

# PROXIES DE TEMPERATURA I PLUVIOSITAT PER A LA RECONSTRUCCIÓ CLIMÀTICA A LA PENÍNSULA IBÈRICA

Autor: Ferran Colomer Ventura    Tutor: Antoni Rosell Melé

FACULTAT DE CIÈNCIES  
SECCIÓ DE CIÈNCIES AMBIENTALS

---

**Paraules clau:** lípids alquilats, alcans, proxies, precipitació, temperatura, ACL, CPI, Península Ibèrica.

**Abstract:** In order to evaluate the alkyl lipids as proxies for temperature and precipitation in the Iberian Peninsula 23 soil samples were analyzed from different parts of Spain. The study of these cuticular biomarkers was done through the identification and quantification of content in the samples, the calculation of various parameters such as carbon preference index (CPI), average chain length (ACL) or the loss of organic matter by ignition (LOI), and the search for statistical correlations between climatic variables of sampling locations and the results. They conclude affirmatively that the alkyl lipids are useful as higher plant cuticular biomarkers and have significant potential as proxies of precipitation in the Iberian Peninsula.

**Resum:** Amb la finalitat d'avaluar els lípids alquilats com a proxies de precipitació i temperatura a la Península Ibèrica, s'han analitzat 23 mostres de sòls de diferents punts del territori espanyol. L'estudi d'aquests biomarcadors cuticulars s'ha fet a través de la identificació i quantificació del seu contingut a les mostres, el càlcul de diversos paràmetres com l'índex de preferència de carboni (CPI), la longitud mitjana de cadena (ACL) o la pèrdua de matèria orgànica per ignició (LOI), i la recerca de correlacions estadístiques entre les variables climàtiques dels punts de mostreig i els resultats obtinguts. Aquests conclouen amb el fet de que els lípids alquilats són útils com a biomarcadors cuticulars de plantes superiors i tenen un potencial significatiu com a proxies de precipitació a la Península Ibèrica.

**Resumen:** Con la finalidad de evaluar los lípidos alquilados como proxies de precipitación y temperatura en la Península Ibérica, se han analizado 23 muestras de suelos de distintos puntos del territorio español. El estudio de estos biomarcadores cuticulares se ha hecho mediante la identificación y cuantificación de su contenido en las muestras, el cálculo de varios parámetros como el índice de preferencia de carbono (CPI), la longitud mediana de cadena (ACL) o la pérdida de materia orgánica por ignición (LOI), y la búsqueda de correlaciones estadísticas entre las variables climáticas de los puntos de muestreo y los resultados obtenidos. Estos concluyen con el hecho de que los lípidos alquilados son útiles como biomarcadores cuticulares de plantas superiores y que tienen un potencial significativo como proxies de precipitación en la Península Ibérica.

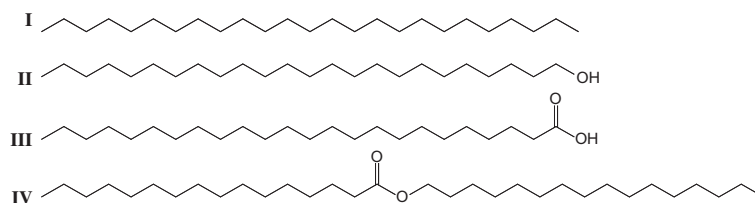
## 1. INTRODUCCIÓ

El nostre planeta conté nombroses evidències de la seva història climàtica en multitud de registres, l'anàlisi d'aquests proporciona la informació necessària per reconstruir el clima del

passat i realitzar projeccions sobre el clima del futur. Una d'aquestes evidències són les substàncies lipídiques d'origen vegetal conegudes com a lípids alquilats.

L'adaptació de les plantes a la vida terrestre, i per tant a la colonització d'aquest medi, va ser marcada per l'aparició, entre d'altres factors, d'una cutícula cerosa present en l'epidermis herbàcia de parts de la planta en contacte amb l'atmosfera que actuava de barrera contra la pèrdua d'aigua. Una barrera que a la vegada havia de ser eficient, transparent per permetre el pas de la radiació fotosintèticament activa, flexible i alhora auto-reparable.

