CZU: 577.164.16:574.5:544.52 **https://doi.org/10.59295/sum1(171)2024_27**

ВЛИЯНИЕ ВИТАМИНА B_{12} НА ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ САМООЧИЩЕНИЯ ВОДНЫХ СИСТЕМ

Максим ЧИСТЯКОВ, Владислав БЛОНСКИ, Виорика ГЛАДКИ,

Молдавский государственный университет

В данной статье описано участие витамина B_{12} в процессах химического самоочищения вод. Эксперимент проводился в лабораторных условиях путем моделирования систем. Было установлено, что фармацевтическая форма витамина B_{12} (цианокобаламин) подвергается прямому фотолизу ($k=(2,20\pm0,11)\cdot10^{-4}c^{-1}$), переходя в форму гидроксокобаламин. Используя косвенный метод определения интенсивности радикальных процессов – *ингибиторная способность*, было определено, что в природных водах витамин B_{12} будет проявлять восстановительные свойства, приводя к уменьшению окислительных эквивалентов, но в присутствии других веществ с более выраженным восстановительным характером, к примеру тиолов, данный витамин будет проявлять каталитические свойства в процессе их окисления. Это подтверждается значениями ингибиторной способности, которая в системе B_{12}-ПНДМА-H_2O_2-hν *($\Sigma ki[Si]=1,6\cdot10^7\ c^{-1}$)* в 3,4 раза больше, чем в системе B_{12}-Cys-ПНДМА-H_2O_2-hν *($\Sigma ki[Si]=4,7\cdot10^6\ c^{-1}$)*.

Ключевые-слова: *фотолиз, витамин B_{12}, тиолы, ингибиторная способность, восстановители, способность самоочищения, природные воды.*

INFLUENCE OF VITAMIN B_{12} ON CHEMICAL SELF-PURIFICATION PROCESSES OF WATER SYSTEMS

This article describes the participation of vitamin B_{12} in the processes of chemical self-purification of water. The experiment was carried out in laboratory conditions by simulating systems. It was found that the pharmaceutical form of vitamin B_{12} (cyanocobalamin) undergoes direct photolysis ($k=(2.20\pm0.11)\cdot10^{-4}s^{-1}$) transforming into the hydroxocobalamin form. Using an indirect method for determining the intensity of radical processes - inhibitory ability, it was determined that in natural waters vitamin B_{12} will exhibit reducing properties, leading to a decrease in oxidative equivalents, but in the presence of other substances with a more pronounced reducing character, for example thiols, this vitamin will exhibit catalytic properties in the process of their oxidation. This is confirmed by the values of the inhibitory ability, which in the system B_{12}-PNDMA-H_2O_2-hν ($\Sigma k_i[S_i]=1,6\cdot10^7\ s^{-1}$) is 3,4 times greater than in the system B_{12}-Cys-PNDMA-H_2O_2-hν ($\Sigma k_i[S_i]=4,7\cdot10^6\ s^{-1}$).

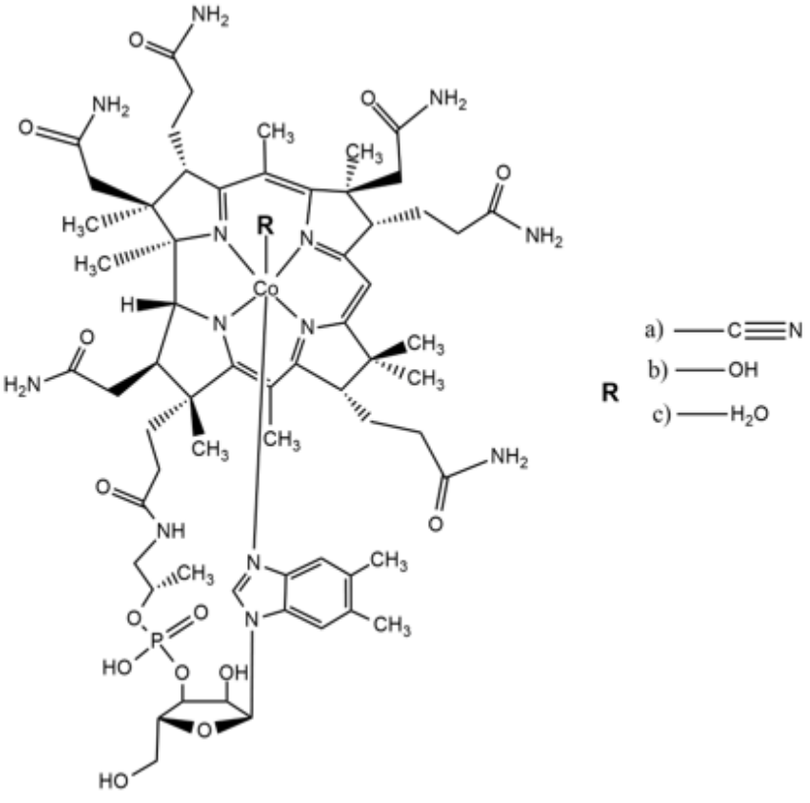
Keywords: *photolysis, vitamin B_{12}, thiol, inhibitory ability, reducing agents, self-purification, natural waters.*

