

TRANSFORMĂRI CHIMICE ALE VITAMINEI B₂ ÎN SISTEMELE ACVATICE

CZU: 544.526:577.164.121:574.5

DOI: <https://doi.org/10.52673/18570461.25.3-78.07>Doctor în științe chimice, lector universitar **Vladislav BLONCHI**E-mail: vlad.blonschi@usm.mdORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8628-6756>Doctorand **Maxim CISTEACOV**E-mail: maxim.cisteacov@usm.mdORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6486-616X>Doctor în științe chimice, profesor universitar **Viorica GLADCHI**E-mail: viorica.gladchi@usm.mdORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5847-4466>Doctor în științe chimice, conferențiar universitar **Elena BUNDUCHI**E-mail: elena.bunduchi@usm.mdORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2275-9918>Doctor în științe chimice, lector universitar **Angela LIS**E-mail: angela.lis@usm.mdORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1111-7485>

Universitatea de Stat din Moldova

CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF VITAMIN B₂ IN AQUATIC SYSTEMS

Summary. This paper is devoted to the study of the chemical transformations of vitamin B₂ (riboflavin) in aquatic systems and its impact on the chemical self-purification processes of natural waters. The kinetics of the processes were monitored based on the vitamin concentration, determined by a direct spectrophotometric method at a wavelength of 444 nm. The research results demonstrated that under natural water conditions, vitamin B₂ is stable, does not undergo oxidation by dissolved oxygen and hydrogen peroxide, and does not remove Cu(II) ions from their hydrochemical cycle by forming complex compounds. At the same time, riboflavin undergoes direct photolysis and generates reactive oxygen species, a phenomenon that has a positive impact on the self-purification processes and the redox state of the waters.

Keywords: photolysis, aquatic systems, redox state, vitamin B₂.

Rezumat. Lucrarea este consacrată studiului transformărilor chimice ale vitaminei B₂ (riboflavina) în sistemele acvatice și impactului acesteia asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor naturale. Cinetica proceselor a fost urmărită prin monitorizarea concentrației vitaminei, determinată prin metoda spectrofotometrică directă la lungimea de undă de 444 nm. Rezultatele cercetării au demonstrat că, în condițiile apelor naturale, vitamina B₂ este stabilă, nu se oxidează de către oxigenul dizolvat și peroxidul de hidrogen și nu elimină ionii de Cu(II) din circuitul lor hidrochimic prin formarea compușilor complecși. Totodată, riboflavina se supune fotolizei directe și generează specii reactive ale oxigenului, fenomen care are un impact pozitiv asupra proceselor de autopurificare și asupra stării redox a apelor.

Cuvinte-cheie: fotoliză, sisteme acvatice, starea redox, vitamina B₂.

INTRODUCERE

Vitamina B₂, sau riboflavina, este o vitamină solubilă în apă (84,7 mg/L la 25 °C), care joacă un rol esențial în metabolismul uman și animal [1]. În natură, aceasta se găsește în diverse surse, inclusiv în organisme acvatice, precum algele [2]. Totuși, în ciuda importanței sale, ea nu este sintetizată în organismul uman, fiind vitală o alimentație echilibrată sau utilizarea suplimentelor alimentare pentru a asigura aportul zilnic necesar de vitamina B₂ (0,9-1,1 mg) [3-4].

Acesta este motivul pentru care vitamina B₂ se produce în cantități mari. Producția mondială anuală de riboflavină prin metode biotehnologice este de peste 9.000 tone [5]. Astfel, fiind solubilă în apă, riboflavina pătrunde inevitabil în ecosistemele acvatice odată cu apele reziduale, precum și în urma proceselor de descompunere a materiei organice.

În cazul pătrunderii în apă, vitamina B₂ poate suferi diverse transformări chimice, influențate de diferiți factori precum pH-ul mediului, intensitatea radi-

ației solare, temperatura, prezența oxigenului dizolvat și a altor substanțe chimice.

