

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 COMPOSTOS OXIGENATS

3.4.1.2.1 ALCOHOLS

Els alcohols descrits en les mostres estudiades es caracteritzen per mostrar una gran complexitat. A les mostres **Barranco León-6**, **Canal de San Clemente (Botardo)** i **Benamaurel-1** només s'han identificat distribucions d'1 i 2-alcanols. En canvi, a la mostra **Orce-7** s'ha trobat una mescla formada per les sèries homòlogues 1-, 2-, 3-, 4- i 5-alcanols. La **figura 5** recull els fragmentogrames de masses dels ions m/z 103, 117, 131, 145 i 159 que corresponen a les distribucions dels 1-, 2-, 3-, 4- i 5-alcanols de la mostra **Orce-7**.

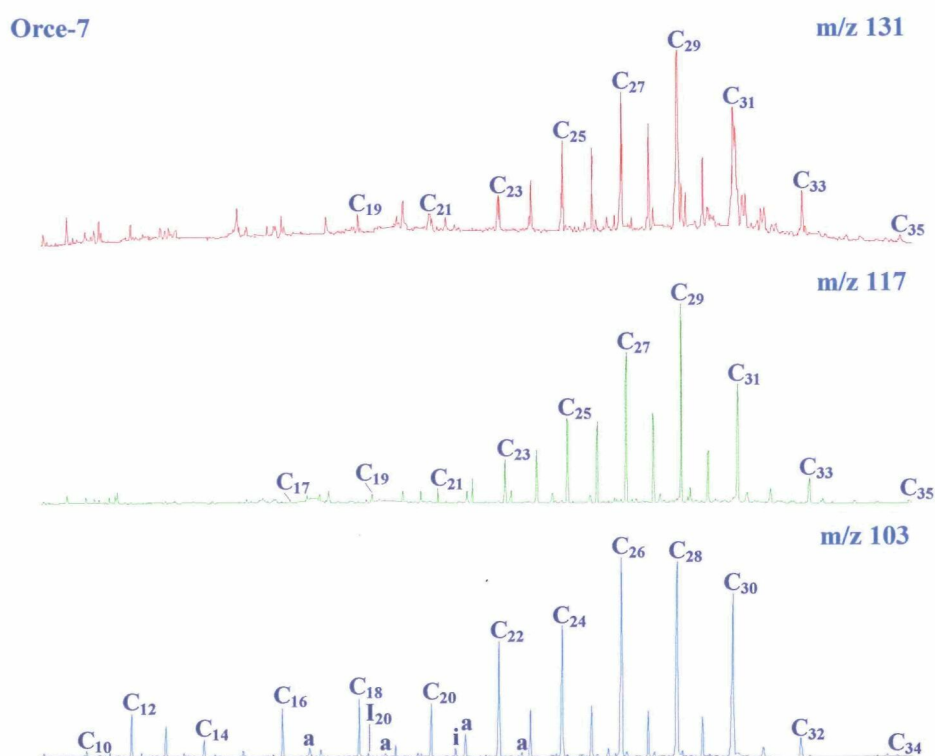


Figura 5: Fragmentogrames de masses dels derivats sililats dels alcohols amb el grup hidroxil situat en les posicions: 1- (m/z 103), 2- (m/z 117) i 3- (m/z 131) de la mostra **Orce-7**. C_n són els alcanols sililat lineals, mentre que els homòlegs ramificats *iso*- i *anteiso*- s'indiquen amb les inicials *i* i *a*, respectivament i I_{20} és el dihidrofitol. Continua en la plana següent.

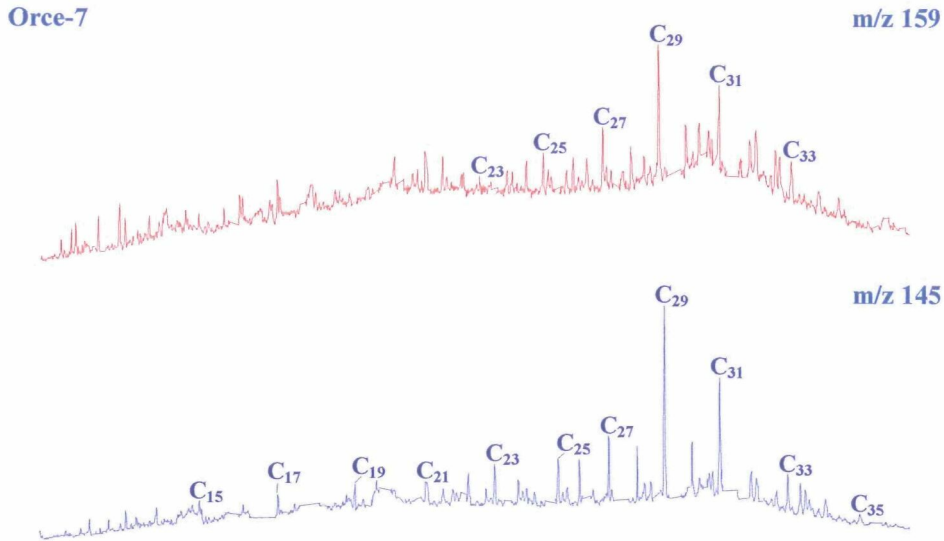


Figura 5: Distribució dels derivats sililats dels 4- (m/z 145) i 5-alcanols (m/z 159) de la mostra **Orce-7**.

1-ALCANOLS

Els 1-alcanols de la mostra **Orce-7** es caracteritzen per una distribució formada pels homòlegs C_{10} - C_{34} (m/z 103, **figura 5**). El predomini és parell a partir de l'alcohol de C_{16} i els màxims es troben als homòlegs C_{18} i entre C_{26} - C_{28} , essent aquests últims els més abundants de la sèrie. La resta de mostres (**figura 6**) evidencien algunes diferències relacionades, sobretot, amb els alcanols més abundants. Així, la mostra **Barranco León-6** es caracteritza per una distribució formada pels homòlegs C_{12} - C_{32} , el predomini és parell i el màxim es situa a l'alcohol de divuit àtoms de carboni. La mostra **Canal de San Clemente (Botardo)** presenta una distribució entre C_{11} i C_{33} , el predomini també és parell i el màxim correspon a l'alcohol C_{30} . Finalment, la mostra **Benamaurel-1** presenta una distribució compresa entre C_{12} - C_{32} , de clar predomini parell i màxims a l'hexadecanol i a l'hexacosanol, essent el primer el més abundant de la sèrie.

L'anàlisi de les mostres permet agrupar-les en dos grups, segons la naturalesa dels aportos principals. Per una banda, tindriem les mostres **Orce-7** i **Canal de San Clemente**, que es caracteritzen per uns aportos procedents majoritàriament de les ceres epicuticulars de plantes superiors (Eglinton i Hamilton, 1967, Hunneman i Eglinton, 1972) o fins i tot algals (Volkman *et al.*, 1998). El segon grup el formarien les mostres **Barranco León-6** i **Benamaurel-1**, els aportos principals de les quals probablement es puguin atribuir a contribucions algals (Weete, 1976; Volkman *et al.*, 1998, 1999) i bacterianes (Albro, 1976).