Químicament, les ceres estan formades principalment pel grup dels lípids alquilats, constituït per hidrocarburs alifàtics de cadena llarga anomenats alcans (n-alcans), alcanols (n-alcanols, hidrocarburs amb un grup funcional alcohol), àcids alcanòics (n-alcanoic àcids, hidrocarburs amb un grup funcional carboxil) i èsters cerosos (èsters d'àcids grassos i alcohol) (Diefendorf, Freeman, Wing, & Graham, 2011; Eglinton & Hamilton, 1950; Kolattukduy, 1966, 1970). Aquests compostos són útils com a biomarcadors degut al fet de que la seva longitud de cadena varia en funció de les condicions de precipitació i temperatura en les quals s'han sintetitzat, proporcionant d'aquesta manera un proxy referent a les condicions climàtiques continentals. En el cas dels alcans, les cadenes solen tenir un nombre imparell de carbonis i una longitud, d'entre 23 i 35 carbonis (n-C<sub>23</sub> i n-C<sub>35</sub>). Pel que fa a alcanols i àcids alcanòics, s'observa una predominança de cadenes amb un nombre parell de carbonis. En aquest sentit, s'utilitzen la longitud mitjana de la cadena (*Average Chain Length*, ACL) i l'índex de preferència del carboni (*Carbon Preference Index*, CPI) per interpretar la informació continguda en els lípids alquilats.



**Figura 1:** Estructures dels lípids alquilats, I: n-alcans (n-C<sub>25</sub>), II: n-alcanols (n-C<sub>24</sub>), III: n-alcanoic àcids (n-C<sub>24</sub>) i IV: èsters cerosos. Font: (Diefendorf et al., 2011).

L'índex de Preferència de Carboni o CPI s'utilitza per observar la degradació que han sofert els lípids alquilats degut a processos diagènics. Aquest índex es essencialment una representació numèrica del grau de conservació de longitud de la cadena biològica original dels geolípids i permet establir l'origen dels hidrocarburs, diferenciant entre aportacions de plantes o aportacions bacterianes i petrogèniques. L'aportació d'alcans per part de plantes superiors correspon a valors de CPI superiors a 4, mentre que valors propers a 1 corresponen a un origen petrogènic. La utilitat del CPI com a indicador climàtic radica en el fet de que permet atribuir valors baixos de l'índex a ambients calents i humits que afavoreixen la degradació de la matèria orgànica, mentre que valors alts de l'índex corresponen a climes freds i secs que dificulten la descomposició d'aquesta. D'aquesta manera, l'índex es pot utilitzar com a proxy paleoclimàtic de precipitació i temperatura.

La longitud mitjana de cadena o ACL és una paràmetre que descriu el nombre mig d'àtoms de carboni que contenen les molècules del lípid que estiguem estudiant. En alcans la mitjana es fa amb els carbonis imparells mentre que en alcanols i àcids alcanòics amb els parells. Tot i que no existeixen estudis específics, una major longitud de cadena dels alcans pot indicar que s'han sintetitzat en climes tropicals o càlids, tot i que també pot suggerir que ho han fet sota condicions d'estrès hídric en resposta a elevades temperatures i sequera, ja que es considera que la planta tendeix a afegir molècules amb una major longitud de cadena evitar la pèrdua d'aigua. Per altra banda, longituds de cadena relativament més curtes podrien ser evidències de climes més freds i humits, en els quals el manteniment del balanç hídric no és tant estricte. Aquestes evidències permeten considerar els biomarcadors cuticulars com proxies de temperatura i precipitació continental (Cranwell, 1973, 1981; Gagosian & Peltzer, 1986; Poynter, 1989).