Unul dintre procesele principale care afectează transformarea riboflavinei în mediul acvatic este fotoliza [6]. Impactul fotolizei vitaminei a fost studiat din perspectiva proceselor biochimice la nivelul organismelor vii, iar cercetările au demonstrat că produșii fotolizei vitaminei deteriorează macromoleculele, în special ADN-ul [7-8].

Având în vedere că riboflavina este o substanță biologic activă, contaminarea apelor naturale cu aceasta, chiar și în cantități mici, poate avea un impact negativ asupra viabilității hidrobionților și funcționării ecosistemelor acvatice. Studiul transformărilor chimice ale vitaminei B₂ în mediul acvatic este de mare importanță pentru evaluarea persistenței sale în natură și a impactului asupra ecosistemelor acvatice. Prin urmare, este relevantă cercetarea proceselor de transformare a riboflavinei în mediul acvatic, precum și determinarea factorilor care influențează aceste transformări. Astfel, scopul prezentei lucrări este studiul transformărilor chimice ale vitaminei B₂ în sistemele acvatice și impactul acesteia asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor.

MATERIALE ȘI METODE

Pentru realizarea acestui studiu au fost utilizate următoarele materiale: Vitamina B₂ (riboflavină) de la compania Reanal Laborvegyszer KFT; peroxid de hidrogen (35%, Sigma-Aldrich, Germania); CuSO₄·5H₂O, furnizat de compania Chem Lab; pH-metru model HANNA cu electrod de sticlă HI11310; spectrofotometre UV-VIS model Selecta UV-2005 și Agilent Cary 60 UV-Vis; FTIR model Agilent Cary 630; iar ca sursă de iradiere s-a folosit lampa cu lumină policromatică DRT-400.

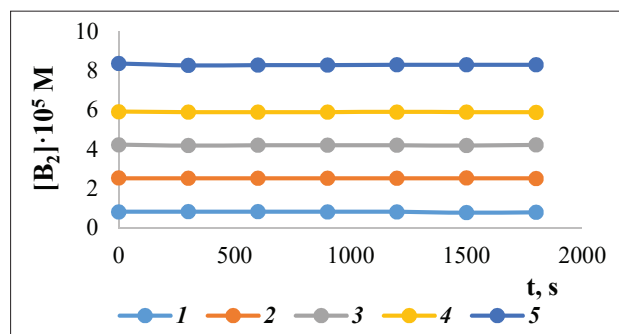


Figura 1. Curbele cinetice ale transformării redox a vitaminei B₂ în prezența H₂O₂.
[H₂O₂] = const. = 1·10⁻⁵ M; pH 5,7; t = 20 °C.
[B₂]₀: 1 - 0,8·10⁻⁵ M; 2 - 2,5·10⁻⁵ M; 3 - 4,2·10⁻⁵ M;
4 - 5,9·10⁻⁵ M; 5 - 8,4·10⁻⁵ M

Modelarea sistemelor

Pentru a studia procesele redox și fotochimice de transformare a vitaminei B₂ în mediul acvatic în condiții de laborator, au fost modelate următoarele sisteme, atât la iradiere, cât și în absența acesteia:

I-II. B₂-H₂O-OD (hv);

III-IV. B₂-H₂O-OD-H₂O₂ (hv);

V-VI. B₂-H₂O-OD-H₂O₂-Cu(II)-(hv), în care OD reprezintă oxigenul dizolvat.

Concentrația vitaminei B₂ în sistemele model a fost de ordinul 10⁻⁵ mol/L, pentru a asigura valori ale densității optice determinate în domeniul dependenței liniare A = f([B₂]), conform legii lui Bouguer-Lambert-Beer. Pentru fiecare sistem au fost studiate legile cinetice, variind consecutiv concentrația unuia dintre componente, în timp ce celelalte erau menținute constante. Toate experimentele au fost efectuate la temperatura de 20 °C, cu agitare continuă. Soluțiile au fost menținute în condiții aerobe, pentru a crea condiții de modelare cât mai apropiate de cele din sistemele acvatice naturale.