Введение

На сегодняшний день природные воды являются одним из основных объектов изучения в различных исследованиях. Это связано с тем, что вода, являясь универсальным растворителем, способна растворять большое число различных химических веществ, из-за чего природные воды в большей мере подвергаются загрязнению, чем остальные компоненты окружающей среды. Несмотря на это, природные воды способны сохранять свою биологическую ценность благодаря *способности самоочищения*, которая подразумевает совокупность биологических, химических и физических процессов, направленных на восстановление их первоначальных свойств и состава [1-2]. Из химических процессов самоочищения, в поверхностных слоях природных вод большую роль играет фотолиз, а в более глубоких слоях на первое место выходят окислительно-восстановительные реакции. Основными окислительными эквивалентами в природных водах являются растворенный кислород и его активная форма – пероксид водорода [3-5]. Кроме окислительных эквивалентов в природных водах также присутствуют, и поступают в результате антропогенного воздействия, и восстановительные эквиваленты. Динамическое равновесие между окислительными и восстановительными эквивалентами характеризуется параметром *редокс состояние* водной среды [5].

Окислительные эквиваленты были хорошо изучены и были определены механизмы их образования [4], в то время как восстановительные эквиваленты были малоизучены. Данные вещества восстановительной природы, так же, как и окислители, являются обязательными компонентами химического состава природных вод. Согласно предыдущим исследованиям [6], тиолы являются одними из основных восстановительных эквивалентов, участвующих в формировании редокс состояния вод, но также, исходя из многочисленных химических реакций, проходящих в природных водах, не исключено, что существуют и другие классы веществ, которые участвуют в формировании редокс состояния водных систем. Согласно литературным данным [7-9], естественными компонентами природных вод являются витамины, которые обладают восстановительным характером и способны участвовать в формировании редокс состояния вод. Разумеется, объектом исследований являются водорастворимые витамины, представленные группой витаминов В. Одним из витаминов, входящих в данную группу, является витамин B_{12}. Витамином B_{12} называют группу биологически активных веществ, называемых кобаламинами. Основным из данных веществ является цианокобаламин, который используют в фармацевтике. Его аналогами являются гидроксокобаламин (витамин B_{12a}) и аквакобаламин (витамин B_{12b}) (рис. 1).

Рис. n1. Структурная формула витамина B_{12}:(a) цианокобаламин. (CN-Cbl), (b) гидроксокобаламин (OH-Cbl), (c) аквакобаламин (H_2O-Cbl).



В природные воды витамин B_{12} попадает в результате биохимических процессов с участием гидробионтов, в особенности микроорганизмов и макрофитов. К примеру, большое количество витамина B_{12} образует цианобактерия *Anabaena cylindrica*, а также водоросли *Chlorella pyrenoidosae*. В природных водах концентрация Витамина B_{12} находится в интервале 10^{-11}-10^{-14} М [7-9].

Учитывая тот факт, что витамины присутствуют в природных водах, можно предположить, что они могут участвовать в процессах самоочищения вод, и соответственно становится необходимым изучение их трансформации на модельных системах для прогнозирования их поведения в природных водах. Более того, важность исследования подчеркивается тем фактом, что Витамин B_{12} может попасть в природные воды и в результате человеческой деятельности, а загрязнение вод биологически активными веществами представляет повышенный риск для гидробионтов.

Таким образом, целью данной работы является определение влияния витамина B_{12} на химические процессы самоочищения вод на модельных системах.

Методы и материалы

Материалы

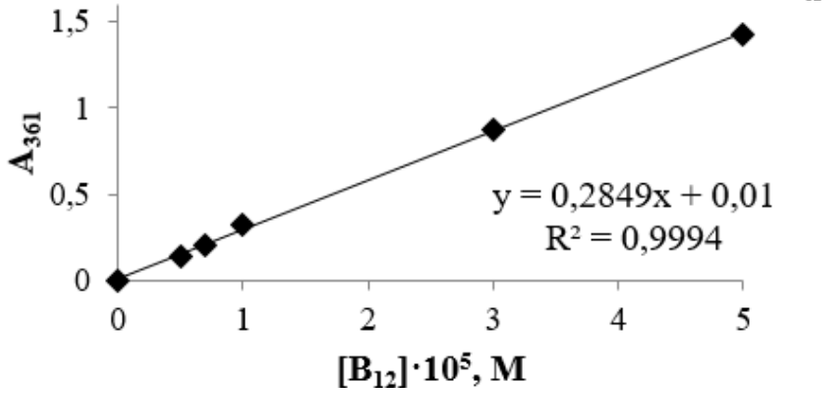
Для реализации исследований использовались следующие **материалы**: цианокобаламин в ампулах (0,5 мг/мл) компании Balkan Pharmaceuticals; п-нитрозодиметиланилин (ПНДМА), 97%, ком-

пании Aldrich Chem; цистеин, 97%, компании Acros Organics; пероксид водорода, 35%, компании Sigma-Aldrich; pH-метр модели HANNA со стеклянным электродом модели HI11310; спектрофотометр UV-VIS модели T70.

