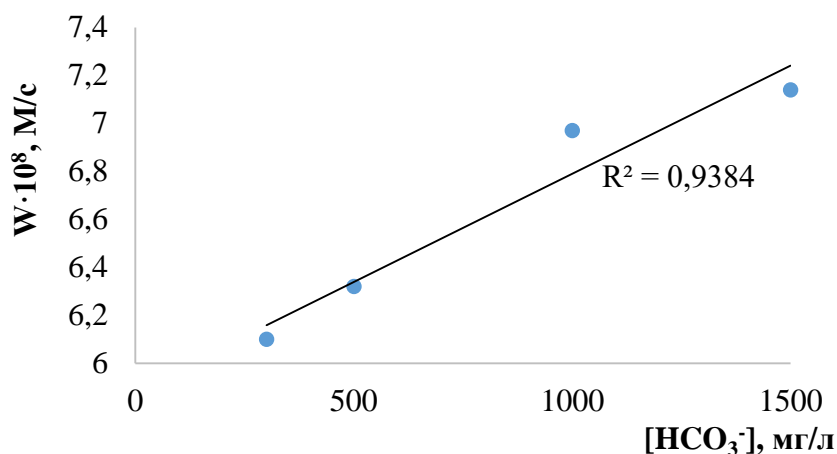


Рис.5. Зависимость скорости фотолиза глутатиона от концентрации бикарбонат-ионов. [GSH]<sub>0</sub>=1 · 10<sup>-4</sup> M; t =20°C; pH= 8,47

Аналогично предыдущим смоделированным системам, было определено влияние ионов HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> на скорость окисления глутатиона растворенным в воде кислородом без УФ облучения (Рис.6).

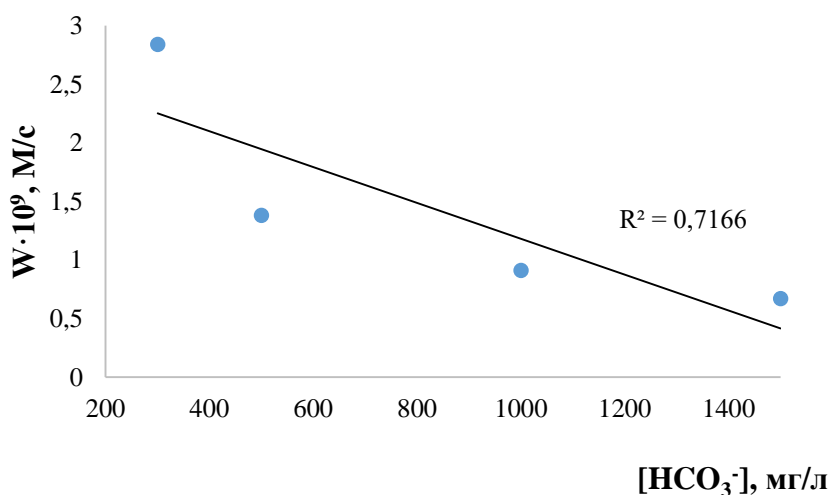


Рис.6. Зависимость скорости окисления глутатиона растворенным в воде кислородом от концентрации бикарбонат-ионов. [GSH]<sub>0</sub>=1 · 10<sup>-4</sup> M; t =20°C; pH=8,47

Рассчитанные значения скорости существенно меньше, чем та же система при облучении. Однако для таких концентраций глутатиона скорость порядка 10<sup>-9</sup>M/c можно считать высокой, так как тиольные соединения – вещества пероксидазного типа, то есть легче окисляются пероксидом водорода. Объяснением такого роста скорости окисления растворенным кислородом является pH раствора (8,47) (Рис.6). При данном значении pH тиольная группа диссоциирует с образованием тиолат-иона, который способен реагировать с растворенным кислородом по следующему цепному механизму [19]:

инициирование цепи:  $R - SH \leftrightarrow R - S^- + H^+$  ( $pK_{-SH} = 9,1$ )