Determinarea concentrației vitaminei B₂

Pentru determinarea concentrației vitaminei B₂ s-a utilizat metoda spectrofotometrică [9]. Folosind maximum de absorbție la lungimea de undă de 444 nm, a fost obținută curba de calibrare (y = 0,1161x + 0,0075, R² = 0,9997), utilizată pentru determinarea concentrației substratului.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Transformările chimice ale vitaminei B₂ în sistemele acvatice au fost cercetate prin modelarea proceselor redox și fotochimice, în condiții similare celor existente în mediul natural. Studiul cinetic al proceselor redox a demonstrat că riboflavina nu interacționează cu oxigenul dizolvat și este stabilă în timp, inclusiv în prezența ionilor de Cu(II) și a peroxidului de hidrogen (Figurile 1 și 2).

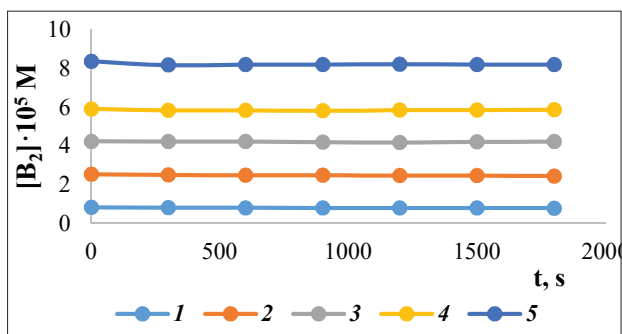


Figura 2. Curbele cinetice ale transformării redox a vitaminei B₂ în prezența H₂O₂ și ionilor de Cu(II).
[H₂O₂] = const. = 1·10⁻⁵ M; [Cu(II)] = 5·10⁻⁶ M, pH 5,6; t = 20 °C. [B₂]₀: 1 - 0,8·10⁻⁵ M; 2 - 2,5·10⁻⁵ M; 3 - 4,2·10⁻⁵ M;
4 - 5,9·10⁻⁵ M; 5 - 8,4·10⁻⁵ M

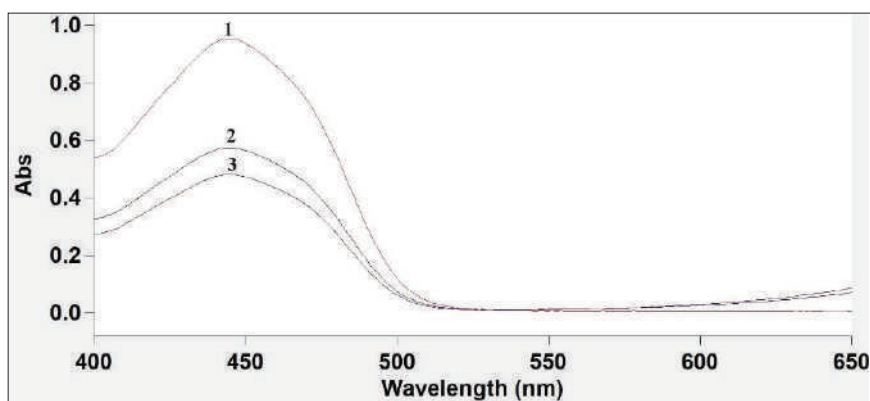


Figura 3. Spectrele electronice de absorbție a soluției apoase de vitamina B₂ (1) și ale amestecurilor acesteia cu ionii de Cu(II), în raport molar de 2:1 (2) și 1:1 (3). [B₂] = [Cu(II)] = 1·10⁻⁴ M.

Ținând cont că ionii de Cu(II) se află în apele naturale în formă omogenă, pentru identificarea posibilității de formare a unor compuși complecși a fost studiat spectroscopic amestecul vitaminei cu ionii de Cu(II). Spectrele Vis înregistrate nu au indicat deplasări ale maximelor de absorbție ale vitaminei, respectiv, nu a fost confirmată formarea compușilor complecși ai acesteia cu ionii de Cu(II) (Figura 3).