Определение концентрации витамина B_{12}

Для определения концентрации витамина B_{12} использовался спектрофотометрический метод. Раствор витамина B_{12} имеет три максимума поглощения при длинах волн 278 нм, 361 нм и 550 нм [10]. **Для определения его концентрации** был использован пик поглощения при 361 нм, который является самым выраженным и не совпадает с максимумами поглощения других субстратов из моделируемых систем. Используя данную длину волны, был построен калибровочный график для дальнейшего определения витамина B_{12} в моделируемых системах (рис. 2).

Рис. 2. Калибровочный график для определения содержания витамина B_{12}



Моделирование систем

В лабораторных условиях был смоделирован прямой фотолиз (B_{12}-hν), с вариацией содержания витамина. Концентрация витамина B_{12} в модельных системах была выбрана порядка 10^{-5} моль/л для того, чтобы ускорить взаимодействие компонентов системы, а также чтобы значения определяемой оптической плотности были в области прямой зависимости A=f([B_{12}]), согласно закону Бугера-Ламберта-Бера. В качестве источника излучения был использован симулятор солнца модели Oriel 9119X с фильтром AM0, который имеет спектр излучения в видимой и УФ области выше 290 нм [11-12].

Анализ кинетических результатов

Кинетические закономерности фотохимических процессов определялись по изменению концентрации витамина B_{12}. Кинетические параметры были рассчитаны с помощью метода Вант-Гоффа [13-14].

Эффективная константа скорости (k) и время полураспада ($\tau_{1/2}$) были рассчитаны согласно уравнениям 1 и 2, используя теорию о псевдо-первом порядке реакции, приемлемой при очень маленькой концентрации субстрата.

$$k = \frac{2{,}303}{t} \cdot \lg \frac{A_0}{A} \qquad (1)$$

где:

t- время, с;

A_0- оптическая плотность при времени 0;

A-оптическая плотность при времени t;

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \qquad (2)$$

где:

k- эффективная константа скорости для реакций первого порядка, $с^{-1}$.

Определение ингибиторной способности и концентрации радикалов . Определение ингибиторной способности водных систем основано на сравнении скорости обесцвечивания красителя п-нитрозо-

N,N-диметиланилина (ПНДМА), под влиянием радикалов в дистиллированной воде в отсутствии и при наличии добавок субстрата [15]. Радикалы образуются при фотолизе пероксида водорода (ур. 3).

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2\dot{O}H \quad (3)$$

В дистиллированной воде радикалы взаимодействуют с красителем и пероксидом водорода, в результате чего краситель обесцвечивается, а H_2O_2 разлагается на кислород и воду.

Значение ингибиторной способности ($\sum k_i[S_i]$, c^{-1}) рассчитывается по формуле:

$$\sum k_i[S_i] = \frac{V_{общ}}{V_{м.с.}} \cdot k(ПНДМА) \cdot [ПНДМА]_0 \cdot [\frac{W_{д.в.}}{W_{м.с.}} - 1] \quad (4)$$

где:

$W_{д.в.}$ ($W_{м.с.}$) – начальная скорость обесцвечивания ПНДМА при фотолизе пероксида водорода в дистиллированной воде (в модельной системе), $M \cdot c^{-1}$;

$k_{ПНДМА} = 1{,}25 \cdot 10^{10}$ – константа скорости взаимодействия красителя с радикалами , $л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$;

$[ПНДМА]_0$ – начальная концентрация красителя, $моль \cdot л^{-1}$;

$V_{общ}$ – общий объем раствора, мл;

$V_{м.с.}$ – объем добавляемого раствора витамина, мл.

Стационарная концентрация радикалов определяется скоростью их инициирования (W_i) и параметром, характеризующим наличие в воде «ловушек» (S_i) радикалов - ингибиторов процессов радикального окисления, Σki[Si]:

$$[\dot{O}H] = \frac{W_i}{\sum K_i[S_i]} \quad (5)$$

где:

W_i – скорость инициирования радикалов ȮH, $M \cdot c^{-1}$;

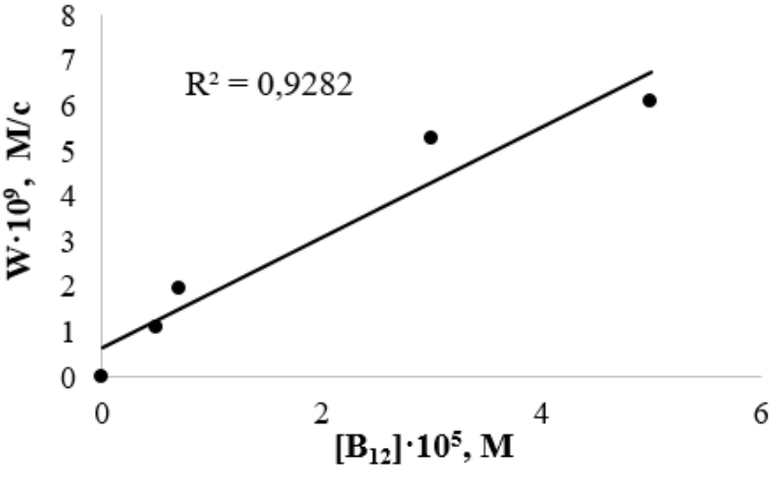
Σki[Si] - ингибиторная способность, c^{-1}.