De manera similar a d'altres paràmetres que avaluen la longitud de cadena dels alcans, com el CPI i l'ACL, la relació  $C_{31}/C_{27}$  es pot utilitzar en alcans com a índex que avalua la variabilitat de la longitud de cadena en resposta a les condicions climàtiques. Tal i com s'ha explicat anteriorment les plantes tendeixen a afegir compostos amb major longitud de cadena en condicions de sequedat per tal d'evitar la pèrdua excessiva d'aigua, d'aquesta manera, la relació pren valors baixos en condicions d'humitat altes (major proporció de  $C_{27}$ ) i valors alts en ambients més secs (major proporció de  $C_{31}$ ).

## 1.1 Objectius

Aquest projecte de final de carrera s'ha desenvolupat en el marc del projecte TETRACLIM (Tetraether membrane and alkyl lipids in Iberian lakes as proxies for continental reconstruction) que realitza l'ICTA (Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals). L'objectiu del projecte TETRACLIM és obtenir reconstruccions quantitatives a resolució decadal de climes continentals (temperatura i precipitació) a la Península Ibèrica a partir de registres lacustres de l'Holocè. La contribució d'aquest projecte de final de carrera ha estat l'assaig de biomarcadors climàtics sobre una col·lecció de mostres de sòls de tot Espanya properes als llacs estudiats al projecte TETRACLIM. S'han estudiat un tipus de biomarcadors coneguts com a lípids alquilats amb la finalitat de:

- Avaluar si els sòls esdevenen una font fiable per a la recerca i quantificació de lípids alquilats.
- Observar si les relacions existents entre lípids alquilats i variables climàtiques es poden aplicar a la Península Ibèrica.
- Determinar si els lípids alquilats són una font fiable per a la reconstrucció de canvis en la temperatura i precipitació a la Península Ibèrica.
- Comprovar la viabilitat dels lípids alquilats com a biomarcadors cuticulars de plantes superiors.
- Observar si el tipus de vegetació que evidencia la senyal dels lípids correspon a la vegetació potencial del punt de mostreig.

## 2. ÀMBIT D'ESTUDI

Les 23 mostres analitzades provenen de sòls de diferents punts d'Espanya recollits l'Octubre de 2011. La selecció dels punts de mostreig s'ha fet en base a dos criteris, en primer lloc, la proximitat dels punts de mostreig als llacs considerats àmbit d'estudi pel projecte TETRACLIM, de tal manera que s'obtingui informació de les mateixes conques sedimentàries. En segon lloc, la representativitat de les ubicacions escollides de les diferents condicions climàtiques regionals que es donen al territori espanyol, especialment pel que fa a la pluviositat.

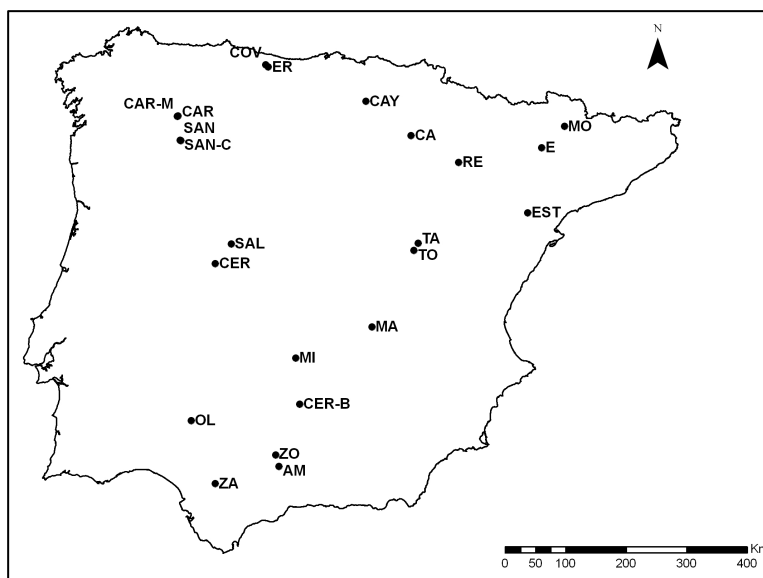


Figura 2: Ubicació dels punts de mostreig. Font: elaboració pròpia.

