CZU: 574.5:544.52:577.164.1
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_15

15. MODELAREA PROCESELOR DE AUTOPURIFICARE A APELOR ÎN PREZENȚA VITAMINELOR GRUPULUI ”B”

Vladislav BLONSCHI, Viorica GLADCHI , Angela LIS, Maria CULEA
Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. În lucrare sunt prezentate datele experimentale privind modelarea proceselor chimice de autopurificare a apelor în prezența vitaminelor grupului B: B_6, B_9 și B_{12}. Rezultatele studiului cinetic al proceselor redox-catalitice și fotochimice cu participarea vitaminei B_6 indică despre o oxidare a acesteia mai rapidă cu oxigenul dizolvat. Vitamina B_9 nu se oxidează prin procese redox, însă în urma fotolizei, vitamina generează peroxid de hidrogen, ceea ce influențează pozitiv procesele radicalice de autopurificare.

Cuvinte-cheie: vitamine, procese de autopurificare, procese redox, procese fotochimice, starea redox.

MODELING OF WATER SELF-PURIFICATION PROCESSES IN THE PRESENCE OF GROUP "B" VITAMINS

Summary. *The paper presents the experimental data regarding the modeling of the chemical processes of water self-purification in the presence of vitamins of the B group: B6, B9 and B12. The results of the kinetic study of redox-catalytic and photochemical processes with the participation of vitamin B6 indicate its faster oxidation with dissolved oxygen. Vitamin B9 does not oxidize through redox processes, but following photolysis, the vitamin generates hydrogen peroxide, which positively influences radical self-purification processes.*

Keywords*: vitamins, self-purification processes, redox processes, photochemical processes, redox state.*

1. INTRODUCERE

Conservarea componentelor mediului ambiant este una din principalele sarcini ale secolului XXI, urmare a poluării intensive. Cea mai afectată componentă a mediului ambiant sunt apele naturale. Din cauza proprietății de solubilizare a unei game mari de compuși chimici, compoziția apelor naturale este complexă și dinamică.

Sistemele acvatice, de rând cu celelalte componente ale mediului posedă proprietatea de autopurificare [1], prin care își restabilesc parțial sau integral compoziția chimică firească. Totuși, un flux continuu de poluanți deplasează echilibrul dinamic dintre componentele apelor, ceea ce duce la micșorarea intensității proceselor fizice, chimice și biologice de autopurificare.

Este demonstrat că starea biologică valoroasă a apelor naturale o asigură prezența unei forme active a oxigenului dizolvat (principalul oxidant în mediul ambiant) – peroxidul de hidrogen. Totodată, echilibrul dintre totalitatea echivalenților oxidativi, generați de oxigenul dizolvat și echivalenții reducători formează starea redox a apelor [2].

Echivalenții oxidativi au fost studiați și deduse mecanismele lor de formare [3], pe când grupul echivalenților reducători sunt puțin studiați. Până în prezent nu se cunoaște cu exactitate numărul claselor de compuși chimici care formează acest grup și contribuie la formarea stării redox. Cert este că aceștia la fel sunt o componentă obligatorie a compoziției chimice a apelor naturale.

O clasă de compuși, care se presupune că are cel mai mare aport la formarea stării redox sunt tiolii [4]. Totuși, reieșind din numeroasele procese chimice, biochimice și fizice (de transport) care decurg în apele naturale este evident că și alte clase de compuși au rol similar în formarea stării redox a apei.

Similar presupunerii despre rolul compușilor tiolici în procesele chimice de autopurificare, unele cercetări sugerează că vitaminele ar fi o componentă obligatorie (firească) a apelor naturale [5-9]. Din cele peste 20 vitamine, în literatura de specialitate sunt prezentate studii doar despre câteva. Evident, obiectul de studiu îl constituie vitaminele hidrosolubile, reprezentate în cea mai mare parte de vitaminele grupului B.

Prezența vitaminelor în compoziția apelor naturale este datorată proceselor metabolice ale hidrobionților, în special a microorganismelor și plantelor. Vitaminele reprezintă metaboliții secundari în metabolismul acestor organisme, sintetizați *in vivo* în faza de maturitate (în cele mai dese cazuri).

Se cunoaște că cianobacteriile elimină vitamina B_9 (acidul folic, AF) în mediul extern [6]. Aceleași cercetări demonstrează prezența în cantități foarte mici (10^{-8}-10^{-10} M) a vitaminelor B_9 și B_{12} în apele cu mineralizare mică (lacuri) și cu mineralizare mare (apele mărilor) [5-9].