Таким образом, данные кинетические параметры позволяют оценить влияние исследуемого субстрата на процессы самоочищения водных систем.

Результаты и их обсуждения

В поверхностных слоях природных вод фотохимические процессы занимают важное место в процессах химического самоочищения вод и ведут к уменьшению концентрации соединений восстановительного характера. Для того, чтобы выяснить, подвергается ли витамин B_{12} прямому фотолизу, в лабораторных условиях была смоделирована система витамин B_{12} – hν. Полученные кинетические данные указывают на то, что витамин B_{12} подвергается фотолизу и с увеличением его концентрации скорость фотолиза также увеличивается (Рис. 3). Эффективная константа скорости прямого фотолиза составила $(2{,}20 \pm 0{,}11) \cdot 10^{-4} c^{-1}$, а время полураспада 52 мин. 30 с.

Рис. 3. Зависимость скорости фотолиза витамина B_{12} от его концентрации. pH=5,03, t=15,2 ^{0}C.



Для разъяснения полученных данных были сняты спектры поглощения витамина B_{12} до и после процесса фотолиза. Согласно полученным спектрам (рис.4), наблюдается гипсохромный сдвиг максимумов поглощения с 361 нм до 351 нм и с 550 нм до 525 нм. Это подтверждает механизм, предложенный в научной литературе [10, 16], согласно которому витамин B_{12} из формы *цианокобаламин* при фотолизе переходит в форму *гидроксокобаламин* (рис.5).

Рис. 4. Спектр поглощения витамина B_{12} (цианокобаламин). $[B_{12}] = 3 \cdot 10^{-5}$ М

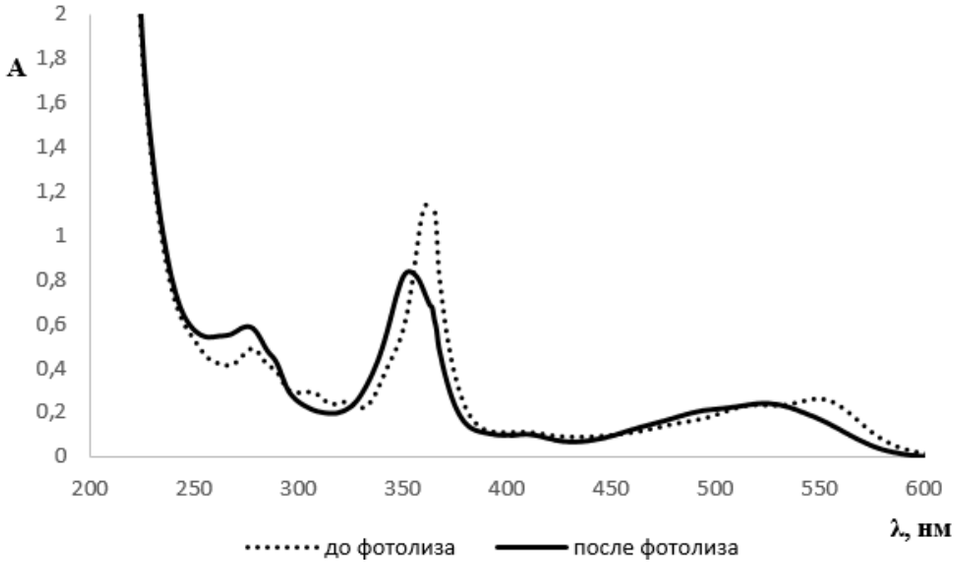
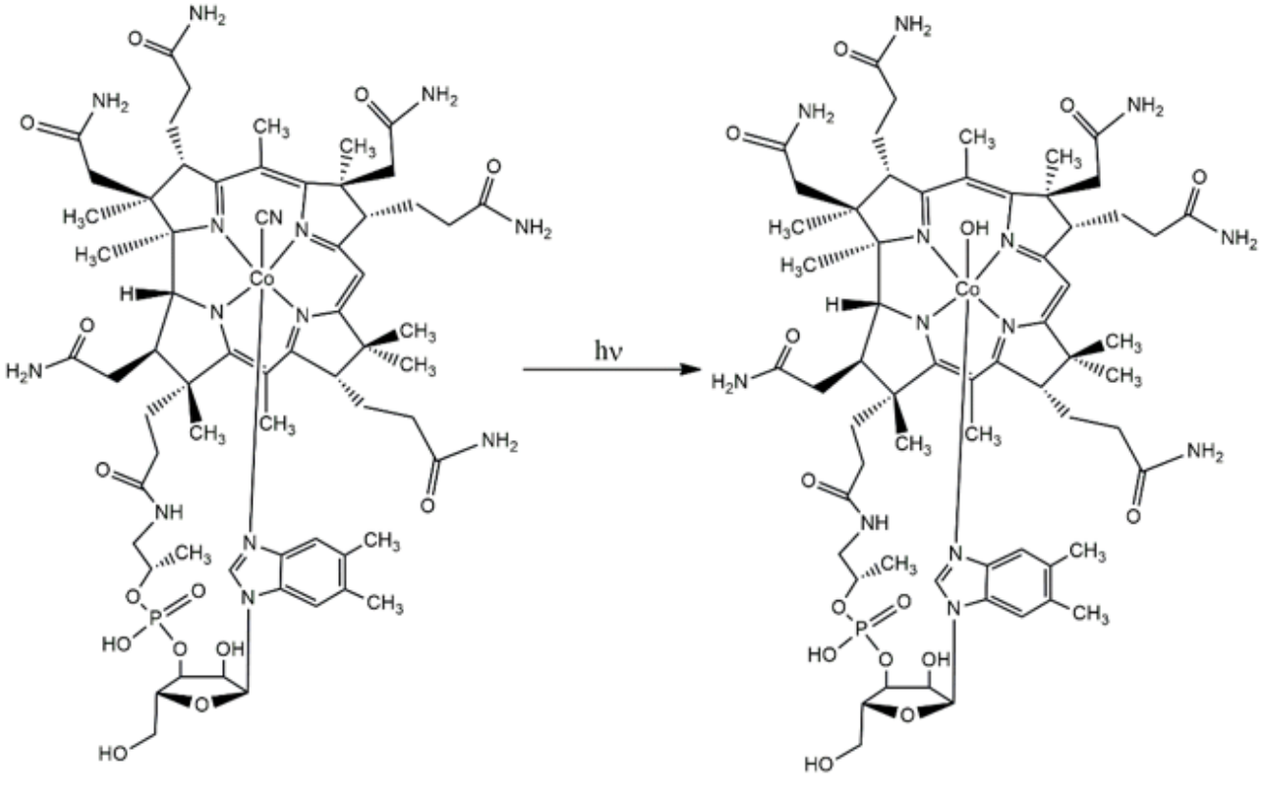
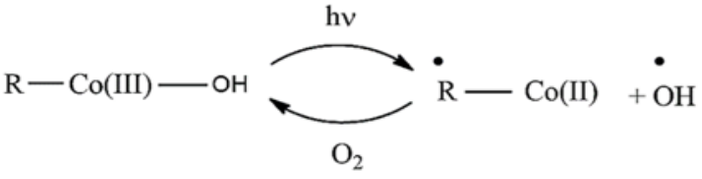