Les distribucions dels 1-alcanols trobades en mostres sedimentàries comprenen els homòlegs de C_{14} a C_{34} on predominen els de longitud de cadena parell. Els derivats de cadena curta presenten distribucions amb un màxim al voltant de C_{16} provenen dels

fongs, de les ceres de les espores i dels èsters cèrids de bacteris (Albro, 1976; Cranwell, 1982), de la cutina d'algunes plantes (Killops i Frewin, 1994) i d'algues (Weete, 1976; Grimalt *et al.*, 1992). L'alga verda *Chlorella kessleri* conté alcanols saturats de C₁₀-C₂₀, amb màxim a C₁₆ (Volkman *et al.*, 1998). Aquelles distribucions amb un mode al voltant de C₂₂ poden provenir de plantes superiors (Cranwell, 1982; Hietala *et al.*, 1995) o d'aports bacterians (Johns *et al.*, 1980; Cranwell, 1981). Les distribucions centrades al voltant de l'alcanol de vint-i-sis àtoms de carboni han estat generalment considerades pròpies de plantes superiors (Eglinton i Hamilton, 1967; Hunneman i Eglinton, 1972; Kolattukudy, 1976; Rieley *et al.*, 1991; Gülz, 1994). Kokpol *et al.* (1993) van identificar una distribució d'alcanols de C₂₈ a C₃₂ (màx C₃₀) a la planta superior *Rhizophora apiculata* de Tailàndia. Recentment, Ficken *et al.* (1998) han descrit distribucions d'alcanols de massa molecular gran en molses (màx: C₂₄-C₂₈), joncs (màx: C₃₀) i líquens (màx: C₂₈). No s'ha de descartar un origen algal o bacterià (bacteris fotosintètics) per aquelles distribucions de fins a 28 àtoms de carboni (Robinson *et al.*, 1984a) i les centrades a l'alcohol de 32 àtoms de carboni estan relacionades amb la vegetació continental (Morrison i Bick, 1967; Nip *et al.*, 1986). Els alcohols saturats de C₂₂-C₂₈ amb predomini parell i amb màxim a C₂₆-C₂₈ han estat identificats en el cianobacteri *Anabaena cylindrica*, mentre que a l'alga eustigmatofita d'aigua dolça *Vischeria punctata* s'ha trobat una distribució de C₁₆-C₂₈ amb un fort predomini de l'alcanol C₂₂ i C₂₆:1, respectivament (Volkman *et al.*, 1998, 1999). Els alcohols C₃₀ i C₃₂ s'han descrit en algues del gènere *Nannochloropsis* (Volkman *et al.*, 1992, 1997, 1998).

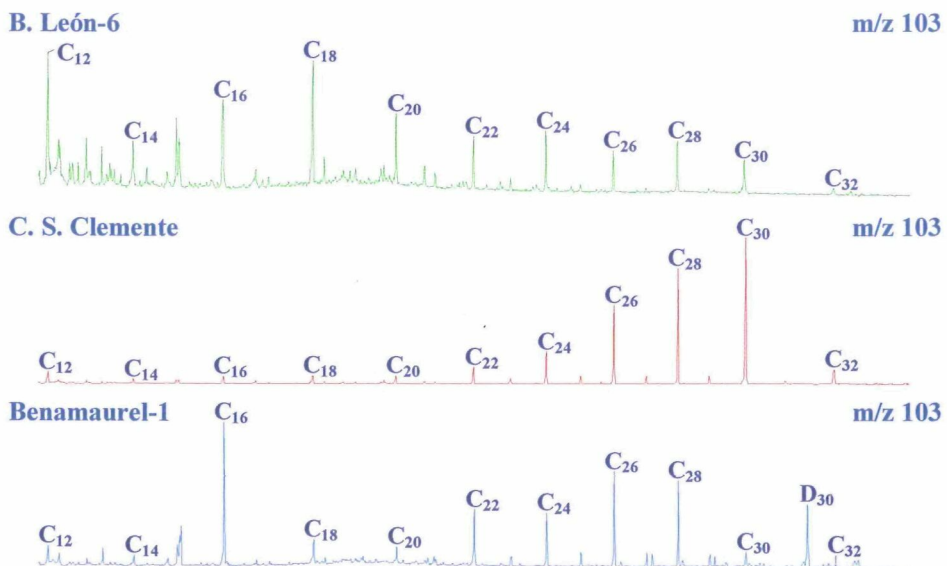


Figura 6: Fragmentogrames de masses dels derivats sililats dels alcohols primaris (m/z 103) de les mostres **Barranco León-6**, **Canal de San Clemente (Botardo)** i **Benamaurel-1**. C_n són els alcanols sililat lineals i D₃₂ és el derivat disililat de l'1,15-triacontadiol.

Els alcohols lineals han estat identificats en sediments recents (Ikan *et al.*, 1975; Cranwell, 1977, 1978, 1984; Grimalt i Albaigés, 1990; Grimalt *et al.*, 1991b; Madureira

et al., 1991, 1995; Pu i Jinggui, 1991; Yunker *et al.*, 1994, 1995; Jaffé *et al.*, 1995, 1996a; Hernandez i Jaffé, 1997; Ohkouchi *et al.*, 1997a,b; Schulte *et al.*, 1997; Prartono i Wolff, 1998) i en mostres geològiques antigues (Arpino *et al.*, 1970; Aizenshtat *et al.*, 1973; Chaffee i Johns, 1985; Goossens *et al.*, 1989; de las Heras, 1989; McCaffrey *et al.*, 1991; Middelburg *et al.*, 1993; Teixidor *et al.*, 1993; Logan i Eglinton, 1994; Otto *et al.*, 1994; Huang *et al.*, 1995; Logan *et al.*, 1995; Schouten, 1995; Bosch *et al.*, 1997; Jenish *et al.*, 1997; Ohkouchi *et al.*, 1997a,b; Oldenburg *et al.*, 1997; Wang i Rullkötter, 1997; Wilkes *et al.*, 1997; Ficken *et al.*, 1998).

1-ALCANOLS RAMIFICATS

1-ALCANOLS ISO-/ANTEISO-

És la primera vegada que s'identifiquen els *iso*- i *anteiso*-alcanols de C₂₀ a C₂₇, amb predomini parell i màxim a l'homòleg de vint-i-un àtoms de carboni (**Orce-7, figura 5**). Els alcanols ramificats han estat associats principalment a aportos bacterians (Cranwell, 1980; de Leeuw *et al.*, 1985). Tanmateix, no s'hauria d'excloure una possible contribució dels cianobateris, donat que en aquests s'hi ha trobat quantitats significatives d'alcanols ramificats (de Leeuw *et al.*, 1985; Grimalt *et al.*, 1992).