Prezența acestor vitamine sugerează că acestea pot și trebuie studiate pentru stabilirea impactului lor asupra echilibrului redox. Ținând cont de complexitatea proceselor de autopurificare, rolul vitaminelor se va stabili pentru fiecare proces în parte. Mai mult decât atât, importanța studiului este accentuată de faptul că în apele naturale pot ajunge unele forme farmaceutice vitaminice rebutate. Poluarea cu substanțe biologic active prezintă un risc sporit pentru hidrobionți, care asigură cea mai importantă autopurificare – cea biologică.

Astfel, scopul prezentei cercetări constă în aprecierea rolului unor vitamine din grupul B în procesele chimice de autopurificare a apelor pe sisteme model.

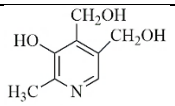
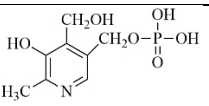
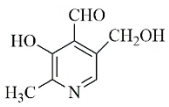
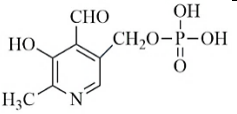
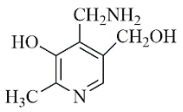
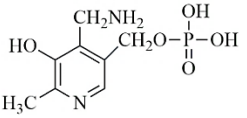
2. REZULTATE ȘI DISCUȚII:

Autopurificarea chimică a mediului acvatic în prezența vitaminei B_6

Din grupul vitaminei B_6 fac parte următorii compuși chimici: piridoxina, piridoxalul și piridoxamina și formele fosforilate ale acestora (Tab. 1).

Tabelul 1

Formele biologic active ale vitaminei B_6

Denumirea	*Formula de structură*	*Formele fosforilate*
piridoxină		
piridoxal		
piridoxamină		

În soluții apoase cea mai stabilă formă este piridoxina stabilizată cu acid clorhidric, care este și forma farmaceutică comercializată (pH 3,2).

Studiul transformărilor chimice ale piridoxinei a fost divizat în:

- procese redox necatalitice și în prezența ionilor de Cu(II) (cel mai abundent catalizator în apele naturale),
- fotoliza directă și indusă în lipsa și prezența ionilor de Cu(II).

Pentru studiul cinetic al proceselor redox au fost modelate următoarele sisteme acvatice în mediul aerob:

- B_6–O_2;
- B_6–O_2–Cu(II);
- B_6–H_2O_2;
- B_6–H_2O_2–Cu(II).

Legitățile cinetice au fost urmărită după modificarea concentrației piridoxinei în sisteme, utilizând metoda spectrofotometrică directă cu soluție tampon fosfatică cu pH 7 [10].

Rezultatele au demonstrat că în prezența oxigenului dizolvat, piridoxina se oxidează foarte lent ($W_{300}\cdot10^{-10}$ M/s), rezultate ce confirmă stabilitatea acestei forme active în soluții. Prezența ionilor de Cu(II) accelerează procesul de oxidare a piridoxinei de către oxigenul dizolvat (Tab. 2).

Tabelul 2

Parametrii cinetici ai proceselor de oxidare a piridoxinei pe sisteme model. $[B_6]\cdot10^{-4}$ M, $[H_2O_2]\cdot10^{-5}$ M, $[Cu(II)]\cdot10^{-6}$ M

Sistemul modelat	*$k\cdot10^5$, s^{-1}*	*$\tau_{1/2}$*	*Ecuația cinetică*
B_6–O_2–Cu(II)	5,31	3 ore 37 minute 33 s	$W = [B_6]^{0,4} \cdot [Cu(II)]^{0,3}$
B_6– H_2O_2	3,55	5 ore 25 minute 25 s	$W = [B_6]^{0,7} \cdot [H_2O_2]^{0,5}$
B_6–H_2O_2–Cu(II)	4,22	4 ore 33 minute 45 s	$W = [B_6]^{1,6} \cdot [H_2O_2]^{0,7} \cdot [Cu(II)]^{0,3}$

Constantele efective ale vitezei pentru sistemele cu adăugarea peroxidului de hidrogen pe post de oxidant sunt mai mici comparativ cu sistemul catalitic în care oxigenul dizolvat joacă un rol de oxidant (Tab. 2). În baza rezultatelor cinetice obținute, se poate concluziona despre faptul că piridoxina nu este substrat de tip peroxidazic, iar în condițiile apelor naturale se va oxida de către oxigenul dizolvat.

