



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola Politècnica Superior d'Enginyeria
de Manresa



Tesi Doctoral

ESTUDI DE BIOMARCADORS LIPÍDICS EN PLANTES DE
LA CONCA MEDITERRÀNIA I LES SEVES IMPLICACIONS
GEOQUÍMIQUES EN SISTEMES AQUÀTICS

Josep Basas i Jaumandreu

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
ESCOLA POLITÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA DE MANRESA

Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals

Programa de Doctorat: Recursos Naturals i Medi Ambient

Director: Dr. Francesc Xavier de las Heras i Cisa

Manresa, setembre de 2015

*A la meva família, al meu avi Josep, que ja és mort, i,
al meu país, Catalunya, el que més estimo*

Índex

Agraïments	viii
Resum	x
Abstract	xi
Paraules clau	xii
Llistat de taules	xiii
Llistat de figures	xviii
Llistat d'abreujaments	xxxiv
Hipòtesi de treball	xxxv
Objectiu	xxxv
Contingut dels capítols	xxxvi
Preàmbul	1
1. Introducció	2
1.1. Determinació experimental de la composició de mesclures complexes	3
1.2. Metaboloma vegetal	6
1.3. La vegetació mediterrània	7
1.4. Les estructures aèries de les plantes	8
1.5. Biomarcadors	11
2. Classes de compostos químics identificades en les plantes estudiades	14
2.1. Compostos alifàtics	17
2.1.1. Alcans	19
2.1.1.1. <i>n</i> -Alcans	19
2.1.1.2. Alcans ramificats	30
2.1.2. <i>n</i> -Alquens	31
2.1.3. Alcohols	37
2.1.3.1. <i>n</i> -Alcanols	37

2.1.3.2. <i>n</i> -Alcohols secundaris	46
2.1.3.2.1. <i>n</i> -Alcan-10-ols	47
2.1.3.2.2. <i>n</i> -Alcan-11-ols	51
2.1.3.3. <i>n</i> -Alcandiols	53
2.1.3.3.1. <i>n</i> -1,3-Alcandiols	53
2.1.3.3.2. <i>n</i> -4,10-, <i>n</i> -5,10-, <i>n</i> -6,10- i <i>n</i> -7,10-Alcandiols	60
2.1.4. Àcids grassos	65
2.1.4.1. Àcids grassos saturats	65
2.1.4.2. Àcids grassos insaturats	72
2.1.5. Èsters dels àcids grassos	78
2.1.5.1. Èsters metílics dels àcids grassos	78
2.1.5.2. Èsters dels <i>n</i> -alcanols amb l'àcid pentanoic	82
2.1.6. Aldehids primaris	85
2.1.6.1. Compostos artefactes resultants de la sililació: forma enòlica dels aldehids alifàtics naturals	90
2.1.7. <i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	96
2.1.8. Àcids <i>n</i> - ω -dicarboxílics	103
2.1.9. <i>n</i> -Metilcetones	109
2.1.10. Amides alifàtiques	114
2.1.10.1. <i>n</i> -Alcanamides	114
2.1.10.2. <i>n</i> -Alquenamides	117
2.1.10.2.1. <i>n</i> -Alquenonitrils	122
2.1.11. Compostos derivats del glicerol	124
2.1.11.1. ω -Hidroxiacilèsters del glicerol	125
2.1.11.2. 1-Monoacilglicerols	130
2.1.11.2.1. 1-Monoacilglicerols d'àcid gras saturat	130
2.1.11.2.2. 1-Monoacilglicerols d'àcid gras insaturat	137
2.1.11.3. 2-Monoacilglicerols	141
2.1.11.3.1. 2-Monoacilglicerols d'àcid gras saturat	141
2.1.11.3.2. 2-Monoacilglicerols d'àcid gras insaturat	147
2.2. Compostos alicíclics i aromàtics	151
2.2.1. Terpens	152
2.2.1.1. Monoterpens	153
2.2.1.2. Sesquiterpens	155
2.2.1.3. Diterpens	157
2.2.1.3.1. Fitol	161
2.2.1.3.2. Derivats del fitol: fitadiens	163

2.2.1.4. Triterpens	169
2.2.1.4.1. Esterols	169
2.2.1.4.2. Triterpens pentacíclics	175
2.2.1.4.3. Esqualè	181
2.2.1.5. Tetraterpens: tocoferols	183
2.2.2. Compostos fenòlics	187
2.2.2.1. Àcids fenòlics i fenols	187
2.3. Altres metabòlits	200
3. Descripció cromatogràfica de les espècies de plantes estudiades	203
3.1. Plantes superiors	204
3.1.1. Angiospermes	204
3.1.1.1. Cànem (<i>Cannabis sativa</i> L.)	205
3.1.1.1.1. Flors i fruits	206
3.1.1.2. Vidalba (<i>Clematis vitalba</i> L.)	220
3.1.1.2.1. Fulles	221
3.1.1.3. Figuera (<i>Ficus carica</i> L.)	226
3.1.1.3.1. Fulles	226
3.1.1.4. Jonc marí (<i>Juncus maritimus</i> Lam.)	232
3.1.1.4.1. Tija	233
3.1.1.4.2. Fruits	236
3.1.1.5. Olivera (<i>Olea europaea</i> L.)	240
3.1.1.5.1. Fulles	240
3.1.1.6. Canyís (<i>Phragmites australis</i> Cav. ≡ <i>Phragmites communis</i> Trin.)	247
3.1.1.6.1. Fulles	249
3.1.1.6.2. Inflorescències	255
3.1.1.7. Àlber (<i>Populus alba</i> L.)	261
3.1.1.7.1. Fulles	262
3.1.1.8. Pollancre (<i>Populus nigra</i> L.)	267
3.1.1.8.1. Fulles	268
3.1.1.9. Albercoquer (<i>Prunus armeniaca</i> L.)	273
3.1.1.9.1. Fulles	273
3.1.1.10. Falsa acàcia (<i>Robinia pseudoacacia</i> L.)	278
3.1.1.10.1. Fulles	279
3.1.1.11. Gavarrera (<i>Rosa canina</i> L.)	285
3.1.1.11.1. Fulles	286

3.1.1.12.	Sàüc (<i>Sambucus nigra</i> L.)	292
3.1.1.12.1.	Fulles	293
3.1.1.12.2.	Inflorescències	299
3.1.1.13.	Jonc boval (<i>Scirpus holoschoenus</i> L.)	306
3.1.1.13.1.	Tija	307
3.1.1.13.2.	Inflorescències	312
3.1.1.14.	Tamariu o gatell (<i>Tamarix canariensis</i> Willd.)	319
3.1.1.14.1.	Fulles	320
3.1.1.15.	Om (<i>Ulmus minor</i> Mill.)	328
3.1.1.15.1.	Fulles	329
3.1.1.16.	Parra (<i>Vitis vinifera</i> L.)	334
3.1.1.16.1.	Fulles	335
3.1.2.	Gimnospermes	340
3.1.2.1.	Xiprer de Leyland (x <i>Cupressocyparis leylandii</i> (Jacks. et Dall.) Dall.)	340
3.1.2.1.1.	Fulles	341
3.1.2.2.	Ginebró (<i>Juniperus communis</i> L.)	345
3.1.2.2.1.	Agulles	347
3.1.2.3.	Pi blanc (<i>Pinus halepensis</i> Mill.)	355
3.1.2.3.1.	Fulles	356
3.2.	Plantes inferiors (≡ criptògames vasculars)	360
3.2.1.	Pteridòfits (≡ falgueres)	360
3.2.1.1.	Capil·lera (<i>Adiantum capillus-veneris</i> L.)	360
3.2.1.1.1.	Frondes	361
3.2.1.1.2.	Tiges	364
3.2.2.	Briòfits	368
3.2.2.1.	Molsa <i>Pseudoscleropodium purum</i> Hedw.	368
3.2.2.1.1.	Fil·loides	369
3.3.	Algues	373
3.3.1.	El cinell (<i>Cladophora glomerata</i> L.) i una alga epífita <i>Cocconeis</i> spp.	373
3.3.1.1.	Tal·lus	374
4.	Biomarcadors de plantes en l'aigua i els sediments de sistemes aquàtics	378
4.1.	Torrent Salat d'Horta d'Avinyó (Bages)	379
4.1.1.	Sediment òxic superficial	387
4.1.2.	Sediment anòxic	402
4.1.3.	Aigua	417

4.1.4. Conclusions	429
4.2. Salines de Cambrils del Solsonès (Solsonès)	431
4.2.1. Aspectes generals	431
4.2.2. Sediment de les basses d'extracció industrial de sal	431
4.2.3. Sediment del substrat situat sota d'un molí de sal	433
4.3. Estany de laminació del Campus de Castelldefels (Baix Llobregat)	434
4.3.1. Aspectes generals	434
4.3.2. Sediment	434
4.4. Llac del Parc de l'Agulla de Manresa (Bages)	438
4.4.1. Aspectes generals	438
4.4.2. Sediment	439
5. Materials i mètodes	441
5.1. Mostreig	441
5.2. Pretractament de les mostres	446
5.2.1. Pesada i trituració abrasiva	447
5.2.2. Extracció	447
5.2.2.1. Extracció líquid/sòlid (L/S) en continu	447
5.2.2.2. Extracció líquid/líquid (L/L) en continu	449
5.2.3. Assecatge de les mostres per a calcular-ne el pes sec	449
5.2.4. Derivatització	449
5.2.5. Cromatografia de gasos/espectrometria de masses (CG/EM)	450
5.3. Identificació dels compostos	450
5.4. Quantificació dels compostos	451
6. Conclusions	452
6.1. Treball de futur	453
Bibliografia	454
Annex	472

Agraïments

Vull expressar el meu agraïment a totes les persones que m'han ajudat a realitzar aquesta tesi.

Al meu Director de tesi, el Dr. Francesc Xavier de las Heras i Cisa per la confiança que em va donar des del primer moment per poder realitzar aquest treball sota la seva supervisió. Vull agrair-li molt tot el que m'ha ensenyat, la seva paciència i la dedicació que ha tingut. Moltíssimes gràcies per escoltar-me tantes vegades i per animar-me i aconsellar-me valuosament quan ho he necessitat. Gràcies per revisar-me el manuscrit de la tesi. Els moments en que més bé m'ho he passat en aquests tretze anys han estat aquells en els que miràvem de identificar compostos en els cromatogrames de les mostres.

Estic també molt agraït al Dr. Josep Maria Mata-Perelló, catedràtic de la Universitat Politècnica de Catalunya, ara ja jubilat, per animar-me inicialment a fer la tesi, per deixar-me acompanyar-lo en el seu fantàstic cotxe en moltíssimes excursions per tota Catalunya i també per haver-me recolzat sempre.

Gràcies a la Dra. Conxita Lao pels consells en la quantificació i al Dr. Jordi Lopez pels ajuts en el maneig de les eines informàtiques. Agraït també a la Dra. Montserrat Solé per haver-me permès assistir a les seves classes.

Vull donar també les gràcies a la Francesca Sala i al Jordi Portabella, que ja està jubilat, responsables del laboratori de química per haver-me ajudat durant la fase experimental de la tesi i darrerament també a la Raquel Ibarz quan he hagut de tornar a punxar alguna mostra.

Gràcies també a la Fàtima, la Sandra i el Lluís, del centre de càlcul, per ajudar-me a resoldre els problemes informàtics que només ells poden comprendre perquè es produeixen.

Agrair a la Llúcia Rexach, la secretària del Departament, el fet d'haver realitzat tots els tràmits i gestionat la documentació del meu expedient, al llarg de totes les etapes del doctorat.