продолжение цепи:  $R - S^- + O_2 \rightarrow R - S^\cdot + \dot{O}_2^-$

$$\dot{O}_2^- + R - SH \rightarrow R - S^\cdot + HO_2^-$$

$$R - SH + HO_2^- \rightarrow R - S^\cdot + OH^- + \dot{O}H$$

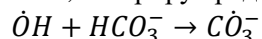
$$R - SH + \dot{O}H \rightarrow R - S^\cdot + H_2O$$

обрыв цепи:  $2R - S^\cdot \rightarrow R - S - S - R$

Суммарное уравнение:  $2R - SH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow R - S - S - R + H_2O$



Можно заметить, что с увеличением концентрации бикарбонат-ионов скорость окисления глутатиона растворенным кислородом уменьшается (Рис.6). Эту закономерность можно объяснить тем, что ионы  $\text{HCO}_3^-$  являются ингибиторами свободных радикалов. В природных водах с низкой минерализацией эти ионы активно реагируют с  $\dot{\text{O}}\text{H}$  радикалом, генерируя радикал  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ :



Радикал  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  имеет большую активность в щелочной среде, но меньше чем  $\dot{\text{O}}\text{H}$  радикалы. Исследования показывают, что радикал  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  является одной из форм окислительных эквивалентов, которые окисляют фотохимическим путем автохтонные тиолы. Таким образом, полученные данные фотоокисления глутатиона в модельных системах подтверждают выраженные восстановительные свойства этого класса веществ, которые уменьшают концентрацию окислительных эквивалентов, а также выводят ионы тяжелых металлов из их гидрохимического цикла. С другой стороны, макрокомпоненты вод, а именно бикарбонат-ионы, имеют благополучный эффект на интенсивность фотолиза тиолов, несмотря на то, что они являются ингибиторами  $\dot{\text{O}}\text{H}$  радикалов.

### Выводы

1. Установлено, что ионы переходных металлов увеличивают интенсивность фотохимических превращений глутатиона за счет синергетического эффекта фотолиза с редокс процессами.
2. Фотолиз увеличивает интенсивность окисления  $-\text{SH}$  групп в 3,8 раза в присутствии ионов меди ( $k_{\text{ф}} = ((3,90 \pm 0,10) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1})$ ) и в 8,5 раза в присутствии ионов железа ( $k_{\text{ф}} = ((3,32 \pm 0,09) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1})$ ).
3. Минерализация вод, обусловленная ионами  $\text{HCO}_3^-$ , увеличивает интенсивность фотолиза глутатиона как минимум на один порядок ( $k_{\text{ф}} = ((1,14 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1})$ ).
4. Минерализация вод ведет к росту значения pH и, соответственно, происходит диссоциация  $-\text{SH}$  групп с формированием более реакционноспособного тиолат-иона, а также возможно, что присутствие ионов  $\text{HCO}_3^-$  ведет к увеличению скорости окисления глутатиона растворенным кислородом.