Un alt grup de procese chimice de autopurificare sunt prezentate de procesele fotochimice. Piridoxina se supune fotolizei în mediile neutru și bazic și cu intensitate mică în mediul acid. Piridoxalul are o stabilitate medie în mediul acid, iar piridoxamina se oxidează în orice mediu [11]. Spectrul de absorbție al piridoxinei în domeniul UV prezintă 3 maxime de absorbție, însă acestea sunt influențate de pH (Tab. 3).

Tabelul 3

Maximele de absorbție ale soluției de piridoxină la diferite valori ale pH-ului

pH	*Maximul de absorbție (λ, nm)*		
	I	*II*	*III*
4,0	-	292,5 (cel mai intens)	327,5
5,1	256	292,5	327,5 (cel mai intens)
6,8	256	-	327,5 (cel mai intens)
7,0	253	-	325,0 (cel mai intens)
>7,0	245	-	308,0 (cel mai intens)

Cinetica proceselor fotochimice a fost urmărită după concentrația piridoxinei. Rezultatele Fotoliza piridoxinei a fost efectuată cu utilizarea simulatorului solar model Oriel 1991X, dotat cu filtrul AM0 ce permite trecerea radiației cu lungimile undă 250- 2800 nm, cu intensitatea maximă în domeniul Vis. Atât fotoliza directă, cât și cea indusă de peroxidul de hidrogen și ionii de Cu(II) au fost modelate în mediul aerob:

- B_6– $h\nu$ *(1);*
- B_6–H_2O_2– $h\nu$ *(2);*
- B_6–H_2O_2–Cu(II) – $h\nu$ *(3).*

Datele obținute indică oxidarea fotochimică a piridoxinei cu intensitate mai mare, comparativ cu procesele redox-catalitice, reieșind din valorile constantelor efective ale vitezei (Tab. 4).

Tabelul 4

Parametrii cinetici ale fotolizei piridoxinei

Sistemul modelat	$k \cdot 10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	*Ecuația cinetică*
(1) B_6– $h\nu$	5,38	21 minute 28 s	$W = [B_6]^{0,5}$
(2) B_6–H_2O_2– $h\nu$	3,69	31 minute 18 s	$W = [B_6]^{0,3} \cdot [H_2O_2]^{0,7}$
(3) B_6–H_2O_2–Cu(II)– $h\nu$	3,91	29 minute 32 s	$W = [B_6]^{0.1} \cdot [H_2O_2]^{0,2} \cdot [Cu(II)]^{0,3}$

Prin compararea valorilor constantelor efective ale fotolizei putem deduce că fotoliza directă ($k=5{,}38 \cdot 10^4$, s^{-1}) decurge cu cea mai mare intensitate. Cea mai mică viteză se atestă la fotoliza indusă de peroxidul de hidrogen ($k=3{,}69 \cdot 10^4$, s^{-1}).

Ținând cont că piridoxina nu este un substrat de natură peroxidazică, aportul proceselor redox în timpul fotolizei este minim, adică vitamina se oxidează pe contul radicalilor $\dot{O}H$ generați în proporție de circa 50% la fotoliza peroxidului de hidrogen. Valorile puțin mai mari ale constantei de fotoliză ($k=3{,}91 \cdot 10^4$, s^{-1}) în sistemul B_6–H_2O_2–Cu(II) – $h\nu$ se datorează activității catalitice ale ionilor de Cu(II) de a descompune peroxidul de hidrogen în radicali liberi, adițional la cantitatea obținută prin fotoliza inițiatorului.

Grație celor două maxime de absorbție ale piridoxinei în mediile neutru și bazic, fotoliza directă decurge cu viteze mari. Piridoxina în etapa primară a procesului fotochimic trece în forma de piridinon-metide [12], compuși cu stabilitate mică, care ulterior, în lipsa iradierii se descompun în produși cu masa moleculară mai mică. Conform acestui mecanism, predominant se formează forma *orto* și în cantități mult mai mici, forma *meta* (Fig. 1).

