

Fotooxidação da Vitamina D Sensibilizada por Flavinas

Regina Spricigo Scurachio¹ (PG), Willy G. Santos¹ (PQ), Daniel R. Cardoso¹ (PQ)*

¹Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, Brasil.

*drcardoso@iqsc.usp.br

Palavras Chave: vitamina D, riboflavina, fotooxidação, produtos lácteos, cinética, mecanismo.

Introdução

Hoje em dia, há uma atenção e apelo crescente para o consumo suficiente de vitamina D pela população. A insuficiência desta vitamina está relacionada a diversos fatores tais como: idade, pigmentação da pele, tempo de exposição à radiação solar e a dieta. A fortificação de alimentos com vitamina D se dá em alimentos com expressivo consumo pela população como, por exemplo, leite, margarina, pães, cereais matinais. Entretanto pouco se sabe sobre a retenção da Vit.D em produtos enriquecidos/fortificados e ricos em flavinas, Vit.B2, tais como leite, iogurte e o queijo. Além disto, a interação entre estas duas vitaminas pode ser de considerada relevância em sistemas biológicos tais como a pele quando exposta a radiação luminosa. Assim, o presente trabalho investiga o mecanismo de fotodegradação da Vit.D sensibilizada por flavinas.

Resultados e Discussão

Flavinas apresentam máximo de absorção em 440 nm (região do azul). A exposição das flavinas à luz neste comprimento de onda leva a formação do estado singlete excitado que é altamente fluorescente, $\tau = 5$ ns, e que por um eficiente cruzamento inter-sistema ($\Phi = 0,7$) gera o estado triplete excitado, conhecidamente um potente oxidante ($E = 1,77$ V; $\tau \sim 15$ us), capaz de oxidar diretamente diversas biomoléculas tanto por um mecanismo fotooxidativo do Tipo I quando Tipo II. A desativação do estado triplete excitado das flavinas foi estudada por espectroscopia de absorção eletrônica de transientes monitorando-se o decaimento da banda de absorção T-T em 720 nm em função de concentrações crescentes de vit. D. O decaimento do estado triplete excitado apresentou dependência linear com a concentração de vit.D: $k_{obs} = k_0 + k_q \cdot [vit\ D]$, onde o valor da constante bimolecular de desativação, k_q , foi determinada por regressão linear como sendo $(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Este valor é competitivo com a desativação do estado triplete excitado das flavinas pelo oxigênio molecular ($k_q = 9,8 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). A supressão de fluorescência das flavinas foi analisada de acordo com a equação de Stern-Volmer obtendo-se uma constante de desativação de ${}^1k_q = 3,5 \cdot 10^{12} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a 25°C em solução de terc-buranol-H₂O 7:3 (v/v). Este valor de constante de desativação do estado singlete excitado é consideravelmente alto e acima do limite

difusional sugerindo a existência da formação de um complexo no estado fundamental. Ao comparar as constantes de supressão, 1k_q , em diferentes temperaturas (15, 25, 35, e 45°C) nota-se que, conforme a temperatura é elevada, o valor da constante de supressão diminui, sugerindo a existência de formação de um complexo exotérmico [Rib^{•••}Vit.D] no estado fundamental. Através de resultados obtidos por fluorescência resolvida no tempo, verifica-se que o tempo de vida do estado singlete excitado da riboflavina não é alterado mesmo na presença de altos teores de Vit.D confirmando a formação de um complexo no estado fundamental e a desativação estática do estado singlete excitado. Os valores de rendimento quântico determinados para a reação fotoinduzida foram: $\Phi = 0,32 \text{ mol.einstein}^{-1}$ para solução anaeróbica e $\Phi = 0,15 \text{ mol.einstein}^{-1}$ na presença de oxigênio indicando a prevalência do mecanismo reacional do tipo radicalar (Tipo I). O fotoproduto foi separado e isolado por LC-DAD-SPE para posterior caracterização por espectrometria de massas e RMN, sugerindo a estrutura de um isômero *cis/trans*- da Vit.D e assim um mecanismo de transferência de energia envolvendo o estado triplete excitado da riboflavina.

Conclusões

A vit.D desativa ambos os estados singlete e triplete excitado de flavinas com elevadas constantes de velocidade. Foi observada diferença significativa nos rendimentos quânticos de fotodegradação sensibilizada em meio aeróbico e anaeróbico sugerindo a prevalência do mecanismo do Tipo I, radicalóide, na degradação fotoinduzida da vit.D através de um mecanismo de transferência de energia envolvendo o estado triplete excitado da flavina.

Agradecimentos

FAPESP BEAM (Proc. 2011/51555-7) e CNPq (Proc. 142145/2012-2).

BUENO, A. L.; CZEPIELEWSKI, M. A. The importance for growth of dietary intake of calcium and vitamin D. *Jornal de Pediatria*, v.84, n.5, p.386-394, 2008.

CARDOSO, D. R., et al. Deactivation of triplet-excited riboflavin by purine derivatives: important role of uric acid in light-induced oxidation of milk sensitized by riboflavin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.53, p.3679-3684, 2005.