Altres fonts on s'han trobat aquests compostos són les fulles d'hortalisses *i*-C₂₆, C₂₈, C₃₀ i *a*-C₂₇, C₂₈ (Shepherd *et al.*, 1995) i, recentment, en fulles i plantes d'origen desèrtic *i*-C₁₄₋₃₄ i *a*-C₁₉₋₂₉ (Dembitsky i Rezanka, 1996).

Els *iso*- i *anteiso*-alcanols trobats en sediments recents d'origen lacustre comprenen els homòlegs de C₁₄-C₂₂ (Cranwell, 1980, 1984; Grimalt *et al.*, 1991b; Pu i Jinggui, 1991; Zeng *et al.*, 1992a,b; Prartono i Wolff, 1998).

1-ALCANOLS ISOPRENOIDES

A les mostres **Orce-7** i **Barranco León-6** s'ha trobat el dihidrofitol (3,7,11,15-tetrametilhexadecanol) el qual és molt minoritari (**figura 5**).

La presència del dihidrofitol acostuma a ser un indicatiu de l'activitat dels eubacteris anaeròbics (Brooks *et al.*, 1978), que probablement té lloc en sediments anòxics (Grimalt *et al.*, 1991b). També es pot generar per reacció fotooxidativa del fitol en la zona eufòtica del sistema aquàtic (Rontani *et al.*, 1990; Rontani i Grossi, 1995), degut a la gran reactivitat fotoquímica d'aquest compost i a la presència d'organismes fotosintetitzadors en l'aigua (Momzikoff *et al.*, 1983). No obstant això, no es pot excloure un aport bacterià directe de fitol o dihidrofitol (per exemple, de la descomposició de fitenil glicerolípid; Volkman *et al.*, 1991).

El dihidrofitol generalment ha estat considerat com un producte d'hidrogenació del fitol i s'ha associat a l'anoxicitat del medi deposicional en la diagènesi més primerenca. (Grossi *et al.*, 1998). Tanmateix, l'absència d'hidrofitol en els experiments d'incubació del fitol

lliure amb fangs de rentat de sediments anaerobis suggereixen que la presència del dihidrofitol en els sediments recents de la Badia de Carreau (Mediterrani) pot ser deguda a altres precursors diferents del fitol o, fins i tot, a aportos directes d'hidrofitol (Grossi *et al.*, 1998). Així mateix, els lípids dels arqueobacteris poden constituir una font potencial d'hidrofitol en sediments marins (Grossi *et al.*, 1998). També es pot formar en la mateixa columna d'aigua mentre els microorganismes s'alimenten del fitoplàncton (Grossi *et al.*, 1998).

El dihidrofitol ha estat identificat en sediments recents d'origen lacustre i marí (Cranwell, 1980; Rowland i Maxwell, 1990; Grimalt *et al.*, 1991b; Grossi *et al.*, 1998; Prartono i Wolff, 1998) i en dipòsits evaporítics (Teixidor *et al.*, 1993; Teixidor, 1996).

2-ALCANOLS

Els 2-alkanols s'han trobat a les mostres **Orce-7**, **Canal de San Clemente (Botardo)** i **Benamaurel-1**. La primera d'aquestes es caracteritza per una distribució modal de C₁₇ a C₃₅, de predomini senar a partir de C₂₅ i màxim a C₂₉-C₃₁, com es pot veure a la **figura 5**. El rang de la segona mostra és més petit, de C₂₀ a C₃₄, de predomini senar entre C₂₅-C₃₀ i màxim a C₂₉. Finalment, a la mostra **Benamaurel-1** s'ha observat una distribució entre C₂₅ i C₃₄, el predomini és senar a partir de l'alcohol C₂₇ i el màxim es troba entre C₂₇-C₂₉. La sèrie homòloga d'aquests alcohols secundaris és molt menys abundant que la corresponent als primaris. La semblança de les distribucions dels alcans i els 2-alkanols suggereix que aquests s'hagin format per oxidació bacteriana a partir dels alcans (Killinger, 1970; Allen *et al.*, 1971; Hayasaka i Klische, 1971).

En general, les distribucions dels 2-alkanols s'assemblen a la dels 1-alkanols: tant en el seu rang com en el predomini dels homòlegs de cadena parell. Aquelles distribucions amb el predomini de C₁₆-C₂₀ provenen de lípids bacterians (Cranwell, 1980). Aquests alcanols han estat identificats a les parets cel·lulars de bacteris, com per exemple: *Escherichia coli* (Naccarato *et al.*, 1972). Les distribucions amb predomini dels homòlegs al voltant de C₁₆ han estat descrits a l'alga *Rotifera*, protozous ciliats, en bacteris fotosintètics vermells (Robinson *et al.*, 1984a) i a la cera epicuticular d'algunes gramínies (Wettstein-Knowles i Netting, 1976). Els 2-alkanols de predomini senar entre C₂₃ a C₃₃ i amb màxim a C₂₉ han estat identificats en les ceres epicuticulars de la planta superior *Juniperus scopulorum* (Tulloch i Bergter, 1981).

Els 2-alkanols lineals de C₁₆-C₂₀ han estat identificats en sediments de llacs recents (Cranwell, 1980). Els homòlegs de C₁₆-C₃₃, amb predomini senar a partir de C₂₁ i màxim a C₂₇ han estat trobats en sediments recents de llacs eutròfics (Cranwell *et al.*, 1987), i els alcanols de C₁₇, C₁₈ i C₂₀ s'han descrit en els sediments recents d'un llac alcalí hipereutròfic (Grimalt *et al.*, 1991b). De las Heras (1989) va trobar els 2-alkanols de C₁₆ a C₃₃ en sediments, pissarres bituminoses i carbons.

ALCANOLS CENTRATS

A la mostra **Benamaurel-1** s'ha trobat per primera vegada una sèrie d'alcanols secundaris amb el grup alcohol situat en posicions més centrades a la cadena hidrocarbonada. Els homòlegs més abundants de la sèrie són: 7-C₂₄, 8-C₂₅, 9-C₂₆, 10-C₂₇, 11-C₂₈, 12-C₂₉, 13-C₃₀, 14-C₃₁, 15-C₃₂ i 16-C₃₃. El predomini de la distribució és senar a partir de l'alcohol de C₂₉ i els més abundants són els alcohols de C₂₉ i C₃₁, tal com es pot observar al fragmentograma de masses m/z 103 de la **figura 7**.

Si no apliquem les normes de nomenclatura I.U.P.A.C. per anomenar aquest grup d'alcanols, ens adonarem que el grup hidroxil es troba sempre a la posició 18 en tots els homòlegs més abundants de la sèrie. Aquest fet pot ajudar a interpretar l'origen d'aquests compostos, ja que suggereix que es puguin formar a partir d'una biosíntesi específica, per allargament o escurçament d'un determinat alcohol, i, per tant, exclouria un possible origen bacterià, per oxidació d'alcanos. Tulloch i Bergter (1981) proposaren una possible via per a la biosíntesi dels alcohols centrats, segons la qual, els alcohols centrats es podrien formar a partir dels àcids carboxílics amb un àtom de carboni més, per hidroxilació d'aquests i posterior descarboxilació de l'hidroxiàcid.