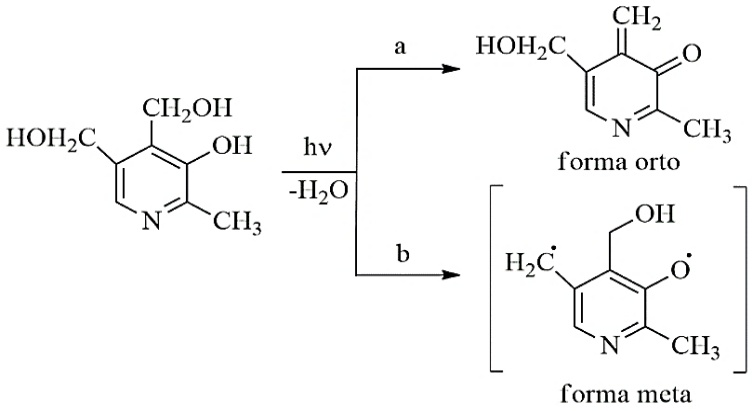


Fig. 1. *Mecanismul fotolizei directe a piridoxinei în soluții apoase la iradierea cu raze UV*

În prezența radicalilor $\dot{O}H$ piridoxina formează 4 compuși (Fig. 2). Radicalii $\dot{O}H$ manifestă tendința de adiție la inelul piridinic prin substituția atomului de hidrogen în pozițiile *orto*. Prin urmare, în cea mai mare cantitate se va forma 6-hidroxipiridoxina (Fig. 2 (E)), iar cu cea mai mică probabilitate va avea loc substituția atomului de hidrogen de la gupa metil, cu formarea 2,4,5- trihidroximetilpiridin-3-olului (Fig. 2 (B)) [13].

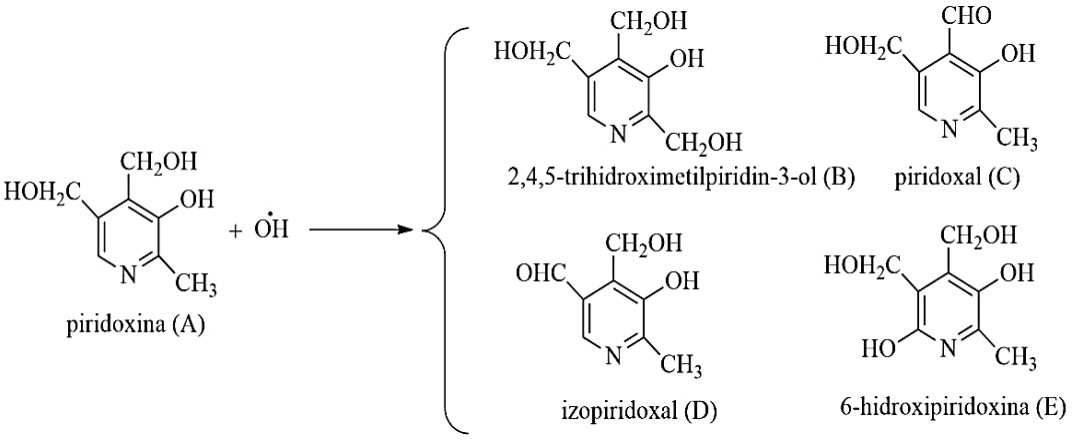


Fig. 2 *Mecanismul interacțiunii piridoxinei cu radicalii $\dot{O}H$*

Mecanismul interacțiunii piridoxinei cu radicalii $\dot{O}H$ explică intensitatea relativ joasă a oxidării vitaminei cu radicalii liberi, comparativ cu procesele redox-catalitice de oxidare și fotoliza directă. Oxidarea ulterioară a compușilor B-E formați (Fig. 2) necesită cantități suplimentare de radicali $\dot{O}H$, formarea cărora necesită timp, iar probabilitatea interacțiunii radicalilor cu produșii piridoxinei, la concentrații mici, este micșorată pe contul efectului Frank-Rabinovici (dezactivarea radicalilor de moleculele solventului). Timpul respectiv este reflectat prin timpul de înjumătățire mai mare în sistemele *(2)* și *(3)* (Tab. 4).