Vull recordar el company de doctorat que vaig conèixer quan vaig començar la tesi. El Thomas Rutayasire em va ensenyar com es feia l'extracció dels lípids de les mostres en un aparell Söxhlet o com es rotoevaporaven els extractes.

Vull donar les gràcies al Josep Vicens Fandos del Laboratori de Botànica de la Facultat de Farmàcia de la Universitat de Barcelona per haver custodiat les mostres de plantes dipositades en el seu laboratori. Gràcies també al Dr. Joan Simon per facilitar el procés de classificació de les plantes.

Vull agrair al professor Josep Maria Rossell el seu tracte cordial i les converses que hem tingut al llarg d'aquests anys.

Finalment vull donar les gràcies a la meva família per haver-me acompanyat en aquest camí.

Resum

Aquesta tesi descriu en primer lloc la composició química de la fracció lipídica corresponent a les parts aèries, més freqüentment les fulles, de 22 plantes, 16 de les quals angiospermes, 3 gimnospermes, una falguera, una molsa i una alga. En aquests extractes solubles en dissolvents orgànics, pertanyents a espècies de la vegetació mediterrània, s'hi han detectat diverses famílies de compostos alifàtics com els alcans, els alcohols o àcids carboxílics i també d'alicíclics com els terpens o els derivats del fenol. Així, s'han reconegut com a nous productes naturals alguns compostos, com per exemple els alquilresorcínols i els alquilguaiacols en les fulles del tamarisc (*Tamarix canariensis*) i labdans com els àcids nor-16-imbricatolíc, nor-16-acetilimbricatolíc i acetilimbricatolíc en les agulles del ginebró (*Juniperus communis*). D'altres, prèviament descrits en la literatura, s'han trobat per primera vegada en alguna de les espècies analitzades.

En segon lloc s'han caracteritzat 4 sistemes aquàtics catalans, el Torrent Salat d'Horta d'Avinyó (Bages), les salines de Cambrils del Solsonès (Solsonès), el llac de laminació de Castelldefels (Baix Llobregat) i el llac de l'Agulla de Manresa (Bages), analitzant-ne els biomarcadors presents en l'aigua i els sediments. En aquest sentit s'hi han analitzat qualitativa i semiquantitativament compostos orgànics com els abans esmentats. Aquí, per exemple, s'han identificat, en el sediment del Torrent Salat, compostos com els alquilguaiacols que només s'han descrit en el tamarisc i que es poden considerar, nous biomarcadors.

Abstract

This thesis firstly describes the chemical composition of the lipid fraction corresponding to the aerial parts, especially leaves of 22 plants, 16 of which are angiosperms, 3 gymnosperms, 1 fern, 1 moss and 1 alga. In these soluble extracts in organic solvents of species belonging to the Mediterranean vegetation have been identified several families of aliphatic compounds such as alkanes, alcohols and carboxylic acids and also alicyclics as terpenes or derivatives of phenol. Thus, new products have been recognized as natural compounds, such as alkylresorcinols and alkylguaiacols in the leaves of tamarisk (*Tamarix canariensis*) and labdanes as imbricatolic-*nor*-16, 16-*nor*-acetylimbricatolic and acetylimbricatolic acids in the needles of the common juniper (*Juniperus communis*). Other compounds previously described in the literature, are found for the first time in some of the analyzed species.

Secondly, four catalan water systems have been characterized: Torrent Salat from Horta d'Avinyó (Bages), salí de Cambrils del Solsonès (Solsona), the lamination Lake from Castelldefels (Barcelona) and the Llac de l'Agulla de Manresa (Bages), by analyzing biomarkers in water and sediments. In this regard have been analyzed qualitatively and semiquantitatively compounds as mentioned above. Here, for example, have been identified in the sediment Torrent Salat compounds as alkylguaiacols only described in the tamarisk that can be considered new biomarkers.

Paraules clau

Biomarcadors, parts aèries de plantes, fulles, inflorescències, fruits, aigua, sediments, sistemes lacustres d'aigua dolça, cromatografia de gasos-espectrometria de masses, sililació.

Llistat de taules

Taula 1. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs *n*-alcans identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 2. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs *n*-alquens identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 3. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs *n*-alcanols identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 4. Plantes en les que han estat detectats els alcohols secundaris en la literatura.

Taula 5. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs *n*-alkan-10-ols identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 6. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs *n*-alkan-11-ols identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 7. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs *n*-1,3-alcandiols identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 8. *n*-Alcan-1,3-diols prèviament identificats per altres autors.

Taula 9. Descripció de diverses sèries de compostos homòlegs *n*-X,10-alcandiols identificades en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 10. Característiques espectromètriques (IEEM-70 eV) (*m/z* (intensitat relativa)) de la sèrie homòloga d'alcandiols identificada en les agulles del ginebró (*J. communis*).

Taula 11. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs àcids *n*-alcanoics identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 12. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs àcids insaturats (*n*-alquenoics) identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 13. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs èsters metàlics dels àcids grassos identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 14. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs èsters l'àcid pentanoic i un alcohol de cadena mitjana identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 15. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs *n*-alcanals identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 16. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs de la forma enol-èter artefactual, dels aldehids alifàtics, identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 17. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs n - ω -hidroxiàcids identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 18. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs àcids n - ω -dicarboxílics identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 19. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs n -metilcetones identificades en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 20. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs n -alcanamides identificades en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 21. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs n -alquenamides identificades en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 22. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs ω -hidroxiacilèsters del glicerol, diinsaturats, identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 23. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs 1-monoacilglicerols d'àcid gras saturat identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 24. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs 1-monoacilglicerols d'àcid gras insaturat identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 25. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs 2-monoacilglicerols d'àcid gras saturat identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 26. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs 2-monoacilglicerols d'àcid gras insaturat identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 27. Descripció dels monoterpens identificats en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 28. Descripció dels sesquiterpens identificats en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 29. Descripció dels compostos diterpens identificats en les espècies vegetals investigades en aquest estudi ordenats d'esquerra a dreta en funció del temps de retenció creixent.

Taula 30. Dades de l'espectrometria de masses (EMIE-70 eV) dels diterpenoides identificats en les agulles del ginebró (*J. communis*).

Taula 31. Concentració del fitol identificat en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Taula 32. Origen dels fitadiens identificats en la literatura en mostres analitzades per CG-EM.

- Taula 33. Concentració dels fitadiens identificats en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.
- Taula 34. Descripció dels esterols identificats en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.
- Taula 35. Descripció dels triterpens pentacíclics identificats en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.
- Taula 36. Descripció de les concentracions d'esqualè identificat en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.
- Taula 37. Concentració dels tocoferols identificats en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.
- Taula 38. Descripció dels àcids fenòlics i fenols identificats en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.
- Taula 39. Ió de quantificació i d'altres fragments característics dels àcid fenòlics i dels fenols identificats en els extractes de les plantes estudiades.
- Taula 40. Concentració ($\text{mg}\cdot\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de pes sec) d'altres metabòlits en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.
- Taula 41. Progrés en els darrers anys del coneixement fitoquímic de la planta *C. sativa*.
- Taula 42. Principals components dels fruits de la planta del cànem (*C. sativa*).
- Taula 43. Compostos cannabinoides que pertanyen a la sèrie Δ^9 -tetrahydrocannabinol identificats en els fruits of *C. sativa*.
- Taula 44. Compostos cannabinoides que pertanyen a la sèrie de l'àcid Δ^9 -tetrahydrocannabinolic identificats en els fruits of *C. sativa*.
- Taula 45. Compostos cannabinoides pertanyents a la sèrie del cannabinol identificada en els fruits de *C. sativa*.
- Taula 46. Compostos cannabinoides pertanyents a la sèrie de l'àcid cannabinolic identificada en els fruits de *C. sativa*.
- Taula 47. Compostos cannabinoides pertanyents a la sèrie del cannabicromè identificada en els fruits de *C. sativa*.
- Taula 48. Compostos cannabinoides pertanyents a la sèrie cannabigerol identificats en els fruits de *C. sativa*.
- Taula 49. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en els fruits del cànem (*C. sativa*).

Taula 50. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles de la vidalba (*C. vidalba*).

Taula 51. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles de la figuera (*F. carica*).

Taula 52. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en la tija del jonc marí (*J. maritimus*).

Taula 53. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en els fruits del jonc marí (*J. maritimus*).

Taula 54. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles de l'olivera (*O. europaea*).

Taula 55. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles del canyís (*P. communis*).

Taula 56. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les inflorescències del canyís (*P. communis*).

Taula 57. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles de l'àlber (*P. alba*).

Taula 58. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles del pollancre (*P. nigra*).

Taula 59. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles de l'albercoquer (*P. armeniaca*).

Taula 60. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles de la falsa acàcia (*R. pseudoacacia*).

Taula 61. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles de la gavarrera (*R. canina*).

Taula 62. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles del saüc (*S. nigra*).

Taula 63. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les inflorescències del saüc (*S. nigra*).

Taula 64. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en la tija del jonc boval (*S. holoschoenus*).

Taula 65. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les inflorescències del jonc boval (*S. holoschoenus*).

Taula 66. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles del tamariu (*T. canariensis*).

Taula 67. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles de l'om (*U. minor*).

Taula 68. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles de la parra (*V. vinífera*).

Taula 69. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les agulles del xiprer de Leyland (*xC. leylandii*).

Taula 70. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les agulles del ginebró (*J. communis*).

Taula 71. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les agulles del pi blanc (*P. halepensis*).

Taula 72. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les frondes de la capil·lera (*A. capillus-veneris*).

Taula 73. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les tiges de la capil·lera (*A. capillus-veneris*).

Taula 74. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en el tal·lus de la molsa *P. purum*.

Taula 75. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en el tal·lus del cinell (*C. glomerata*).

Taula 76. Valor dels paràmetres fisicoquímics mesurats en diferents punts del lloc de mostreig en el Torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Taula 77. Abundància qualitativa relativa dels principals compostos individuals identificats en les mostres d'aigua i sediments del sistema d'aigua salada del torrent salt d'Horta d'Avinyó.

Taula 78. Raons aritmètiques dels compostos Hidrocarburs Aromàtics Policíclics (HAPs) en mostres de sediments i aigua de sistemes aquàtics d'aigua dolça i marina de tot el món.

Taula 79. Pes fresc dels teixits de les parts aèries processades les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Llistat de figures

Figura 1. Estructures de naturalesa alquíllica més freqüentment identificades en les mostres de plantes estudiades en aquest treball.

Figura 2. Distribucions dels *n*-alcans en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 3. Cromatograma *m/z* 85 dels *n*-alcans extrets dels fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*). En vermell s'ha indicat la posició cromatogràfica dels *n*-alquens.

Figura 4. Espectre de masses del *n*-nonacosà identificat en les fulles del canyís (*Phragmites communis*).

Figura 5. Distribucions dels *n*-alquens en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 6. Fragmentograma (*m/z* = 85 i 83) dels *n*-alcans extrets de les inflorescències del canyís (*Phragmites communis*) en el que es mostren, abundants, alquens de 27, 29 i 31 àtoms de carboni. *X* = 1, 2 i 3, indica el nombre d'insaturacions de la cadena hidrocarbonada.

Figura 7. Espectre de masses d'un alquè de 29 àtoms de carboni *n*-nonacosè identificat en les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*). La posició del doble enllaç no ha pogut ser establerta.

Figura 8. Estructura molecular d'un alcohol primari, l'octacosanol (*n*-C₂₈) i d'un alcohol secundari, el 10-nonacosanol (*n*-C₂₉), identificats en vàries de les plantes estudiades.

Figura 9. Estructura general dels *n*-alcanols. *n* indica el nombre d'àtoms de carboni.