Aquests tipus de distribucions han estat identificades en els extractes d'algunes plantes superiors (Netting i Macey, 1971) i la seva presència en ambients deposicionals lacustres és indicativa d'aports terrestres (Grimalt *et al.*, 1991b).

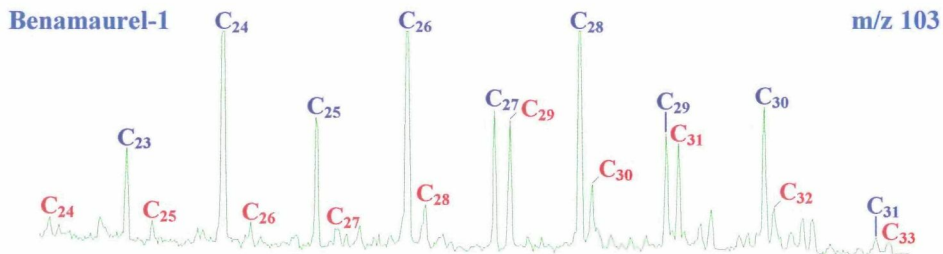


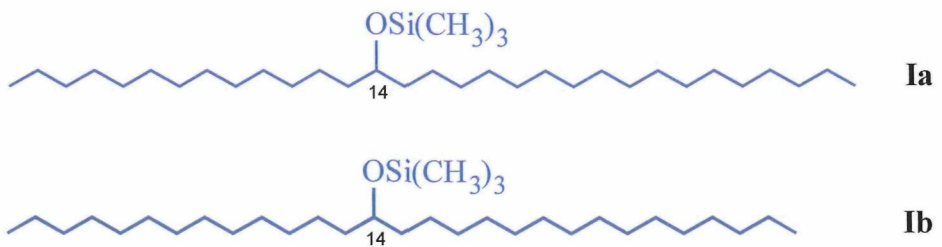
Figura 7: Fragmentograma de masses dels derivats sililats dels alcohols primaris (C_n , m/z 103) i dels homòlegs secundaris (C_n) amb el grup hidroxil localitzat entre les posicions 7 i 17, depenent de la longitud de la cadena hidrocarbonada, identificats en la mostra **Benamaurel-1**. En cada pic dels alcohols secundaris coelueixen diferents isòmers amb el grup hidroxil situat en les posicions: (7-, 8-) C₂₄, (8-, 9-, 10-) C₂₅, (9-, 10-, 11-) C₂₆, (10-, 11-, 12-, 13-) C₂₇, (11-, 12-, 13-, 14-) C₂₈, (12-, 13-, 14-, 15-) C₂₉, (13-, 14-, 15-) C₃₀, (14-, 15-, 16-) C₃₁, (15-, 16-) C₃₂ i (16-, 17-) C₃₃.

Kolattukudy (1969) va descriure la següent distribució d'alcanols en fulles de pèsols: 15-nonacosanol, 15-triacontanol, 15-hentriacontanol, 16-hentriacontanol, 16-dotriacontanol i 17-tritriacontanol. El 10-nonacosanol s'ha trobat en la cera epicuticular de la planta superior *Juniperus scopulorum* (Tulloch i Bergter, 1981), a les gimnospermes *Abies balsamea*, *Picea Glauca* (Tulloch, 1987) i *Picea pungens* (Jetter i Riederer, 1994). Gülz (1994) ha comprovat que l'alcohol 10-nonacosanol és un compost característic de les plantes gimnospermes, en canvi, és absent en les angiospermes. Shepherd *et al.* (1995) van identificar els alcohols 14 i 15-nonacosanol en fulles de col *Brassica oleracea*. Els alcohols 10-pentacosanol, 10-heptacosanol i 10-nonacosanol han estat descrits també en

ceres epicuticulars d'algunes espècies d'*Encephalartos* de Sud-àfrica (Osborne i Stevens, 1996).

Els alcanols centrats entre C₂₃-C₃₁, amb el grup alcohol situat entre les posicions 8 i 15 de la cadena hidrocarbonada han estat identificats en sediments lacustres recents (Grimalt *et al.*, 1991b). Els alcanols centrats de C₂₅ a C₃₃ han estat descrits en torbes de l'Holocè del Mar del Nord (Gramberg *et al.*, 1995).

A la **figura 8** s'il·lustren els espectres de masses dels trimetilsilil derivat dels isòmers 14- (**Ia**), 15- i 16-hentriacontanol (**A**) i 12-, 13-, 14- (**Ib**), i 15-nonacosanol (**B**).



L'espectre de masses d'aquests compostos es caracteritza pel fragment de màxima intensitat m/z 73 [(CH₃)₃Si]⁺, en segon terme el fragment m/z 75 [(CH₃)₂SiOH]⁺, l'ió M-15 (pèrdua d'un metil) i els trencaments en alfa respecte al grup trimetilsilil [CH₃-(CH₂)_m-CH-OTMS]⁺ i [TMS-CH-(CH₂)_n-CH₃]⁺ els quals permeten localitzar la posició del grup alcohol a la cadena hidrocarbonada. Altres fragments menys significatius són: m/z 103 [CH₂OSi(CH₃)₃]⁺, m/z 129 [(CH₃)₃SiOCH₂CH=CH₂]⁺ (Netting i Macey, 1971; Osborne i Stevens, 1996).

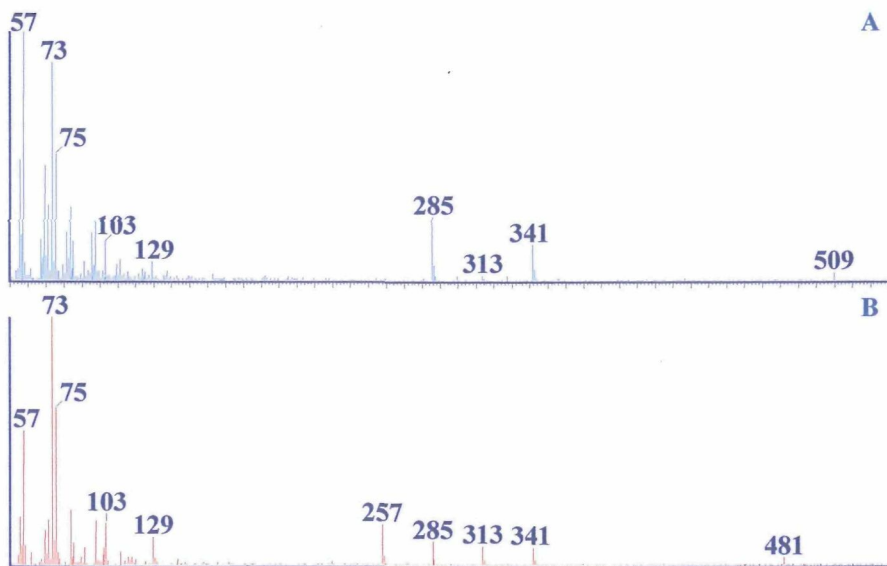


Figura 8: Espectres de masses dels trimetilsilil derivats dels isòmers 14-, 15- i 16-hentriacontanol (**A**) i 12-, 13-, 14- i 15-nonacosanol (**B**).

