

## Emprego da espectrometria de massas de altíssima resolução na avaliação de biomarcadores geoquímicos em amostras sedimentares

Giovana Anceski Bataglion<sup>1\*</sup>(PG), Clécio Klitzke<sup>2</sup> (PQ), Ana Cecília Rizatti<sup>3</sup>(PQ), Márcia C. Bicego<sup>3</sup>(PQ), Rolf Weber<sup>3</sup>(PQ), Marcos N. Eberlin<sup>1</sup> (PQ) \*giovana.bataglion@iqm.unicamp.br

<sup>1</sup> Laboratório ThoMson de Espectrometria de Massas, Instituto de Química, Universidade de Campinas (Unicamp), 13083-970, Campinas, SP, Brasil

<sup>2</sup>LECO Corporation, St. Joseph, MI, USA

<sup>3</sup>Laboratório de Química Orgânica Marinha, Instituto de Oceanografia, Universidade de São Paulo (USP), 05508-120, São Paulo, SP, Brasil

**Palavras Chave:** Geoquímica Orgânica, Ácidos graxos, Sedimento, Matéria Orgânica, Espectrometria de Massas

### Introdução

A avaliação do perfil de ácidos graxos em amostras sedimentares é de extrema importância em geoquímica orgânica uma vez que estes biomarcadores permitem distinguir fontes de matéria orgânica (MO) e, portanto, estudar alterações em ciclos geoquímicos ao longo do espaço temporal.<sup>1</sup> A análise desta classe de compostos é usualmente realizada por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS). Entretanto, essa metodologia requer, após a extração da MO, um fracionamento em coluna de sílica-alumina e, então, uma etapa de derivatização. Nesse sentido, o presente trabalho propõe o emprego de espectrometria de massas de altíssima resolução usando *electrospray* (ESI) como fonte de ionização para a análise de ácidos graxos em amostras sedimentares. Para demonstrar o desempenho da metodologia, oito amostras de sedimentos provenientes de ambientes com diferentes características foram coletadas e, após a extração com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (1:1), foram diluídas em metanol e analisadas em um espectrômetro de massas com analisador TOF de ultra alta resolução (>100 000) (Citius UHR, Leco). As amostras foram analisadas por ESI em modo negativo de ionização, sendo o erro de massa observado menor que 3 ppm.

### Resultados e Discussão

Em geoquímica orgânica, ácidos graxos de cadeia longa (> C20) são considerados biomarcadores de plantas superiores, enquanto que os homólogos de cadeia curta, embora encontrados em pequena quantidade em múltiplas fontes, são considerados biomarcadores de algas e bactérias.<sup>2</sup> A figura 1 apresenta o espectro de massas obtido em modo negativo, no qual observa-se uma distribuição bimodal no perfil de ácidos graxos saturados, revelando que este ambiente apresenta similar aporte de MO de origem alóctone (plantas terrestres) e autóctone (algas e bactérias). Os perfis de ácidos graxos encontrados para as diversas

amostras analisadas revelaram diferentes contribuições de fontes autóctones e alóctones.

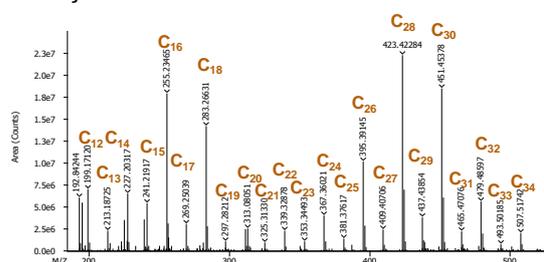


Figura 1. ESI(-)-MS para amostra sedimentar.

As amostras provenientes da Antártida e as de plataforma oceânica, por exemplo, apresentaram alta contribuição dos ácidos C<sub>16</sub> e C<sub>18</sub>, biomarcadores de aporte de MO autóctone. As amostras coletadas no canal de São Sebastião apresentaram também os ácidos C<sub>16</sub> e C<sub>18</sub>, entretanto, observou-se maior contribuição de MO de origem alóctone, revelada pela distribuição de ácidos graxos de cadeia longa de C<sub>22</sub> a C<sub>32</sub>. Nas amostras coletadas em Santos, uma forte predominância de ácidos graxos de cadeia longa é observada para todas as amostras, revelando o forte aporte alóctone presente neste ambiente. Além de ácidos graxos com número par de átomos de carbono, observa-se para todas as amostras, contribuição considerável dos ácidos C<sub>15</sub> e C<sub>17</sub> (Iso e anteiso) que são considerados biomarcadores da atividade bacteriana na interface sedimento-água.<sup>2</sup>

### Conclusões

A metodologia desenvolvida neste trabalho permite a caracterização de ácidos graxos em amostras sedimentares de forma mais simples e rápida quando comparada a metodologia clássica usando GC-MS.

### Agradecimentos

Fapesp (Processo 2012/21395-0)

<sup>1</sup> M.H. Gutiérrez et al. / *Organic Geochemistry* 49 (2012) 56–67

<sup>2</sup> R.S. Carreira et al. / *Marine Chemistry* 127 (2011) 1–11