

**ESCOLA UNIVERSITÀRIA POLITÈCNICA DE MANRESA**

*Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals*

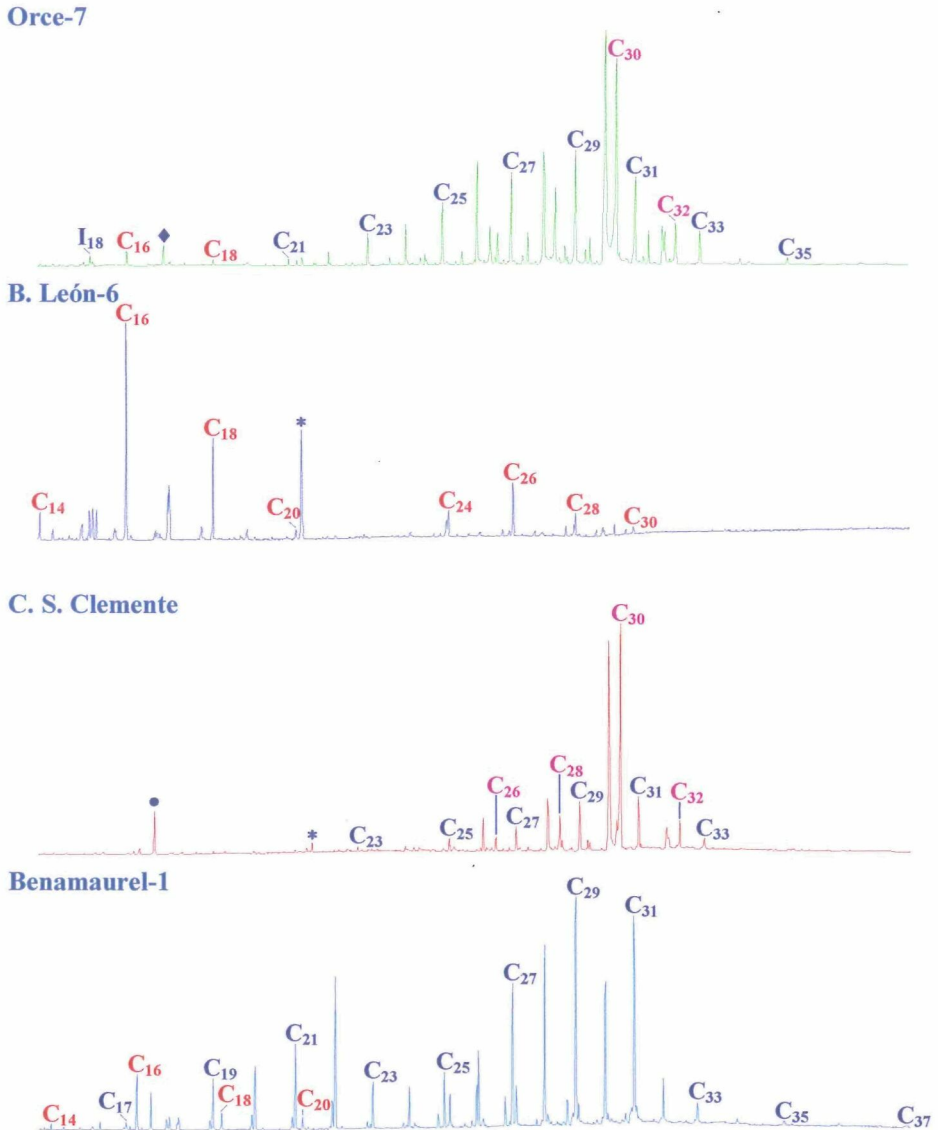
**ESTUDI DELS MARCADORS  
BIOMARCADORS DE CONQUES  
ALTAMENT REDUCTORES**

Autor: Miquel Cabrera Ortega  
Director: F. Xavier de las Heras i Cisa

Juny, 1999

## 3.4.1.2.3 QUARTA FRACCIÓ

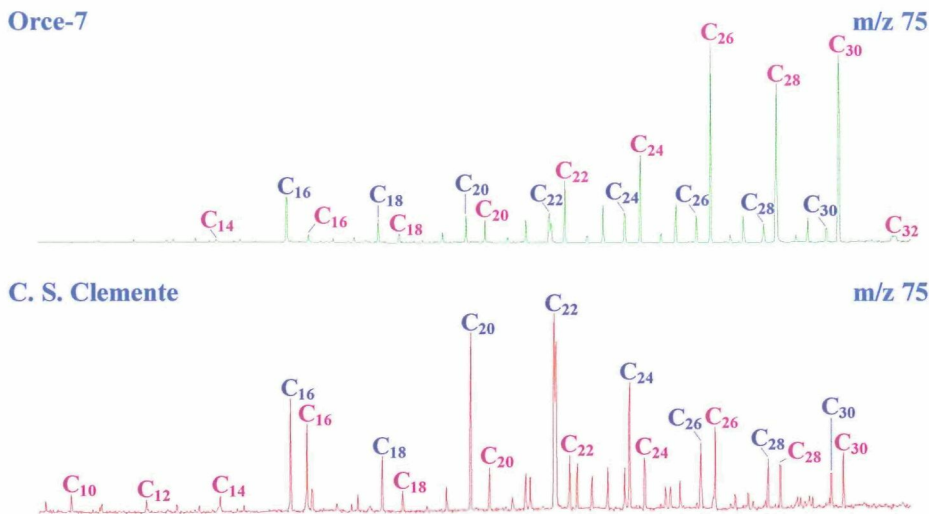
A la **figura 15** s'il·lustren els cromatogrames corresponents a la quarta fracció de les mostres analitzades. Com es pot observar, aquests mostren una gran complexitat ja que en aquesta fracció elueixen els aldehids, cetones i alguns esters d'àcids carboxílics.



**Figura 15:** Fragmentogrames de masses de la quarta fracció de les mostres **Orce-7**, **B. León-6**, **Canal de San Clemente** i **Benamaurel-1**. Els pics marcats amb el símbol:  $C_n$  són les metilcetones,  $I_{18}$  és la cetona d'estructura isoprenoide 6,10,14-trimetilpentan-2-ona,  $C_n$  són els hemiacetals insaturats, amb  $C_n$  s'indiquen els esters metílics dels àcids carboxílics lineals, • és l'1,1-dimetoxihexadecà, ♦ és el 15-kaurè i \* correspon a l'àcid deshidroabiètic trimetilsilil derivat.

## 3.4.1.2.3.1 ACETALS

La distribució dels aldehids presenta diferències significatives a totes les mostres (**figura 16**). Així, la mostra **Orce-7** es caracteritza per una distribució bimodal dels aldehids en forma d'acetals de  $C_{14}$  a  $C_{32}$  i de predomini parell a partir del derivat  $C_{22}$ . Els màxims es troben als homòlegs de  $C_{16}$  i  $C_{26}$ - $C_{30}$ , on aquests darrers són els dominants. La mostra **Canal de San Clemente (Botardo)** presenta una distribució semblant, de  $C_{12}$  a  $C_{30}$  i de predomini parell. La mostra **Barranco León-6** conté una sèrie homòloga poc abundant de  $C_{16}$  a  $C_{18}$ , amb màxim a  $C_{16}$ . No cal excloure la possibilitat de què els acetals siguin un artefacte experimental (de las Heras, 1989).



**Figura 16:** Fragmentogrames de masses dels acetals ( $m/z$  75) de les mostres **Orce-7** i **Canal de San Clemente**. Els pics senyalats amb el símbol  $C_n$  corresponen als homòlegs 1,1-dimetoxialcans i els marcats amb la simbologia  $C_n$  són els esters metílics dels àcids carboxílics lineals.

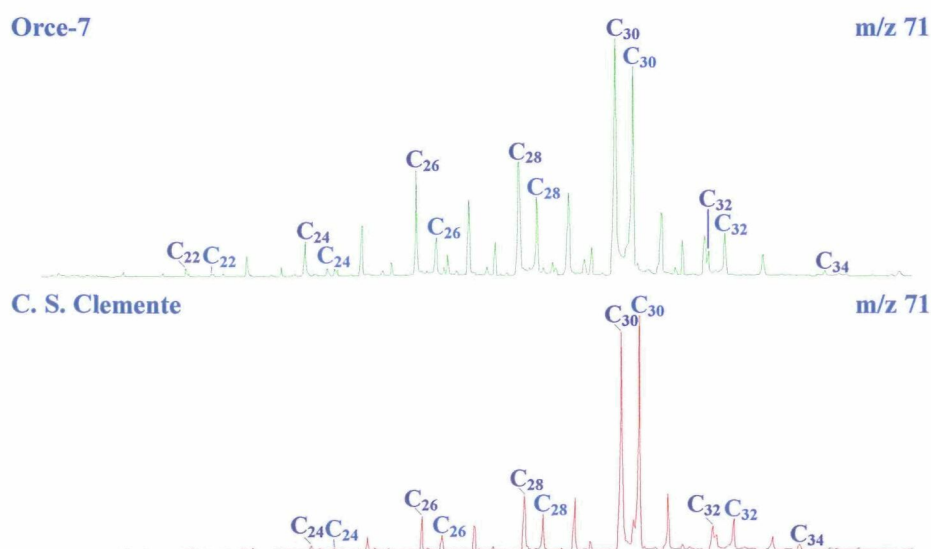
El perfil de les distribucions dels acetals apunta a una barreja dels aportos autòctons i al·lòctons. Els aportos predominants el constitueixen les plantes superiors: gimnospermes o angiospermes (Prahl i Pinto, 1987; Tulloch, 1987; Hietala *et al.*, 1995; Osborne i Stevens, 1996). Els aportos minoritaris són d'origen bacterià (Peterson *et al.*, 1966; Killinger, 1970) i es caracteritzen pels homòlegs de cadena curta, sense predomini parell/senar i màxim a  $C_{16}$ .

L'espectre de masses dels acetals metílics es caracteritza pel pic base  $m/z$  75  $[\text{CH}(\text{OCH}_3)_2]^+$ , el doblet corresponent als pics  $[\text{M}-31]^+$  i  $[\text{M}-32]^+$  originats per la pèrdua del grup metoxi i metanol, un fragment parell per pèrdua de 64 unitats de massa ( $2 \times \text{CH}_3\text{OH}$ ) i una sèrie de fragments de massa parell deguts al grup  $[\text{C}_n\text{H}_{2n-2}]^+$ . Entre aquests darrers, destaca el fragment  $m/z$  82 que correspon al grup  $[\text{C}_6\text{H}_{10}]^+$ .

## 3.4.1.2.3.2 HEMIACETALS INSATURATS

A les mostres **Orce-7** i **Canal de San Clemente (Botardo)** s'ha identificat una distribució modal d'hemiacetals amb una insaturació a la posició 1 (fragment  $m/z$  71, **figura 17**) des  $C_{21}$  a  $C_{32}$ , amb predomini parell i màxim a  $C_{30}$

Aquests compostos, fins a l'actualitat no descrits en mostres geològiques, correspondrien a un artefacte que es formaria a partir de la reacció de l'aldehid amb el metanol. Primer es formaria l'hemiacetal insaturat i després aquest es transformaria en el corresponent acetal.