Figura 10. Distribucions dels *n*-alcanols en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 11. Espectre de masses del *n*-triacontanol trimetilsililat, identificat en les fulles de la falsa acàcia (*Robinia pseudoacacia*).

Figura 12. Distribucions dels *n*-10-alcohols secundaris en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 13. Espectre de masses del *n*-nonacosan-10-ol trimetilsililat, identificat en les agulles del ginebró (*Juniperus communis*).

Figura 14. Distribucions dels *n*-11-alcohols secundaris en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 15. Espectre de masses d'impacte electrònic del *n*-hentriacontan-12-ol identificat en les fulles del tamariu (*Tamarix canariensis*) i representatiu d'una de les sèries homòlogues d'alcohols *n*-secundaris asimètrica.

Figura 16. Estructura general dels *n*-1,3-alcandiols

Figura 17. Distribucions dels *n*-1,3-alcandiols en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 18. Espectre de masses (70 eV) d'un *n*-alcan-1,3-diol de 28 àtoms de carboni, l'octacosan-1,3-diol identificat en la tija del jonc marí (*Juncus maritimus*) com a derivat èter di-TMSi *m/z* (rel int.): [M-CH₃]⁺ 555 (0,5), 467 (4), [M-C₂H₄OTMSi]⁺ 453 (18), [C₃H₅(TMSiO)₂]⁺ 219 (100), 147 (38), 144 (27), 129 (24), [CH₂OTMSi]⁺ 103 (72), [TMSi]⁺ 73 (62), 57(34).

Figura 19. *n*-Alcandiols identificats en les plantes gimnospermes estudiades.

Figura 20. Mass fragmentogram *m/z* 229+317+369. Alcohols secundaris i diols identificats en les agulles del ginebró (*Juniperus communis*).

Figura 21. Espectre de masses (IE 70 eV) dels alcandiols en forma d'èter derivats TMSi, representatius i més abundants de tots els continguts en les agulles del ginebró (*J. communis*). Nonacosan-5,10-diol (a) i nonacosan-4,10-diol (b).

Figura 22. Distribucions dels àcids *n*-alcanoics en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 23. Espectre de masses del l'àcid palmític (*n*-C_{16:0}) identificat en les fulles del canyís (*Phragmites communis*).

Figura 24. Distribucions dels àcids *n*-alquenoics en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 25. Espectre de masses (70 eV) de l'àcid linolenic (*n*-C_{18:3}) (àcid *tot cis*-3,6,9-octadecatrienoic (C₂₁H₃₈O₂Si)) identificat en les fulles del canyís (*Phragmites communis*).

Figura 26. Estructura general d'un èster. Els símbols "R1" i "R2" representen radicals.

Figura 27. Distribucions dels *n*-metil èsters en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 28. Espectre de masses de l'èster metílic de l'àcid tetracosanoic (*n*-C₂₄) identificat en les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*).

Figura 29. Fórmula molecular del docosilpentanoat (docosil èster de l'àcid pentanoic).

Figura 30. Distribucions dels èsters de l'àcid pentanoic i un alcohol alifàtic lineal en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 31. Espectre de masses del docosilpentanoat (docosil èster de l'àcid pentanoic).

Figura 32. Distribucions dels àcids *n*-alcanals en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 33. Espectre de masses de l'octacosanal (*n*-C₂₈) identificat en les fulles de la parra (*Vitis vinifera*).

Figura 34. Distribucions dels *n*-enol artefactes dels *n*-alcanals en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 35. Equilibri químic del tautomerisme ceto-enol.

Figura 36. Cromatograma iònic (m/z 129) de la sèrie homòloga continguda en les fulles de la figuera (*Ficus carica*) mostrant la distribució doble d'isòmers d'aquestes formes enòliques trimetilsililades dels aldehids alifàtics. Els principals ions dels esterols, dels àcids greixosos i dels monoglicèrols han estat restats de l'ió m/z 129.

Figura 37. Espectre de masses d'un dels dos estereoisòmers de 28 àtoms de carboni, el que elueix més tard i per tant és el segon pic en el fragmentograma, identificat en les fulles de parra (*Vitis vinifera*).

Figura 38. Distribucions dels àcids n - ω -hidroxiàcids en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 39. Espectre de masses d'impacte electrònic de l'àcid 22-hidroxicosanoic (n -C₂₂) identificat en les fulles del canyís (*Phragmites communis*).

Figura 40. Distribucions dels àcids n - ω -dicarboxílics en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 41. Espectre de masses de l'àcid 1,22-docosandioic identificat en el tal·lus del cinell (*Cladophora glomerata*).

Figura 42. Elució cromatogràfica adjacent (c) dels àcids n - ω -dicarboxílics, pic de l'esquerra del doblet (a) (àcid 1,22-hidroxicosanoic) i dels àcids n - ω -hidroxiàcids (b) (àcid 22-hidroxicosanoic).

Figura 43. Distribucions de les n -metil cetones (n -alcan-2-ones) en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 44. Histograma dels n -alcans i les n -metilcetones detectades en la tija del jonc marí (*Juncus maritimus*).

Figura 45. Espectre de masses de la 2-hentriacontanona identificada en la tija del jonc marí (*Juncus maritimus*).

Figura 46. Distribucions de les n -alcanamides en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 47. EM (70 eV) de l'octadecamida (n -C_{18:0}) identificada en la tija del jonc marí (*Juncus maritimus*).

Figura 48. Distribucions de les n -alquenamides en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 49. Espectre de masses de l'oleamida ((*Z*)-9-octadecenamida) identificada en la tija del jonc marí (*Juncus maritimus*).

Figura 50. Espectre de masses de l'oleamida ((*Z*)-9-octadecenamida) identificada en les fulletes i branquillons del gatell (*Tamarix canariensis*) i aquí, com a derivat trimetilsililat.

Figura 51. EM (70 eV) de l'oleonitril ((Z)-9-octadecenitril) identificat en l'extracte de l'aigua del torrent Salat d'Horta d'Avinyó (Bages).

Figura 52. Distribucions dels *n*- ω -hidroxiacilèsters del glicerol, diinsaturats, en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 53. Espectre de masses d'un *n*- ω -hidroxiacilèster del glicerol diinsaturat (1-mono(22-hidroxicosadienil)glicerol) identificat en les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*). La posició d'ambdues insaturacions s'ha marcat per similitud als àcids insaturats més abundants i coneguts.

Figura 54. Distribucions dels 1-monoacilglicerols d'àcid gras saturat en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 55. Espectre de masses del monoglicèrid d'àcid gras saturat 1-monopalmitina identificat en les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*).

Figura 56. Distribucions dels 1-monoacilglicerols d'àcid gras insaturat en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 57. Distribucions dels 2-monoacilglicerols en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 58. Espectre de masses del monoglicèrid d'àcid gras saturat 2-monopalmitina identificat en les fulles del saüc (*Sambucus nigra*).

Figura 59. Distribucions dels 2-monoacilglicerols d'àcid gras insaturat en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 60. Estructures de naturalesa alicíclica més freqüentment identificades, o bé més abundants, en les mostres de plantes estudiades en aquesta tesi.

Figura 61. Unitat d'isoprè amb què es construeixen tots els terpens.

Figura 62. Estructura d'alguns monoterpens amb esquelet lineals (a), monocíclic (b) i bicíclics (c).

Figura 63. Distribució dels monoterpens en les agulles del ginebró (*Juniperus communis*).

Figura 64. Distribucions dels sesquiterpens en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 65. Esquelet d'àtoms de carboni dels diterpens abietans (a), pimarians (b) i labdans (c) a partir de l'esquelet estructural dels quals es deriven els de la resta identificats en aquest estudi.

Figura 66. Estructura molecular dels diterpens identificats en els extractes de les plantes gimnospermes estudiades. En negreta es mostren els nous compostos trobats per primera vegada en plantes.

Figura 67. Distribucions dels diterpens en els teixits de les parts aèries de les plantes gimnospermes estudiades: (a) agulles del xiprer de Leyland (*xCupressocyparis leylandii*), (b) agulles del ginebró (*Juniperus communis*) i (c) agulles del pi blanc (*Pinus halepensis*).

Figura 68. EM (IE 70 eV) del derivat trimetilsililat del fitol identificat en la tija del jonc marí (*Juncus maritimus*).

Figura 69. Reducció del fitol fins a fitadiè.

Figura 70. Cromatograma de gasos dels ions m/z 123+278 i espectre de masses dels tres fitadiens (a), (b) i (c) identificats en l'extracte total sililat de la tija del jonc marí (*Juncus maritimus*).

Figura 71. Estructura general dels esterols. R representa la cadena lateral enllaçada a l'àtom de carboni 17 i que és característica de cada esterol.

Figura 72. Estructures dels esterols identificats en les mostres de plantes estudiades.

Figura 73. Espectres de masses d'impacte electrònic (GC-MS 70 eV) obtinguts en mode d'escombrat total dels derivats èters i èsters TMSi- dels esterols identificats en els extractes de les plantes estudiades. També s'hi indica el número de l'escombrat i el temps de retenció.

Figura 74. Esquelet estructural de les tres principals famílies de triterpens: (a) oleanà, (b) ursà i (c) lupà.

Figura 75. Distribucions dels triterpenoides pentacíclics en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Figura 76. Fragmentograma dels triterpenoides pentacíclics identificats en les fulles de la figuera (*Ficus carica*).

Figura 77. Espectre de masses de l'àcid ursòlic identificat en les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*).

Figura 78. Estructura molecular de l'esqualè, un triterpè constituït 6 unitats d'isoprè.

Figura 79. EM (IE 70 eV) de la molècula d'esqualè identificada en les fulles de l'olivera (*Olea europaea*).

Figura 80. Estructura general dels tocoferols.

Figura 81. EM (IE 70 eV) dels 4 isòmers tocoferols identificats en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades: (a) δ -tocoferol, (b) γ_1 -tocoferol, (c) γ_2 -tocoferol, (d) α -tocoferol.

Figura 82. Estructura de l'àcid benzoic (a), l'àcid cinnàmic (b) i el fenol (c) l'esquelet estructural dels quals permet construir el de gairebé tota la resta de compostos fenòlics.

Figura 83. Histogrames dels àcids fenòlics i dels fenols identificats en els extractes dels teixits de les plantes estudiades.

Figura 84. Estructura molecular dels àcids fenòlics i fenols identificats en els extractes de les plantes estudiades.

Figura 85. Espectres de masses d'impacte electrònic (GC-MS 70 eV) obtinguts en mode d'escombrat total dels derivats èters i èsters TMSi- dels compostos fenòlics identificats en els extractes de les plantes estudiades. També s'hi indica el número de l'escombrat i el temps de retenció.

Figura 86. Metabòlits reconeguts en el cromatograma dels extractes de les parts aèries de les plantes estudiades en aquesta tesi.

Figura 87. Aspecte de les fulles i les inflorescències de la planta del cànem (*C. sativa*) (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 88. Estructura d'un cannabinoide, el Δ^9 -tetrahydrocannabinol, en la que s'hi ha indicat la posició dels àtoms utilitzat el sistema de nomenclatura basat en el nucli de dibenzopirà.

Figura 89. Espectre de masses de l'àcid pentil Δ^9 -tetrahydrocannabinolic A (Δ^9 -THCA (A)) en forma del seu derivat TMS identificat en els fruits de *C. sativa*.

Figura 90. Espectre de masses (IE 70 eV) de l'àcid cannabícromènic (CBCA (A)-C₅) en la forma del seu derivat trimetilsililat.

Figura 91. Fragmentogrames de les masses *m/z* 303 i 419 corresponents, respectivament, a tres isòmers del CBC (a) i de l'àcid cannabícromènic (CBCA) (A) (b) identificats en els fruits del cànem.