1,15-ALCANDIOLS

A la **figura 9** es pot observar la distribució dels 1,15-alcandiols identificats en la mostra **Benamaurel-1** mitjançant el fragmentograma m/z 73, propi dels silil derivats. Els homòlegs predominants són els de longitud de cadena parell entre C_{30} i C_{34} , amb els grups hidroxil situats entre les posicions 1,13- i 1,15- de la cadena hidrocarbonada.

En canvi, a les mostres **Orce-7 (figura 9)** i **Canal de San Clemente (Botardo)** s'han trobat els següents alcandiols: (1,9-; 1,10- i 1,11-) C_{23} ; (1,10-; 1,11- i 1,12-) C_{24} ; (1,11-; 1,12- i 1,13-) C_{25} ; (1,12-; 1,13- i 1,14-) C_{26} ; (1,13-; 1,14- i 1,15-) C_{27} i (1,14 i 1,15-) C_{28} , amb un lleuger predomini senar i màxim a C_{24} .

L'anàlisi de les distribucions dels alcandiols indica que l'origen d'aquests a la mostra **Benamaurel-1** és diferent de la resta de mostres. Els diols identificats a la mostra **Benamaurel-1** poden provenir de microalgues del gènere *Nannochloropsis* (Gelin *et al.*, 1996; Versteegh *et al.*, 1997a), no obstant això, no s'han d'excloure altres precursors algal, donat que en les Eustigmatofites hi predomina el diol C_{32} , mentre que en les mostres sedimentàries, tant d'origen marí com lacustre, els homòlegs 1,14- C_{28} o 1,15- C_{30} acostumen a ser els majoritaris (Gelin *et al.*, 1999, Volkman *et al.*, 1999). Així mateix, l'absència d'alcohols insaturats de cadena llarga (Volkman *et al.*, 1992) en les mostres geològiques on els alquil diols s'han descrit, suggereix que les Eustigmatofites no siguin ni abundants en els ambients marins ni, probablement, els precursors dels alquil diols de les mostres d'origen marí (Gelin *et al.*, 1999).

Volkman *et al.* (1999) apunten la possibilitat que les algues Xantofites també disposin d'alquildiols de C_{28} - C_{30} i, donat que són molt més abundants que les Eustigmatofites, podrien ser altres precursors dels alquildiols dels sediments.

En canvi, els alcandiols de longitud de cadena més curta probablement provinquin de diferents aportos algal. Elovson (1974) identificà l'alcandiol 1,14- C_{22} a una microalga d'aigua dolça del gènere *Ochromonas*. Els experiments de marcatge isotòpic han demostrat la formació de l'1,14-docosandiol per hidroxilació de l'àcid saturat de 22 àtoms de carboni (Elovson, 1974).

Els primers precursors proposats per als 1,15-alcandiols van ser les algues coccolitoforals (de Leeuw *et al.*, 1981) o cianofícies (ten Haven, 1986), si bé compostos semblants han estat trobats a l'àcid micòlic d'alguns bacteris (Bordet i Michel, 1969). Morris i Brassell (1988) proposaren un possible origen planctònic, propi de cianobacteris, *Aphamizomenon flos-aquae*. Però, cap d'aquests compostos va ser trobat en cultius d'*A. flos-aquae* (de Leeuw *et al.*, 1992). Volkman *et al.* (1992, 1993) trobaren aquests compostos en cultius de microalgues marines de la classe *Eustigmatophyceae*.

Recentment, s'han identificat els homòlegs de C_{28} a C_{32} en tres eustigmatofites d'aigua dolça (*Vischeria punctata*, *Vischeria helvetica* i *Eustigmatos vischeri*), amb predomini del diol C_{30} , seguit de l'alquil diol C_{28} . A diferència de les eustigmatofites marines, no es van detectar alquildiols insaturats i els 1,15-dihidroxi isòmers són els més abundants (Volkman *et al.*, 1998, 1999).

Encara que els alquildiols de més de 24 àtoms de carboni no han estat descrit en cap espècie diferent de les Eustigmatofites, es creu que també s'hi puguin trobar en altres classes d'algues (Volkman *et al.*, 1998).

També s'han trobat els homòlegs de C₂₈ a C₃₄ en microalgues del gènere *Nannochloropsis* (Gelin *et al.*, 1996; Versteegh *et al.*, 1997a). Gelin *et al.* (1997) identificaren una sèrie d'alcandiols de C₂₉ a C₃₆ amb un màxim a C₃₀ i C₃₂. Aquests diols consisteixen en 1,ω¹⁷- i 1,ω¹⁸-*n*-alcandiols per als diols de cadena senar i parell, respectivament.

Els 1,15-alcandiols van ser descrits per primera vegada per de Leeuw *et al.*, (1981) en sediments del mar Negre. Posteriorment, es trobaren els homòlegs de C₂₄ a C₃₂ amb els grups hidroxil en posició 1,12; 1,13 i 1,14 (Smith *et al.*, 1983; ten Haven, 1986). De las Heras (1989) va descriure els diols de 30 àtoms de carboni amb els grups hidroxil en posició relativa 1,13; 1,14; 1,16 i 1,17; els de 31 àtoms de carboni amb els grups hidroxil en posició 1,13 i 1,14; el C₃₂ amb els grups hidroxil a 1,16 i 1,17 i el de 36 àtoms de carboni amb els grups hidroxil en posició 1,19.

Fins fa poc es pensava que les algues Eustigmatofites podien ser l'única espècie capaç de sintetitzar alcandiols (Gelin *et al.*, 1996; Versteegh *et al.*, 1997a), no obstant això, els estudis recents posen de manifest que els alquil diols identificats en mostres geològiques probablement provinquin d'altres classes d'algues (Gelin *et al.*, 1999).

Des que es van identificar en els sediments del Mar Negre (de Leeuw *et al.*, 1981), s'han trobat en molts altres materials geològics d'origen marí (Smith *et al.*, 1983; ten Haven, 1986; Morris i Brassell, 1988; ten Haven *et al.*, 1987a,b,c; McCaffrey *et al.*, 1991; Middelburg *et al.*, 1993; Hoefs *et al.*, 1995a,b, 1997; Madureira *et al.*, 1995; Teixidor, 1996; Bentaleb *et al.*, 1997; Leenders *et al.*, 1997; Meyer *et al.*, 1997; Schouten *et al.*, 1997a; Versteegh *et al.*, 1997a) i en sediments lacustres (Cranwell *et al.*, 1987; Robinson *et al.*, 1987; de las Heras, 1989; Grimalt *et al.*, 1991b; Schouten, 1995; Bosch *et al.*, 1997; Jenisch *et al.*, 1997). A Versteegh *et al.* (1997a) es presenta un recull bibliogràfic dels diols trobats tant en organismes com en sediments.

