

# Askorbato įtaka tetrapiroolinių fotosensibilizatorių fotovirsmams: sugerties ir EPR spektroskopiniai tyrimai

## The influence of ascorbate on phototransformations of tetrapyrrolic photosensitizers studied by absorption and EPR spectroscopy

Saulius Bagdonas, Arūnas Maršalka

Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius  
[saulius.bagdonas@ff.vu.lt](mailto:saulius.bagdonas@ff.vu.lt)

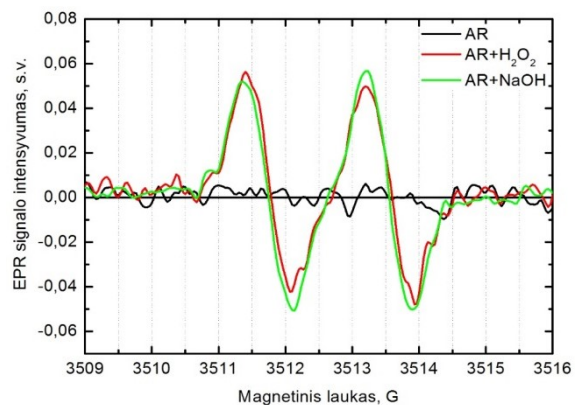
Fotosensibilizuotos terapijos (FDT) antivėžinį efektyvumą lemia ne tik tinkamas fotosensibilizatoriaus ir šviesos šaltinio pasirinkimas; jis priklauso ir audinių išotrinimo deguonimi bei vėžinių ląstelių pajėgumo ištvirti oksidacinį stresą. Tad neatsitiktinai siekiant geriausio rezultato FDT dažnai derinama su kitais gydymo metodais. Pastaraisiais metais atgimsta susidomėjimas antivėžiniu askorbo rūgšties aktyvumu, ypač daugėjant įrodymų, kad intraveninis suleidimas leidžia pasiekti žymiai didesnes vitamino koncentracijas kraujotakos sistemoje. Įvairiapusiška askorbato prigimtis įgalina atsiskleisti tiek antioksidacinėms, tiek redukcinioms ir net pro-oksidacinėms savybėms, kurios buvo tyrinėtos in vitro ir in vivo [1]. Bendras tarpininkas, besiformuojantis tokių reakcijų metu yra askorbato laisvasis radikalas, galintis sąlygoti vandenilio peroksido susidarymą, taip sukeldamas toksišką poveikį vėžiniams audiniams [2]. Tačiau tai, kuri iš daugybės persipinančių reakcijų sekų tampa dominuojančia kiekvienu konkrečiu atveju, labai priklauso nuo aplinkinės terpės pH ir joje ištirpusio deguonies, bei nuo sensibilizuojančių medžiagų buvimo aplinkoje ir greta esančių molekulių oksidacinės būsenos.

L-askorbo rūgšties savybė formuoti askorbato radikalą sukeltų fotocheminių reakcijų fone buvo tirta vandeninėse buferinėse terpėse su fotolabiliomis tetrapirooliniais fotosensibilizatoriais hematoporfirino dariniu, chlorinu e6 bei santykinai fotostabiliu mezo-tetrasulfoporfenu (TPPS<sub>4</sub>). Askorbato radikalo juosta EPR spektruose registruota apšviečiant bandinius skirtingo intensyvumo žalios šviesos (532 nm) lazerio spinduliuote stikliniuose kapiliaruose pro šviesolaidžio antgalį, patalpinamą spektrometro Elexsys-E580 (Bruker) viduje. Fotosensibilizatorių tirpalų sugerties spektrai išmatuoti spektrometru AvaSpec2048 (Avantes).

Atliktais tyrimais buvo lyginami askorbato radikalo EPR juostos pokyčiai švitinimo metu ir švitinimo sukelti fotosensibilizatorių tirpalų sugerties spektriniai pokyčiai kiuvetėse, o taip pat vertinta kintančio terpės pH, jaučio serumo albumino ir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> įtaka šioms pokyčiams. Apsauginis askorbo rūgšties poveikis, stebėtas silpnai šarminėje terpėje, palaipsniui keitėsi didinant terpės rūgštingumą, sąlygodamas padidintą nestabilių, raudonojoje spektrinėje srityje sugerties juostas turinčių fotoproduktų susidarymą. Švitinimas skirtingu intensyvumu, suteikiant fotosensibilizatorių bandiniams su askorbo rūgštimi tą pačią dozę, paveikė fotosensibilizatorių sugerties spektrinių juostų

santykinius amplitudės pokyčius. Baltymo buvimas terpėje suaktyvino fotovirusus nepriklausomai nuo askorbato įtakos. Nestabilių fotosensibilizatorių atveju stebėtas sąryšis tarp askorbato radikalo EPR signalo pokyčių ir susidarantį fotoproduktų spektrinių savybių, tuo tarpu stabilesnio TPPS<sub>4</sub> atveju lemiančiais EPR signalo savybės veiksniais buvo tirpalo savybės ir pasirinktas švitinimo intensyvumas.

Rezultatų interpretacijai pasiūlytas hipotetinis askorbato radikalo poveikio fotosensibilizatorių fotovirsmams mechanizmas.



1 pav. L-askorbo rūgšties (AR) EPR spektrai fosfatiniame buferyje ( $C = 50$  mM,  $\text{pH} = 7$ ) su H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ir NaOH;  $C[\text{AR}] = C[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2}$  M,  $C[\text{NaOH}] = 4 \times 10^{-2}$  M

*Reikšminiai žodžiai: hematoporfirinas, fotosensibilizatoriai, askorbato radikalas, fotooksidacija.*

### Literatūra

- [1] J. Du, J.J. Cullen, G.R. Buettner, *Biochim. Biophys. Acta*, **1826**, 443 (2012).
- [2] C.M. Doskeya, V. Buranasudjaa, B.A. Wagnerb, ir kt., *Redox Biology*, **10**, 274 (2016).