### Литература:

1. GLADCHI, V. *Transformările catalitice și starea redox a mediului ambiant*: Monografie. Chișinău: CEP USM, 2018. 211p. ISBN 978-9975-71-996-4.
2. CHU, C., STAMATELATOS, D., MCNEILL, K. Aquatic indirect photochemical transformations of natural peptidic thiols: impact of thiol properties, solution pH, solution salinity and metal ions. In: *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2017, no.19, p.1518-1527.
3. BLONSCHI, V., GLADCHI, V. Influența acizilor humici asupra transformărilor fotochimice ale cisteinei în mediul acvatic. În: *Studia Universitatis Moldaviae. Seria Științe Reale și ale Naturii*, 2019, nr.6(126), p.74-77. ISSN 1814-3237
4. DUCA, Gh., TRAVIN, S. Reaction's mechanisms and applications of hydrogen peroxide. In: *American Journal of Physical Chemistry*, 2020, vol.9, no.2, pp.36-44. DOI: 10.11648/j.ajpc.20200902.13.
5. PRICE, D., WORSFOLD, P.J., FAUZI, R., MANTOURA, C. In: *Analytica Chimica Acta*, 1994, vol.298, Issue 1, p.121.
6. FUJII, M., OTANI, E. In: *Water Research*, 2017, vol.123, p.642. DOI: 10.1016/j.watres.2017.07.015.
7. SIGG, A., NEFTEL, A. In: *Annals of Glaciology*, 1988, vol.10, p.157. DOI: 10.3189/S0260305500004353.
8. OLSZYNA, K.J., MEAGHER, J.F., BAILEY, E.M. In: *Atmospheric Environment*, 1988, vol.22, Issue 8, p.1699. DOI: 10.1016/0004-6981(88)90398-8.
9. DUCA, Gh., GLADCHI, V., ROMANCIUC, L. *Procese de poluare și autoepurare a apelor naturale*. Chișinău: CEP USM, 2002. 145 p.
10. 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, no.46, p.9854. DOI: 10.1021/es301381n.
11. BLONSCHI V. *Transformările fotochimice ale unor substanțe tiolice și participarea acestora în procese de auto-purificare chimică a apelor naturale / Rezumat al tezei de doctor în științe chimice*. Chișinău, 2021.
12. VIONE, D., SCOZZARO, A. Photochemistry of surface fresh waters in the framework of climate change. In: *Environ. Sci. Technol.*, 2019, no.53(14), pp.7945–7963. DOI: 10.1021/acs.est.9b00968.
13. ELLMAN, G.L. Tissue sulfhydryl groups. In: *Arch. Biochem. Biophys.*, 1959, no.82, p.70-77. DOI: 10.1016/0003-9861(59)90090-6.
14. DUCA, Gh., BLONSCHI, V., GLADCHI, V., TRAVIN, S. Dynamics of Different Sulfur Forms in Natural Waters and Their Influence on the Redox State. In: *American Journal of Physical Chemistry*, 2020, vol.9, no.3, p.52-61. DOI: 10.11648/j.ajpc.20200903.12.

15. TANG,D., HUNG, C-C., WARNKEN, K.W., SANTSCHI, P.H. The distribution of biogenic thiols in surface waters of Galveston Bay. In: *Limnol. Oceanogr.*, 2000, no.45(6), p.1289-1297. DOI: 10.4319/lo.2000.45.6.1289.
16. BAGRIN, N., ZUBCOV, E. Mineralizarea și raportul între ionii principali în apele râului Prut. În: *Modificări funcționale ale ecosistemelor acvatice în contextul impactului antropic și al schimbărilor climatice*. Chișinău, 6 noiembrie 2020. Chișinău: Institutul de Zoologie, 2020, p.17-20. ISBN 978-9975-151-97-9
17. GLADCHI, V. Compoziția chimică a apelor râului Răut și influența acesteia asupra hidrochimiei fluviului Nistru în perioada anilor 2015-2018. În: *Studia Universitatis Moldaviae (Seria Științe Reale și ale Naturii)*, 2019, nr.1(121), p.128-140. ISSN 1814-3237
18. GLADCHI, V., GOREACEVA, N., BLONSCHI, V., GHERASIM, C. Compoziția chimică a apelor lacurilor Ghidighici și Dănceni în perioada 2016-2017. În: *Integrare prin cercetare și inovare. Științe ale naturii și exacte*. Chișinău: CEP USM, 2018, p.211-214. ISBN 978-9975-142-49-6
19. CHU, C., LUNDEEN, R., SANDER, M., McNEILL, K. Assessing the indirect photochemical transformation of dissolved combined amino acids through the use of systematically designed histidine-containing oligopeptides. In: *Environmental Science & Technology*, 2015, no.49(21), p.12798-12807. DOI: 10.1021/acs.est.5b03498 .

**Примечание:** Работа была выполнена в проекте 20.80009.5007.27 *Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu*.

**Данные авторов:**

**Владислав БЛОНСКИ**, доктор наук, преподаватель, Факультет химии и химической технологии МолдГУ.

**E-mail:** blonschivlad@mail.ru

**ORCID:** 0000-0001-8628-6756

**Виорика ГЛАДКИ**, доктор наук, конф. унив., Факультет химии и химической технологии МолдГУ.

**E-mail:** viorica.gladchi@gmail.com

**ORCID:** 0000-0002-5847-4466

**Максим Чистяков**, мастеранд, Факультет химии и химической технологии МолдГУ.

**E-mail:** maxim\_cisteacov@mail.ru

**ORCID:** 0000-0001-6486-616X

*Prezentat la 15.06.2022*