Рис. 5. Механизм прямого фотолиза цианокобаламина [10].



Согласно литературным данным [17-19], образовавшийся гидроксокобаламин способен подвергаться дальнейшему фотолизу при электромагнитном облучении с длинами волн менее 350 нм с образованием свободных радикалов , но в присутствии кислорода происходит регенерация гидроксокобаламина (рис. 6).

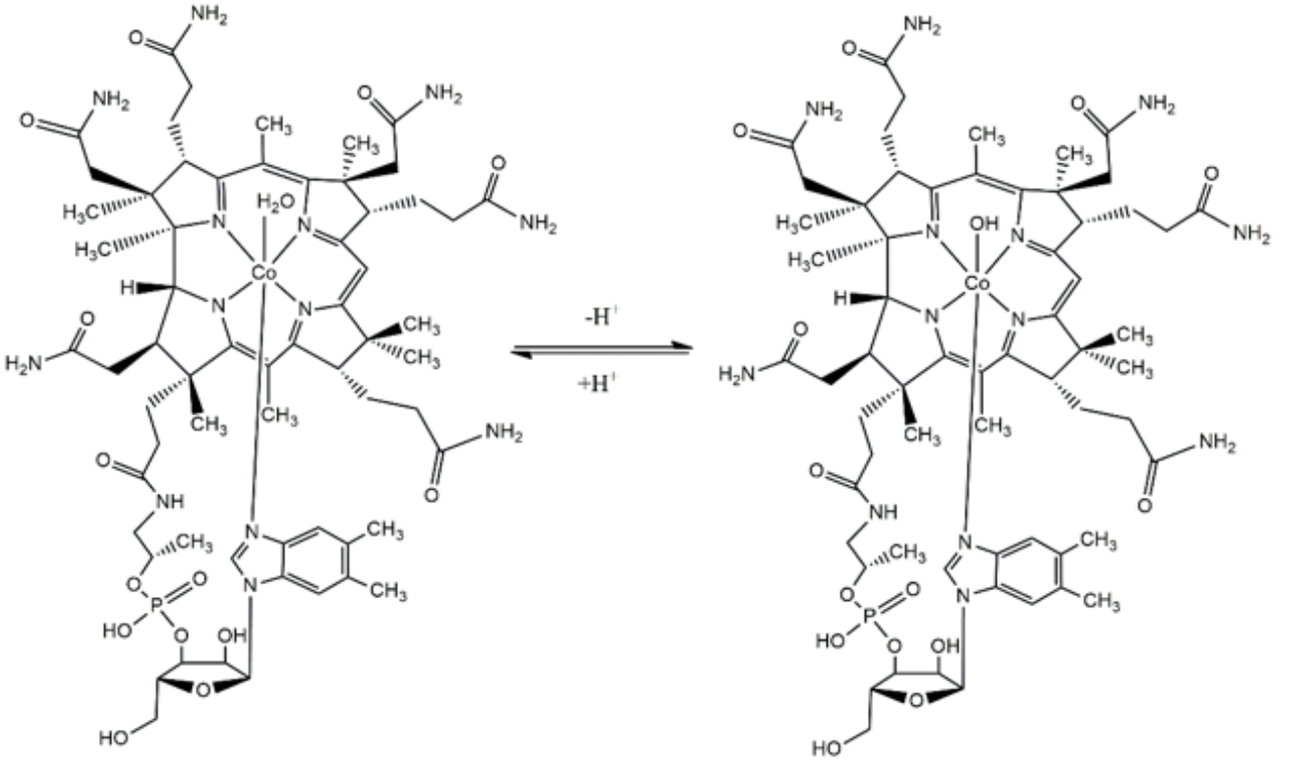
Рис. 6. Схематический механизм фотолиза гидроксокобаламина [17].