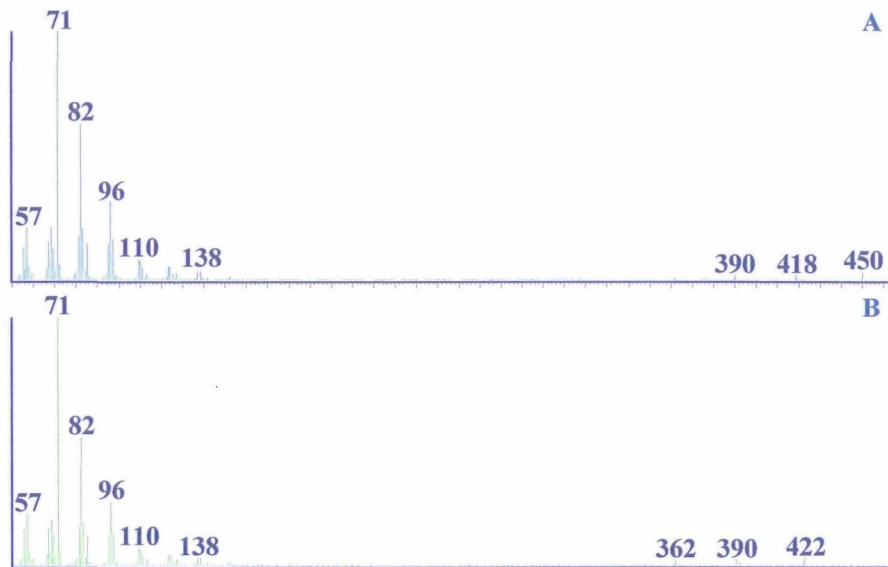
**Figura 17:** Fragmentogrames de masses dels hemiacetals insaturats ( $C_n$ ,  $m/z$  71) de les mostres **Orce-7** i **Canal de San Clemente**. Els pics senyalats amb el símbol  $C_n$  corresponen a les metilcetones.

A la **figura 18** es pot observar l'espectre de masses del metil 1-octacosenil èter i del metil 1-triacontenil èter (**VI**).



L'espectre de masses dels hemiacetals metílics insaturats es caracteritza pel pic base  $m/z$  71, el qual constitueix el fragment diagnòstic de la sèrie. Els pics parells  $[M-32]^+$  i  $[M-60]^+$  es formen per pèrdua de metanol i, probablement, per transposició de McLafferty.

Finalment, també es pot observar una sèrie de fragments de massa parell deguts al grup  $[C_nH_{2n-2}]^+$ , entre ells, cal destacar el fragment  $m/z$  82 degut al grup  $[C_6H_{10}]^+$ .



**Figura 18:** Espectres de masses dels trimetilsilil derivats del metil 1-triacontenil èter (A) i del 1-octacosenil èter (B).

### 3.4.1.2.3.3 ALDEHIDS

Els aldehyds s'han identificat en la mostra **Orce-7**, on constitueixen un grup de compostos poc abundant. La seva distribució comprèn els homòlegs parells de  $C_{22}$  a  $C_{32}$  i màxim a  $C_{30}$ .

La semblança entre les distribucions dels acetals, els hemiacetals insaturats i els aldehyds suggereix que els dos primers es puguin haver format a partir dels aldehyds, com a conseqüència del procediment analític seguit (de las Heras, 1989).

Els aldehyds constitueixen un grup de compostos molt freqüents a les ceres epicuticulars (Prahl i Pinto, 1987; Tulloch, 1987; Bianchi *et al.*, 1993; Gülz, 1994; Hietala *et al.*, 1995; Osborne i Stevens, 1996). Scora *et al.* (1986) van identificar en l'espàrrec *Asparagus officinalis* una distribució de predomini parell formada pels aldehyds de  $C_{20}$  a  $C_{34}$ , on els homòlegs de 26 i 28 àtoms de carboni foren els majoritaris. Els olis essencials de les algues marines de l'espècie *Enteromorpha* contenen aldehyds saturats i insaturats de  $C_{14}$  a  $C_{17}$  (Kajiwara *et al.*, 1992). Algunes algues diatomees d'aigua dolça contenen aldehyds insaturats de cadena curta, entre  $C_7$ - $C_{10}$  (Wendel i Jüttner, 1996).

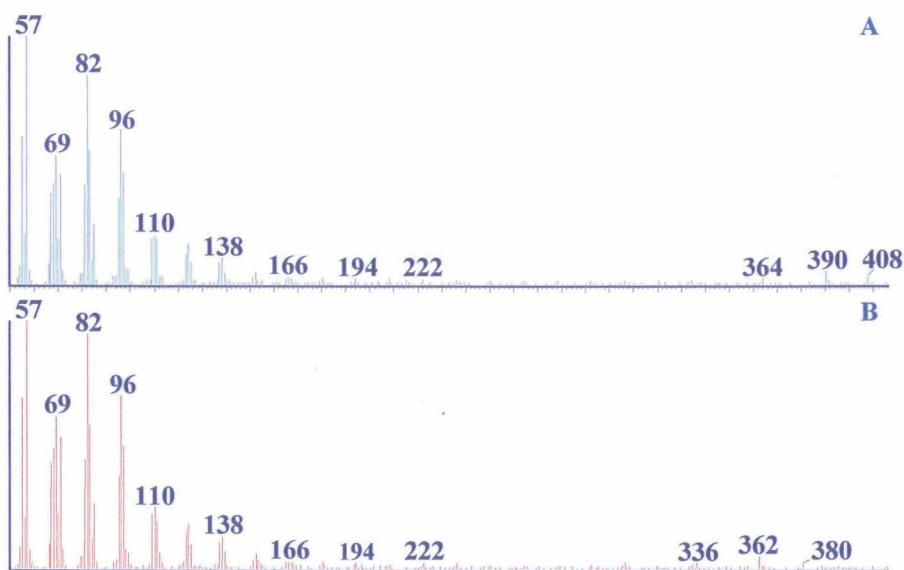
Els aldehyds pentadecanal, (8Z)-heptadecenal, (8Z,11Z)-heptadecadienal i (8Z,11Z,14Z)-heptadecatrienal en els olis essencials de les algues marines. Els *n*-alcanals més abundants són els de cadena llarga  $C_{16}$ - $C_{32}$  amb predomini parell. Han estat descrits en pissarres bituminoses (Cardoso i Chicarelli, 1983; de las Heras, 1989; Wang i Rullkötter, 1997), en sediments lacustres (Cranwell, 1985; Wilkes *et al.*, 1997), en sediments marins costaners (Dastillung *et al.*, 1980a,b; Albaigés *et al.*, 1984a; Prahl i Pinto, 1987; Rieley *et al.*, 1991), en medis deltaics (Grimalt i Albaigés, 1990) i en aerosols d'origen marí

(Kawamura *et al.*, 1996). El fet de no ser molt abundants probablement es deu a un grau de preservació baix (Rieley *et al.*, 1991).

A la **figura 19** es pot observar els espectres de masses de l'hexacosanal i de l'octacosanal (VII).



L'espectre de masses dels aldehyds es caracteritza pels fragments parells  $[C_nH_{2n-2}]^+$ . Entre aquests destaca el pic quan  $n$  és igual a 6 ( $m/z$  82) (Prahl i Pinto, 1987), que a més és el fragment diagnòstic de la sèrie. Per l'escassa abundància del pic molecular, s'utilitza el pic de pèrdua d'aigua  $[M-18]^+$  i el pic de pèrdua del grup  $CH_3CHO$   $[M-44]^+$  per tal d'obtenir la massa molar dels homòlegs.



**Figura 19:** Espectres de masses dels aldehyds: octacosanal (A) i hexacosanal (B).

#### 3.4.1.2.3.4 ALCANONES

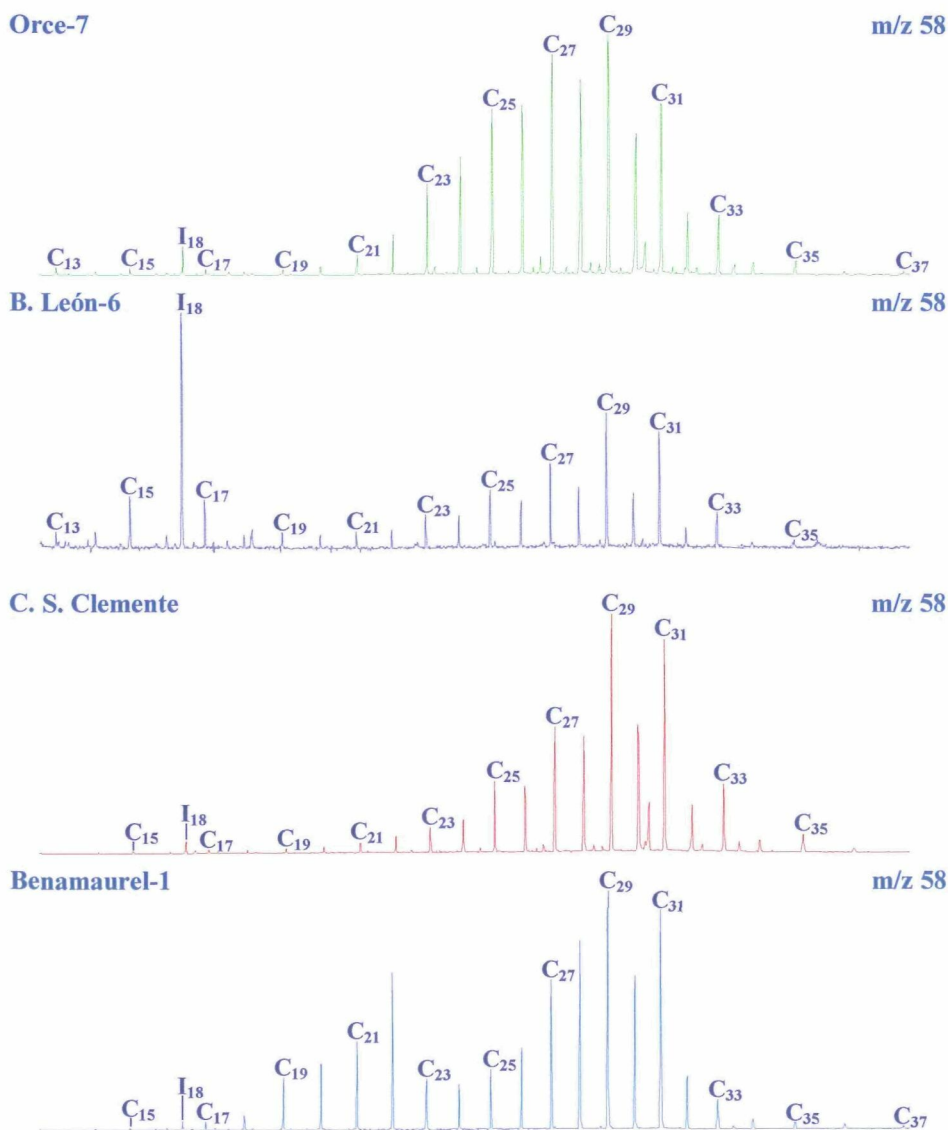
##### 2-ALCANONES

Les distribucions de les metilcetones ( $m/z$  58) es poden observar a la **figura 20**. La identificació de les metilcetones ha estat possible a través dels fragments iònics

diagnòstic  $[M-15]^+$ ,  $[M-18]^+$ ,  $[M-58]^+$  i  $m/z$  59, depenent de la longitud de la cadena hidrocarbonada.

Les 2-alcanones es caracteritzen per una distribució sense predomini senar/parell entre  $C_{15}$  i  $C_{37}$ , amb dos modes: un a  $C_{22}$  i l'altre entre  $C_{29}$ - $C_{31}$ . Les metilcetones més abundants es troben entre  $C_{29}$ - $C_{31}$ . Les mostres **Orce-7** i **Barranco León-6** presenten una distribució semblant, però difereix en el predomini senar dels seus homòlegs. En canvi, la mostra de **Canal de San Clemente (Botardo)**, tot i presentar la mateixa sèrie homòloga, la distribució és modal amb màxim a la 2-nonacosanona.

El fet que la majoria de mostres presentin distribucions bimodals, indica que la matèria orgànica prové d'una barreja d'aports, principalment d'origen terrestre i algal.