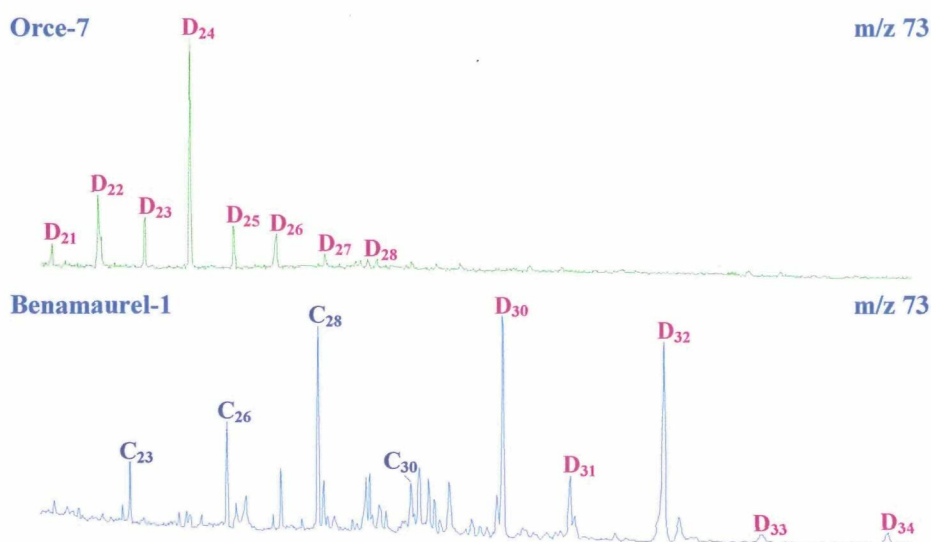
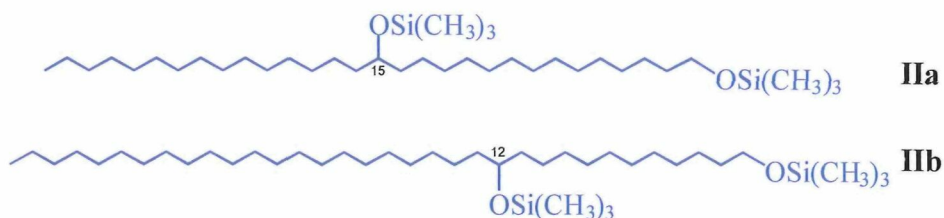


Figura 9: Fragmentogrames de masses dels derivats sililats dels alcandiols (D_n, m/z 73) de les mostres **Orce-7** i **Benamaurel-1**. Amb el símbol C_n s'indiquen els alcohols primaris lineals de n àtoms de carboni.

A la **figura 10** es mostren els espectres de masses dels isòmers trimetilsilil derivats dels alcandiols 1,15- (**IIa**); 1,14- i 1,13-triacontadiol (**A**) i 1,12- (**IIb**); 1,11- i 1,10 tetracosandiol (**B**).



L'espectre de masses d'aquests compostos es caracteritza pel pic base m/z 73 $[(CH_3)_3Si]^+$, el fragment m/z 75 $[(CH_3)_2SiOH]^+$, l'ió $[M-15]^+$, pèrdua d'un metil, la pèrdua del grup metoxi $[M-31]^+$, el fragment $[M-90]^+$, per eliminació de $(CH_3)_3SiOH$, $[M-105]^+$, prové del fragment $[M-90]^+$, per pèrdua d'un grup metil i els trencaments en alfa respecte al grup trimetilsilil: $[CH_3-(CH_2)_m-CH-OTMS]^+$ i $[TMS-CH-(CH_2)_n-CH_2OTMS]^+$ els quals permeten localitzar la posició del grup alcohol secundari a la cadena hidrocarbonada. Altres fragments són: m/z 103 $[CH_2OSi(CH_3)_3]^+$, m/z 129 $[(CH_3)_3SiOCH_2CHCH_2]^+$ i m/z 149 (de Leeuw *et al.*, 1981; Volkman *et al.*, 1992).

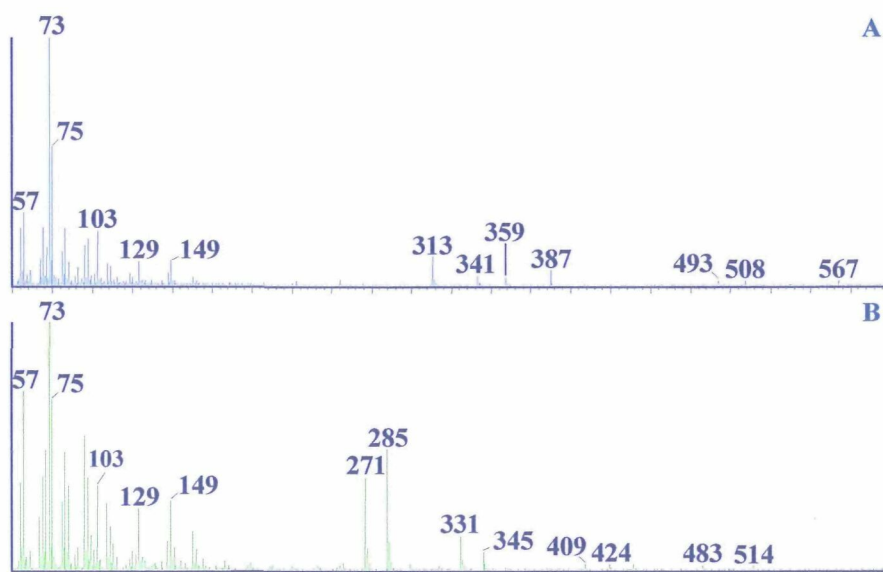


Figura 10: Espectres de masses dels isòmers trimetilsilil derivats dels alcandiols: 1,15-; 1,14- i 1,13-triacontadiol (**A**) i 1,12-; 1,11- i 1,10 tetracosandiol (**B**).

3.4.1.2.2 CETOALCANOLS

Amb el fragment (m/z 130) es mostren tres sèries de cetoalcohols: la primera distribució s'ha identificat a **Orce-7** i es caracteritza per la localització del grup carbonil en les posicions 10, 11 i 12, mentre que el grup hidroxil és terminal. Aquest primer grup de cetoalcohols mostra una distribució unimodal (**figura 11**), de predomini parell, que comprèn els homòlegs de C_{20} a C_{24} amb màxim entre C_{22} - C_{24} .

La correlació entre els cetoalcohols identificats i els diols suggereix que els primers es puguin haver format als sediments per oxidació dels diols (Shaw i Johns, 1986).