## 3. METODOLOGIA

El procés d'anàlisi de lípids alquilats consta de diverses etapes, prèviament a la manipulació estrictament de laboratori s'ha realitzat una preparació que ha consistit en l'eliminació del material groller i la homogeneïtzació de la totalitat de la mostra, per tal de que les petites fraccions destinades a l'anàlisi fossin representatives del conjunt real.

Tot seguit es d'una extracció al microones: s'agafa una mostra, es pesen 10 grams i s'introdueixen a l'interior del recipient juntament amb els patrons i 50mL de dissolvent d'extracció diclorometà:metanol (3:1). Al microones, es realitza una rampa d'augment de la temperatura fins a 70°C en dos minuts i mig, aplicant una potència de 1200W, a continuació es manté aquesta temperatura durant cinc minuts i s'inicia el refredament. Posteriorment s'extreu el contingut d'aigua que puguin contenir les mostres mitjançant una columna de sulfat de sodi ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) i es concentren les mostres mitjançant evaporació al Rotavapor a una temperatura de 25°C. Es trasllada el concentrat a un tub d'assaig i es centrifuga a 1500 rpm durant 10 minuts.

A continuació, es realitza el fraccionament mitjançant cromatografia (adaptat de Gale Bateman & Jenkins). La fase estacionària utilitzada ha estat aminopropil i s'han utilitzat tres dissolvents per tal d'aplicar addicionalment un gradient de polaritat, la fase mòbil doncs, estava formada per (de menys polar a més polar): cloroform:2-propanol (2:1), àcid acètic en dietilèter (2% V/V) i metanol.

Les fraccions resultants s'analitzen mitjançant un cromatògraf de gasos acoblat a un espectròmetre de masses. S'injecta la mostra amb un injector INLET a 300°C en mode Splitless, aquesta es desplaça mitjançant un flux d'heli que actua com a fase mòbil, facilitant el transport de la mostra a través de la columna. Inicialment s'aplica un flux d'heli de 0.4ml/min durant 0,9 minuts i posteriorment s'augmenta a 2ml/min. Dins de la columna les mostres estan a 70°C durant 2 minuts i a continuació augmenta la temperatura fins a 320°C, a raó de 6°C/min, aquesta temperatura es mantindrà durant 20 minuts. D'aquesta manera, els diferents components s'aniran separant en funció del seu temps de retenció fins a sortir per la línia de transferència, que també està a 320°C, i entrar al detector. Una cop les mostres han passat pel detector s'obté el cromatograma corresponent a través del qual es farà la identificació i quantificació dels compostos.

Complementàriament a l'anàlisi molecular també s'ha determinat la quantitat de matèria orgànica total mitjançant la tècnica *Loss on ignition* (LOI) o pèrdua per ignició (adaptat de Heiri et al., 2001). La pèrdua de pes durant les reaccions es pot apreciar senzillament pesant la mostra abans i després de cada reacció i és proporcional a la quantitat de matèria orgànica i carbonats presents a la mostra.