Figura 92. Estructura molecular dels derivats sililats del cannabigerol i del cannabinerol i de les seves respectives formes àcides.

Figura 93. Espectres de masses dels isòmers cannabinoides (*E*)-cannabigerol (a) i (*Z*)-cannabinerol (b) identificats en l'extracte total sililat dels fruits de la *C. sativa*.

Figura 94. EM del cannabinoide àcid cannabidiòlic (CBDA) identificat en l'extracte sililat total dels fruits de la *C. sativa*.

Figura 95. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte dels fruits i les flors de la planta del cànem (*C. sativa* L.). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

Figura 96. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en els fruits del cànem (*C. sativa*).

Figura 97. Aspecte de les fulles i les flors de la vidalba (*C. vidalba*). (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 98. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de la vidalba (*C. vidalba*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

Figura 99. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles de la vidalba (*C. vidalba*).

Figura 100. Fulles palmades (a) de la figuera (*F. carica*), característicament amb un contorn lobulat, i fruits, les figues (b). (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 101. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de la figuera (*F. carica*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

Figura 102. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles de la figuera (*F. carica*).

Figura 103. Concentració de les cumarines identificades en les fulles de la figuera (*F. carica*).

Figura 104. Aspecte de la tija i de la inflorescència del jonc marí (*J. maritimus*) (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 105. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de la tija del jonc marí (*J. maritimus*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

Figura 106. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en la tija del jonc marí (*J. maritimus*).

Figura 107. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte dels fruits del jonc marí (*J. maritimus*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

Figura 108. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en els fruits del jonc marí (*J. maritimus*).

Figura 109. Aspecte que presenten les fulles i els fruits, les olives, de l'olivera (*O. europaea*). (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 110. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de l'olivera (*O. europaea*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

Figura 111. Fragmentograma m/z 179 + 192 + 280 que localitza les aglicones derivades del tirosol, en negreta, i de l'hidroxitirosol, nomenades temptativament per transposició del treball d'Angerosa *et al.* (1996). S'han significat els aglicons derivats del tirosol (Ti) i de l'hidroxitirosol (HTi).

Figura 112. Lignans identificats en l'extracte cromatogràfic de les fulles de l'olivera (*O. europaea*).

Figura 113. EM (70 eV IE) del lignà (+)-1-acetoxipinoresinol identificat en l'extracte de les fulles de l'olivera (*O. europaea*).

Figura 114. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles de l'olivera (*O. europaea*).

Figura 115. Aspecte de la zona terminal superior de la tija del canyís (*P. australis*) envoltada de fulles i finalitzada en una inflorescència plomosa. (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 116. Zona de mostreig de l'estany de laminació de Castelledefels en la que es pot observar la vegetació macrofítica que inclou les espècies boga (*Typha* spp.) i canyís (*P. communis*).

Figura 117. Fragmentograma m/z 57 dels *n*-alcans continguts en les fulles del canyís (*P. australis*).

Figura 118. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles del canyís (*P. communis*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

Figura 119. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles del canyís (*P. communis*).

Figura 120. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les inflorescències del canyís (*P. communis*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

Figura 121. Fragmentograma m/z 85 per tal de facilitar la identificació dels *n*-alcans en les inflorescències del canyís (*P. communis*).

Figura 122. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les inflorescències del canyís (*P. communis*).

Figura 123. Aspecte de les fulles i dels aments de l'álber (*P. alba*) (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 124. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de l'álber (*P. alba*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

Figura 125. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles de l'álber (*P. alba*).

Figura 126. Aspecte de les fulles i dels aments del pollancre (*P. nigra*) (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 127. Estructura dels 3 compostos fenòlics més abundants de l'extracte de les fulles de la pollancre (*P. nigra*).

Figura 128. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de la pollancre (*P. nigra*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

Figura 129. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles del pollancre (*P. nigra*).

Figura 130. Fulles i fruit de l'albercoquer (*P. armeniaca*) (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 131. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de l'albercoquer (*P. armeniaca*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

Figura 132. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles de l'albercoquer (*P. armeniaca*).

Figura 133. Aspecte de les fulles i les flors de la falsa acàcia (*R. pseudoacacia*). (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 134. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de la falsa acàcia (*R. pseudoacacia*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

Figura 135. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles de la falsa acàcia (*R. pseudoacacia*).

Figura 136. Aspecte del roser silvestre o gavarrera (*R. canina*) mostrant les fulles, la tija i la flor. (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 137. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de la gavarrera (*R. canina*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

Figura 138. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles de la gavarrera (*R. canina*).

Figura 139. Aspecte de les fulles i les inflorescències del saüc (*S. nigra*). (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 140. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles del saüc (*S. nigra*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

Figura 141. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles del saüc (*S. nigra*).

Figura 142. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les inflorescències del saüc (*S. nigra*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

Figura 143. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les inflorescències del saüc (*S. nigra*).

Figura 144. Aspecte de la tija i la inflorescència del jonc boval (*S. holoschoenus*). (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 145. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les de la tija del jonc boval (*S. holoschoenus*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

Figura 146. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en la tija del jonc boval (*S. holoschoenus*).

Figura 147. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les inflorescències del jonc boval (*S. holoschoenus*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

Figura 148. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les inflorescències en la tija del jonc boval (*S. holoschoenus*).

Figura 149. Aspecte dels branquillons i les inflorescències del gatell (*T. canariensis*). (Fotografia: Herbari de la universitat de les Illes Balears).

Figura 150. Detall de les branques de l'individu de gatell (*T. canariensis*) mostrejat en el Torrent Salat d'Horta d'Avinyó (Bages).

Figura 151. Aspecte de les mostres de branques i branquillons, amb les fulles, del tamariu (*T. canariensis*) que varen ser analitzades.

Figura 152. Estructura molecular dels alquilresorcínols. Es mostra la de l'homòleg 5-*n*-nonadecilresorcínol (*n*-C₁₉).

Figura 153. Estructura molecular dels alquilguaiacols. Es mostra la de l'homòleg 1-hidroxí-3-metoxi-5-*n*-nonadecilguaiacol (*n*-C₁₉).

Figura 154. Histograma dels 5-*n*-alquilresorcínols (a) i dels 5-*n*-alquil-*m*-guaiacols (b) continguts en les fulles del tamariu (*T. canariensis*). Els números en les abscisses es refereixen a la longitud de la cadena lateral hidrocarbonada.

Figura 155. EM-IE (70 eV) dels 5-*n*-alquil-*m*-guaiacols extrets de les fulles del *T. canariensis* dels homòlegs: *n*-C_{15:0} (A), *n*-C_{17:0} (B), *n*-C_{19:0} (C), *n*-C_{20:0} (D), *n*-C_{21:0} (E), *n*-C_{22:0} (F), *n*-C_{23:0} (G), *n*-C_{24:0} (H) i *n*-C_{25:0} (I) que tenen els pics ió molecular a *m/z* 406, 434, 462, 476, 490, 504, 518 i 532, respectivament. L'estructura del *n*-C_{21:0}, l'homòleg més abundant, també es presenta.

Figura 156. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles del tamariu (*T. canariensis*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern. AR = *n*-alquilresorcínol, AG = *n*-alquilguaiacol. En els alcohols secundaris: X-*n*-C_y-ol, X, posició del grup hidroxil, y, nombre d'àtoms de carboni.

Figura 157. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles del tamariu (*T. canariensis*).

Figura 158. Aspecte de les fulles de l'om (*U. minor*). (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 159. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de l'om (*U. minor*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

Figura 160. Fragmentograma *m/z* = 74+87 dels èsters metílics dels àcids grassos continguts en les fulles de l'om (*U. minor*).

Figura 161. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles de l'om (*U. minor*).

Figura 162. Aspecte de les fulles i els circells de la planta del raïm (*V. vinifera*) (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 163. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de la parra (*V. vinifera*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. * = contaminants ftalats.

Figura 164. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles de la parra (*V. vinifera*).

Figura 165. Aspecte de les fulles i els branquillons del xiprer de Leyland (*xC. leylandii*) (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 166. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles del xiprer de Leyland (*xC. leylandii*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. * = contaminants ftalats. P.I. = Patró intern.

Figura 167. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles del xiprer de Leyland (*xC. leylandii*).

Figura 168. Aspecte de les agulles, les fulles, i dels gàbuls, els fruits, del ginebró (*J. communis*) (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 169. Exemplar de ginebró (*J. communis*) mostrejat i analitzat per CG-EM.

Figura 170. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les agulles del ginebró (*J. communis*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. * = contaminants ftalats.

Figura 171. Estructura molecular dels 8 lignans identificats en les agulles del ginebró (*J. communis*). En negreta s'intensifica les lletres del nom del que resultà ser més abundant.

Figura 172. Lignans identificats en les fulles del ginebró (*J. communis*).

Figura 173. Estructura molecular del nucli de flavà característic dels compostos fenòlics flavonoides.

Figura 174. Estructura molecular dels dos flavonoides identificats en les fulles del ginebró (*J. communis*).

Figura 175. Espectre de Masses d'Impacte Electrònic (70 eV) del flavonoide 2-(3,4-metilendioxiifenil)propà-1,3-diol identificat en forma del seu derivat TMSi en l'extracte total silitat de les agulles del ginebró (*J. communis*).

Figura 176. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les agulles del ginebró (*J. communis*).

Figura 177. Aspecte de les fulles d'un branquilló de pi blanc (*P. halepensis*) i de la flor femenina. (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 178. Individu de pi blanc (*P. halepensis*) mostrejat per a ser analitzat per CG-EM.

Figura 179. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les agulles del pi blanc (*P. halepensis*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

Figura 180. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les agulles del pi blanc (*P. halepensis*).

Figura 181. Aspecte d'una fronda de capil·lera (*A. capillus-veneris*). (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 182. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les frondes de la capil·lera (*A. capillus-veneris*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

Figura 183. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les frondes de la capil·lera (*A. capillus-veneris*).

Figura 184. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les tiges de la capil·lera (*A. capillus-veneris*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

Figura 185. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les tiges de la capil·lera (*A. capillus-veneris*).

Figura 186. Aspecte dels fil·loides de la molsa *P. purum*. (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Figura 187. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte dels fil·loides de la molsa *P. purum*. Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

Figura 188. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en el tal·lus de la molsa *P. purum*.

Figura 189. Lloc de mostreig de l'alga cinell (*C. glomerata*), en el Torrent Salat d'Horta d'Avinyó (Bages) (a) i aspecte del tal·lus de l'alga a la dreta (b). La fletxa assenyala la seva situació.

Figura 190. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte del tal·lus del cinell (*C. glomerata*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

Figura 191. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en el tal·lus del cinell (*C. glomerata*).

Figura 192. Situació geogràfica del punt de mostreig en el Torrent Salat d'Horta d'Avinyó (Bages). Amb un cercle vermell s'indica la situació del punt on es varen recollir les mostres. (Mapa: Institut Cartogràfic de Catalunya (ICC)).

Figura 193. Punts de mesura del valor dels paràmetres fisicoquímics potencial redox (E°) (mV), temperatura de l'aigua (°C) i pH.

Figura 194. Aspecte general del Torrent Salat. A l'esquerra (a) alguns metres aigües avall del lloc estudiat, i a la dreta (b), la mateixa zona vista des d'una altra perspectiva.

Figura 195. Situació uns quants metres aigües amunt del tram del Torrent Salat mostrat a la fotografia de la Figura 194 on es varen recollir les mostres d'aigua i sediments i les de les plantes. És molt evident la tinció de color carbassa del substrat i de l'alga *C. glomerata* que viu a l'aigua.

