

FORMACIÓN DE ÁCIDO SULFÉNICO EN LA ALBÚMINA HUMANA

Carballal, S.¹, Radi, R.², Freeman, B.A.³ y Alvarez, B.¹

¹Laboratorio de Enzimología, Facultad de Ciencias; ²Departamento de Bioquímica, Facultad de Medicina y ³University of Alabama at Birmingham, USA.

La albúmina sérica humana (HSA) es la proteína más abundante del plasma. Ha sido propuesta como antioxidante en el compartimento vascular debido a su único tiol libre (-SH), correspondiente a la cisteína 34. En este trabajo se investigaron las reacciones de la HSA con peróxido de hidrógeno y peroxinitrito. El H₂O₂ oxidó el tiol con una constante de velocidad de 2.26 M¹s⁻¹ y una estequiometría 1:1. No se observó la formación de dímeros unidos por enlaces disulfuro, lo cual sugiere que el tiol de la HSA estaría alcanzando otros estados de oxidación. La utilización del reactivo 7-cloro-4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazol (NBD-Cl), permitió detectar la formación de ácido sulfénico (RSOH) por espectrofotometría UV-VIS. La formación de ácido sulfénico en Cys34 fue además confirmada mediante estudios de espectrometría de masa MALDI-TOF utilizando dimedona. La exposición de HSA a peroxinitrito -producto de la reacción entre los radicales óxido nítrico y superóxido- tanto en presencia como en ausencia de CO₂, también llevó a la formación de ácido sulfénico. En presencia de CO₂ el peroxinitrito se descompone en radical carbonato y dióxido de nitrógeno, lo cual sugiere que la formación de ácido sulfénico puede también proceder mediante una vía radicalar. Finalmente se estudió la participación del ácido sulfénico como posible intermediario en el mecanismo de formación de disulfuros mixtos con tioles de bajo peso molecular, los cuales se encuentran presentes en cerca de un tercio de la HSA circulante en el plasma.