**Figura 20:** Fragmentograma de masses de les metilcetones ( $C_n$ ,  $m/z$  58) de les mostres **Orce-7**, **B. León-6**, **Canal de San Clemente (Botardo)** i **Benamaurel-1**. En totes les distribucions hi predominen les metilalcanones de cadena llarga, llevat de la mostra **B. León-5**, on destaca la cetona d'estructura isoprenoide 6,10,14-trimetilpentadecan-2-ona ( $I_{18}$ ).

Quan els  $n$ -alcans i les 2- $n$ -alcanones mostren distribucions semblants, s'admet que les cetones provinguin de l'acció oxidant dels microorganismes sobre la posició  $\beta$  dels alcans (Arpino *et al.*, 1970; Allen *et al.*, 1971; Brassell, 1980; Volkman *et al.*, 1983; Albaigés *et al.*, 1984a; Cranwell *et al.*, 1987; Lehtonen i Ketola, 1990; Rieley *et al.*, 1991; de las Heras *et al.*, 1993; Jaffé *et al.*, 1993, 1996a). Aquest procés es pot donar a la mateixa columna d'aigua (Jaffé *et al.*, 1993), quan les distribucions d'alcans i cetones és paral·lela en el predomini parell/senar (Brassell, 1980) o bé en el sòl quan les distribucions no són paral·leles (Volkman *et al.*, 1983). Quan les distribucions de les cetones i els 2-alcans són semblants, Allen *et al.* (1971) va postular que aquests últims podien ser uns intermedis en la formació de les cetones a partir de l'oxidació dels  $n$ -alcans. En aquest sentit, les metilcetones de menys de 24 àtoms de carboni i predomini parell probablement deriven de l'oxidació bacteriana dels alcans parells (Grimalt i Albaigés, 1987). Les 2-alcanones de menys de 24 àtoms de carboni i predomini senar probablement provenen de la degradació dels alcans d'origen algal en la columna d'aigua òxica. Així mateix, les distribucions de les metilcetones sense predomini parell/senar i que mostren un paral·lelisme amb les distribucions dels alcans, s'originen per retreballament bacterià (Grimalt *et al.*, 1988).

Les metilcetones amb una longitud de cadena superior als 24 àtoms de carboni, amb predomini senar i paral·leles a les distribucions dels alcans procedents de plantes superiors d'origen terrestre (Morrison i Bick, 1966) o fitoplàncton (Gelpi *et al.*, 1970), probablement es puguin formar per oxidació bacteriana dels alcans en posició  $\beta$  (Kester i Foster, 1963; Allen *et al.*, 1971). Aquesta relació s'ha observat en pissarres bituminoses (Chicarelli *et al.*, 1984) i en sediments lacustres recents (Cranwell *et al.*, 1987). Un mecanisme alternatiu postula que les cetones es poden formar per descarboxilació dels  $\beta$ -cetoàcids procedents d'aports terrestres (Morrison i Bick, 1966; Arpino *et al.*, 1970; Dastillung *et al.*, 1980a; Cranwell, 1981; ten Haven *et al.*, 1989). En canvi, per a les cetones alifàtiques d'origen hidrotermal s'ha proposat un altre mecanisme, aquest requereix de la formació d'olefines, que per hidratació i posterior deshidrogenació generarien les cetones (Leif i Simoneit, 1995).

Finalment, l'origen podria ser no bacterià, ja que les cetones de  $C_{25}$ ,  $C_{27}$ ,  $C_{29}$ , i  $C_{31}$  també s'han identificat en les ceres epicuticulars de l'espàrrec *Asparagus officinalis* (Scora *et al.*, 1986) i homòlegs superiors a  $C_{36}$  en coccolitofòrids (de Leeuw *et al.*, 1980; Volkman *et al.*, 1980a).

En general, a les mostres geològiques es troben mescles d'homòlegs amb predomini senar i amb el màxim localitzat entre el  $C_{27}$ ,  $C_{29}$  i  $C_{31}$ . Pel que fa als aerosols, quan els homòlegs més abundants contenen més de vint-i-cinc àtoms de carboni i el predomini és senar, se li assigna un origen vegetal. En canvi, quan els majoritaris són els homòlegs de longitud de cadena inferior a  $C_{25}$  i sense predomini, es diu que procedeixen de fonts antropogèniques (Leif i Simoneit, 1995). Les cetones alifàtiques sense predomini parell/senar han estat descrites recentment en mostres sedimentàries (George i Jardine, 1994).

Les cetones identificades en mostres geològiques es caracteritzen per presentar el grup carbonil en diferents posicions de la cadena hidrocarbonada, però la posició 2 és la més freqüent. Les metilcetones s'aïllaren per primera vegada a una torba (Morrison i Bick, 1966), després s'han identificat en sediments i materials geològics de diferent naturalesa (Dastillung, 1976; Cranwell, 1977, 1981, 1985; Brassell, 1980; Dastillung *et al.*, 1980a;



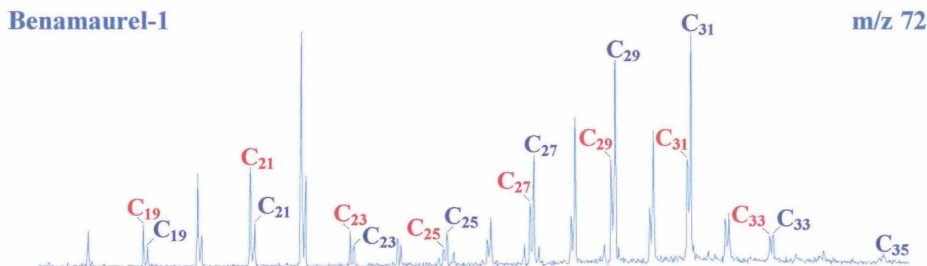
Johns *et al.*, 1980; Volkman *et al.*, 1981, 1983; Cardoso i Chicarelli, 1983; Albaigés *et al.*, 1984a; Cranwell *et al.*, 1987; Prahli i Pintó, 1987; de las Heras, 1989; Grimalt i Albaigés, 1990; Lehtonen i Ketola, 1990; Pu i Jinggui, 1991; Rieley *et al.*, 1991; Jaffé *et al.*, 1993, 1996a; de las Heras *et al.*, 1993; Teixidor *et al.*, 1993; George i Jardine, 1994; Logan i Eglinton, 1994; Leif i Simoneit, 1995; Schouten, 1995; Hernandez i Jaffé, 1997; Wang i Rullkötter, 1997; Wilkes *et al.*, 1997) i en aerosols (Simoneit, 1985; Simoneit *et al.*, 1988, 1991).

### 3-ALCANONES

Les 3-alcanones només es troben en quantitats importants a la mostra **Benamaurel-1**. La distribució d'aquesta sèrie és molt semblant a les metilcetones, però les etilcetones comprenen els homòlegs de C<sub>18</sub> a C<sub>33</sub> (**figura 21**).

Les 3-alcanones es poden haver format per l'oxidació subterminal dels alcans prèviament sintetitzats per microorganismes presents al sòl o a la columna d'aigua (Allen *et al.*, 1971).

Les etilcetones lineals i saturades van ser descrites per primera vegada en pissarres bituminoses i carbons (de las Heras, 1989). Comprenen els homòlegs de predomini senar de 17 a 31 àtoms de carboni.



**Figura 21:** Fragmentograma de masses de les etilcetones (C<sub>n</sub>, m/z 72) de la mostra **Benamaurel-1**. Els pics marcats amb el símbol C<sub>n</sub> corresponen a les metilcetones.

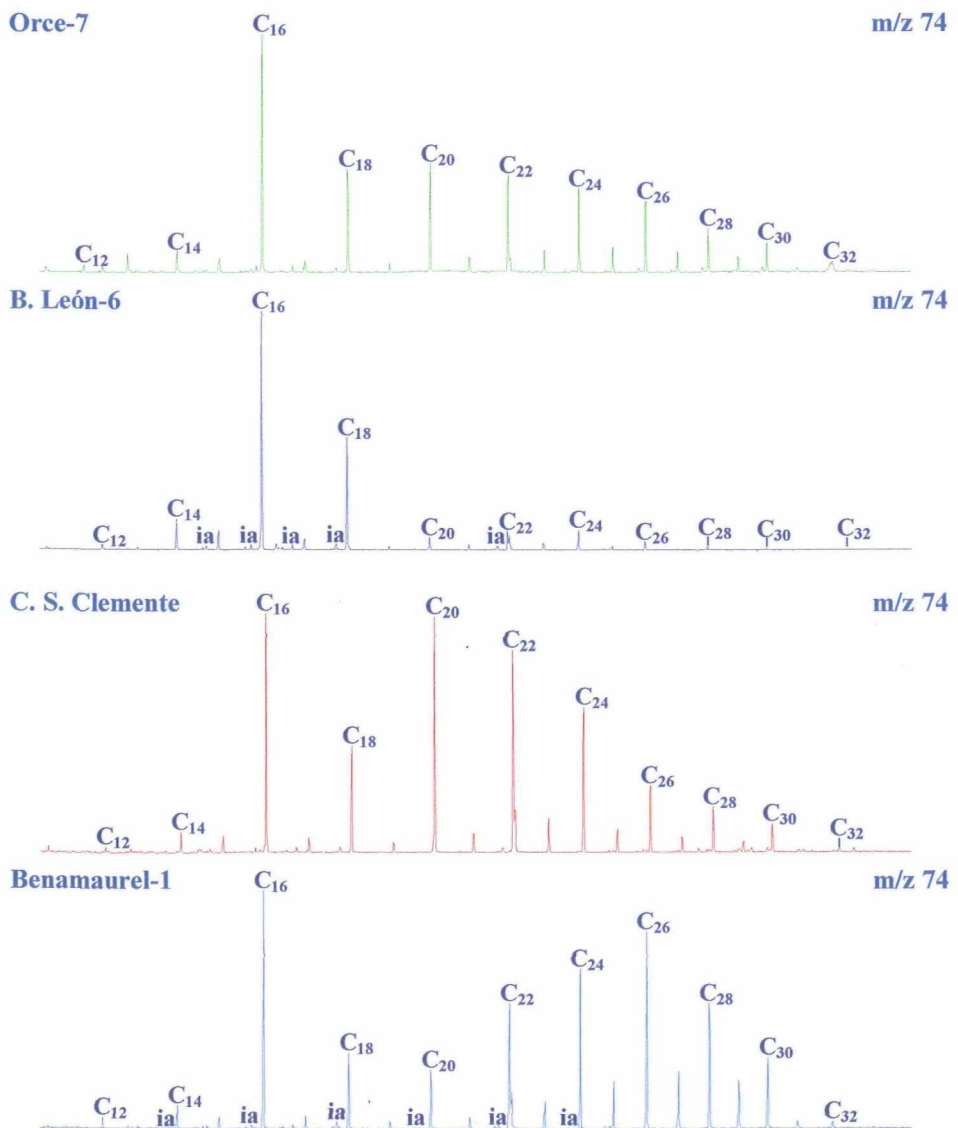
### CETONES ISOPRENOIDES

A més de les alcanones lineals, també s'hi troben quantitats importants de la cetona isoprenoide: 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona. De fet, aquesta alcanona és la més abundant a la mostra **Barranco León-6**, mentre que a la resta de mostres es troba quantitats molt més petites. La presència d'aquesta cetona s'associa amb els productes de degradació del fitol, la cadena lateral de la clorofil·la a (Ikan *et al.*, 1973; Cranwell *et al.*, 1987; Rontani i Acquaviva, 1993; Grasset i Amblès, 1998) o a l'acció fotoquímica sobre la clorofil·la (Rontani, 1995). Tanmateix, no s'ha d'excloure que sigui un artefacte

generat a partir del fitol durant el procés de saponificació dels extrems (ten Haven *et al.*, 1987a; Rontani *et al.*, 1992).