În literatura de specialitate se regăsesc două concluzii contradictorii privind existența compușilor complecși menționați: unii autori propun structura chimică a acestora (Figura 4) [10], în timp ce alții afirmă că nu există [11]. Din acest motiv au fost înregistrate spectrele IR ale soluției de riboflavină și ale amestecului acesteia cu ionii de Cu(II). Spectrele s-au dovedit a fi identice, ceea ce confirmă, în ambele cazuri, maximele de absorbție ale grupărilor funcționale -C = N și -C = O, care ar putea participa la formarea compușilor complecși conform mecanismului prezentat în Figura 4. Așadar, în condițiile apelor naturale, riboflavina, în prezența oxigenului dizolvat, a peroxidului de hidrogen și a ionilor de Cu(II), nu se supune transformărilor redox și nici nu formează compuși complecși cu ionii de Cu (II).

Aceleași sisteme modelate au fost supuse fotolizei, utilizând ca sursă de iradiere lampa policromatică DRT-400, care emite radiație în domeniile UV și Vis.

Din literatura de specialitate se cunoaște că riboflavina este supusă fotolizei, cu generarea unei game variate de produși (Figura 5) [12].

Totodată, a fost demonstrat că, în timpul fotolizei vitaminei, atunci când aceasta trece în starea excitată singlet și/sau triplet, ea îndeplinește concomitent și rolul de fotosensibilizator pentru oxigenul dizolvat, generând astfel speciile reactive ale oxigenului (ROS).

Mecanismele fotolizei cu generarea radicalilor liberi au fost cercetate din perspectiva condițiilor de păstrare a vitaminei sau a proceselor ce pot decurge în organismul uman, fiind demonstrat că fotoliza riboflavinei are un impact negativ asupra organismului.

Din punctul de vedere al proceselor de autopurificare în apele naturale, fotoliza vitaminei contribuie la generarea suplimentară de radicali liberi, necesari pentru oxidarea poluanților de natură diferită. Din aceste considerente, studiul cinetic al fotolizei vitaminei în condiții similare mediului natural furnizează informații importante privind impactul acesteia asupra proceselor de autopurificare și asupra stării redox a apelor [13].

Datele experimentale proprii confirmă că vitamina B₂ este supusă fotolizei. Conform valorilor constantei de viteză calculate pentru reacțiile de ordinul 1, fotoliza directă decurge cu cea mai mare intensitate ((1,57 ± 0,12)·10⁻⁴ s⁻¹). Valoarea constantei în sistemele în care au fost adăugați ionii de Cu(II) este cea mai

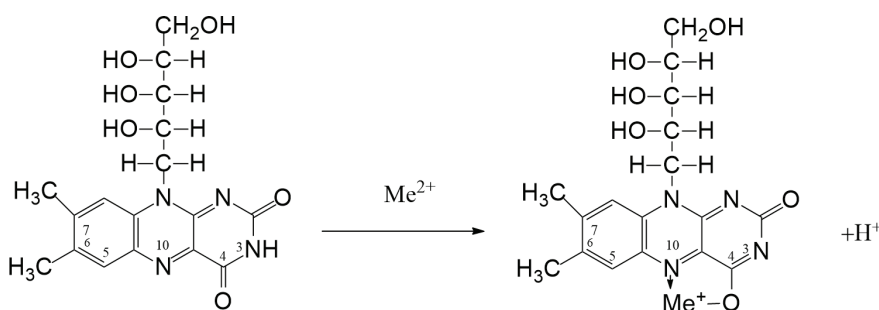


Figura 4. Ecuația reacției de formare a compusului complex dintre riboflavină și ionii de Cu(II).

Sursa: Adaptată după J. Masłowska [10].