Transformările redox și fotochimice ale vitaminei B_9 (acidului folic, AF)

Cea de-a doua vitamină studiată este vitamina B_9 sau acidul folic (AF). Prezența AF în sistemele acvatice naturale a fost demonstrată de numeroși cercetători și s-a dovedit că concentrațiile acestuia variază în limitele 10^{-10}-10^{-8} M. Unul din factorii ce limitează concentrațiile AF în sistemele acvatice naturale este solubilitatea scăzută a acestuia în apă (1,6 $mg \cdot L^{-1}$). Reieșind din importanța vitală a acestui compus, transformările AF în sistemele biologice au fost studiate pe larg în ultima perioadă. Totodată, în ultima perioadă tot mai multe cercetări se realizează cu lărgirea spectrului de aplicare al AF în industria cosmetică, identificarea ionilor de cupru (și alte metale grele) în soluții, stabilizarea nanoparticulelor ce conțin ioni de cupru, etc.

De aceea devine important studiul transformărilor AF în sisteme acvatice și determinarea rolului lui în procesele de autopurificare a sistemelor acvatice naturale.

Pentru aprecierea impactului vitaminei asupra proceselor redox-catalitice au fost modelate sistemele acvatice aerobe B_9–O_2; B_9–H_2O_2; B_9–H_2O_2–Cu(II), însă nu a fost depistată schimbarea concentrației acesteia în timp. Prin urmare, se constată că vitamina B_9 nu participă sau participă foarte slab în procese redox-catalitice cu oxigenul dizolvat și nici cu peroxidul de hidrogen, legitată, care poate fi extrapolată și pentru apele naturale [14].

Ulterior au fost modelate procesele de fotoliză ale acidului folic, utilizând două surse de iradiere: lampa policromatică DRT-400, pentru determinarea legităților fotochimice în condiții rigide și simulatorul solar model Oriel 1991X, ce imite radiația solară din mediul ambiant. Spectrul electronic de absorbție a demonstrat că variația pH-ului nu influențează asupra maximului de absorbție a soluției substratului (λ_{max}=281 nm). Totodată, lungimea de undă 281 nm este caracteristică spectrului solar de la suprafața Terrei, ceea ce înseamnă că, cel mai probabil, vitamina B_9 se va supune fotolizei în condițiile apelor naturale.

Studiul cinetic al proceselor de fotoliză directă și indusă de peroxidul de hidrogen la iradierea cu cele două surse de radiație a confirmat că vitamina B_9 se supune ambelor tipuri de fotoliză. Astfel, în condiții rigide (sursa de iradiere – lampa DRT-400), timpul de înjumătățire constituie 11 ore 57 minute 33 secunde, în cazul fotolizei directe și 1 oră 24 minute 19 secunde, la fotoliza indusă (Tab. 5).

Tabelul 5

Unii parametri cinetici ai fotolizei vitaminei B_9 la iradierea sistemelor modelate cu lampa DRT-400. $[B_9]\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]\cdot10^{-4}$ M

Sistemul modelat	*k, s^{-1}*	*$\tau_{1/2}$*
B_9 –hν	$1{,}65\cdot10^{-5}$	11 ore 57 minute 33 s
B_9–H_2O_2–hν	$8{,}59\cdot10^{-4}$	1 oră 24 minute 19 s

Diferența esențială între timpul de înjumătățire al ambelor tipuri de fotoliză, cel mai probabil, este datorată cantităților mari de radicali liberi $\dot{O}H$ generați la iradierea cu razele rigide.

Pentru a verifica dacă în condițiile apelor naturale este valabilă legitatea fotolizei induse, sistemele model au fost iradiate cu simulatorul solar, rezultatele cinetice însă nu au fost confirmate (Tab. 6).

Tabelul 6

Unii parametri cinetici ai fotolizei vitaminei B_9 la iradierea sistemelor modelate cu simulatorul solar model Oriel 1991X. $[B_9]\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]\cdot10^{-4}$ M [14-16]

Sistemul modelat	$k\cdot10^{-5}$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$
B_9 –hν	1,12	17 ore 16 minute 3 s
B_9–H_2O_2–hν	1,27	15 ore 10 minute 59 s

Valorile constantelor de viteză, care sunt practic egale (Tab. 6) sugerează că radicalii $\dot{O}H$ generați la fotoliza peroxidului de hidrogen (în cantități mult mai mici) nu contribuie la accelerarea oxidării vitaminei B_9, respectiv aceasta se oxidează preponderent prin fotoliza directă.

Lipsa interacțiunii vitaminei cu radicalii $\dot{O}H$ nu este tipică pentru un compus reducător, și de aceea a fost modelat încă un sistem, prin utilizarea unei metode indirecte de stabilire a generării radicalilor liberi în sistem – determinarea capacității de inhibiție, cu utilizarea colorantului PNDMA [17]. Rezultatele au demonstrat că vitamina B_9 de fapt contribuie la mărirea conținutului de radicali liberi în sistem la fotoliză (Fig. 2.2.3).