### 3.4.1.2.3.5 ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS CARBOXÍLICS

Els esters metílics dels àcids carboxílics ( $m/z$  74, **figura 22**) s'han trobat a la quarta fracció de totes les mostres estudiades. En general, les distribucions són bimodals, comprenen els homòlegs  $C_{14}$ - $C_{32}$ , amb predomini parell i màxims a l'*n*-hexadecanoat de metil i a l'eicosanoat de metil, essent el més abundant l'homòleg de  $C_{16}$ . La distribució dels àcids carboxílics és típica dels sediments lacustres de llacs productius en els quals els organismes del plàncton (algues i bacteris) constitueixen la font més important de matèria orgànica (Cranwell *et al.*, 1987).



**Figura 22:** Distribució dels esters metílics dels àcids carboxílics ( $m/z$  74) de les mostres Orce-7, B. León-6, Canal de San Clemente (Botardo) i Benamaurel-1.

El marcat predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell sobre els senars és un reflex de la immaduresa d'aquestes mostres (Barakat i Rullkötter, 1995).

La presència d'importants quantitats de derivats metilats d'àcids carboxílics lliures en els extrems suggereix que s'ha produït un significatiu trencament hidrolític dels lípids procedents dels aportos, per exemple, de les membranes cel·lulars, ja que les quantitats d'àcids lliures procedents de les plantes superiors, de les algues i els bacteris no justifica les quantitats trobades en les mostres (Barakat i Rullkötter, 1995).

El predomini dels homòlegs de cadena curta (<C<sub>20</sub>) s'origina principalment a partir d'organismes aquàtics, com les algues o els bacteris (Matsuda i Koyama, 1977; Volkman *et al.*, 1980b; Cranwell, 1982; Saliot *et al.*, 1982; Kawamura i Ishiwatari, 1984a,b; Meyers *et al.*, 1984; Kawamura *et al.*, 1987; Wakeham i Lee, 1989; Reemtsma *et al.*, 1990; Rieley *et al.*, 1991; Reemtsma i Ittekkot, 1992; Meyers i Ishiwatari, 1993; Volkman *et al.*, 1993), fongs (Juzlová *et al.*, 1996) i en algunes plantes superiors (Eglinton i Hunneman, 1968; Hunneman i Eglinton, 1972; Jamieson i Reid, 1972; Matsuda i Koyama, 1977; Quirk, 1978; Rieley *et al.*, 1991; Killops i Frewin, 1994; Dembitsky i Rezanka, 1996). Els àcids més abundants identificats en els líquens de la riba del riu Volga són els homòlegs C<sub>16</sub> i C<sub>18</sub> (Dembitsky *et al.*, 1992).

Els àcids de longitud de cadena gran C<sub>24</sub>-C<sub>26</sub> poden provenir de bacteris (Rogerson i Johns, 1996). Recentment, s'han trobat els àcids carboxílics de C<sub>14</sub> a C<sub>24</sub> en fongs (Juzlová *et al.*, 1996). Els homòlegs de C<sub>24</sub>, C<sub>26</sub> i C<sub>28</sub> fonamentalment provenen d'algues i de plantes terrestres (Eglinton i Hamilton, 1967; Ishiwatari i Hanya, 1973; Cranwell, 1974; Tulloch, 1976; Tulloch, 1987; Hatcher *et al.*, 1982; Cranwell, 1984; Robinson *et al.*, 1984a; Nip *et al.*, 1986; Kokpol *et al.*, 1993; Viso *et al.*, 1993; Meyers i Ishiwatari, 1993; Gülz, 1994; Hietala *et al.*, 1995; Largeau i de Leeuw, 1995). Ficken *et al.* (1998) han identificat distribucions d'àcids carboxílics de longitud de cadena gran en molses (màx: C<sub>24</sub>-C<sub>30</sub>), joncs (màx: C<sub>24</sub>) i líquens (màx: C<sub>28</sub>-C<sub>30</sub>).

El predomini dels homòlegs de cadena llarga sobre els de cadena curta, probablement sigui indicatiu de la importància dels aportos terrestres, o bé de la major biodegradació dels àcids de cadena curta durant els primers estadis de la diagènesi (Ishiwatari i Kawamura, 1978; Kawamura i Ishiwatari, 1984a,b).

Els àcids carboxílics de cadena lineal han estat identificats en mostres geològiques antigues de diferents orígens (Eglinton *et al.*, 1968; de las Heras, 1989; Logan i Eglinton, 1994; Otto *et al.*, 1994; Barakat i Rullkötter, 1995; Logan *et al.*, 1995; Schouten, 1995; Bosch *et al.*, 1997; Meyer *et al.*, 1997; Pulchan *et al.*, 1997; Wilkes *et al.*, 1997; Ficken *et al.*, 1998) i recents (Cranwell, 1977, 1984; Grimalt *et al.*, 1991b; Pu i Jinggui, 1991; Meyers i Ishiwatari, 1993; Ho i Meyers, 1994; Jaffé *et al.*, 1995, 1996a,b; Colombo *et al.*, 1996, 1997; Rogerson i Johns, 1996; Fisher *et al.*, 1997; Ohkouchi *et al.*, 1997a,b,c; Prartono i Wolff, 1998), entre moltes altres referències.

#### 3.4.1.2.3.6 ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS RAMIFICATS ISO- I ANTEISO-

A la **figura 22** es poden observar els fragmentogrames de masses (m/z 74) de les mostres **B. León-6** i **Benamaurel-1**, els quals mostren els esters ramificats amb un metil en posicions terminals (*iso-* i *anteiso-*) entre C<sub>13</sub> i C<sub>23</sub>. Aquests es caracteritzen per una

distribució modal, dominada pels homòlegs senars amb màxim a C<sub>15</sub>. Els àcids ramificats generalment són indicatius d'aports bacterians, aquests es poden trobar en cultius de *Bacillus* (Kaneda, 1967), *Desulfovibrio desulfuricans* (Boon *et al.*, 1977b), en poblacions microbianes sedimentàries (Johns *et al.*, 1977; Perry *et al.*, 1979; Volkman *et al.*, 1980b) i en cultius enriquits en bacteris sulfato-reductors (Grimalt *et al.*, 1992).

Els àcids *iso-/anteiso-* de C<sub>12</sub> a C<sub>17</sub>, amb màxim a C<sub>15</sub> han estat trobats en líquens (Dembitsky *et al.*, 1992). La sèrie de C<sub>16</sub> a C<sub>20</sub> s'ha identificat en les fulles de la col *Brassica oleracea* (Shepherd *et al.*, 1995). Els homòlegs de C<sub>14</sub> a C<sub>29</sub> s'han descrit en la planta d'origen desèrtic *Cereus peruvianus* (Dembitsky i Rezanka, 1996). La distribució de C<sub>14</sub> a C<sub>22</sub>, amb màxim a C<sub>20</sub> ha estat trobada en el fong *Monascus purpureus* (Juzlová *et al.*, 1996) i l'àcid 14-metilhexadecanoic ha estat identificat per Wolff *et al.* (1997) en la conífera *Pinus contorta*.

Alguns *iso-* àcids han estat trobats en sediments lacustres recents (Cranwell, 1978, 1984; Yruela *et al.*, 1990; Grimalt *et al.*, 1991b, 1992; Canuel i Martens, 1993; Rogerson i Johns, 1995; Jaffé *et al.*, 1996a; Prartono i Wolff, 1998) i en materials geològics antics (Eglinton *et al.*, 1968a; de las Heras, 1989; Barakat i Rullkötter, 1995, 1998). Resultats semblants han estat obtinguts en sediments recents d'origen marí (Cooper i Blumer, 1968; Gillan i Sandstrom, 1985; Grimalt i Albaigés, 1990; Canuel i Martens, 1993; Johns *et al.*, 1994; Jeng i Chen, 1995; Madureira *et al.*, 1995; Colombo *et al.*, 1996, 1997; Rogerson i Johns, 1996) i també en roques antigues d'origen marí (Russell *et al.*, 1997) i en salines (Teixidor, 1996).

La presència relativament important dels àcids amb un metil ramificat constitueix un indicatiu de la contribució bacteriana als sediments (Leo i Parker, 1966; Cooper i Blumer, 1968; Eglinton *et al.*, 1968a; Cranwell, 1973, 1974; Johns *et al.*, 1977; Matsuda i Koyama, 1977; Goossens *et al.*, 1986; Anderson i Huang, 1992; Trichet i Fikri, 1997). Aquests àcids ramificats poden ser representatius de l'activitat dels cianobacteris, perquè els *iso* i *anteiso* àcids poden ser abundants en comparació a altres lípids: els àcids *iso-* i *anteiso*-tridecanoics, *iso*-dodecanoics, tetradecanoics i hexadecanoics acostumen a trobar-se en eubacteris grampositius (Cho i Salton, 1966; Kaneda, 1967; Yao *et al.*, 1970; Ray *et al.*, 1971; Oshima i Miyagawa, 1974; Tissot i Welte, 1984; Zeng *et al.*, 1992a,b), gramnegatius (Haack *et al.*, 1994) i en micobacteris (Couderc, 1995).

Encara que s'ha acceptat que els àcids grassos saturats amb un metil ramificat són uns components característics dels lípids d'origen animal (Cranwell *et al.*, 1987; Carballeira *et al.*, 1992; Mirallès *et al.*, 1995; Barnathan *et al.*, 1996) i microbial, i que generalment no es troben a les plantes. Els àcids *iso-* C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>20</sub> i *anteiso-* C<sub>17</sub> i C<sub>19</sub> s'han descrits en algunes hortalisses (Shepherd *et al.*, 1995), l'àcid *anteiso*-heptadecanoic s'ha identificat a les fulles d'alguns pins (Jamieson i Reid, 1972) i en llavors de diferents espècies de coníferes (Wolff *et al.*, 1997).

#### 3.4.1.2.3.7 ESTERS ETÍLICS DELS ÀCIDS CARBOXÍLICS

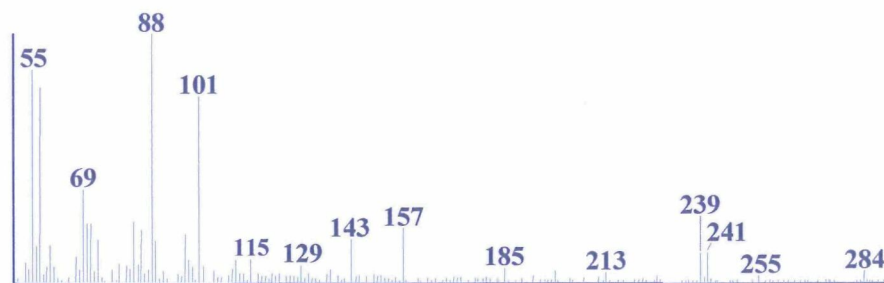
Les distribucions dels esters etílics dels àcids carboxílics de C<sub>14</sub> a C<sub>18</sub>, amb predomini parell i màxim a C<sub>16</sub> han estat trobats a totes les mostres, llevat de la mostra **Orce-7**.

Pel que nosaltres sabem, aquests compostos mai han estat descrits en mostres d'origen geològic, per tant, seria la primera vegada que aquests esters etílics es troben en sediments antics. Els precursors d'aquests esters no han estat identificats, però la presència dels homòlegs de cadena curta, de predomini parell, no s'hauria d'excloure un possible origen bacterià, donat que els homòlegs de  $C_4$  i  $C_5$  identificats per Jüttner (1992) en sistemes fluvials se'ls ha atribuït aquest origen.