Figura 196. Identificació de les zones ocupades per les espècies jonc marí (*J. maritimus*) (a) i cinell (*C. glomerata*) (b) en l'interior del Torrent Salat, en la zona on es produeix la surgència de la font d'aigua salada, que brolla en varis punts ben localitzats, indicats amb fletxes vermelles, entremig de les roques calcàries del substrat situades més a prop de la riba des d'on s'ha pres aquesta fotografia, just a escassos centímetres dels peus de qui l'està realitzant.

Figura 197. Aspecte quasi general de la zona estudiada del torrent Salat. S'observa les jonqueres de jonc marí (*J. maritimus*), l'alga cinell (*C. glomerata*), de color verd clar surant en la superfície i a la dreta i a la part de dalt de la imatge, el canyís (*P. communis*).

Figura 198. Línia invisible de transició que separa la comunitat vegetal halòfila representa pel jonc marí (*J. maritimus*), a l'esquerra, i l'adaptada a l'aigua dolça i dominada aquí, pel canyís (*P. communis*).

Figura 199. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte total del sediment òxic del Torrent Salat. Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. En color vermell s'han assenyalat els compostos biomarcadors.

Figura 200. Fragmentograma m/z 57 per tal de posar de manifest els *n*-alcans continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó. En vermell s'hi ha indicat els homòlegs insaturats, els *n*-alquens.

Figura 201. Histograma dels *n*-alcans continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 202. Fragmentograma m/z 103 per tal de destacar els *n*-alcanols continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 203. Histograma dels *n*-alcanols continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó amb l'homòleg de 22 àtoms de carboni, el *n*-docosanol (*n*-C₂₂), com a més abundant.

Figura 204. Concentracions dels homòlegs de la sèrie dels *n*-alcanols dels teixits de la molsa *Pseudoscleropodium purum* i de l'alga clorofícia cinell (*Cladophora glomerata*).

Figura 205. Fragmentograma m/z 132 dels àcids *n*-alcanoics, lineals i ramificats, i dels àcids *n*-alquenoics continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 206. Histograma dels *n*-alcanoics continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 207. Histograma dels *n*-alquenoics continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 208. Fragmentograma m/z 204 dels *n*- ω -hidroxialcanoics continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 209. Histograma dels *n*- ω -hidroxialcanoics continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 210. Histograma dels esterols continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 211. Sediment anòxic estudiat per CG-EM en aquesta tesi i que demostra el seu caràcter reductor a través d'un intens color negrós.

Figura 212. Zona terminal del bassal d'aigua salada, part formant del Torrent Salat, on el terreny remogut mostra el sediment anòxic, de color negrós, a costat de la zona menys alterada del sistema que té el color carbassenc característic del ferro oxidat.

Figura 213. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte total del sediment anòxic del Torrent Salat. Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. * = contaminant. En color vermell s'han assenyalat els compostos biomarcadors.

Figura 214. Fragmentograma m/z 57 dels *n*-alcans i isoprenoides continguts en el sediment anòxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó. En vermell s'hi ha indicat la posició del pristà (Pr) i del fità (Ph).

Figura 215. Histograma dels *n*-alcans continguts en el sediment anòxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 216. Fragmentograma m/z 103 dels *n*-alcanols continguts en el sediment anòxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 217. Histograma dels *n*-alcanols continguts en el sediment anòxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 218. Fragmentograma m/z 132 dels *n*-alcanoics i *n*-alquenoics continguts en el sediment anòxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 219. Histograma dels *n*-alcanoics lineals i ramificats continguts en el sediment anòxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 220. Histograma dels *n*-alquenoics continguts en el sediment anòxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 221. Fragmentograma *m/z* 204 dels *n*- ω -hidroxialcanoics continguts en el sediment anòxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 222. Histograma dels *n*- ω -hidroxialcanoics continguts en el sediment anòxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 223. Histograma dels esteroides continguts en el sediment anòxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 224. EM (70 eV) de la hop-22(29)-en-3-ona identificada en el sediment anòxic del Torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 225. CG-EM del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte total de l'aigua del Torrent Salat. Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. En color vermell s'han assenyalat els compostos biomarcadors. * = contaminant.

Figura 226. Fragmentograma *m/z* 57 dels *n*-alcans continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó. En vermell s'hi assenyalen també els *n*-alquens.

Figura 227. Histograma dels *n*-alcans continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 228. Fragmentograma *m/z* 103 dels *n*-alcanols continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 229. Histograma dels *n*-alcanols continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 230. Fragmentograma *m/z* 132 dels *n*-alcanoics i *n*-alquenoics continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 231. Histograma dels *n*-alcanoics lineals i ramificats continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 232. Histograma dels *n*-alquenoics continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 233. Fragmentograma *m/z* 204 dels *n*- ω -hidroxialcanoics continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 234. Histograma dels *n*- ω -hidroxialcanoics continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 234. Histograma dels *n*- ω -hidroxialcanoics continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 235. Histograma dels esterols continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Figura 236. Cromatograma de l'extracte total d'una mostra de sediment obtingut en una de les basses d'evaporació d'aigua del complex industrial d'extracció de sal de les salines de Cambrils del Solsonès (Solsonès, Catalunya).

Figura 237. Cromatograma de l'extracte total d'una mostra de sediment de la base del molí de sal del complex d'extracció de sal de les salines de Cambrils del Solsonès (Solsonès, Catalunya).

Figura 238. Cromatograma de l'extracte total d'una mostra de sediment obtinguda el mes de gener de l'any 2003 al llac de laminació del campus de la UPC a Castelldefels (Baix Llobregat, Catalunya).

Figura 239. Cromatograma de l'extracte total d'una mostra de sediment obtinguda el mes de gener de l'any 2004 al llac de l'Agulla de Manresa (Bages, Catalunya).

Figura 240. Localització del lloc de mostreig, en el torrent salat d'Horta d'Avinyó (Bages, Catalunya) de les parts aèries (tiges i infructescències) dels individus joncs marins en les jonqueres assenyalades amb una fletxa de color blau.

Llistat d'abreujaments

BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida)

CG (Cromatografia de Gasos)

CG/EM (Cromatografia de Gasos/Espectrofotometria de Masses)

EM (Espectre de Masses)

$C_{\text{màx}}$ (component més abundant d'una sèrie homòloga de compostos)

$\geq C_{20}$ (components d'una sèrie homòloga amb un nombre d'àtoms de carboni superior o bé igual, a 20)

$< C_{20}$ (components d'una sèrie homòloga amb un nombre d'àtoms de carboni inferior a 20)

CPI (Índex de Preferència de Carboni)

CTI (Corrent Total de Ions)

DCM (Diclorometà)

EM (Espectrometria de masses; espectre de masses)

HAPS (Hidrocarburs Aromàtics Policíclics)

IE (Impacte Electrònic)

IEEM (Espectre de Masses d'Impacte Electrònic)

n- (normal)

P.I. (Patrò intern)

TMS, TMSi (Trimetilsilil, trimetilsililat)

Hipòtesi de treball

Els compostos orgànics presents en l'aigua i els sediments dels sistemes aquàtics recents procedeixen, almenys en part, de les plantes que els colonitzen.

Objectiu

El principal objectiu d'aquesta tesi consisteix a descriure la composició química qualitativa i quantitativa de les parts aèries de diverses espècies de plantes que viuen en la conca mediterrània per tal de, a partir de la hipòtesi de treball formulada, demostrar la presència de compostos químics que constitueixen els teixits d'aquelles en l'aigua i els sediments dels sistemes aquàtics en què viuen.

Contingut dels capítols

Aquesta tesi consta de 6 capítols. A continuació es comenta breument en què consisteix cadascun d'ells.

En el **Capítol 1** es fa una introducció a l'anàlisi de la composició química de les plantes, a la metabòmica, a la vegetació mediterrània i a l'estructura de les parts aèries de les plantes.

En el **Capítol 2** es discuteixen les famílies de compostos químics identificades en les espècies de plantes estudiades. En l'Apartat 2.1. es fa amb les sèries de compostos alifàtics i en l'Apartat 2.2. es fa el mateix amb els compostos alicíclics i aromàtics.

En el **Capítol 3** es descriu a través de cromatogrames la composició global de les 22 espècies de plantes estudiades. Al final dels apartats que descriuen les plantes figuera (*Ficus carica*), tamariu (*Tamarix canariensis*) i ginebró (*Juniperus communis*) s'hi inclou el text dels articles tal i com han estat publicats o bé enviat a la revista, en el cas de la figuera.

En el **Capítol 4** s'analitza la composició de l'aigua i els sediments de quatre sistemes aquàtics per a reconèixer-hi aportacions orgàniques de les plantes que hi viuen.

En el **Capítol 5** es descriuen els aspectes experimentals i metodològics que han permès assolir els objectius de la tesi concretant el desenvolupament del treball en el laboratori.

En el **Capítol 6** s'hi recullen les conclusions generals.

Finalment es llisten les referències bibliogràfiques que han permès l'elaboració de la introducció i la realització de la discussió dels resultats d'aquesta tesi i a més s'inclou, en un annex, els articles publicats.

Preàmbul

El nombre d'espècies de plantes del planeta no es coneix amb exactitud i encara se n'estan identificant. És difícil saber-ne el nombre perquè moltes d'elles es coneixen amb noms diferents en llocs diferents. Un consorci mundial per a la conservació de la diversitat mundial de plantes, el *Botanic Garden Conservation International (BGCI)* estima que el seu nombre total és d'unes 400.000. L'anomenada Llista Mundial de Plantes n'ha acceptat fins ara 350.000 noms diferents que no inclouen sinònims. S'estima que un 20% de les plantes del planeta estan amenaçades d'extinció.

Cadascuna d'aquestes espècies està constituïda per entre 4.000 i 20.000 compostos químics diferents. S'estima que hi pot haver uns 200.000 metabòlits en les plantes dels quals només una petita part, uns 10.000, són coneguts (Fiehn *et al.*, 2000). Tots i cadascun d'aquests compostos realitzen en la planta una funció estructural, reguladora, defensiva o bé metabòlica.

La planta realitza una gran despesa energètica per tal de sintetitzar les molècules que en formen part. Cada compost químic és un disseny molecular que contribueix a l'adaptació de la planta a unes determinades condicions fisicoquímiques òptimes.

Cadascuna d'aquestes molècules resulta d'un procés progressiu de canvi que s'inicià fa centenars de milions d'anys. Es desconeixen moltes plantes que viuen en el planeta, es desconeixen molts dels compostos que constitueixen les cèl·lules i els teixits d'aquestes plantes i no se sap quina és la funció de molts d'aquests compostos.

En un context diferent del de la pròpia planta els humans han estat capaços de relacionar algunes d'aquestes molècules amb la prevenció i el tractament de moltes malalties com per exemple, el càncer. La pèrdua d'aquestes molècules per desaparició per extinció de les plantes de què formen part és, conjuntament amb el canvi del medi on viuen, el fenomen més greu que experimenta el planeta en el que vivim.

1. Introducció

La composició química de les plantes s'avalua des de fa decennis (Eglinton i Hamilton, 1967; Kolattukudy, 1980a). En alguns d'aquests treballs, els autors pretenien únicament realitzar una descripció dels compostos químics que les constituïen. En d'altres se'n volia derivar la presència, a través de l'empremta que deixaven, en l'aigua, els sediments recents i el sòl dels sistemes aquàtics i terrestres situats en les proximitats dels llocs on es desenvolupaven i amb què interaccionaven, mentre eren vives i, també, en incorporar-hi, quan es morien, la matèria orgànica que en constituïa els teixits.

Això darrer, havia de permetre associar a la matriu, l'aigua o el sediment, la presència més o menys propera d'alguna planta, constituint-se el nexa entre ambdues, en un biomarcador (Johns, 1986; Cranwell, 1990).