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Mostra	Alcans		Alcanols		Àcids alcanòics		Ratio C <sub>31</sub> /C <sub>27</sub>	LOI (%)	Precipitació (mm)	T mitjana (°C)
	ACL	CPI	ACL	CPI	ACL	CPI				
AM	31,6	8,8	28,1	14,7	24,1	5,6	12,58	3,74	505	16
CA	30,2	7,9	28,7	32,0	24,1	6,7	4,25	2,46	450	13
CAR	28,4	18,4	29,0	28,5	25,5	3,4	0,23	8,98	886	12
CAR-M	30,0	11,6	29,2	26,9	24,6	3,9	5,91	3,62	948	12
CAY	30,5	19,6	28,5	33,1	24,3	3,4	7,63	10,32	471	11
CER	30,0	8,6	28,0	57,4	24,7	6,4	3,42	18,29	866	12
CER-B	29,6	9,7	28,2	21,4	24,4	5,4	2,93	2,34	771	15
COV	30,6	10,9	28,7	54,1	25,3	2,9	8,65	6,31	1455	12
E	30,2	11,1	28,7	28,8	24,5	5,0	7,88	5,83	494	14
ER	30,9	10,6	28,9	24,4	25,4	3,5	8,26	6,15	995	10
EST	30,4	4,5	28,7	3,2	23,9	10,1	3,73	1,51	415	14
MA	30,3	5,0	28,9	17,6	24,5	6,9	2,57	1,34	416	14
MI	29,9	12,6	28,9	49,2	24,3	5,7	3,05	2,73	532	14
MO	29,2	11,1	28,2	13,9	25,0	3,4	1,67	7,61	805	9
OL	29,4	10,5	28,2	22,4	24,6	4,7	2,92	2,56	776	16
RE	30,9	8,4	27,2	n.d	25,3	10,0	5,18	2,15	405	15
SAL	30,0	9,6	29,6	39,3	24,6	3,4	3,32	3,09	593	11
SAN	29,0	8,6	27,8	21,7	25,3	3,8	0,87	5,99	1235	10
SAN-C	29,5	7,8	27,9	7,7	23,9	3,2	1,86	4,64	1255	10
TA	30,0	6,6	28,4	20,3	24,7	5,1	3,01	5,77	716	10
TO	29,8	9,8	27,0	21,4	24,8	4,3	4,40	7,78	1002	11
ZA	29,6	9,9	29,2	26,7	24,5	4,0	2,69	2,58	611	18
ZO	31,2	8,3	28,1	12,1	24,2	4,6	10,15	1,81	520	17

#### 4.1 Origen dels lípids alquilats

L'anàlisi de les extraccions de lípids alquilats realitzades als sòls mostrejats presenta els patrons característics de distribució per alcans, alcanols i àcids alcanòics.

En alcans, el rang de longitud en totes les mostres està comprès entre n-C<sub>19</sub> i n-C<sub>35</sub>, amb un clar predomini de cadenes amb un nombre imparell de carbonis respecte a les cadenes amb nombre parell i un màxim (C<sub>MÀX</sub>) a n-C<sub>29</sub>, n-C<sub>31</sub> o n-C<sub>33</sub> essent el nonacosà el més abundant en dotze de les mostres, seguit del hentricontà en nou mostres, i finalment tritricontà en dues mostres. Les concentracions totals d'alcans que presenten les mostres varien entre 2 – 174 µg/g de mostra. L'índex de preferència de carboni (CPI) oscil·la entre 4,5 i 19,6. En la determinació de la longitud mitjana de cadena (ACL) s'han obtingut valors compresos entre 28,4 i 31,6 carbonis per cadena.

D'aquesta manera, podem afirmar que la distribució d'alcans, la preferència de cadenes amb un nombre imparell de carboni, els màxims situats a n-C<sub>29</sub>, n-C<sub>31</sub> o n-C<sub>33</sub>, els valors de CPI superiors a 4 i les longituds mitjanes de cadena (ACL), evidencien que els alcans trobats en les mostres provenen de plantes vasculares (superiors).

També s'ha pogut detectar la presència d'una possible contaminació d'origen petrogènic en les mostres EST i MA, que també pot haver contribuït al fet de que aquestes dues mostres presentin els valors més baixos de l'índex CPI (4,5 i 5,0 respectivament) més propers al llindar indicatiu d'origen petrogènic. La causa d'aquesta contaminació possiblement s'explica en les característiques de la zona de mostreig, que en ambdós casos presentava evidències de la influència antròpica sobre l'entorn, principalment a través d'activitats agrícoles.

En el cas dels alcanols s'observa un rang de distribució entre n-C<sub>16</sub>OH i n-C<sub>34</sub>OH, amb una clara preferència per cadenes amb un nombre parell de carbonis respecte a imparells i amb un màxim (C<sub>MÀX</sub>) n-C<sub>26</sub>OH en 17 mostres i n-C<sub>24</sub>OH en 6 mostres. Les concentracions totals d'alcanols obtingudes oscil·len entre 2 – 124 µg/g de mostra. El càlcul de l'índex de preferència de carboni (CPI) mostra valors superiors a 4 en totes les mostres excepte una (EST), amb un rang d'entre 3,2 i 57,4. Els resultats del càlcul de la longitud mitjana de cadena (ACL) mostren un rang d'entre 27,0 i 29,6 carbonis per cadena.