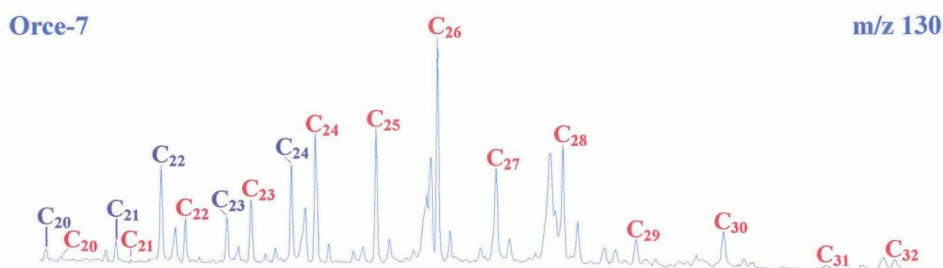


Figura 11: Distribució dels derivats sililats dels cetoalcanols (m/z 130) de la mostra **Orce-7**. Es distingeixen dues sèries diferents: la primera d'elles (C_n) es caracteritza per un presentar el grup carbonil en les posicions 10, 11, i 12 de la cadena hidrocarbonada, mentre que el grup alcohol és terminal. La segona sèrie de cetoalcohols (C_n) es diferencia de la darrera en la localització del grup carbonil ($\omega-1$), però el grup alcohol també és terminal.

Les 1-hidroxialcanones han estat descrites amb el grup carbonil situat en les posicions 12, 13, 14, 17, 19 des de C_{24} a C_{36} (ten Haven *et al.*, 1987a), 11, 12, 13, 14 i 15 per al C_{30} , en posició 15 i 16 per al C_{32} , en posició 13, 15, 17, 19 i 21 per al C_{34} i finalment, 13, 15, 17, 19 per al C_{36} (Versteegh *et al.*, 1997b).

Els cetoalcohols han estat descrits, juntament amb els alcandiols, en sediments marins (de Leeuw *et al.*, 1981; Morris i Brassell, 1988; McCaffrey *et al.*, 1991; Shanchun *et al.*, 1994; Madureira *et al.*, 1995; Hoefs *et al.*, 1995a,b, 1997; Leenders *et al.*, 1997; Schouten *et al.*, 1997a; Versteegh *et al.*, 1997a), en sediments lacustres (Cranwell *et al.*, 1987; Morris i Brassell, 1988; de las Heras, 1989; Bosch *et al.*, 1997) i en sediments fluvials (Nichols i Johns, 1986). Versteegh *et al.* (1997a) presenten un recull bibliogràfic dels cetoalcohols trobats tant en organismes com en sediments.

A la **figura 12a** es pot observar l'espectre de masses dels isòmers trimetilsilil derivats de l'1-hidroxi-11-tetracosanona i l'1-hidroxi-12-tetracosanona (**III**).



L'espectre de masses d'aquests compostos es caracteritza pel pic base m/z 75 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}]^+$, el fragment per pèrdua de metil $[\text{M}-15]^+$, el fragment m/z 143, dos fragments que es formen per transposició de McLafferty del grup carbonil: $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{OTMS})=\text{CH}_2]^+$, $[\text{CH}_2=\text{COH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OTMS}]^+$ i els derivats d'aquests: per pèrdua d'un grup metil i per transposició de McLafferty m/z 130 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{OTMS})\text{CH}_3]^+$ (de Leeuw *et al.*, 1981).

Una segona sèrie de cetoalcohols, fins ara mai descrita, s'ha trobat a **Orce-7** (figura 11) i **Benamaurel-1**. Es caracteritza per un grup carbonil situat a $(\omega-1)$ i el grup alcohol a l'extrem de la cadena hidrocarbonada. La distribució d'**Orce-7** és unimodal i comprèn els homòlegs de C_{20} a C_{32} . El predomini és parell a partir de l'homòleg C_{28} i el cetoalcohol més abundant és de vint-i-sis àtoms de carboni. En canvi, a **Benamaurel-1** només s'han trobat els homòlegs de C_{28} a C_{32} , la distribució presenta predomini parell i el cetoalcohol més abundant és C_{30} .

La presència dels homòlegs de massa molecular gran apunta a un possible origen algal, però sense excloure altres orígens.

A la figura 12b es pot observar l'espectre de masses del trimetilsilil derivat de la 30-hidroxi-2-triacontanona (IV).

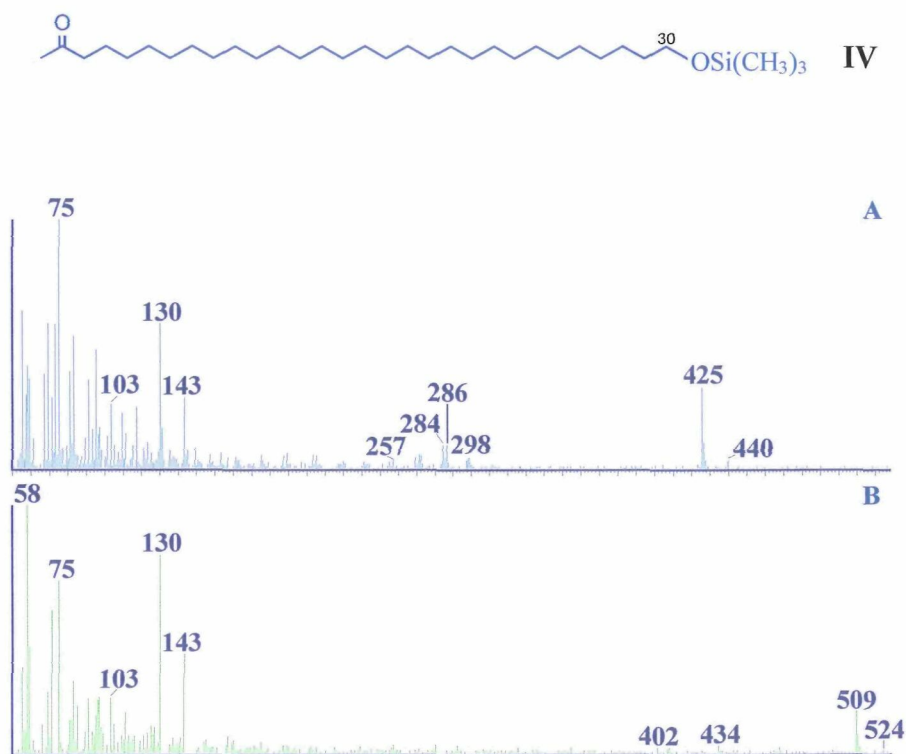


Figura 12: Espectres de masses dels isòmers trimetilsilil derivats de l'1-hidroxi-11-tetracosanona i l'1-hidroxi-12-tetracosanona (A) i del 30-hidroxi-2-triacontanona (B).

L'espectre de masses d'aquest grup de cetoalcohols es caracteritza per un pic base m/z 75 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}]^+$, l'ió $[M-15]^+$ (per pèrdua d'un metil), el fragment m/z 58 (transposició de McLafferty del grup carbonil), el fragment característic de la sèrie m/z 130 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{OTMS})\text{CH}_3]^+$, per transposició de McLafferty i el fragment m/z 143.