A la **figura 23** es presenta l'espectre de masses de l'hexadecanoat d'etil (**VIII**).



L'espectre de masses dels esters etílics presenten un pic base  $m/z$  88 que es forma per transposició de McLafferty i el fragment  $m/z$  101 que correspon al trencament en posició  $\gamma$  respecte del grup carbonil. Altres fragments són el pic molecular, el de pèrdua del grup etoxi  $[M-45]^+$ , el fragment  $[M-29]^+$  que correspon a la pèrdua del grup etil i, per últim, el fragment  $[M-43]^+$ .



**Figura 23:** Espectre de masses de l'hexadecanoat d'etil.

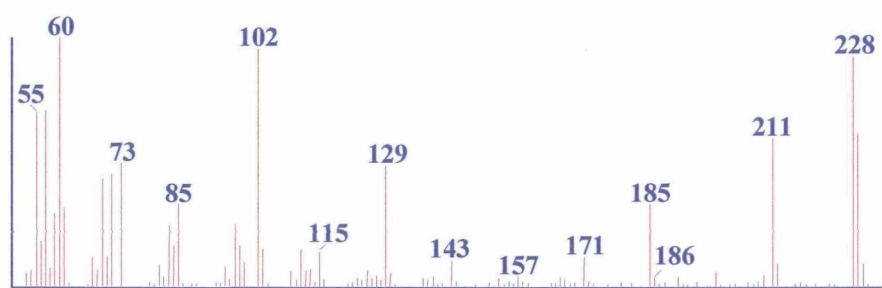
#### 3.4.1.2.3.8 ESTERS ISOPROPÍLICS DELS ÀCIDS CARBOXÍLICS

L'últim grup de compostos identificat en la quarta fracció és el format pels esters isopropílics dels àcids carboxílics de  $C_{14}$  i  $C_{16}$  àtoms de carboni. Aquests es troben presents en quantitats molt petites en la majoria de mostres. Els esters isopropílics no han estat descrits en organismes biològics ni en mostres d'origen geològic. La presència dels esters de cadena curta podria ser indicatiu d'un origen bacterià, donat que els derivats etílics dels àcids butanoic i pentanoic trobats en rius se'ls ha assignat un origen biogènic (Jüttner, 1992).

A la **figura 24** es mostra l'espectre de masses de l'hexadecanoat d'isopropil (**IX**).



L'espectre de masses dels esters isopropílics es caracteritza per un pic base  $m/z$  60, que correspon a la formació de l'alcohol isopropílic, un segon fragment que es forma per transposició de McLafferty ( $m/z$  102) i que pràcticament és tan intens com el pic base. Altres fragments són el de pèrdua de propè  $[M-42]^+$  i del grup isopropoxi  $[M-59]^+$ .



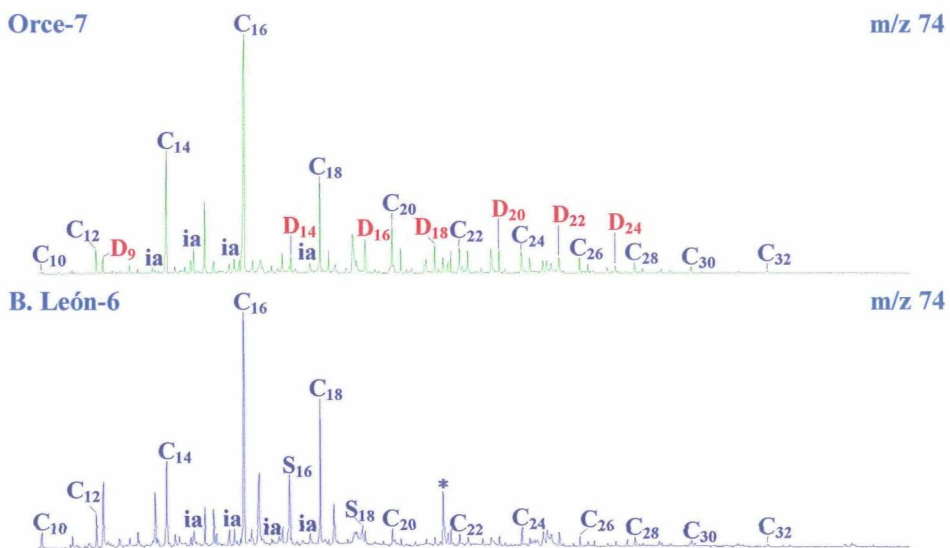
**Figura 24:** Espectre de masses del tetradecanoat d'isopropil.

### 3.4.1.2.4 FRACCIÓ ÀCIDA

#### 3.4.1.2.4.1 ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS CARBOXÍLICS LINEALS

La fracció àcida es caracteritza per estar formada per una barreja d'àcids lliures i esterificats. L'estudi d'aquesta fracció permet classificar les quatre mostres en dos grups: el primer d'aquests el formarien les mostres **Orce-7** i **Barranco León-6**, i el segon grup, per les mostres **Benamaurel-1** i **Canal de San Clemente (Botardo)**. La mostra **Orce-7** es caracteritza per una distribució modal de predomini parell dels homòlegs entre  $C_{10}$  i  $C_{30}$ . El derivat més abundant correspon a l'hexadecanoat de metil, com es pot veure al fragmentograma de masses  $m/z$  74 de la **figura 25**. Aquesta distribució és pròpia dels sediments lacustres de llacs productius (Cranwell *et al.*, 1987), en els quals els organismes aquàtics constitueixen la font més important de la matèria orgànica (Volkman *et al.*, 1980b; Cranwell, 1982; Kawamura i Ishiwatari, 1984a,b; Rieley *et al.*, 1991; Meyers i Ishiwatari, 1993).

Les plantes superiors (Quirk, 1978; Hietala *et al.*, 1995; Dembitsky i Rezanka, 1996) i els fongs (Juzlová *et al.*, 1996) també podrien contribuir als aportats d'aquestes mostres. Entre altres plantes superiors, trobem que en alguns líquens abunden els àcids  $C_{16}$  i  $C_{18}$  (Dembitsky *et al.*, 1992).

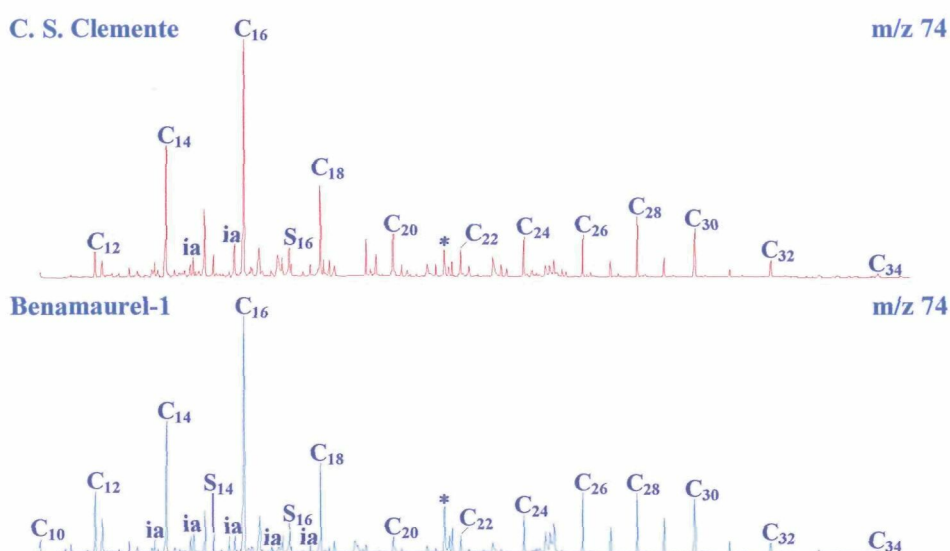


**Figura 25:** Fragmentogrames de masses dels esters metílics dels àcids carboxílics ( $m/z$  74) de la fracció àcida de les mostres **Orce-7** i **B. León-6**. Continua en la plana següent.

La distribució dels esters metílics dels àcids carboxílics de la mostra **Benamaurel-1** comprèn els homòlegs de  $C_{10}$  a  $C_{35}$ , el predomini és parell, amb els màxims a  $C_{16}$  i entre  $C_{26}$ - $C_{28}$  (**figura 25**). El perfil d'aquesta distribució suggereix que la matèria orgànica provingui d'una barreja d'aportats d'origen autòcton i al·lòcton. Els aportats més significatius són d'origen autòcton (bacterià i/o algal), ja que els àcids més abundants són els de cadena curta. Mentre que els aportats minoritaris corresponen als homòlegs de

longitud de cadena gran  $C_{24}$  i  $C_{26}$ - $C_{28}$ , els quals poden provenir d'algues i/o plantes superiors (Eglinton i Hamilton, 1967; Ishiwatari i Hanya, 1973; Cranwell, 1974; Tulloch, 1976; Hatcher *et al.*, 1982; Robinson *et al.*, 1984a; Nip *et al.*, 1986; Kokpol *et al.*, 1993; Viso *et al.*, 1993; Meyers i Ishiwatari, 1993; Gülz, 1994; Largeau i de Leeuw, 1995) o de bacteris (Rogerson i Johns, 1996).

El marcat predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell sobre els senars és un reflex de la immaduresa d'aquestes mostres (Barakat i Rullkötter, 1995).



**Figura 25:** Fragmentogrames de masses dels esters metílics dels àcids carboxílics ( $m/z$  74) de la fracció àcida de les mostres **Canal de San Clemente** i **Benamaurel-1**. Els compostos marcats amb el símbol  $C_n$  corresponen als esters metílics dels àcids carboxílics lineals, els pics **i**, **a** són els homòlegs amb un metil ramificat en les posicions terminals de la cadena hidrocarbonada (*iso*- i *anteiso*-), respectivament.  $S_n$  i  $D_n$  representen els trimetilsilil derivats dels àcids carboxílics i els esters metílics dels àcids dicarboxílics, respectivament. Finalment, els pics marcats amb un asterisc són els derivats sililats dels esters metílics de l'àcid 9,10-dihidroxiocetadecanoic.

#### 3.4.1.2.4.2 ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS RAMIFICATS: ISO-/ANTEISO-

Els derivats *iso*- i *anteiso*- de  $C_{13}$  a  $C_{17}$  es presenten en quantitats significatives a totes les mostres (**figura 25**). Aquests es caracteritzen per una distribució modal, dominada pels homòlegs senars amb màxim a l'àcid de  $C_{15}$ . La presència de quantitats relativament importants d'*iso*- i *anteiso*-àcids, especialment els homòlegs  $C_{15}$ , és una evidència de la contribució bacteriana als sediments (Brooks *et al.*, 1977), donat que molts d'ells s'han trobat en eubacteris grampositius (Teixidor, 1996) i gramnegatius (Fang i Barcelona, 1998). D'aquests últims en destaquen els bacteris anaeròbics, com és el cas dels bacteris sulfato-reductors incloent *Desulfovibrio* spp. (Fang i Barcelona, 1998). No obstant això, sembla ser que aquests àcids ramificats no són indicadors específics de bacteris anaeròbics o aeròbics (Fang i Barcelona, 1998).



Com ja s'ha indicat, els fongs (Juzlová *et al.*, 1996) i les plantes superiors (Dembitsky *et al.*, 1992; Shepherd *et al.*, 1995; Dembitsky i Rezanka, 1996; Wolff *et al.*, 1997) també poden contribuir als aportats d'aquests compostos.

#### 3.4.1.2.4.3 ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS INSATURATS $\Delta^{9/11}$

Els esters metílics dels àcids carboxílics insaturats han estat identificats a la mostra **Orce-7**. Es tracta d'un grup de compostos poc abundant, format pels homòlegs de  $C_{16}$  i  $C_{18}$  amb una insaturació a  $\Delta^{9-11}$ .