L'intent de connectar un compost químic detectat en els sediments o bé l'aigua d'un sistema aquàtic amb les plantes que hi viuen perquè aquestes també l'inclouen en els seus teixits, i per tal que aquell pugui ser-ne considerat un biomarcador, té una base més sòlida quan,

1. Una única espècie de planta l'inclou en els seus teixits i a més en quantitats significatives
2. És estable en el sentit que ofereix residència a ser transformat o degradat

D'altra banda, s'ha anomenat planta en aquesta tesi, de manera general, tant a les superiors, angiospermes i gimnospermes, com a les inferiors falgueres i molses, i, incloent-hi, a més a més, les algues.

En aquest treball, s'han analitzat les següents mostres de plantes:

- 16 plantes superiors terrestres, el cànem (*Cannabis sativa* L.), la vidalba (*Clematis vitalba* L.), la figuera (*Ficus carica* L.), l'olivera (*Olea europaea* L.), l'àlber (*Populus alba* L.), Pollancre (*Populus nigra* L.), l'albercoquer (*Prunus armeniaca* L.), la falsa acàcia (*Robinia pseudoacacia* L.), la rosa silvestre o gavarrera (*Rosa canina* L.), el saüc (*Sambucus nigra* L.), el gatell (*Tamarix canariensis* Willd.), l'om (*Ulmus minor* Mill.), la parra (*Vitis vinifera* L.), el xiprer de Leyland (*Cupressocyparis leylandii*), el ginebró (*Juniperus communis* L.) i el pi blanc (*Pinus halepensis* Mill.).
- 3 plantes superiors aquàtiques emergides, el jonc marí (*Juncus maritimus* Lam.), el canyís (*Phragmites communis* Cav.) i el jonc boval (*Scirpus holoschoenus* L.).
- 2 plantes inferiors terrestres, la molsa *Pseudoscleropodium purum* Hedw. i una falguera, la capil·lera (*Adiantum capillus-veneris* L.).
- 1 planta inferior aquàtica submergida: el cinell (*Cladophora glomerata* L.) associada amb una alga del gènere *Cocconeis* sp., epífita.

També s'han estudiat 4 sistemes aquàtics:

- Torrent Salat d'Horta d'Avinyó (Bages)
- Salí de Cambrils del Solsonès (Solsonès)
- Llac de Laminació del Campus de Castelldefels (Baix Llobregat)
- Llac del Parc de l'Agulla de Manresa (Bages)

1.1. Determinació de la composició de mesclures complexes.

Una de les estratègies per tal d'investigar els components de mesclures complexes de compostos orgànics s'acostuma a fer una anàlisi que requereix en primer lloc la separació mitjançant cromatografia de gasos en una columna capil·lar i a continuació realitzar-ne la identificació per espectrometria de masses.

En la tècnica convencional de Cromatografia de Gasos i espectrometria de Masses (CG-EM) la ionització electrònica dels compostos continguts en la matriu que s'estudia, per exemple un extracte de les fulles d'una planta, s'utilitza una energia per a fragmentar el ió molecular constant, de 70 eV, per tal d'obtenir un patró de fragmentació que proporcioni espectres de masses reproduïbles.

Els paràmetres més importants que permeten gestionar el procés d'identificació dels compostos que constitueixen aquelles mesclures són l'espectre de masses a través de les característiques úniques del qual s'hauria de reconèixer de manera no ambigua qualsevol molècula i, a més a més, la posició que ocupa en el cromatograma, que depèn de la forma com aquell ha estat separat en la columna de cromatografia i que alhora està condicionada per la manera com el compost ha interaccionat amb la seva fase estacionària, la qual cosa també depèn de les seves propietats fisicoquímiques específiques. La qualitat de la columna o les condicions de separació, també contribueix a resoldre la qüestió de la identificació (Isidorov i Szczepaniak, 2009).

Així, el temps de retenció és característic de cada compost, i té un valor gran quan es vol establir l'isòmer de què es tracta o bé quan la seva petita abundància ha resultat en l'obtenció d'un espectre de masses de poca qualitat. Per exemple, quan dues molècules alifàtiques són diastereoisòmers geomètrics configuracionals, i s'han observat totes dues, una, la *cis-* (*Z*)-, surt, molt sovint, a l'esquerra i els substituents implicats estan orientats en la mateixa direcció, i l'altra, la *trans-* (*E*)- ho fa més a la dreta, quan els substituents estan orientats en direccions oposades, de forma que, únicament l'orientació diferent d'un grup funcional de la molècula o bé la disposició d'un doble enllaç, és suficient per a allunyar-les en el cromatograma de manera que es puguin resoldre.

En aquesta tesi s'ha fet servir la tècnica de la Cromatografia de Gasos acoblada a una posterior Espectrometria de Masses (GC-EM) per tal de identificar els compostos continguts en els teixits de les plantes estudiades i en els sediments i l'aigua dels sistemes aquàtics analitzats, a través de la seva separació i posterior fragmentació electrònica. La CG-EM és una tècnica robusta, molt sensible i capaç de detectar els analits de manera molt específica (Halket i Rose, 1990).

Alguns metabòlits de les plantes, com els continguts en els seus olis essencials poden analitzar-se molt bé sense cap derivatització química prèvia (Jennings i Shibamoto, 1980; Adams, 2001). Això és així perquè aquestes matrius inclouen metabòlits naturalment volàtils com els alcohols, els èsters i els monoterpens i sesquiterpens. Però la derivatització química dels analits que fou descrita inicialment per treballs d'autors com Knapp (1979) i Blau i Halket (1993) i que inclou la trimetilsililació utilitzada en aquesta tesi, en facilita l'anàlisi.

Algunes de les molècules però, han estat derivatitzades a través d'una reacció de trimetilsililació dels grups hidroxil d'alcohols (R-OH) i àcids carboxílics (R-COOH) i, dels grups amino (R-NH₂) abans de ser introduïdes en el sistema cromatogràfic, per tal de millorar-ne les propietats de volatilitat, reduir-ne la polaritat dels grups funcionals, facilitar-ne la separació per CG i interpretació dels seus espectres de masses i modificar-ne l'estabilitat tèrmica en el sentit de fer-la més gran.

L'Espectre de Masses (EM) dels compostos químics amb grups alcohol i àcid sililats proporciona un fragment resultant de la pèrdua d'un dels grups metil (-CH₃) ([M-15]⁺) de la molècula, molt alt, que sovint esdevé, fins i tot, el pic base. Aquest ió permet deduir, quan no hi és, el pes molecular ([M]⁺).

Una desavantatge de la sililació té a veure amb el fet que, si la molècula conté molts grups sililables, el seu pes molecular es pugui situar fora de l'interval de valors de la massa que el detector és capaç d'integrar i que en el nostre sistema experimental tenia un valor màxim situat en el valor m/z 650.

Un altre problema té a veure amb el fet que el reactiu utilitzat en la derivatització, el N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA), introdueix en l'extracte alguns artefactes formats durant el procés de trimetilsililació (Little, 1999). Així, per exemple, en el capítol 2 d'aquesta tesi, quan es descriu els aldehids primaris, s'adverteix de la formació de la seva forma enol-èter resultant de la conversió estequiomètrica parcial d'aquells i que podrien confondre's amb una sèrie alifàtica de compostos naturals quan en realitat no ho són.

La trimetilsililació dels compostos amb grups funcionals derivatitzables, n'incrementa la massa en 72 quan n'hi ha un de sol, en 144, quan n'hi ha dos, etc.

Un desavantatge d'aquesta tècnica és la introducció en l'extracte de compostos que s'ha considerat artefactes derivats de la transformació d'algunes de les molècules originals com per exemple els aldehids i les amides primaris en enol-èters i en nitrils, respectivament. La inspecció acurada del cromatograma permet evitar d'interpretar-los com a compostos naturals que formaven part inicialment de la planta o de l'aigua o el sediment estudiats.

1.2. Metaboloma vegetal

El metaboloma representa el conjunt de metabòlits de baix pes molecular (< 1500 Da) presents, en el context estudiat en aquesta tesi, en l'extracte dels teixits d'una planta.

L'anàlisi d'extractes de plantes per CG-EM resulta sempre incomplet i la majoria dels compostos mesurats no són formalment identificats (Halket *et al.*, 2005). Per exemple, Fiehn (2003) va detectar més de 400 compostos diferents en el floema de la planta cucurbita màxima però només se'n van identificar 90.

Molts investigadors utilitzen la CG-EM per a l'anàlisi d'extractes de plantes (Roessner *et al.*, 2000, Waterman *et al.*, 2004, Shepherd *et al.*, 2004).

Durant els anys 1970, el terme "perfil metabòlic" fou introduït i utilitzat per a l'anàlisi d'esteroides, aminoàcids i metabòlits de fàrmacs. En els següents anys s'utilitzà en el diagnòstic mèdic per tal de monitoritzar la presència de metabòlits en la orina de pacients. Fou als anys 1990 quan començà a utilitzar-se en la recerca desenvolupada en plantes. A finals dels anys 1990, Oliver *et al.* (1998) foren els primers a introduir els termes de metaboloma i metabolòmica.

Els investigadors que a gran escala desenvoluparen per primera vegada una estratègia per a l'anàlisi del metaboloma d'una planta foren Roessner *et al.* (2000, 2001a i 2001b). Analitzaren 150 metabòlits en una sola mostra de planta de la patata (*Solanum tuberosum*). Fiehn (2000) feu el mateix i trobà 326 compostos diferents en els extractes de les fulles de *Arabidopsis thaliana* dels quals n'identificà aproximadament la meitat. Des de llavors, se n'han avaluat d'aquesta manera, moltes més.

1.3. La vegetació mediterrània

El bioma mediterrani es caracteritza per una vegetació l'adaptació de la qual a una estació estiuenca càlida i seca i un hivern suau i relativament plujós l'ha obligat a desenvolupar unes característiques morfològiques i fisiològiques específiques (Odum, 1971).

Tot i així, les activitats humanes n'han condicionat de manera important la cobertura vegetal i el resultat final és un mosaic (Van der Leeuw, 2004), amb una gran heterogeneïtat espacial i temporal.

Les plantes adaptades a aquest bioma, tendeixen a fer menys d'un metre d'alçada i tenir un aspecte relativament arbustiu. Moltes tenen les característiques de les plantes del desert per tal de sobreviure els estius, que són eixuts i càlids. D'altres són anuals i floreixen durant un breu període de temps després de les pluges de l'hivern i superen l'estiu sec produint llavors.

Les espècies perennes tenen fulles sovint petites per tal de reduir la pèrdua d'aigua i situen els estomes entremig dels tricomes, pèls nombrosos situats en la cara còncava de la fulla on els estomes es protegeixen de la calor del sol i dels vents secs. Així, es diu que aquestes plantes són xeròfites perquè disposen de mecanismes per tal d'evitar la pèrdua d'aigua i s'adapten bé als ambients secs.

D'altres alliberen compostos químics volàtils que dificulten que els animals herbívors se les mengin i això permet el seu desenvolupament quan el seu ritme de creixement és lent.

Algunes espècies vegetals del clima mediterrani, com el pi blanc (*Pinus halepensis*) són pirogèniques perquè poden obrir els seus fruits per tal que se n'alliberin les llavors quan la temperatura que assoleixen és elevada. D'altres resisteixen el foc perquè desenvolupen un sistema radicular especial o una escorça gruixuda.

1.4. Les estructures aèries de les plantes

Les parts aèries de les plantes inclouen totes aquelles estructures exposades a l'atmosfera: les fulles, la tija, les flors i els fruits.