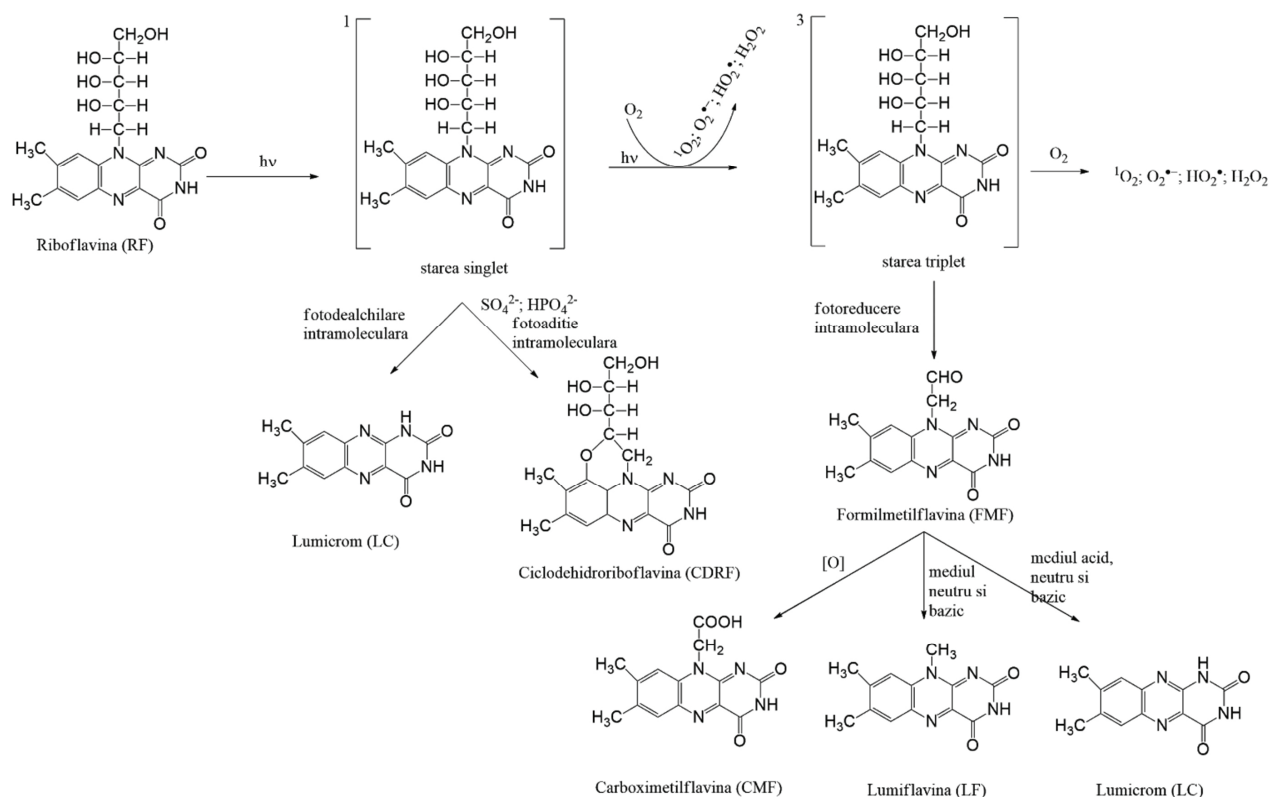


Figura 5. Schema generalizată a fotolizei vitaminei B₂ în soluție apoasă, în mediul aerob.
Sursa: Adaptată după M. Sheraz [12].

Tabelul 1

Unii parametri cinetici ai fotolizei vitaminei B₂. Sursa de iradiere: lampă policromatică DRT-400

Nr. crt.	Sistem modelat	$k \cdot 10^4, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$
1.	B ₂ -H ₂ O-OD-hv	1,57±0,12	1 h 13 min 40 s
2.	B ₂ -H ₂ O-OD-H ₂ O ₂ -hv	1,53±0,09	1 h 18 min 8 s
3.	B ₂ H ₂ O-OD-H ₂ O ₂ -Cu(II)-hv	1,30±0,08	1 h 29 min 7 s

mică, ceea ce indică, indirect, că aceștia nu formează compuși complecși cu vitamina B₂ care să îi crească reactivitatea. Valorile practic egale în primele două sisteme sugerează faptul că vitamina nu consumă peroxidul de hidrogen în timpul fotolizei (Tabelul 1).