La identificació de quantitats relativament importants de l'àcid insaturat de divuit àtoms de carboni generalment ha estat associat amb la producció microbiana de l'àcid insaturat  $C_{18}$  (Scheuerbrandt i Bloch, 1962; Wood *et al.*, 1965; Mudge *et al.*, 1998).

El fet que els àcids insaturats siguin més abundants a la fracció àcida que no pas a la quarta fracció, on es presenten en forma d'esters metílics, s'associa a contribucions bacterianes (Matsuda i Koyama, 1977). La identificació d'àcids insaturats a la mostra **Orce-7** indica que es tracta de sediments immadurs (Barakat i Rullkötter, 1995).

Els àcids insaturats com el  $C_{18:1\Delta^9}$  acostumen a desaparèixer després de la deposició (Rhead *et al.*, 1971) i normalment no acostumen a trobar-se en roques molt antigues. No obstant això, excepcionalment poden preservar-se com en el cas dels carbonats de 6 milions d'anys de la conca de Lorca, Múrcia (Russell *et al.*, 1997).

Els àcids *n*-hexadec-9(Z)-enoic i *n*-octadec-9(Z)-enoic s'han descrit en moltes (micro)algues fotosintètiques, cianobacteris (Chuecas i Riley, 1969; Grimalt *et al.*, 1992; Volkman *et al.*, 1993; Colombo *et al.*, 1996) i en micobacteris (Hung i Walker, 1970). Alguns bacteris poden sintetitzar aquests àcids a partir de la deshidrogenació de l'àcid saturat (Fulco *et al.*, 1964). L'àcid *n*-octadec-11(Z)-enoic és característic de molts eubacteris gramnegatius (Oliver i Colwell, 1973). Aquest compost es biosintetitza per incorporació de grups  $C_2$  als àcids carboxílics monoinsaturats de cadena curta (Scheuerbrandt i Bloch, 1962; Wood *et al.*, 1965). Així, la identificació de quantitats relativament importants de l'àcid insaturat de setze àtoms de carboni a la mostra **Orce-7**, podria estar relacionada amb la producció microbiana de l'àcid insaturat  $C_{18}$ .

Els bacteris aeròbics es caracteritzen per la gran abundància dels àcids carboxílics monoinsaturats de  $C_{12}$ - $C_{20}$  (Fang i Barcelona, 1998).

Els àcids carboxílics amb una insaturació a la posició 9 o 11 han estat identificats en sediments lacustres recents (Grimalt *et al.*, 1990; Prartono i Wolff, 1998; Tenzer *et al.*, 1999), en pissarres bituminoses del Miocè amb un alt contingut de sofre (Barakat i Rullkötter, 1995) i en la conca de Lorca, Múrcia (Russell *et al.*, 1997).

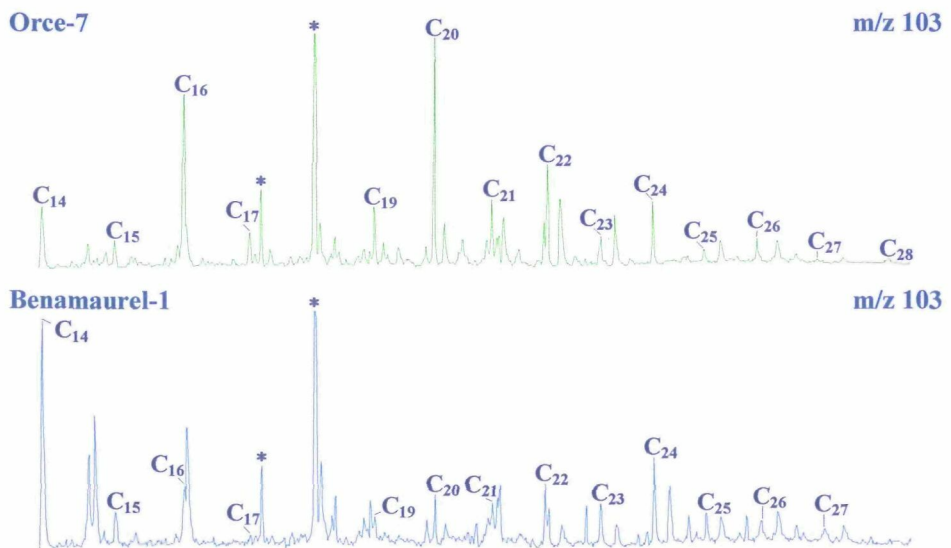
#### 3.4.1.2.4.4 ESTERS METÍLICS DELS $\omega$ -HIDROXIÀCIDS

La distribució dels  $\omega$ -hidroxiàcids es mostra en el fragmentograma de masses  $m/z$  103 (Eglinton *et al.*, 1968b) de la **figura 26**. Les diferències observades entre les mostres són

molt minses. Així, en el cas de la mostra **Orce-7** i **Canal de San Clemente (Botardo)**, trobem una distribució unimodal de predomini parell amb un rang de  $C_{14}$  a  $C_{28}$ . L'homòleg més abundant a **Orce-7** és l'hidroxiàcid  $C_{20}$  i a la mostra **Canal de San Clemente (Botardo)** és l'hidroxiàcid  $C_{16}$ . El predomini de l'hidroxiàcid  $C_{20}$  a la mostra **Orce-7** indica que els aportos majoritaris són d'origen algal (Boon *et al.*, 1977a; Volkman *et al.*, 1980b; Nichols *et al.*, 1982; Shaw i Johns, 1985; de Leeuw *et al.*, 1995), si bé no s'ha d'excloure un origen bacterià (Caldicott i Eglinton, 1976; Cardoso *et al.*, 1977).

La distribució de les mostres **Barranco León-6** i **Benamaurel-1** es caracteritza per un rang de  $C_{14}$  a  $C_{27}$ , de predomini parell i màxim a  $C_{14}$ .

Els aportos predominants a les mostres **Barranco León-6**, **Benamaurel-1** i **Canal de San Clemente** són d'origen terrestre, probablement vinguin de cutines (Baker i Martin, 1963; Eglinton i Hunneman, 1968; Holloway, 1972a,b, 1973; Hunneman i Eglinton, 1972; Kolattukudy, 1980; Franich i Volkman, 1982; Gülz, 1994; Killops i Frewin, 1994).



**Figura 26:** Fragmentogrames de masses dels  $\omega$ -hidroxiàcids sililats ( $C_n$ ,  $m/z$  103) de les mostres **Orce-7** i **Benamaurel-1**. Els pics marcats amb un asterisc corresponen als derivats sililats dels esters metílics de l'àcid 9,10-dihidroxiocetadecanoic.

En les plantes angiospermes només s'ha trobat l' $\omega$ -hidroxiàcid  $C_{16}$ , en canvi, en les gimnospermes també es troben els homòlegs de 12, 14 àtoms de carboni, però menys abundants que els de 16. Aquest sembla ser un tret característic per distingir entre les plantes angio- i gimnospermes (Blum *et al.*, 1995).

Les distribucions d'hidroxiàcids dominades per l'homòleg de 32 àtoms de carboni han estat descrites en la suberina (Kolattukudy i Agrawal, 1974; Holloway, 1982). L'hidroxiàcid de 18 àtoms de carboni predomina en els rizomes de les plantes (Frewin *et al.*, 1993). Els homòlegs de longitud de cadena més gran i amb predomini parell ( $C_{16}$ - $C_{28}$ , amb màxim a  $C_{24}$ ) es troben en algues (Boon *et al.*, 1977a; Volkman *et al.*, 1980b;

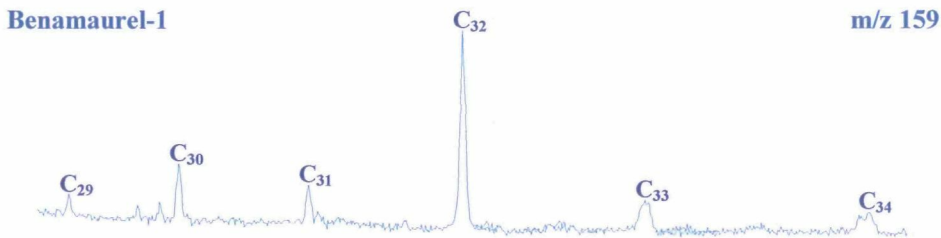
Nichols *et al.*, 1982; Shaw i Johns, 1985; de Leeuw *et al.*, 1995), briòfits i plantes superiors (Eglinton *et al.*, 1968a; Lotfy *et al.*, 1995). També s'han relacionat amb medis rics amb bacteris, ja que alguns microorganismes aeròbics poden hidroxilar la posició  $\omega$  dels àcids carboxílics (Caldicott i Eglinton, 1976; Cardoso *et al.*, 1977).

Les distribucions dels  $\omega$ -hidroxiàcids en mostres sedimentàries comprenen els homòlegs de 12 a 34 àtoms de carboni amb predomini parell (Eglinton i Hunneman, 1968). Aquests compostos han estat descrits tant en ambients deposicionals lacustres com marins (Eglinton *et al.*, 1968a; Boon *et al.*, 1977a; Cardoso *et al.*, 1977; Cranwell, 1977; Volkman *et al.*, 1980b; Cardoso i Eglinton, 1983; Kawamura i Ishiwatari, 1984a,b; Goossens *et al.*, 1986; Cranwell *et al.*, 1987; Mendoza *et al.*, 1987; Blum *et al.*, 1995; Huang *et al.*, 1996; Jenisch *et al.*, 1997) i en carbons (Hunneman i Eglinton, 1969; de las Heras, 1989; Lehtonen i Ketola, 1993). Els homòlegs de C<sub>7</sub> a C<sub>15</sub> han estat descrits en aerosols marins (Kawamura i Gagosian, 1988b).

#### 3.4.1.2.4.5 ESTERS METÍLICS DELS ( $\omega$ -18)-HIDROXIÀCIDS

A la mostra **Benamaurel-1** s'ha trobat una altra sèrie d'hidroxiàcids amb el grup alcohol centrat a la cadena hidrocarbonada. A la **figura 27** es presenta el fragmentograma de masses ( $m/z$  159) que permet visualitzar els ( $\omega$ -18)-hidroxiàcids.

Aquest grup d'hidroxiàcids és poc abundant, el constitueixen els homòlegs de C<sub>29</sub> a C<sub>34</sub>, amb un lleuger predomini parell i màxim a C<sub>32</sub>. Els hidroxiàcids més abundants són ( $\omega$ -18)-C<sub>29</sub>, ( $\omega$ -18)-C<sub>30</sub>, ( $\omega$ -18)-C<sub>31</sub>, ( $\omega$ -18)-C<sub>32</sub>, ( $\omega$ -18)-C<sub>33</sub> i ( $\omega$ -18)-C<sub>34</sub>.



**Figura 27:** Fragmentograma de masses dels ( $\omega$ -18)-hidroxiàcids sililats (C<sub>n</sub>,  $m/z$  159) de la mostra **Benamaurel-1**.

La distribució d'hidroxiàcids de la mostra **Benamaurel-1** indica un possible origen algal, que es justificaria per la semblança amb la distribució dels hidroxiàcids centrats trobats per Gelin *et al.* (1997) en microalgues del gènere *Nannochloropsis*.