Les superfícies aèries, com les de les fulles, de totes les plantes superiors estan recobertes per una capa de ceres cuticulars (Bianchi, 1995; Szafrank and Synak, 2006) constituïdes principalment per components la major part dels quals són alifàtics i de cadena molt llarga.

La composició química d'aquests components és específica de l'espècie de planta de què es tracti, de l'òrgan en qüestió i de l'ontogènia de la planta. També pot estar afectada però, la composició, per factors ambientals.

La cutícula, estructura exclusiva de les parts aèries de les plantes, està unida a les cèl·lules epidèrmiques externes subjacents, delimitant-les, a través d'una capa de naturalesa pectínica (Kolattukudy, 2001). Aquesta estructura es divideix en diverses capes (Eglinton *et al.*, 1962a; Eglinton i Hamilton, 1967),

- a) La cutícula pròpiament dita
- b) Una capa de ceres epicuticulars
- c) Una altra capa cristal·lina de ceres epicuticulars

Cadascuna d'aquestes capes té una composició química discreta, diferent (Jetter *et al.*, 2000), però en aquesta tesi no s'estudien per separat sinó que s'extreuen i se'n cromatografien conjuntament tots els seus components.

La cutina, component principal de la cutícula, és un biopolímer de tipus polièster, format per hidroxiàcids alifàtics i ceres (Kolattukudy, 2001; Baker, 1982; Kolattukudy, 1980b; Eglinton i Hamilton, 1967; Eglinton *et al.*, 1962a) i hi constitueix una matriu, que representa un 80% del seu pes sec. Aquesta composició li atorga un caràcter molt hidrofòbic que en condiciona les propietats.

Aquesta cutina, integrada en la cutícula, desenvolupa moltes funcions (Koch and Ensikat, 2008) que garanteixen la integritat dels teixits de la planta,

1. la regulació del balanç hídric en el sentit d'evitar les pèrdues incontrolades d'aigua (Burghardt and Riederer, 2006; Riederer and Schreiber, 2001; Kerstiens, 1996; Schönherr, 1982) constituint-se en barreres eficients per als fenòmens de transport,
2. la reducció de la lixiviació i filtració de soluts de l'interior de les cèl·lules cap a l'exterior a favor de gradient de concentració (Schönherr, 2001).
3. com a component estructural que contribueix a suportar l'arquitectura de l'òrgan i estabilitzar l'epidermis (Petracek and Bukovac, 1995).
4. com a barrera fisicoquímica de defensa davant dels patògens que pretenen adherir-s'hi, colonitzar-la i envair-la contribuint a condicionar les interaccions que estableixi la planta amb, per exemple, els insectes (Juniper, 1995).
5. Constituint-se com a interfase molecular entre la planta i el medi que l'envolta. La seva composició pot afectar la resistència de la planta als herbívors i influir en el comportament d'aquests.
6. Protegir el material genètic del nucli de les cèl·lules en reflectir o absorbir l'energia associada a la radiació solar ultraviolada incident per tal d'evitar que li ocasioni lesions (Pfündel *et al.*, 2006; Holmes and Keiller, 2002).

La cutina consisteix en un complex molecular en forma de xarxa tridimensional en el que s'hi estableixen enllaços de tipus ester entre els grups hidroxílics i carboxílics primaris i secundaris de les molècules monòmers que la constitueixen.

Els grups hidroxílics primaris, situats en l'extrem dels monòmers s'esterifiquen per a construir cadenes lineals i els secundaris permeten la formació d'enllaços creuats i per tant la ramificació de l'estructura.

Aquest polímer complex pot ser despolimeritzat en el laboratori utilitzant reactius que trenquin els enllaços tipus ester o bé enzims com les cutinases.

En aquesta tesi, els monòmers identificats, no resultants d'aquests processos, eren inicialment lliures en les estructures aèries de les plantes estudiades i per tant formaven part del que hom anomena cutà, una fracció no degradable de la cutícula, no esterificada, i en la que els seus components, monòmers, disposen de grups funcionals lliures, per exemple carboxílics, o bé estableixen enllaços de tipus èter.

En aquest treball, els homòlegs identificats de la major part de sèries alifàtiques de compostos com els àcids i alcohols greixosos i els ω -hidroxiàcids, devien formar part en els teixits de la planta, d'aquesta fracció lliure perquè durant els procediments de pretractament al laboratori de les mostres no es va produir cap tipus d'hidròlisi derivada de cap etapa de tractament amb una base.

Les ceres cuticulars de les parts aèries de les plantes n'inclouen unes de més superficials i externes, les anomenades epicuticulars, i unes altres de més internes a aquella, les intracuticulars.

Aquesta cutícula organitza de manera funcional, la major part de les classes de compostos de naturalesa alifàtica que han estat descrits en aquest treball.

La cutícula externa, alhora, està recoberta amb un dipòsit cerós, constituït per mescles complexes de compostos de naturalesa també alifàtica com els alcans, els alcohols, les cetones, els aldehids, els àcids carboxílics i per èsters d'algunes d'aquestes molècules (Eglinton i

Hamilton, 1967). La naturalesa química d'aquesta cutícula inclou també molècules que tenen anells aromàtics de benzè en la seva estructura.

La funció principal que hi desenvolupen té a veure amb l'evitació de la deshidratació per pèrdua d'aigua però a més dificulten o eviten la colonització i posterior infecció dels teixits subjacents parenquimàtics que delimiten.

Tot i el que s'ha dit, i com que el tractament de les mostres analitzades en aquesta tesi ha implicat una etapa inicial de disgregació mecànica dels teixits de les parts aèries estudiades, no només s'han extret els compostos situats en les capes més externes dels òrgans sinó també, els interns. Tot i que la major part dels autors han estudiat els lípids epicuticulars continguts en les cobertes o capes més externes de les estructures de les plantes, perquè són més senzills d'extreure, molts d'altres també han estudiat els que es troben en regions situades més cap a l'interior de les fulles (Holloway, 1980; Walton, 1990; Riederer i Schreiber, 1995).

1.5. Biomarcadors

Els biomarcadors, anomenats també, en general, marcadors moleculars, marcadors biològics o indicadors orgànics, són compostos químics l'estructura dels quals pot relacionar-se, com si es tractés de traçadors de la seva presència, amb fonts biològiques específiques (Grimalt i Albaigés, 1990; Grimalt and Olive, 1993; Mudge i Morris, 1997) o amb els processos geològics i ambientals a què estan sotmesos els organismes vius o morts.

L'esquelet de carboni més o menys funcionalitzat dels compostos químics que constitueixen el precursor natural viu pot experimentar canvis diagenètics que l'alterin. La velocitat d'aquestes alteracions està condicionada també, per la resistència de la molècula a experimentar-los.

En el registre geològic, aquests biomarcadors, s'han anomenat també fòssils químics (Eglinton i Calvin, 1967; Mackenzie *et al.*, 1982; Johns, 1986) però el concepte s'ha estès a la química ambiental (Simoneit *et al.*, 1993).

Els compostos de naturalesa alifàtica com els *n*-alcans, els *n*-alcanols i els *n*-alcanoics, reconeguts en aquesta tesi en les plantes estudiades, són, aparentment, i en general, menys bons biomarcadors que no pas els de naturalesa alicíclica com els terpens de tota mena i els compostos fenòlics, perquè són menys específics.

Tot i així, aquests lípids de cadena lineal i alifàtica, que es poden extreure amb dissolvents orgànics, han estat normalment entesos com a indicadors específics de l'entrada en els sistemes aquàtics de plantes superiors terrestres (Rieley *et al.*, 1991; Van Bergen *et al.*, 1997). Aquests compostos, que deriven de les ceres cuticulars de les fulles hi solen estar presents de tal manera que el seu nombre d'àtoms de carboni s'observa dins de l'interval *n*-C₂₀-*n*-C₃₆ i que predominen els membres de les diferents sèries que tenen un predomini parell dels homòlegs excepte en el cas dels *n*-alcans en els que s'hi observa una abundància més gran dels que tenen un nombre senar d'àtoms de carboni.

Si una planta pogués ser distingida de totes les altres a través d'una o varies molècules o famílies de molècules exclusives dels seus teixits i si aquelles fossin suficientment estables en el medi i la seva presència hi fos preservada un cop s'hi incorporessin en morir, es podria utilitzar com a indicadora de la seva presència quan es trobessin aquelles en l'aigua o en un sediment.

A més, varies publicacions suggereixen que els diferents grups de plantes poden ser distingits entre ells en base a la relació de certs *n*-alcans i *n*-alcanols presents en els extractes lipídics totals de les seves fulles. Per exemple, Ishiwatari *et al.* (2005) establí que un quocient *n*-C₃₁/*n*-C₂₇ amb un valor gran era indicatiu de la presència d'arbres mentre que quan tenia un valor baix, es podia associar a les herbes.

En aquesta tesi s'ha descrit els compostos químics que formen part, només, de les parts aèries de les plantes estudiades, i, per tant, de les fulles, de la tija, de les flors i dels fruits, i que viuen en ecosistemes terrestres o aquàtics d'aigua dolça o a prop d'ells, i als quals es poden incorporar en morir.

Alguns autors suggereixen que una manera de considerar biomarcadors alguna sèrie particular de compostos continguts en els teixits d'una planta seria comprovar que: (a) hi estan presents en quantitats importants i (b) hi estan presents en varis òrgans de la planta com les fulles, les llavors i els fruits (Nguyen Tu *et al.*, 2001). En canvi, els compostos més ubics com els *n*-alcohols i els *n*-àcids difícilment poden utilitzar-se com a marcador biològic perquè gairebé qualsevol font vegetal, pot incorporar-los a la matriu estudiada, per exemple, un sediment, tot i que això no sempre és així i a vegades, aquestes sèries alifàtiques, són gairebé absents d'algunes plantes, com veurem més endavant en aquest treball.

Finalment, la caracterització química de plantes antigues des del punt de vista de l'evolució, pot ajudar a descriure ambients sedimentaris antics intentant reconèixer-hi l'empremta d'aquelles en els seus sediments fòssils (Nguyen Tu *et al.*, 2007).

2. Classes de compostos químics identificades en les plantes estudiades.

Al llarg dels darrers milers de milions d'anys de la història del planeta els canvis en les condicions físiques, com la temperatura, més elevada o més baixa, la humitat relativa i la disponibilitat d'aigua, químiques com el pH i la concentració de gasos com el diòxid de carboni i l'oxigen i biològiques per exemple relacionades amb la interacció amb d'altres espècies del medi han exercit una pressió en els éssers vius en el sentit de promoure-hi l'aparició d'estructures moleculars noves.

Aquestes molècules, complexos moleculars i estructures supramoleculars noves o consolidades han permès a les plantes adaptar-se a les situacions canviants que aquells canvis implicaven i garantir-los la supervivència.

El resultat és, en aquestes, una extraordinària diversitat de compostos químics que les constitueixen, que inclou un nombre molt gran d'estructures moleculars diferents. Les plantes són, molt probablement, de tots els éssers vius del planeta, els químics de síntesi orgànica, més productius.

S'han descrit milers de compostos en les plantes i cada espècie conté una combinació determinada d'aquells i un nombre comprès entre 4.000 i 20.000 (Fiehn, 2002). En aquesta tesi s'avaluen tant els anomenats metabòlits primaris de les plantes com els que es consideren secundaris.

Aquests metabòlits secundaris permeten a les plantes fer front a situacions derivades de la seva relació amb el medi que les envolta com per exemple un fenomen d'insolació intensa que no poden evitar perquè són sèssils i no poden cercar un refugi que els redueixi l'exposició a la radiació solar, però també n'hi ha uns altres que permeten prevenir una infecció derivada de la germinació d'espores de fongs en la superfície de les seves parts aèries o subterrànies, i d'altres

a la proliferació de microorganismes com els bacteris o els virus que els hi permeten de fer front a predadors o bé atraure insectes polinitzadors.