Radicalii hidroxil generați la fotoliza H₂O₂ sunt cel mai probabil captați de produșii fotolizei vitaminei, asigurând astfel un grad mai avansat de mineralizare, însă fără a determina o creștere a intensității de descompunere a moleculei de riboflavină.

Prin urmare, impactul vitaminei B₂ asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor naturale este unul pozitiv, deoarece aceasta nu consumă ROS, ci contribuie la formarea lor și nu scoate din circuitul hidrochimic ionii de Cu(II), principalii catalizatori prezenți în apele naturale în stare omogenă. Fotoliza vitaminei B₂ în sistemele acvatice contribuie la formarea unei stări redox favorabile, de natură oxidantă.

CONCLUZII

Au fost determinate legile de transformare chimică a vitaminei B₂ în sistemele acvatice pe sisteme model, constatându-se că aceasta este stabilă și nu se oxidează în prezența oxigenului dizolvat, a peroxidului de hidrogen și a ionilor de Cu(II);

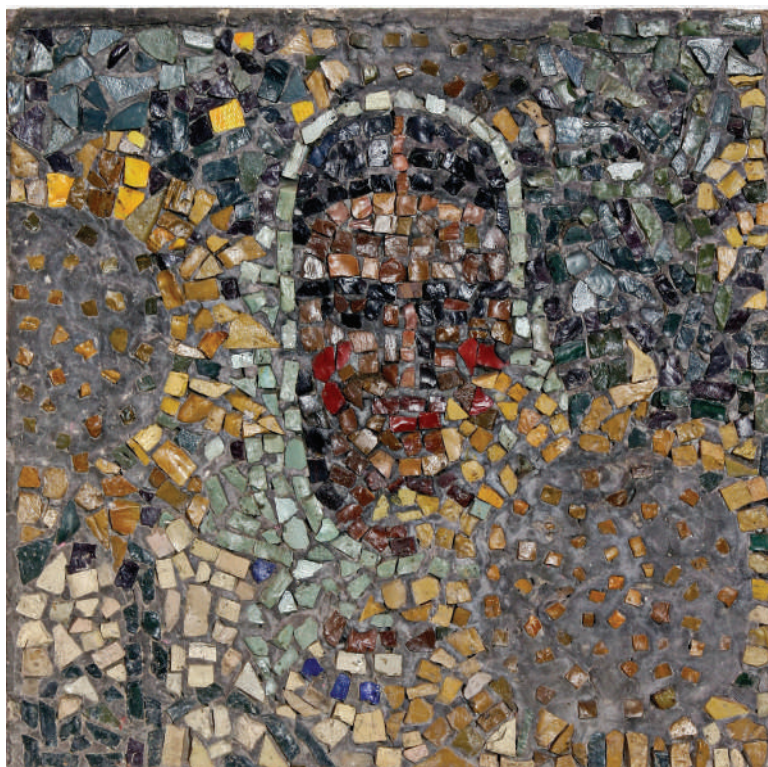
Studiul cinetic al fotolizei vitaminei B₂ a demonstrat că, în condițiile apelor naturale, aceasta este supusă fotolizei directe ($k = (1,57 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}, s^{-1}$), respectiv nu consumă peroxidul de hidrogen sau alte specii radicalice implicate în procesele de autopurificare chimică;

Transformările fotochimice ale vitaminei B₂ în sistemele acvatice au un impact pozitiv asupra proceselor de autopurificare chimică, deoarece fotoliza acestora generează cantități suplimentare de specii reactive ale oxigenului, contribuind astfel la formarea unei stări redox oxidante a apelor; timpul de înjumătățire redus favorizează degradarea rapidă a acestora.