Finalment, la tercera sèrie de cetoalcohols tampoc mai descrita s'ha identificat a la mostra **Benamaurel-1**. Es caracteritza per presentar el grup carbonil a la posició dos i el grup hidroxil a les posicions: $(\omega-18)\text{-C}_{25}$; $(\omega-18)$ i $(\omega-17)\text{-C}_{26}$; $(\omega-18)$, $(\omega-17)$ i $(\omega-16)\text{-C}_{27}$; $(\omega-18)$, $(\omega-17)$ i $(\omega-16)\text{-C}_{28}$; $(\omega-18)$, $(\omega-17)$ i $(\omega-16)\text{-C}_{29}$; $(\omega-18)$, $(\omega-17)$, $(\omega-16)\text{-C}_{30}$; $(\omega-18)$ i $(\omega-17)\text{-C}_{31}$; $(\omega-18)\text{-C}_{32}$; $(\omega-18)\text{-C}_{33}$; $(\omega-18)\text{-C}_{34}$ i $(\omega-18)\text{-C}_{35}$, essent més abundants els homòlegs amb el grup alcohol localitzat en la posició $(\omega-18)$. La distribució comprèn els homòlegs de C_{25} a C_{35} , sense predomini parell/senar i amb un màxim al cetoalcohol de 31 àtoms de carboni. A la **figura 13** es pot veure el fragmentograma de masses m/z 130 que permet destacar la sèrie dels cetoalcohols.

Fins ara no han estat descrits els precursors d'aquests cetoalcohols. Però, es podria pensar que es formessin per oxidació dels alcandiols de la segona sèrie descrita anteriorment.

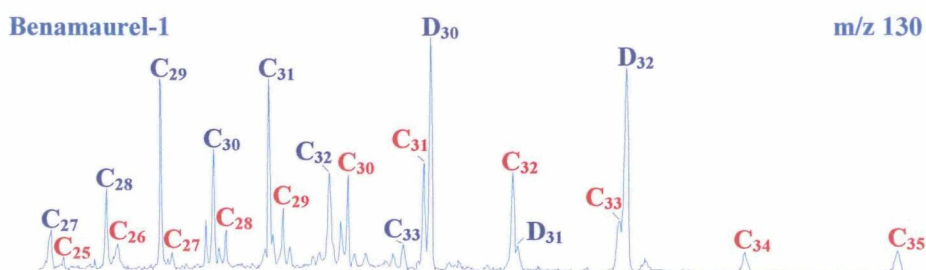
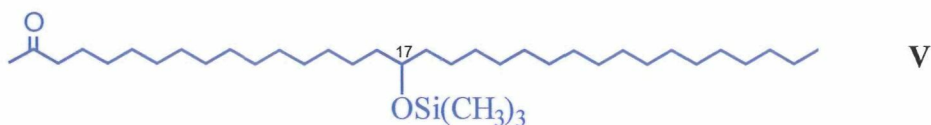


Figura 13: Distribució dels derivats silitats dels cetoalcanols (C_n , m/z 130) de la mostra **Benamaurel-1**. La sèrie homòloga està formada pels cetoalcohols amb el grup carbonil situat en el carboni dos i el grup hidroxil en les posicions: $(\omega-18)\text{-C}_{25}$; $(\omega-18)\text{-C}_{26}$; $(\omega-18)\text{-C}_{27}$; $(\omega-18)\text{-C}_{28}$; $(\omega-18)\text{-C}_{29}$; $(\omega-18)\text{-C}_{30}$; $(\omega-18)\text{-C}_{31}$; $(\omega-18)\text{-C}_{32}$; $(\omega-18)\text{-C}_{33}$; $(\omega-18)\text{-C}_{34}$ i $(\omega-18)\text{-C}_{35}$. Amb C_n s'indiquen els alcohols centrats il·lustrats en la **figura 7** i D_n són els 1,n-alcandiols silitats.

A la **figura 14** es mostra l'espectre de masses dels trimetilsilil derivats del 17-hidroxi-2-tetatriacontanona (**V**) i dels isòmers 12-; 13- i 14-hidroxi-2-nonacosanona.



L'espectre de masses d'aquests compostos es caracteritza pel pic base m/z 73 $[(CH_3)_3Si]^+$, els fragments m/z 75 $[(CH_3)_2SiOH]^+$, m/z 58 (transposició de McLafferty del grup carbonil), el fragment característic d'aquests cetoalcohols m/z 130 (per transposició de McLafferty) $[CH_2C(OTMS)CH_3]^+$, $[M-15]^+$ (pèrdua de metil) i els trencaments en alfa respecte al grup trimetilsilil: $[CH_3-CO-(CH_2)_m-CH-OTMS]^+$ i $[TMS-CH-(CH_2)_n-CH_3]^+$ els quals permeten localitzar la posició del grup alcohol. Altres fragments menys importants són: m/z 103 $[CH_2OSi(CH_3)_3]^+$, m/z 129 $[(CH_3)_3SiOCH_2CHCH_2]^+$ i m/z 143 (de Leeuw *et al.*, 1981).

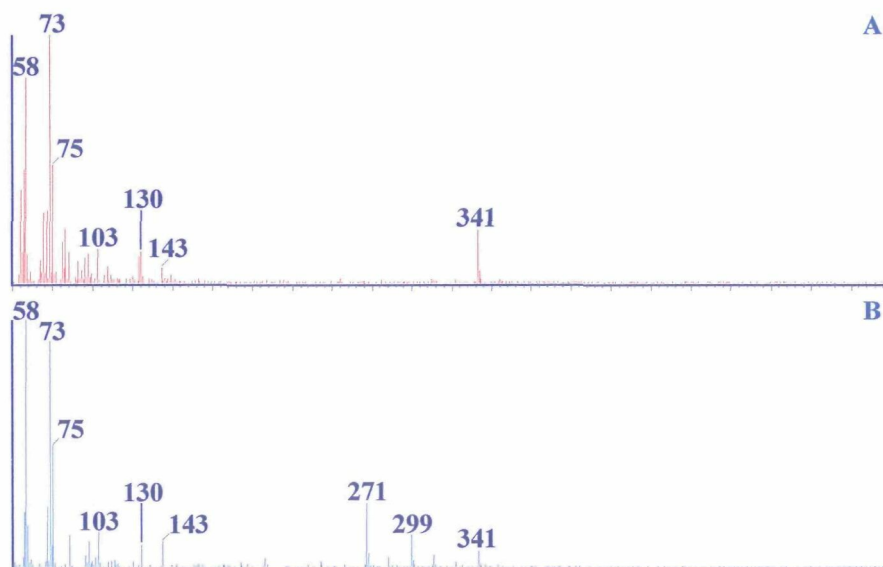


Figura 14: Espectres de masses dels trimetilsilil derivats del 17-hidroxi-2-tetratriacontanona (A) i dels isòmers 12-; 13- i 14-hidroxi-2-nonacosanona (B).