Таким образом, прямой фотолиз витамина B_{12} в природных водах не будет приводить к уменьшению его концентрации, а лишь способствовать переходу из формы цианокобаламин в гидроксокобаламин, который является более стабильным, а его дальнейший фотолиз в условиях природных вод будет проходить с малой вероятностью из-за регенерации гидроксокобаламина в присутствии кислорода.

Учитывая сложность химического состава природных вод, фотолиз витамина B_{12} может зависеть от присутствия в воде других веществ, в особенности продуктов метаболизма. Некоторые кинетические исследования [20-21] показывают, что в присутствии метаболитов, к примеру, тиолов, гидроксокобаламин может проявлять каталитические свойства в процессе их окисления. Также известно, что в водной среде аквакобаламин и гидроксокобаламин находятся в равновесии (pKa=7,8), что свидетельствует о том, что при значениях pH природных вод, гидроксокобаламин образуется не только в результате фотолиза цианокобаламина, но и в результате диссоциации аквакобаламина, который может быть продуктом метаболизма [18, 20] (рис. 7).

Рис. 7. Механизм диссоциации аквакобаламина.



Согласно литературным данным [21], взаимодействие витамина B_{12} с тиолами может сопровождаться образованием пероксида водорода. Механизм данного процесса описывается уравнениями реакций 6-10:

$$R\text{-}SH + HO\text{-}Co(III)\text{-}R \underset{+OH^-}{\overset{-OH^-}{\rightleftharpoons}} (R\text{-}SH)\text{-}Co(III)\text{-}R \quad (6)$$

$$(R\text{-}SH)\text{-}Co(III)\text{-}R \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} (R\text{-}S)\text{-}Co(III)\text{-}R \quad (7)$$

$(R\text{-}S)\text{-}Co(III)\text{-}R+R\text{-}S^{-} \rightarrow RSSR+Co(I)\text{-}R$ (8)

$Co(I)\text{-}R+O_2+H_2O+2H^{+} \rightarrow HO\text{-}Co(III)\text{-}R+H_2O_2$ (9)

$R\text{-}SH+O_2 \xrightarrow{HO\text{-}Co(III)\text{-}R} RSSR+H_2O_2$ (10)

Для подтверждения данного механизма был использован непрямой кинетический метод, позволяющий оценить образование свободных радикалов в системе путем использования *ловушки радикалов* – красителя п-нитрозодиметиланилина (ПНДМА). Данный метод также позволяет сделать вывод о влиянии витамина B_{12} на радикальные процессы самоочищения вод. С этой целью были смоделированы следующие системы, используя цистеин (Cys) в качестве метаболита из класса тиолов:

1) ПНДМА-H_2O_2-hν (система сравнения),
2) B_{12}-ПНДМА-H_2O_2-hν,
3) Cys-ПНДМА-H_2O_2-hν,
4) B_{12}-Cys-ПНДМА-H_2O_2-hν.

Для правильной оценки количества свободных радикалов в системе, вначале была определена индивидуальная ингибиторная способность витамина B_{12} (система 2) и цистеина (система 3). Полученные результаты указывают на то, что увеличение концентрации витамина B_{12} ведет к увеличению ингибиторной способности, что классифицирует этот витамин как восстановитель, который в условиях природных вод будет потреблять окислительные эквиваленты (рис. 8).

Цистеин также является восстановителем и потребляет окислительные эквиваленты, однако с увеличением его концентрации в системе, ингибиторная способность уменьшается в пределах того же порядка, что свидетельствует о том, что цистеин либо подвергается прямому фотолизу и не расходует радикалы, либо продукты фотолиза цистеина образуют небольшое количество радикалов (рис. 9).

