

Identificação de metabólitos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em bÍlis de peixes por CL EM (APCI⁺)

Thaís de A. Pedrete^{1(PQ)*}, Adriana H. Nudi^{1(PQ)}, Carla B. Sette^{1(PQ)}, Juliana F. Felizzola^{1(PQ)}, Angela de L. R. Wagener^{1(PQ)} *tha.pedrete@gmail.com

¹LABMAM - Departamento de Química. PUC-Rio, Rua Marquês de São Vicente, 225, sala 676. Rio de Janeiro.

Palavras Chave: metabólitos, bÍlis, HPAs, CL EM, hidrólise

Introdução

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são conhecidos por causarem efeitos em organismos marinhos, principalmente, por seus metabólitos em relação aos compostos parentais¹. A metabolização dos HPAs pelos peixes envolve hidroxilação e conjugação, tornando-os compostos hidrofílicos, sendo rapidamente excretados pela bÍlis.

A cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas (CL EM) com APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization), como fonte de ionização, com fragmentação no modo positivo foi empregada para identificar estes metabólitos. Os parâmetros da fonte APCI foram estudados segundo dados obtidos na literatura².

O metabólito 1-hidroxipireno glucuronídeo é um dos marcadores de contaminação para pireno, assim o objetivo do estudo foi identificar metabólitos de pireno em bÍlis de peixes por CL EM, bem como buscar a formação de metabólitos de fenantreno.

Resultados e Discussão

O padrão de 1-hidroxipireno glucuronídeo foi introduzido no sistema por *direct infusion* e *high-flow infusion* para otimização dos parâmetros da fonte APCI, obtendo as fragmentações do composto e assim identificá-las nas amostras de bÍlis.

As amostras de peixes oriundos da baía de Guanabara (Fig.1) não hidrolisadas foram tratadas com extração de fase sólida (SPE), e o único metabólito identificado foi o fenantreno glucosídeo (462 m/z [M+X]⁺), assim como seus íons filhos e possíveis isômeros, cujas fragmentações foram 373, 355, 337 e 319 m/z.

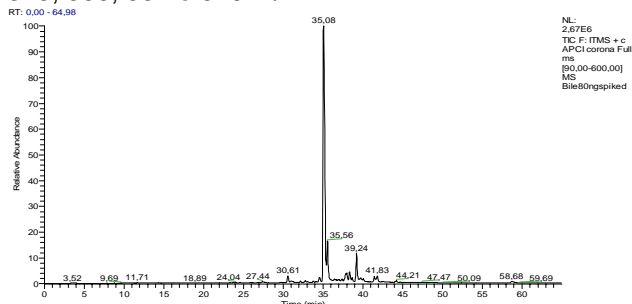


Figura 1. Cromatograma de bÍlis não hidrolisada.

Após a hidrólise enzimática (Fig.2), mais picos foram identificados e comparados com dados obtidos na literatura³. Os metabólitos identificados e suas respectivas

fragmentações são mostradas na Tab. 1. Os picos (min) 29.23; 35.75; 39.44 e 39.92 são íons filhos do íon 373 m/z (35.43 min) e possíveis isômeros de fenantreno glucosídeo. Não foram identificados metabólitos de pireno em nenhuma amostra.

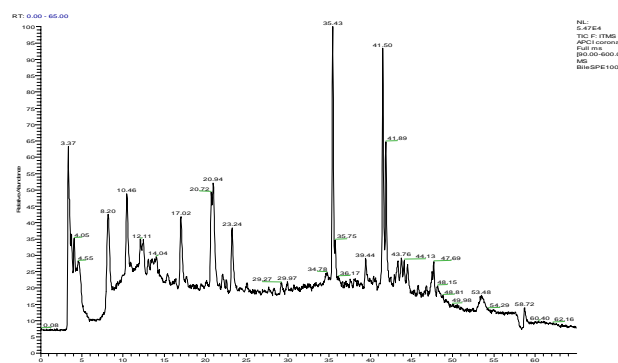


Figura 2. Cromatograma de bÍlis hidrolisada.

Tabela 1. Fragmentos dos picos na bÍlis hidrolisada.

Metabólitos	TR (min)	MM ¹	MS (m/z) ²	MS ² (m/z) ³
Fenantreno epóxido	17.02	196	197 [M+H] ⁺	169
Fenantreno monolepóxido	20.72 20.94	212	211	183
Fenantreno diolepóxido	17.75 23.21	228	229 [M+H] ⁺ 245 [M+OH] ⁺	181 217
Fenantreno glucosídeo	29.23 35.43 35.75 39.44 39.92	373	390 [M+OH] ⁺ 373	355 337 319

¹massa molecular ²fragmentação em um íon e ³dois íons

Conclusões

A técnica CL EM com ionização APCI⁺ se mostrou sensível e eficaz na identificação de metabólitos de HPAs, sendo possível a visualização abundante dos mesmos. Nas amostras analisadas os metabólitos de fenantreno foram os principais compostos identificados. Novos testes serão realizados para determinação e identificação de outros metabólitos.

Agradecimentos

À equipe do LABMAM pela ajuda e conhecimento. Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

¹ Aas, E.; Beyer, J. E.; Goksoyr, A. *Mar. Environ. Res.* **1998**, 46 (1-5): 225-228.

² Herrera, L.C.; Grosset, J.S.; Ramaley, L. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2008**, 19, 1926-1942.

³ Onyemauwa, F. et al. *J. Chrom. B.* **2009**, 877, 1117-1125.