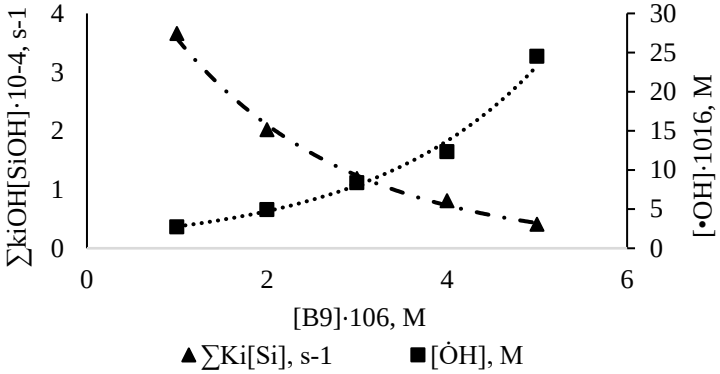


Fig. 3. *Dependența capacității de inhibiție și a concentrației radicalilor OH de concentrației vitaminei B_9 în sistem. $[PNDMA]=2\cdot10^{-5}$, M; $[H_2O_2]=1\cdot10^{-2}$ M; pH=8,7; $t=19^0C$*

Conform rezultatelor parametrului *capacitatea de inhibiție*, apele poluate cu vitamina B_9 în concentrațiile utilizate vor corespunde apelor pure, adică prezența vitaminei B_9 va spori intensitatea proceselor radicalice de autopurificare.

Legitățile deduse în procesele de fotoliză ale vitaminei B_9 pe sistemele model sunt confirmate de mecanismul specific al fotolizei acestei vitamine în mediul aerob (Fig. 4).

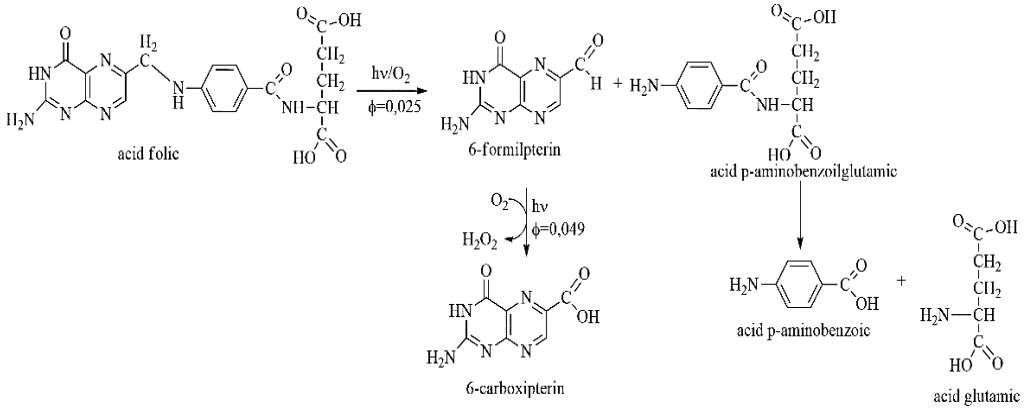


Fig. 4. *Mecanismul fotolizei vitaminei B_9 în soluții apoase în prezența oxigenului*

În mediul anaerob, vitamina nu se supune fotolizei [18]. În prezența oxigenului dizolvat fotoliza vitaminei B_9 decurge după un mecanism auto-foto-catalitic [18-20].

Astfel, rezultă că oxidarea 6-formilpterinei – produs format la fotoliza vitaminei B_9, generează în raport molar de 1:1 peroxid de hidrogen, care nu este produsul intermediar în proces, dar reprezintă un produs final. Formarea peroxidului de hidrogen a fost demonstrată și dedus mecanismul exact de formare al acestuia. Astfel, fotoliza vitaminei B_9 nu este directă, dar una sensibilizată, în care sensibilizatorul (S) inițial este însăși molecula de vitamină, ulterior 6-formilpterina (ec. 1-8).