Рис. 8. Зависимость ингибиторной способности и концентрации радикалов от концентрации витамина B_{12}.
[ПНДМА]= 2,37·10^{-5}, М, [H_2O_2]= 0,01, М

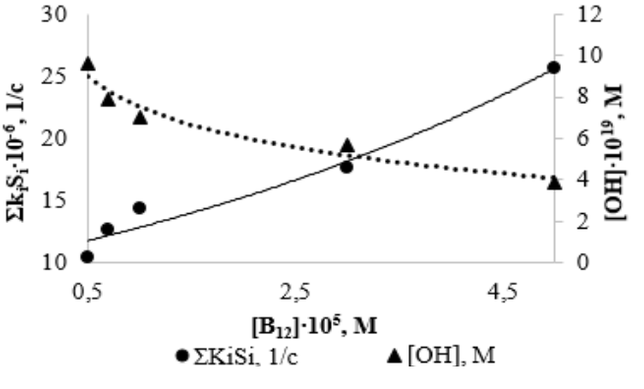
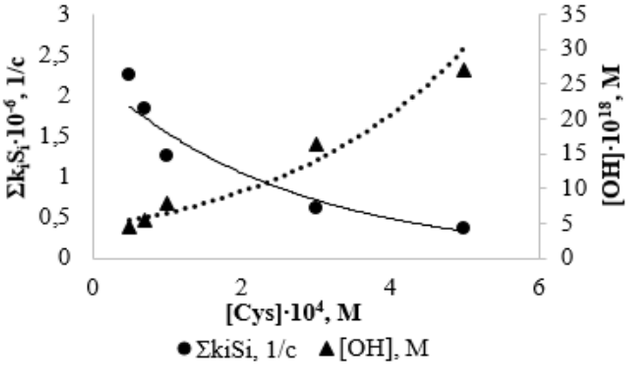


Рис. 9. Зависимость ингибиторной способности и концентрации радикалов от концентрации цистеина.
[ПНДМА]= 2,37·10^{-5}, М, [H_2O_2]= 0,01, М



В моделируемой системе 4 поочередно варьировалась концентрация одного из компонентов, в то время как концентрация другого оставалась постоянной (рис. 10-11).

Было определено, что в системе, где варьировалось содержание витамина B_{12} с увеличением его концентрации ингибиторная способность также увеличивается, а количество радикалов уменьшается. Это указывает на восстановительные свойства витамина B_{12}.

При варьировании содержания тиола в системе, были подтверждены каталитические свойства витамина B_{12}, так как первый имеет более выраженные восстановительные свойства. С увеличением концентрации цистеина ингибиторная способность уменьшается, а концентрация радикалов увеличивается на 2 порядка.

Рис. 10. Зависимость ингибиторной способности и концентрации радикалов от концентрации витамина B_{12}.
[Cys]=const= 1,00·10^{-4}, M,
[ПНДМА]= 2,37·10^{-5}, M, [H_2O_2]= 0,01, M

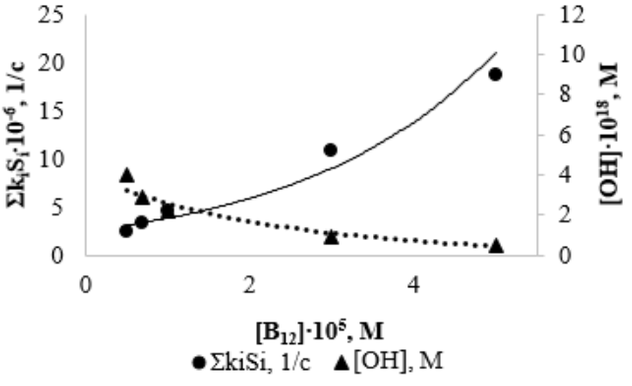
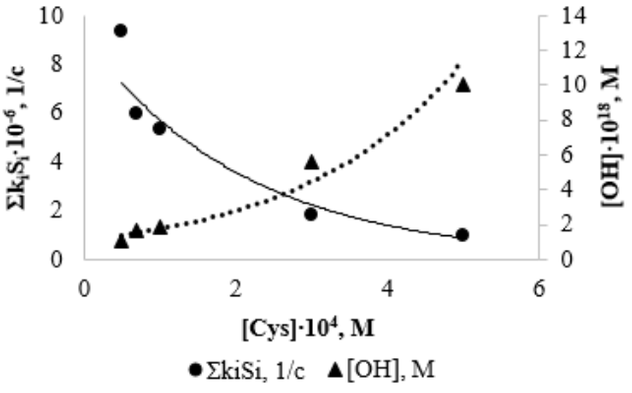


Рис. 11. Зависимость ингибиторной способности и концентрации радикалов от концентрации цистеина.
[B_{12}]=const= 1,00·10^{-5}, M,
[ПНДМА]= 2,37·10^{-5}, M, [H_2O_2]= 0,01, M



Выводы

1. Установлено, что в условиях природных вод прямой фотолиз витамина B_{12} (k=(2,20±0,11)·10^{-4}c^{-1}) не будет приводить к уменьшению концентрации витамина, а лишь к переходу из формы *цианокобаламин* в форму *гидроксокобаламин*.

2. Используя косвенный метод, *ингибиторная способность*, было определено, что в присутствии окислительных эквивалентов, к примеру радикалов , витамин B_{12} будет проявлять восстановительные свойства и будет приводить к уменьшению их концентрации (Σki[Si]=1,6·10^7 c^{-1}).

3. В природных водах, с учетом сложности их состава и присутствии других веществ восстановительной природы, гидроксокобаламин будет проявлять каталитические свойства в процессе окисления различных метаболитов, таких как тиолов.