Podríem considerar que la preferència de cadenes amb nombre parell de carbonis respecte a imparells i els valors de CPI i ACL són indicatius d'un origen en plantes superiors. En el cas de la mostra EST és difícil determinar-ne l'origen dels alcanols, ja que possiblement l'índex CPI s'ha vist alterat per la manca de diversos compostos necessaris a la fórmula i també per l'anòmala alta abundància d'alcanols amb una longitud de cadena de 27 carbonis. Aquestes complicacions poden ser degudes a la contaminació d'origen antròpic que ja s'havia posat de manifest en la mateixa mostra pels alcans. També cal mencionar el cas de la mostra RE, en la que la presència de únicament cinc alcanols diferents ha fet impossible determinar aquest índex.

Pel que fa als àcids alcanòics les distribucions estan compreses entre n-C<sub>14</sub>COOH i n-C<sub>30</sub>COOH, es pot observar també la mateixa preferència de parells respecte a imparells

observable en alcanols. Les seves distribucions oscil·len entre n-C<sub>14</sub>COOH i n-C<sub>30</sub>COOH amb un màxim n-C<sub>22</sub>COOH en 19 mostres i n-C<sub>24</sub>COOH en 4 mostres. Les concentracions detectades tenen un rang d'entre 28 – 3.769 µg/g. L'índex de preferència de carboni (CPI) mostra valors d'entre 2,9 i 10,1. La determinació de la longitud mitjana de cadena (ACL) dels àcids alcanòics de les mostres presenta valors que oscil·len entre 23,9 i 25,5 carbonis per cadena.

En aquest cas és més difícil avaluar l'origen dels àcids alcanòics, ja que els valors més baixos obtinguts en el càlcul del CPI i l'ACL ens indiquen que aquests compostos han patit processos d'alteració microbiana i diagenètica. Tot i així, existeix una clara evidència de preferència de cadenes de carboni amb un nombre parell d'àtoms respecte a imparells i tenint en compte que la naturalesa química d'aquestes substàncies les fa més susceptibles a la degradació (que sabem que s'ha produït degut als valors baixos de CPI i ACL) podem afirmar doncs, que els àcids alcanòics de les mostres provenen de plantes superiors.

En conclusió, les característiques dels alcans, alcanols i àcids alcanòics trobats a les mostres, permeten afirmar que aquests compostos són indicadors de la presència de plantes superiors i per tant es poden utilitzar com a biomarcadors de presència d'aquest tipus de vegetació.

#### **4.2 Lípids alquilats com a proxies climàtics**

Per a l'estudi de la viabilitat dels lípids alquilats com a proxies s'ha procedit a analitzar la relació estadística entre els valors dels diferents paràmetres climàtics dels punts de mostreig (latitud, temperatura, precipitació, etc.) i els resultats obtinguts dels diferents paràmetres calculats a les mostres (CPI, ACL, relació C<sub>31</sub>/C<sub>27</sub> i LOI). S'ha utilitzat el programa SPSS Statistics per analitzar les correlacions bilaterals entre les diverses variables. Com que les dades no seguien una distribució normal i incloïen valors extrems, s'ha calculat el coeficient de correlació de Spearman, essent, en aquest cas, el mètode estadístic més apropiat.

Observant els resultats obtinguts, s'ha trobat una correlació negativa entre la precipitació i la longitud mitjana de cadena en alcans ( $\rho = -0,496$   $\alpha = 0,05$ ), és a dir quan la precipitació augmenta la longitud de cadena disminueix. Aquest resultat és coherent amb el fet de que les plantes tendeixen a sintetitzar alcans amb una longitud de cadena més llarga sota condicions d'estrès hídric i en resposta a l'increment de temperatura, i ens permet afirmar que la longitud mitjana de cadena d'alcans serveix com a proxy per a la caracterització de la precipitació en una zona determinada.