BIBLIOGRAFIE

1. Averianova, L.; Balabanova, L.; Son, O.; Podvolotskaya, A. Production of vitamin B₂ (Riboflavin) by microorganisms: an overview. In: *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2020, nr. 8:570828, 23, <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.570828>
2. Sánchez-Machado, D.I.; López-Cervantes, J.; López-Hernández, J.; Paseiro-Losada P. Simultaneous determination of thiamine and riboflavin in edible marine seaweeds by high-performance liquid chromatography. In: *Journal of Chromatographic Science*, 2004, vol. 42(3), 117-120, <https://doi.org/10.1093/chromsci/42.3.117>
3. Revuelta, J.; Ledesma-Amaro, R.; Jiménez, A. Industrial production of vitamin B₂ by microbial fermentation. In: *Industrial biotechnology of vitamins, biopigments, and antioxidants*, 2016, 15-40, <https://doi.org/10.1002/9783527681754.ch2>
4. You, J.; Pan, X.; Yang, C.; Du, Y.; Osire, T.; Yang, T. Microbial production of riboflavin: Biotechnological advances and perspectives. In: *Metabolic Engineering*, 2021, 68, 46-58, <https://doi.org/10.1016/j.ymben.2021.08.009>
5. Schwechheimer, S.; Park, E.; Revuelta, J.; Becker, J.; Wittmann, C. Biotechnology of riboflavin. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(5), 2107-2119, <https://doi.org/10.1007/s00253-015-7256-z>
6. Ahmad, I.; Fasihullah, Q.; Noor, A.; Ansari, I.; Ali, Q. Photolysis of riboflavin in aqueous solution: a kinetic study. In: *International Journal of Pharmaceutics*, 2004, nr. 280, 199-208, <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2004.05.020>
7. Jazzar, M.M.; Naseem, I. Genotoxicity of photoilluminated riboflavin in the presence of Cu (II). In: *Free Radical Biology & Medicine*, 1996, vol. 21, no. 1, 7-14, [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(95\)02156-6](https://doi.org/10.1016/0891-5849(95)02156-6)
8. Naseem, I.; Ahmed, M.S.; Bhat, R.; Hadi, S.M. Cu(II)-Dependent degradation of DNA by riboflavin. In: *Food and Chemical Toxicology*, 1993, vol. 31(8), 589-597, [https://doi.org/10.1016/0278-6915\(93\)90209-H](https://doi.org/10.1016/0278-6915(93)90209-H)
9. *European pharmacopoeia*, 11th Edition, 2023, p. 3882.
10. Masłowska, J.; Malicka, M. Thermal decompositions of complexes of metal ions with riboflavin. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1987, vol. 32(6), 1659-1665, <https://doi.org/10.1007/bf01913943>
11. Baarda, I.F.; Metzler, D.E. Complexes of riboflavin with silver and other metal ions. In: *Biochimica et Biophysica Acta*, 1961, vol. 50(3), 463-471, [https://doi.org/10.1016/0006-3002\(61\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0006-3002(61)90005-1)
12. Sheraz, M.A.; Kazi, S.H.; Ahmed S.; Anwar, Z.; Ahmad, I. Photo, thermal and chemical degradation of riboflavin. In: *Beilstein J. Org. Chem*, 2014, no. 10, 1999-2012; <https://doi.org/10.3762/bjoc.10.208>
13. Gladchi, V. Transformările catalitice și starea redox a mediului ambiant. Sub red. Acad. Gh. Duca. Chișinău: CEP USM, 2018. 212 p.

NOTĂ. Lucrarea a fost realizată în cadrul Proiectului 010603 *Identificarea Procedeeilor Tehnologice de Tratare, Formare a Calității și Cantității Apelor și Cercetări Avansate în Chimia Computațională și Ecologică*, finanțat de ANCD.



Aurel David. *Seara*, panou decorativ, 1960, beton, mozaică, 50 × 50 cm (colecția MNAM).