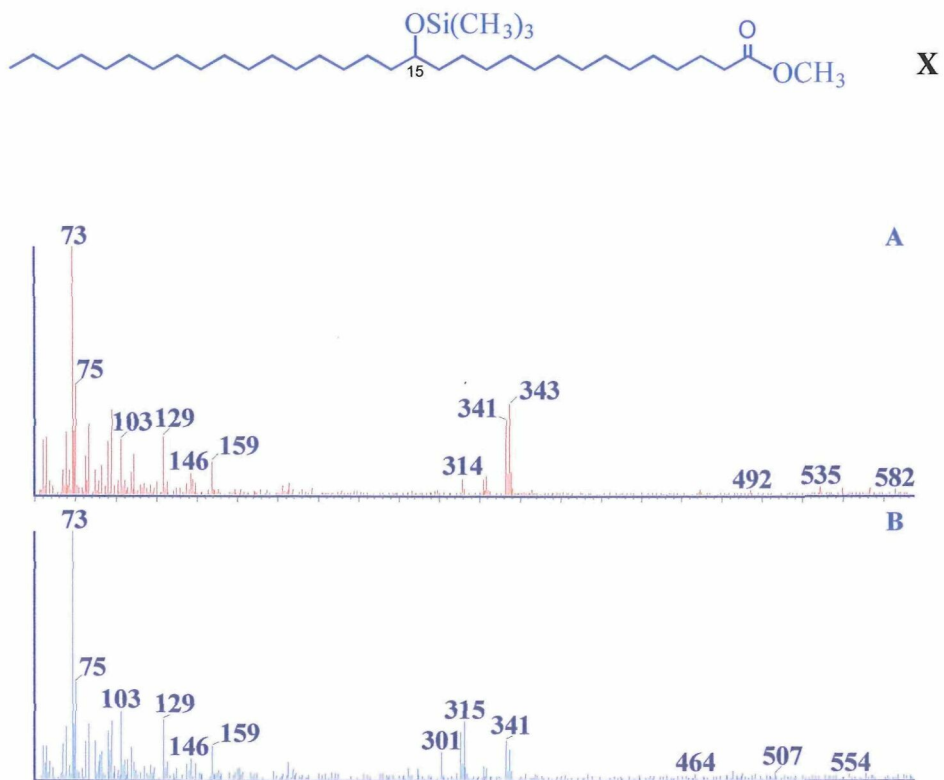
La situació del grup hidroxil a la posició ( $\omega$ -18), en lloc de trobar-se en una posició fixa respecte del grup àcid, indica que la sèrie homòloga prové de l'allargament o escurçament d'un hidroxiàcid determinat (Gelin *et al.*, 1997).

Els hidroxiàcids amb el grup hidroxil al mig de la cadena formen part de les ceras epicuticulars de les plantes superiors (Hunneman i Eglinton, 1969, 1972). Tulloch i

Bergter (1981) trobaren els hidroxiàcids 9-, 11-C<sub>28</sub>, 11-, 13-C<sub>30</sub>, 13-, 15-C<sub>32</sub>, 15-, 17-C<sub>34</sub>, 17-, 19-C<sub>36</sub> a la planta superior *Juniperus scopulorum*. També algunes algues contenen hidroxiàcids centrats (Walton i Kolattukudy, 1972; Proteau i Gerwick, 1993; Rorrer *et al.*, 1997). Els primers homòlegs identificats en algues es caracteritzaven per ser de cadena curta C<sub>16</sub> a C<sub>24</sub>. Recentment, s'han trobat ( $\omega$ -18)-hidroxiàcids en microalgues marines i lacustres del gènere *Nannochloropsis*, amb una distribució completament diferent a la de qualsevol altre organisme: C<sub>28</sub> a C<sub>34</sub> (Gelin *et al.*, 1997).

Ten Haven *et al.* (1987a) identificaren l'hidroxiàcid 12-C<sub>28</sub> en sediments marins. De las Heras (1989) i de las Heras *et al.* (1991) van identificar per primera vegada aquests compostos en mostres geològiques d'origen lacustre: 13-C<sub>26</sub>, 8-, 9-, 10-C<sub>27</sub>, 11-, 12-, 13-, 15-C<sub>28</sub>, 12-, 13-, 15-C<sub>29</sub>, 13-, 14-, 15-C<sub>30</sub>, 14-, 15-, 16-C<sub>31</sub>, 15-, 16-, 17-C<sub>32</sub>, 15-, 16-, 17-, 18-, 19-C<sub>33</sub>, 16-, 17-, 18-, 19-C<sub>34</sub>, 17-, 18-, 19-C<sub>35</sub> i 18-, 19-, 20-, 21-, 22-, 23-C<sub>36</sub>. Posteriorment, s'han descrit en altres sediments lacustres (Jenisch *et al.*, 1997). Versteegh *et al.* (1997a) van fer un recull bibliogràfic dels hidroxiàcids trobats tant en organismes com en sediments.

A la **figura 28** s'il·lustren els espectres de masses dels trimetilsilil derivats dels isòmers 14- i 15-hidroxitriacontanoat de metil i del 15-hidroxidotriacontanoat de metil (X).



**Figura 28:** Espectres de masses dels trimetilsilil derivats del 15-hidroxidotriacontanoat de metil (A) i dels isòmers 14- i 15-hidroxitriacontanoat de metil (B).

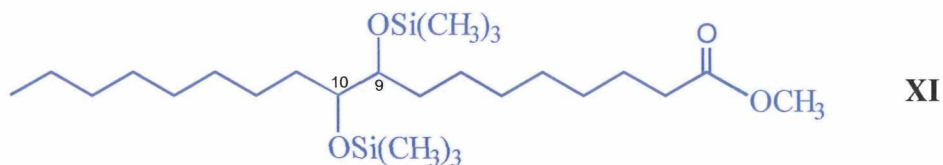
L'espectre de masses dels trimetilsilil derivats dels esters metílics dels ( $\omega$ -18)-hidroxiàcids  $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}(\text{OTMS})-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{CH}_3]$  es caracteritza pels fragments  $[\text{M}-15]^+$ , pèrdua de metil,  $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}(\text{O}=\text{Si}(\text{CH}_3)_2)-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{CH}_3]^+$ ,  $[\text{M}-31]^+$ , pèrdua del grup metoxi,  $[\text{M}-47]^+$ , pèrdua de metanol de l'ió  $[\text{M}-15]^+$ ,  $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}(\text{O}=\text{Si}(\text{CH}_3)_2)-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}=\text{C}=\text{O}]^+$ ,  $m/z$  159  $[\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}=\text{Si}(\text{CH}_3)_2]^+$ , 129  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]^+$ , el parell  $m/z$  73  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]^+$  i  $m/z$  75  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}]^+$ . Els fragments que es formen pel trencament en alfa del grup OTMS, permeten localitzar la posició del grup hidroxil i són els ions  $m/z$  341  $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}-\text{OTMS}]^+$  i  $[\text{TMS}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOCH}_3]^+$ . El fragment  $[(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\text{OCH}_3]^+$  es forma per transposició del grup TMS al carbonil de l'ester metílic. Altres fragments són:  $m/z$  103  $[\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]^+$ ,  $[\text{M}-90]^+$ , que es forma per eliminació de  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  i  $m/z$  146  $[\text{CH}_2\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{OMe}]^+$  (Eglinton i Hunneman, 1968; Eglinton *et al.*, 1968b; Hunneman i Eglinton, 1972; Gelin *et al.*, 1997).

#### 3.4.1.2.4.6 ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS DIHIDROXILATS

Els homòlegs dihidroxilats  $\text{C}_{18}$  es poden observar en totes les mostres estudiades. La seva distribució es caracteritza per una sèrie de pics que, molt probablement, corresponguin a estereoisòmers d'esters metílics de  $\text{C}_{18}$  amb dos grups hidroxil situats a les posicions 9 i 10.

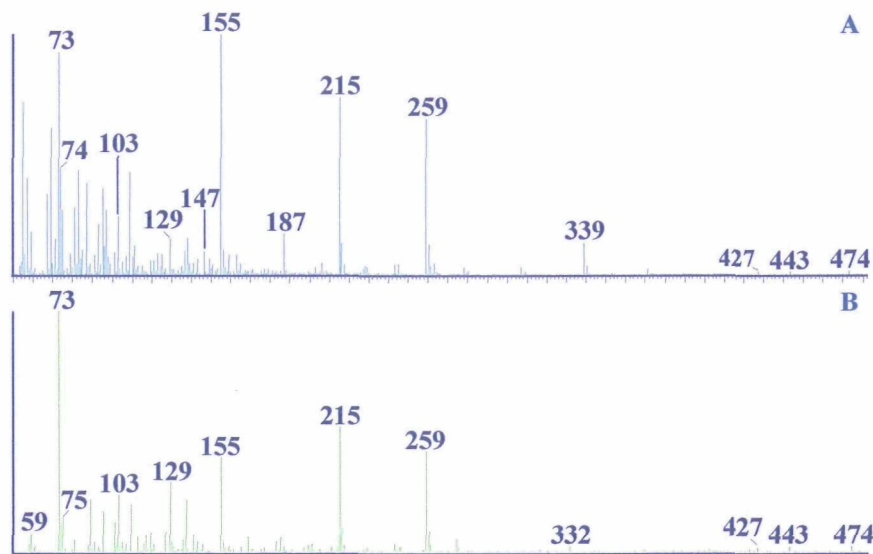
Els àcids 9,10-dihidroxiocetadecanoics han estat identificats en hidrolitzats de microalgues del gènere *Nannochloropsis* (Gelin *et al.*, 1997). Aquestes algues han estat identificades tant en ambients marins com lacustres (Karlson *et al.*, 1996). Es pensa que aquests no siguin més que artefactes de la hidròlisi bàsica de l'àcid 9,10-epoxiocetadecanoic, que es pot trobar en les algues (Gelin *et al.*, 1997).

A la **figura 29** es mostren els espectres de masses dels derivats sililats de dos isòmers del 9,10-dihidroxiocetadecanoat de metil (**XI**).



L'espectre de masses del derivat sililat del 9,10-dihidroxiocetadecanoat de metil es caracteritza pels fragments  $[\text{M}-15]^+$ , pèrdua de metil,  $[\text{M}-31]^+$ , pèrdua del grup metoxi,  $[\text{M}-47]^+$ , pèrdua de metanol de l'ió  $[\text{M}-15]^+$ , 73  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]^+$ . El fragment  $m/z$  103  $[\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]^+$ , el fragment  $m/z$  147  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}=\text{Si}(\text{CH}_3)_2]^+$  indica la presència de dos grups TMSiO veïnals,  $m/z$  129  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]^+$  i el fragment  $m/z$  332 que es forma per transposició del grup TMS de la posició 10 al carbonil de l'ester metílic

$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}(\text{CH}_2)_7\text{C}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\text{OCH}_3]^+$ . Els fragments més abundants  $m/z$  215 i 259 es formen per trencament de l'enllaç  $\text{C}_9\text{-C}_{10}$  (Capella, 1968; Eglinton *et al.*, 1968b).



**Figura 29:** Espectres de masses dels trimetilsilil derivats de dos isòmers del 9,10-dihidroxiocetadecanoat de metil (A i B).