Pel que fa a l'índex CPI cal destacar la correlació negativa que apareix amb la precipitació en el cas dels àcids alcanòics ( $\rho = -0,688$   $\alpha = 0,01$ ), aquesta possiblement s'explica pel fet de que una major precipitació afavoreix la degradació de la matèria orgànica per part

dels organismes i els processos diagenètics, fet que implicarà un CPI més baix. Per tant, en el cas dels àcids alcanòics, el CPI podria ser útil com a proxy de precipitació.

En l'anàlisi estadístic de paràmetres relacionats amb la temperatura, com la temperatura anual mitjana, la temperatura mínima mitjana anual i la temperatura màxima mitjana anual, no s'han trobat correlacions significatives amb els lípids alquilats.

En el cas de la relació  $C_{31}/C_{27}$  calculada en alcanos, apareix una correlació negativa amb la precipitació ( $\rho=-0,600$   $\alpha=0,05$ ), és molt interessant la obtenció d'aquesta correlació perquè corrobora la idea de que aquesta ratio pren valors baixos en condicions d'humitat altes i valors alts en condicions àrides i, per tant, podria esdevenir un proxy de precipitació.

Els resultats obtinguts ens permeten afirmar que els paràmetres calculats en lípids alquilats presenten un potencial significatiu com a proxies climàtics, principalment en la predicció de la precipitació. S'ha pogut comprovar com els índex ACL, CPI i la relació  $C_{31}/C_{27}$  són útils com a proxies paleoclimàtics de precipitació, principalment quan s'apliquen a lípids alquilats com els àcids alcanòics i els alcanos.

### 4.3 Loss on ignition

En la determinació de la pèrdua de matèria orgànica per ignició s'han obtingut valors molt variats compresos entre 1,34 – 18,29 %. Els valors més baixos han sigut 1,34 i 1,51, obtinguts de les mostres MA i EST respectivament, cal destacar que aquests dos resultats poden haver tingut una influència significativa de les activitats agrícoles que es duïen a la zona i que per tant contribueixen a la disminució de la matèria orgànica.

L'aplicació de l'anàlisi estadístic als resultats obtinguts de la pèrdua per ignició mostren algunes correlacions destacables. S'ha observat una correlació positiva amb els valors de precipitació ( $\rho=0,591$   $\alpha=0,01$ ), aquest fet és perfectament coherent amb la idea de que indrets amb més precipitació tenen una productivitat de matèria orgànica major i per tant presenten valors més elevats de LOI. En aquesta línia també s'ha trobat una lleugera correlació positiva amb la latitud ( $\rho=0,509$   $\alpha=0,05$ ), que s'explicaria amb el fet de que a la península ibèrica els punts de mostreig d'una latitud més elevada corresponen als de precipitacions més elevades i amb major productivitat tal com s'ha explicat anteriorment. També s'ha obtingut una correlació negativa amb la temperatura mitjana ( $\rho=-0,648$   $\alpha=0,01$ ), resultat totalment lògic si es té en compte la idea de que en llocs molt càlids la producció de matèria orgànica és menor i per tant s'obtenen valors més baixos del LOI.

Les correlacions existents entre aquests tres paràmetres climàtics i la determinació de la matèria orgànica total es manifesta de forma global amb una correlació amb la zona fitogeogràfica ( $\rho=-0,800$   $\alpha=0,01$ ), zones que amb una vegetació potencial variable segons les característiques climàtiques que s'hi donen. En aquest cas, la correlació negativa evidencia valors baixos del LOI si les ubicacions són seques i caloroses, corresponents a terrenys poc productius normalment ubicats al sud de la península ibèrica, i valors alts del LOI en ubicacions



més temperades i humides, pròpies del nord de la península i amb major productivitat de matèria orgànica.