Библиография:

1. DUCA, Gh., GLADCHI, V., ROMANCIUC, L. *Procese de poluare si autoepurare a apelor naturale.* Chișinău: CE USM, 2002, 145 p.
2. DUCA, Gh., MIHĂILĂ, Gh., GOREACEVA, N., CHETRUȘ, P. *Chimia apelor naturale*. Chișinău: CEP USM, 1995, 288 p.
3. DUCA, Gh., SCURLATOV, Iu., MISITI, A., MACOVEANU, M., SURPĂŢEANU, M. *Chimie ecologică*. București: Matrix ROM, 1999, 305 p.
4. 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.
5. GLADCHI, V. *Transformări catalitice și starea redox a mediului ambiant*. *Monografie.* Chișinău: CEP USM, 2018, 212 p.
6. BLONSCHI, V., GLADCHI, V., DUCA, G. *Participarea substanțelor tiolice **în** procese de autopurificare chimică a apelor naturale: Monografie.* Chișinău: CEP USM, 2022, 138 p.
7. HEAL, K. R., CARLSON, L. T., DEVOL, A. H., ARMBRUST, E. V., MOFFETT, J. W., STAHL, D. A., INGALLS, A. E. *Determination of four forms of vitamin B_{12} and other B vitamins in seawater by liquid chromatography/tandem mass spectrometry*. In: *Rapid Commun. Mass Spectrom,* 2014, 28, pp. 2398–2404.
8. OKBAMICHAEL, M., SAÑUDO-WILHELMY, S. A. *A new method for the determination of Vitamin B_{12} in seawater*. In: *Analytica Chimica Acta*, 2004, 517, pp. 33–38.
9. ZHU, Q., ALLER, R. C., KAUSHIK, A. *Analysis of vitamin B_{12} in seawater and marine sediment porewater using ELISA*. In: *Limnol. Oceanogr.: Methods,* 2011, 9, pp. 515–523.
10. JUZENIENE, A., NIZAUSKAITE, Z. Photodegradation of cobalamins in aqueous solutions and in human blood. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology*. B: *Biology*, 2013, 122, pp. 7–14.

11. DUCA, Gh., LIS, A., GLADCHI, V., TRAVIN, S. *Indirect photolysis of cysteine and thiourea in the aquatic environment.* In: *Inorganica Chimica Acta*, 2023, vol. 557, 121682.
12. LIS, A., GLADCHI, V., DUKA, Gh., TRAVIN, S. *Sensitized photolysis of thioglycolic acid in aquatic environment.* In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2021, nr. 1(16), pp. 46-59.
13. ЗАЗЫБИН, А., ЗИГАНШИН, М., МАНАПОВА, Л. *Практическое руководство к лабораторным работам по физической и коллоидной химии.* Казань, 2005, 64 с.
14. БАЙРАМОВ, В. М. *Основы химической кинетики и катализа.* Москва: Академия, 2003, 256 с.
15. DUCA, Gh., GLADCHI, V., GOREACEVA, N. *Lucrări practice la Chimia apelor naturale*. Chișinău: CEP USM, 2007, 108 p.
16. AHMAD, I., HUSSAIN, W., FAREEDI, A. *Photolysis of cyanocobalamin in aqueous solution.* In: *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1992, 10, pp. 9-15.
17. SHELL, T. A., LAWRENCE, D. S. *A New Trick (Hydroxyl Radical Generation) for an Old Vitamin (B_{12}).* In: *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(7), pp. 2148–2150.
18. AHMAD, I., QADEER, K., HAFEEZ, A. *Effect of ascorbic acid on the photolysis of cyanocobalamin and aquocobalamin/hydroxocobalamin in aqueous solution: A kinetic study.* In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 332, pp. 92–100.
19. KOZLOWSKI, P. M., GARABATO, B. D., LODOWSKI, P., JAWORSKA, M. *Photolytic properties of cobalamins: a theoretical perspective.* In: *Dalton Transactions*, 2016, 45(11), pp. 4457–4470.
20. QADEER, K., ARSALAN, A., AHMAD, I. Photochemical interaction of cyanocobalamin and hydroxocobalamin with cysteine. In: *Journal of Molecular Structure*, 2020, 129441.
21. JACOBSEN, D. W., TROXELL, L. S., BROWN, K. L. *Catalysis of thiol oxidation by cobalamins and cobinamides: reaction products and kinetics.* In: *Biochemistry*, 1984, 23(9), pp. 2017–2025.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului 20.80009.5007.27 Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu.

Данные авторов:
Максим ЧИСТЯКОВ, докторант, Факультет Химии и Химической технологии, Молдавский государственный университет.
ORCID: 0000-0001-6486-616X
E-mail: maxim.cisteacovu@usm.md

Владислав БЛОНСКИ, доктор, лектор, Факультет Химии и Химической технологии Молдавский государственный университет.
ORCID: 0000-0001-8628-6756
E-mail: vlad.blonschi@usm.md

Виорика ГЛАДКИ, доктор, профессор, Факультет Химии и Химической технологии Молдавский государственный университет.

ORCID: 0000-0002-5847-4466
E-mail: viorica.gladchi@usm.md

Представлено 04. 12. 2023