### 3.4.1.2.4.7 ESTERS METÍLICS DE CETOÀCIDS

#### ( $\omega$ -1)-CETOÀCIDS

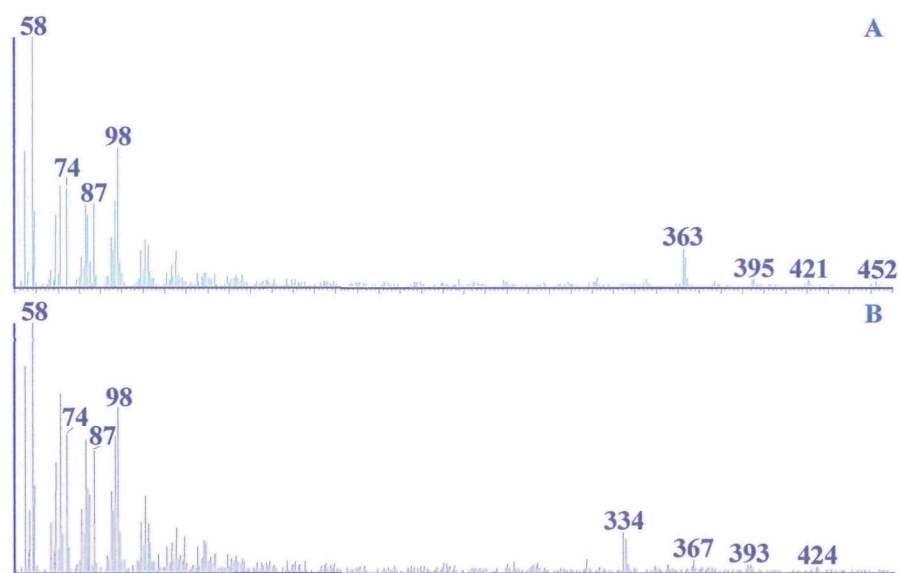
Els ( $\omega$ -1)-cetoàcids han estat identificats a les mostres **Orce-7** i **Benamaurel-1**. La distribució es caracteritza pel predomini dels homòlegs parells de  $\text{C}_{16}$  a  $\text{C}_{29}$ , amb màxims a  $\text{C}_{16}$  i  $\text{C}_{20}$ , on el més abundant és el cetoàcid de vint àtoms de carboni, propi d'aports algal o bacterians. En canvi, la mostra **Benamaurel-1** es caracteritza per una distribució de rang més petit:  $\text{C}_{20}\text{-C}_{29}$ , amb un lleuger predomini senar i màxim a l'homòleg  $\text{C}_{27}$ . El domini dels homòlegs de massa molecular gran suggereix que els aports predominants foren d'origen terrestre. Els ( $\omega$ -1)-cetoàcids es poden haver format per oxidació microbiana dels ( $\omega$ -1)-hidroxiàcids de les ceres epicuticulars de les plantes superiors. Tanmateix, no s'ha d'excloure un possible origen algal.

Els ( $\omega$ -1)-cetoàcids de  $\text{C}_{11}$  a  $\text{C}_{14}$  van ser trobats a les pissarres bituminoses de Green River (Haug *et al.*, 1967) i es suggerí que s'haguessin format per l'oxidació microbiana dels hidroxiàcids. Els ( $\omega$ -1)-cetoàcids de predomini parell entre  $\text{C}_{23}$  a  $\text{C}_{32}$  i amb màxims a  $\text{C}_{28}$  i entre  $\text{C}_{30}\text{-C}_{32}$  han estat identificats en roques antigues d'origen lacustre (Schouten, 1995).

La **figura 30** presenta els espectres de masses dels esters metílics dels ( $\omega$ -1)-cetoàcids  $\text{C}_{26}$  i  $\text{C}_{28}$  (XII).



L'espectre de masses dels ( $\omega$ -1)-cetoàcids es caracteritza per un pic base  $m/z$  58 (per transposició de McLafferty del grup carbonil de la cetona),  $[M-31]^+$ ,  $[M-57]^+$  i  $[M-57-32]^+$ . Altres fragments iònics menys importants són: 98, 87 i 74 (Haug *et al.*, 1967).



**Figura 30:** Espectres de masses del 27-oxooctacosanoat de metil (A) i del 25-oxohexacosanoat de metil (B).

#### 4-CETOÀCIDS

Els 4-cetoàcids apareixen tant en la mostra **Orce-7** com la mostra **Canal de San Clemente (Botardo)** i es caracteritzen pel fragment diagnòstic  $m/z$  130. La mostra **Orce-7** presenta una distribució sense predomini parell/senar que comprèn els homòlegs de  $C_{17}$  a  $C_{28}$  amb màxim a  $C_{23}$ . En canvi, a la mostra **Canal de San Clemente** es pot observar una distribució bimodal, de predomini senar, formada pels derivats  $C_{17}$  a  $C_{31}$ , i màxims a  $C_{17}$  i entre  $C_{23}$ - $C_{27}$ . Els cetoàcids més abundants són els de longitud de cadena gran.

És la primera vegada que es descriuen els 4-oxoàcids en un rang entre  $C_{17}$ - $C_{31}$  en mostres sedimentàries. L'origen biològic d'aquest grup de cetoàcids encara no s'ha descrit.

Els homòlegs de  $C_{15}$  i  $C_{17}$  s'han trobat en sediments lacustres recents (Grimalt *et al.*, 1992) i l'àcid 4-oxo-*n*-octadecanoic ha estat descrit en salines (Teixidor, 1996). Els cetoàcids de  $C_7$ - $C_{13}$  s'han identificat en aerosols marins (Kawamura i Gagosian, 1988a).

Kawamura i Gagosian (1988a) consideraren que els cetoàcids identificats en aerosols marins eren productes de fotooxidació de compostos biogènics.

A la **figura 31** es mostra l'espectre de masses del 4-oxotricosanoat de metil (**XIII**).



L'espectre de masses d'aquests compostos es caracteritza pel fragment  $m/z$  130 (per transposició de McLafferty), l'ió secundari  $m/z$  98  $[130-\text{CH}_3\text{OH}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}]^+$ , els trencaments dels enllaços  $\text{C}_4-\text{C}_5$  ( $m/z$  115),  $\text{C}_3-\text{C}_4$  ( $m/z$  99 i  $m/z$  87) i  $\text{C}_6-\text{C}_7$  ( $m/z$  143) (Kawamura i Gagosian, 1988a).



**Figura 31:** Espectre de masses del 4-oxotricosanoat de metil.

## 5-CETOÀCIDS

Els 5-cetoàcids s'han identificat també en les mostres **Orce-7** i **Canal de San Clemente (Botardo)**. En ambdues hi predominen els homòlegs de longitud de cadena parell de  $\text{C}_{20}$  a  $\text{C}_{28}$  i màxim entre  $\text{C}_{26}-\text{C}_{28}$ . Pel que nosaltres sabem, és la primera vegada que es troben aquests cetoàcids en mostres geològiques antigues.

Encara no es coneix l'origen biològic d'aquests compostos, però la presència dels homòlegs de cadena llarga pot indicar un possible origen terrestre o lacustre (àcids carboxílics lineals o 5-hidroxiàcids que han estat sotmesos a l'acció oxidant dels bacteris). Barakat *et al.* (1994) i Barakat i Rullkötter (1998) van identificar els 10-oxoàcids de  $\text{C}_{16}$  i  $\text{C}_{18}$  en un kerogen de Nördlinger Ries (Alemanya). Com que aquests compostos no han estat identificats en la biosfera, aquests autors van suggerir que probablement es formessin per diagènesi a baixes temperatures a partir dels corresponents àcids insaturats, per oxidació durant el procés microbià de retreballament del material algal. Per tant, la presència d'aquests compostos podria indicar unes condicions suaus d'oxidació almenys en un cert estadi de la diagènesi (Barakat i Rullkötter, 1998).



Els 5-cetoàcids de C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub> tan sols han estat identificats en aerosols marins (Kawamura i Gagosian, 1988a) i se'ls atribueix el mateix origen que als 4-cetoàcids.

A la **figura 32** es pot observar l'espectre de masses del 5-oxotricosanoat de metil (**XIV**).



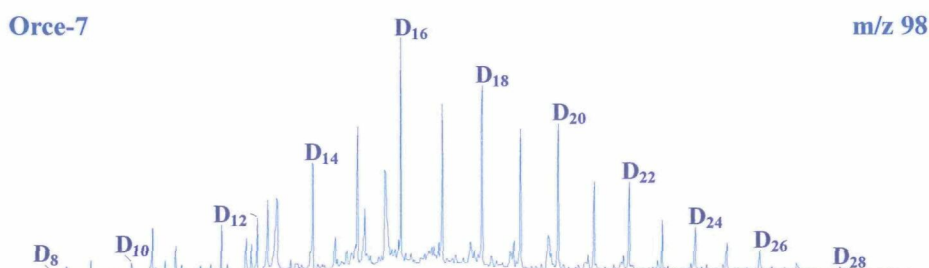
L'espectre de masses dels esters metílics dels 5-oxoàcids es caracteritza per un fragment molt intens m/z 144 que es forma per transposició de McLafferty, l'ió secundari m/z 112 [144-CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>, [M-CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup> i els trencaments en alfa del grup cetona m/z 87, 85, 101 i 129 (Kawamura i Gagosian, 1988a).



**Figura 32:** Espectre de masses del 5-oxotricosanoat de metil.

#### 3.4.1.2.4.8 ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS DICARBOXÍLICS

Els esters metílics dels àcids dicarboxílics s'han trobat a les quatre mostres de la conca. Les seves distribucions són unimodals, sense predomini parell/senar, amb rangs que oscil·len entre els homòlegs C<sub>8</sub>-C<sub>29</sub> i màxims entre C<sub>16</sub> i C<sub>18</sub>. La **figura 33** mostra el fragmentograma de masses m/z 98 (Eglinton i Hunneman, 1968) de la mostra **Orce-7**.



**Figura 33:** Fragmentograma de masses dels esters metílics dels àcids dicarboxílics (D<sub>n</sub>, m/z 98) de la mostra **Orce-7**.

El model de distribució dels àcids dicarboxílics s'assembla al dels homòlegs monocarboxílics, indicant que possiblement s'han format a partir d'aquests per oxidació microbiana (Kusunose *et al.*, 1964; Ishiwatari i Hanya, 1975) o a partir dels  $\omega$ -hidroxiàcids (Eglinton *et al.*, 1968a; Cranwell, 1977; Holloway, 1982) originats per l'oxidació bacteriana d'alcans (Kester i Foster, 1963). Els homòlegs de 14 a 19 àtoms de carboni sense predomini han estat identificats en el *Botryococcus braunii* (Douglas *et al.*, 1968). Els diàcids de C<sub>8</sub>-C<sub>11</sub> i màxim a C<sub>9</sub> s'han descrit en els productes de saponificació de l'alga *Chlorella pyrenoidosa* (Philp *et al.*, 1978). Els diàcids formen part de la cutina i la suberina de les plantes superiors, i presenten màxims als derivats C<sub>16</sub> i/o C<sub>18</sub> (Eglinton i Hunneman, 1968; Johns i Onder, 1975). En determinades espècies de líquens també s'han identificat distribucions d'àcids dicarboxílics (Dembitsky *et al.*, 1992).

La distribució dels diàcids en mostres geològiques comprenen els homòlegs de 12 a 34 àtoms de carboni i predomini parell. Els àcids dicarboxílics han estat identificats en ambients molt diferents (Douglas *et al.* 1966; Simoneit i Burlingame, 1973; Boon *et al.* 1977a; Volkman *et al.*, 1980b; Shaw i Johns, 1985; ten Haven, 1986; Goossens *et al.*, 1989; Fukushima *et al.*, 1992; Ambles *et al.*, 1993; Lehtonen i Ketola, 1993; Zegouagh *et al.*, 1996; Pulchan *et al.*, 1997), principalment en ambients deposicionals lacustres (Douglas *et al.*, 1966; Haug *et al.*, 1967; Eglinton *et al.*, 1968a; Ishiwatari i Hanya, 1975; Johns i Onder, 1975; Cranwell, 1977; de las Heras, 1989; Barakat i Rullkötter, 1995, 1998; Schouten, 1995; Jenisch *et al.*, 1997) i en torbes de C<sub>14</sub> a C<sub>28</sub> (Lehtonen i Ketola, 1993). Els homòlegs de cadena curta entre C<sub>2</sub>-C<sub>11</sub> s'han trobat en aerosols marins (Kawamura i Gagosian, 1987, 1988a; Kawamura *et al.*, 1996). El predomini de l'àcid nonadioic en aerosols marins es pot haver format per fotooxidació de l'àcid insaturat (Cuny *et al.*, 1997).