Una altre relació interessant que s'ha pogut obtenir és la existent entre aquest paràmetre i el CPI d'alcans, amb el qual es dona una correlació positiva ( $\rho=0,538$   $\alpha=0,01$ ) i de la qual podem extreure que contingut de matèria orgànica està, lògicament, estretament relacionat amb el grau de degradació que ha patit el sòl.

## 5. CONCLUSIONS

Una vegada finalitzat l'estudi de biomarcadors cuticulars continguts en les mostres de sòls de diferents punts de la Península Ibèrica podem concloure que:

- Els sòls són un recurs útil per a la recerca de biomarcadors cuticulars de plantes superiors. S'ha pogut detectar la presència de diferents tipus de lípids alquilats amb una estructura química característica i que ofereixen una aproximació al tipus de vegetació de la qual provenen i el grau de degradació que han patit. Són per tant una font d'informació directa de la presència o absència de plantes superiors en un ecosistema.
- L'anàlisi estadístic aplicat entre diversos paràmetres d'aquests biomarcadors i diferents variables climàtiques, ha permès obtenir correlacions significatives que posen de manifest la relació entre els lípids alquilats i les característiques del clima d'una zona. Aquestes correlacions s'han manifestat principalment amb la precipitació, motiu pel qual, s'ha pogut comprovar que la longitud mitjana de cadena en alcans, l'índex de preferència de carboni dels àcids alcanòics i la relació  $C_{31}/C_{27}$  en alcans varien en funció dels règims pluviomètrics de la zona. Aquests resultats, permeten afirmar que els biomarcadors analitzats podrien ser molt útils com a proxies paleoclimàtics de precipitació a la Península Ibèrica.
- El contingut de matèria orgànica total expressat com a pèrdua per ignició (LOI) presenta una correlació directa amb el grau de descomposició de la matèria orgànica del sòl. Aquesta tècnica pot contribuir a comprendre juntament amb les dades obtingudes del CPI les característiques climàtiques que han condicionat la degradació de la matèria orgànica. Per altra banda, les correlacions obtingudes entre aquest paràmetre i variables com la latitud, la temperatura i la precipitació, evidencien que les zones amb una condicions més favorables per a una alta productivitat de matèria orgànica presentaran valors més elevats del LOI.
- No s'han trobat correlacions significatives entre la composició i estructura dels lípids alquilats i les variacions de temperatura en els punts de mostreig.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- Cranwell, P. A. (1973). Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwater Biology*, 3, 259-265.
- Cranwell, P. A. (1981). Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment. *Organic Geochemistry*, 3, 79-89.
- Diefendorf, A. F., Freeman, K. H., Wing, S. L., & Graham, H. V. (2011). Production of n-alkyl lipids in living plants and implications for the geologic past. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(23), 7472-7485. doi:10.1016/j.gca.2011.09.028
- Eglinton, G., & Hamilton, R. J. (1950). Leaf Epicuticular Waxes. *Science*, 156.
- Gagosian, R. B., & Peltzer, E. T. (1986). The importance of atmospheric input of terrestrial organic matter to deep sea sediments. In: Leythaeuser, D., Rullkötter, J. (Eds.). *Pergamon Press Oxford*, 661-669.
- Gale Bateman, H., & Jenkins, T. C. (1997). Method for Extraction and Separation by Solid Phase Extraction of Neutral Lipid , Free Fatty Acids , and Polar Lipid from Mixed Microbial Cultures. *Journal of agricultural and food*, (45), 132-134.
- Heiri, O., Lotter, A. F., & Lemcke, G. (2001). Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of paleolimnology*, 25, 101-110.
- Kolattukduy, P. E. (1966). Biosynthesis of Surface Lipids. *Science*, 159.
- Kolattukduy, P. E. (1970). Biosynthesis of cuticular lipids.
- Poynter, J. G. (1989). Aeolian-derived higher plant lipids in the marine sedimentary records: links with paleoclimate. In: Leinen, M., Sarnthein, M. (Eds.). *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*, 435-462.