$$S \overset{h\nu}{\rightarrow} {}^1S^* \overset{h\nu}{\rightarrow} {}^3S^* \quad (1)$$

$${}^3S^* + O_2 \rightarrow S + {}^1O_2 \quad (2)$$

$${}^3S^* + B_9 \rightarrow S^{\dot{-}} + B_9^{\dot{+}} \quad (3)$$

$$S^{\dot{-}} + B_9^{\dot{+}} \rightarrow S + B_9 \quad (4)$$

$$S^{\dot{-}} + O_2 \rightarrow S + O_2^{\dot{-}} \quad (5)$$

$$2H^+ + 2O_2^{\dot{-}} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (6)$$

$$B_9^{\dot{+}} + O_2^{\dot{-}} \rightarrow B_9 + O_2 \quad (7)$$

$$B_9^{\dot{+}} + O_2 \rightarrow B_9(oxidată) \quad (8)$$

Pe parcursul realizării procesului se formează particole radicalice de oxigenul singlet, dar acesta nu oxidează vitamina sau produșii primari ai fotolizei. În condițiile apelor naturale aceștia, probabil, ele vor spori procesele radicalice de autopurificare. Intensitatea fotolizei sensibilizate a vitaminei B_9 este determinată de reacția (3), iar ecuațiile reacțiilor (4) și (7)

sunt căile posibile de dezactivare a particulelor active formate. Ecuația reacției (6) arată calea de formare a peroxidului de hidrogen în timpul fotolizei și, respectiv, aportul fotolizei vitaminei în procesele radicalice de autopurificare.

Așadar, vitamina B_9 va avea un impact pozitiv în procesele radicalice de autopurificare după fotoliza acesteea. Vitamina poate fi o sursă de peroxid de hidrogen în straturile superioare ale apelor naturale, unde fotoliza este dominantă din toate procesele chimice de autopurificare. Cu toate acestea, prin celelalte procese chimice, vitamina nu poate fi înlăturată din compoziția apelor naturale.

CONCLUZII

1. A fost estimat aportul vitaminelor hidrosolubile din grupul B (B_6, B_9) în procesele chimice de autopurificare a apelor naturale prin modelarea proceselor redox și fotochimice. Rezultatele obținute, care sunt în concordanță cu literatura de specialitate, indică despre faptul că vitamina B_6 (piridoxina) se oxidează mai eficient cu oxigenul dizolvat în prezența ionilor metalelor de tranziție ($k = 5{,}31 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$), decât în procesele în care oxidantul este peroxidul de hidrogen ($k= 3{,}55 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$), ceea ce exclude această vitamină din grupul substanțelor de tip peroxidazic. Rezultatele cinetice ale fotolizei indică aceeași legitate, vitamina B_6 se oxidează predominant prin fotoliza directă, în mediul aerob ($k=5{,}38 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$), iar în prezența radicalilor OH, inițial, are loc o reacție de adiție a acestora la inelul piridinic, dar nu de oxidare. Prin urmare, vitamina B_6 nu va participa la formarea stării redox a apelor naturale ca echivalent reducător.
2. Procesele radicalice de autopurificare a apelor în prezența vitaminei B_9 vor decurge cu o intensitate sporită din contul formării peroxidului de hidrogen la fotoliza vitaminei. Mecanismul fotolizei vitaminei este unul specific de tip auto-foto-catalitic, care necesită prezența în sistem doar a oxigenului dizolvat. Totuși, acidul folic nu va fi înlăturat din compoziția apelor prin procese redox catalitice. Prin urmare, vitamina B_9 va participa la formarea stării redox a apelor naturale ca sursă de echivalenți oxidativi doar în straturile superioare ale apei unde domină procesele fotochimice de autpurificare.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. DUCA, Gh.; MIHĂILĂ, Gh.; GOREACEVA, N.; CHETRUȘ, P. *Chimia apelor naturale*. Chișinău: CE USM, 1995. 288 p.

2. GLADCHI, V. *Transformări catalitice și starea redox a mediului ambiant*. Chișinău: CEP USM, 2018. 212 p. ISBN 978-9975-71-996-4.

3. DUCA, Gh.; TRAVIN, S. Reactions' mechanisms and applications of hydrogen peroxide. In: *American Journal of Physical Chemistry*, 2020, 9(2), 36-44. DOI: 10.11648/j.ajpc.20200902.13.

4. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V.; DUCA, G. *Participarea substanțelor tiolice în procese de autopurificare chimică a apelor naturale: Monografie.* Chișinău: CEP USM, 2022, 138 p. ISBN 978-9975-159-45-6.

5. ANNE-CHRISTINE LE GALL; CONSTANT M., G. Determination of folic acid in sea water using adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1993, 282, 459-470.

6. PLAVŠIĆ, M.; TERZIC, S.; AHEL, M., and BERG, C. M. G. Folic acid in coastal waters of the Adriatic Sea. *Marine and Freshwater Research,* 2002, 53(8), 1245-1252. DOI: 10.1071/MF02044.

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. *Rapid Commun. Mass Spectrom,* 2014, 28, 2398–2404.

8. OKBAMICHAEL, M.; SAÑUDO-WILHELMY, S.A. A new method for the determination of Vitamin B_{12} in seawater. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 517, 33–38.

9. ZHU, Q.; ALLER, R. C.; KAUSHIK, A. Analysis of vitamin B_{12} in seawater and marine sediment porewater using ELISA. *Limnol. Oceanogr.: Methods,* 2011, 9, 515–523.

10. SHAN, R.C.; RAMAN, P.V.; MEHTA, M.M. Spectrophotometric determination of pyridoxine hydrochloride (Vitamin B_6) in multivitamin preparations. *Journal of Pharmaceutical Sciences,* 1965, 3(54), 432-436.

11. ABOUL-ENEIN, H.Y.; LOUFTY, M.A. Pyridoxine Hydrochloride. *Analytical Profiles of Drug Substances,* 13, 1984, 447–486. DOI:10.1016/s0099-5428(08)60199-9

12. WU, M.; XU, Q.; STRID, Å.; MARTELL, J. M.; ERIKSSON, L. A. Theoretical Study of Pyridoxine (Vitamin B_6) Photolysis. *The Journal of Physical Chemistry A,* 2011, 115(46), 13556–13563. DOI: 10.1021/jp205724k

13. ALBARRAN, G.; RAMIREZ-CAHERO, F.; ALIEV, R. Radiolysis of pyridoxine (vitamin B_6) in aqueous solution under different conditions. *Radiation Physics and Chemistry,* 2008, 77(5), 605–611. DOI:10.1016/j.radphyschem.2007.09.013

14. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA Gh. The role of folic acid in aquatic systems' chemical self-purification processes. In: *International Symposium "The Environment and the Industry", SIMI 2023. Bucuresti: 2023, 28-29 september 2023, pp. 27-28*. DOI: 10.21698/simi.2023.ab07.

15. LIS, A.; GLADCHI, V.; SPIRIDONOVA, T. Influence of copper(II) ions on the photolysis of folic acid in aquatic systems. În: *Natural sciences in the dialogue of generations. Environment protection and natural resources management*, September 14-15, 2023, Chisinau. Ch.: 2023, p. 164. ISBN 978-9975-3430-9-1.

16. GLADCHI, V.; LIS, A. Fototransformarea acidului folic în soluții apoase. In: *Integrare prin cercetare și inovare. Ştiinţe ale naturii și exacte*. 10-11 noiembrie 2022, Chișinău. Ch.: CEP USM, 2022, 154-157. ISBN 978-9975-62-469-5.

17. DUCA, Gh.; GLADCHI, V.; GOREACEVA N. *Lucrări practice la Chimia apelor naturale*. Chișinău: CEP USM, 2007, 108 p. ISBN 978-9975-70-140-2.

18. DANTOLA, M. L.; DENOFRIO, M. P.; ZURBANO, B.; GIMENEZ, C. S.; OGILBY, P. R.; LORENTE, C.; THOMAS, A. H. Mechanism of photooxidation of folic acid sensitized by unconjugated pterins. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2010, 9, 1604-1612.

19. GAZZALI, A.M.; LOBRY, M.; COLOMBEAU, L.; ACHERAR, S.; AZAIS, H.; MORDON, S.; ARNOUX, P.H.; BAROS, F.; VANDERESSE, R.; FROCHOT, C. Stability of folic acid under several parameters. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2016, 93, 419-430.

20. OFF, M.K.; STEINDAL, A.E.; POROJNICU, A.C.; JUZENIENE, A.; VOROBEY, A.; JOHNSSON, A.; MOAN, J. Ultraviolet photodegradation of folic acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2005, 80, 47-55.

21. AHMAD, I.; HAFEEZ, A.; AKHTER, N.; VAID, F.H.M.; QADEER, K. Effect of Riboflavin on the photolysis of cyanocobalamin in aqueous solution. *The Open Analytical Chemistry Journal*, 2012, 6, 22-27.