La composició química de les ceres de les plantes ha estat revisada per varis autors (Baker, 1982; Riederer i Markstädter, 1996; Kunst i Samuels, 2003; Jetter *et al.*, 2006).

El perfil molecular de les parts aèries de les plantes que en aquest treball han estat caracteritzades es presenta a continuació, de manera resumida, en forma d'histogrames i de taules.

En qualsevol cas, s'ha de considerar que, els resultats que es presenten en aquesta tesi estan subjectes a les consideracions generals següents,

- Que la composició química dels teixits de les plantes és altament variable quan es comparen espècies diferents. Això és així perquè el genoma expressat en cadascuna d'elles és diferent i perquè, i dit d'una altra manera, en viure cadascuna d'elles en unes condicions fisicoquímiques molt determinades, i a les quals està adaptada, que descriuen un nínxol ecològic únic, produeix només molècules que desenvolupen una determinada funció essencial per a la seva supervivència, i cap altra, en aquell context.
- Que la distribució qualitativa i quantitativa entre els individus que pertanyen a una mateixa espècie de planta, també difereix. En aquest sentit, en aquest treball s'ha analitzat únicament una mostra de teixits d'un sol exemplar de planta.
- Que les variacions també resulten del fet que l'estat fisiològic de la planta també condiciona les característiques del seu quimiòtip i aquest és diferent a l'hivern i a l'estiu, en època de floració o fructificació i en relació amb d'altres situacions fisiològiques del seu cicle de vida (Torras *et al.*, 2007).
- I que finalment, i tal i com es veurà més endavant en aquest treball, cada estructura o òrgan de la planta també presenta variacions importants en la seva composició lipídica. Així per exemple, els components que integren la tija són diferents dels que constitueixen els fruits i, alhora, també existeixen diferències en funció de l'edat de la planta i l'època de l'any, que condiciona el seu estat fisiològic.

Totes aquestes circumstàncies no s'han tingut en compte en aquesta tesi i es va considerar quan es varen recollir les mostres de les plantes que vivien a prop dels sistemes aquàtics estudiats, el llac de Castelldefels, el Parc de l'Agulla de Manresa, Torrent Salat d'Horta d'Avinyó i les salines de Cambrils del Solsonès, que es tractaria en tot cas de variacions més quantitatives que no pas qualitatives les que serien responsables de les diferències en la composició química dels teixits d'una planta al llarg del seu cicle de vida i en relació amb les altres de la seva mateixa espècie.

2.1. Compostos alifàtics

Els compostos químics acíclics són aquells que tenen la cadena hidrocarbonada oberta. Els anomenats lípids *n*-alquílics són sintetitzats per les plantes vives en el seu metabolisme primari i secundari. En aquesta tesi es proporciona la distribució de la seva abundància relativa en els teixits de les parts aèries estudiades.

Els compostos químics que es presenten en aquest capítol, que són de naturalesa orgànica, formen sèries homòlogues en les que els membres tenen una estructura i propietats semblant i s'ordenen per ordre de mida creixent. Les seves estructures difereixen només en el nombre d'unitats CH₂ en la cadena principal d'àtoms de carboni. Poden ser relacionats fàcilment entre ells quan se'n realitza una separació cromatogràfica, perquè la separació entre ells en termes de temps de retenció és regular.

El seu valor com a biomarcadors que permeten la identificació de la font on s'originaren, ja sigui natural o antropogènica, en els compartiments ambientals de la Terra, té la limitació associada al fet que moltes d'aquestes fonts produeixen perfils semblants. El seu interès és més gran quan s'interpreten els corresponents no a una, sinó conjuntament a diverses famílies d'aquesta mena de compostos, i també el d'altres perquè llavors sí podria pensar-se en un metaboloma únic i característic de cada espècie.

El metaboloma és definit com *un perfil exhaustiu de tots els compostos de baix pes molecular d'un organisme*, en el context d'aquesta tesi, d'una planta, *un teixit o una cèl·lula* (Oliver *et al.*, 1998).

En tot cas, a aquests sistemes, hi van a parar, compostos químics, procedents de moltes fonts, la qual cosa en dificulta la interpretació. A més, tots aquests compostos, en el medi o durant el seu transport, poden ser transformats en ser sotmesos a reaccions químiques.

Són, aquests compostos alifàtics, els principals responsables de la preservació del balanç hídric de la planta. L'estructura molecular dels compostos *n*-alquílics que més sovint han estat identificats en les plantes estudiades en aquest treball es mostren a continuació (Figura 1),

I		<i>n</i> -Alcans (<i>n</i> -C ₂₉) [†]
II		<i>n</i> -Alquens (<i>n</i> -C _{29:1}) [†]
III		<i>n</i> -Alcanols (<i>n</i> -C ₂₈)
IV		<i>n</i> -Alcan-10-ols (<i>n</i> -C ₂₉)
V		<i>n</i> -Alcandiols (<i>n</i> -Octacosan-1,3-diol) (<i>n</i> -C ₂₈)
VI		Àcids <i>n</i> -Alcanoics (<i>n</i> -C ₁₆)
VII		Àcids <i>n</i> -Alquenoics (<i>n</i> -Δ ^{9,12,15} -C _{18:3})
VIII		Èsters metàlics dels àcids greixosos (<i>n</i> -C ₂₄)
IX		<i>n</i> -Alcanals (<i>n</i> -C ₃₀)
X		<i>n</i> -ω-Hidroxiàcids (<i>n</i> -C ₂₂)
XI		Àcids <i>n</i> -ω-dicarboxílics (<i>n</i> -C ₂₂)
XII		Metilcetones (<i>n</i> -C ₃₁)
XIII		<i>n</i> -Alcanamides (<i>n</i> -C _{18:0})
XIV		<i>n</i> -Alquenamides (<i>n</i> -Δ ⁹ -C _{18:1})
XV		<i>n</i> -ω-Hidroxiacilèsters del glicerol (<i>n</i> -C _{22:2})
XVI		1-Monoacilglicerols (<i>n</i> -C ₁₆) [‡]
XVII		2-Monoacilglicerols (<i>n</i> -C ₁₆)

[†]L'estructura escollida és aquella corresponent a l'homòleg més abundant en la major part de les mostres de plantes estudiades.

[‡]El nombre d'àtoms de carboni indica únicament aquells que formen part de la cadena alifàtica èsterificada

Figura 1. Estructures de naturalesa alquílica més freqüentment identificades en les mostres de plantes estudiades en aquest treball.

2.1.1. Alcans

Els alcans representen un dels principals components del conjunt de lípids i ceres que constitueixen les estructures dels diferents òrgans de les parts aèries de les plantes.

2.1.1.1. *n*-Alcans

Els hidrocarburs parafínic normal han estat descrits en moltes espècies vegetals. Alguns dels primers treballs es desenvoluparen els anys 1960 (Eglinton *et al.*, 1962b; Herbin i Robins, 1969).

Els hidrocarburs lineals normals, *n*-alcans, són compostos ubiqües que es poden aïllar d'ambients tant diferents com els sòls, l'aigua, els sediments, l'atmosfera i els combustibles fòssils. Tots aquests compartiments, els incorporen, els emmagatzemen i els transformen (Simoneit *et al.*, 1977a; Fu *et al.*, 1990 i Pio *et al.*, 2001).

Representen, aquests compostos alifàtics, un dels principals components del conjunt de lípids i ceres que constitueixen les estructures dels diferents òrgans de les parts aèries de les plantes. De tota manera, Meyers i Ishiwatari (1993) associaren els de cadena curta d'àtoms de carboni (n -C₁₂ – n -C₁₉) al fitoplàncton i als bacteris mentre que Ficken *et al.* (2002) relaciona els de cadena mitjana (n -C₂₀ – n -C₂₅) a les plantes macròfites i els de cadena llarga (n -C₂₆ – n -C₃₃) a les plantes superiors.

Els *n*-alcans estan presents de manera universal en les plantes i són aquestes les que els incorporen als compartiments abans indicats, i d'aquesta manera actuen com a receptors de la matèria orgànica derivada de la descomposició d'aquelles, quan moren.

Són molècules lineals distribuïdes tant en la fracció que s'obté a partir del material considerat ceres epi- i intracuticulars de les fulles com aquella derivada de l'interior de les mateixes. La

variació, però, de la importància qualitativa i quantitativa d'aquests compostos en les diferents estructures de les plantes analitzades, es discuteix en aquest treball. De tota manera, els que tenen la cadena alifàtica ramificada també poden ser-hi reconeguts.

La composició en *n*-alcans dels extractes lipídics de les parts aèries de les plantes investigades es presenta en la Figura 2 i en la Taula 1 juntament amb la informació relacionada amb la descripció d'aquesta sèrie de compostos alifàtics.

La major part de les espècies de vegetals superiors i inferiors disposen d'una distribució d'homòlegs l'interval dels quals oscil·la més freqüentment entre aquell que té 15 àtoms de carboni i el que en té 35.

En aquest treball, en la major part de les espècies vegetals estudiades, s'ha trobat que els *n*-alcans estaven compresos dins de l'interval de valors 15 i 35 (*n*-C₁₅ i *n*-C₃₅) (Taula 1).

El membre de la sèrie més sovint identificat i el més abundant és el nonacosà (*n*-C₂₉) tot i que l'hentriacontà (*n*-C₃₁) també pot ser reconegut com el mode de la distribució de l'abundància d'aquests *n*-alquil lípids, en algunes plantes angiospermes. Els homòlegs d'elevat pes molecular, quasi sempre, són els més abundants. D'altra banda, en les estructures reproductores, en les flors i els fruits, se n'hi contenen també d'altres de pes molecular menor com el tricosà (*n*-C₂₃) o el pentacosà (*n*-C₂₅).

En totes les mostres de les plantes estudiades, l'abundància absoluta dels *n*-alcans, calculada a través de l'anàlisi cromatogràfica realitzada, posa de manifest, un fort predomini dels membres homòlegs amb un nombre senar d'àtoms de carboni sobre els que el tenen parell (Taula 1). A més a més, aquest predomini senar/parell, coincideix amb allò que ha estat tradicionalment acceptat en relació amb una contribució dominant de plantes superiors quan aquest aspecte es discuteix en relació amb la incorporació d'aquests compostos als sòls, sediments i aigües de sistemes continentals i marins (McSween *et al.*, 2003).

Taula 1. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs *n*-alcans identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie		Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors				
Angiospermes				
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	<i>n</i> -C ₂₅ - <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₂₉	687
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₃ - <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₂₉	640
<i>Ficus carica</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₃ - <i>n</i> -C ₃₂	<i>n</i> -C ₂₉	1310
<i>Juncus maritimus</i>	Tija	<i>n</i> -C ₂₂ - <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉	3548
	Fruits	<i>n</i> -C ₂₀ - <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₂₉ ≈ <i>n</i> -C ₂₇	9990
<i>Olea europaea</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₃ - <i>n</i> -C ₃₅	<i>n</i> -C ₃₁ ≈ <i>n</i> -C ₂₉	937
<i>Phragmites australis</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₁ - <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉	142
	Inflorescències	<i>n</i> -C ₁₇ - <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₇	915
<i>Populus alba</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₇ - <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₇	278
<i>Populus nigra</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₃ - <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₂₇ ≈ <i>n</i> -C ₂₉	105
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₃ - <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₃₁ ≈ <i>n</i> -C ₂₉	138
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₃ - <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₂₇	250
<i>Rosa canina</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₃ - <i>n</i> -C ₃₅	<i>n</i> -C ₃₁	946
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₃ - <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₃₁	46
	Inflorescències	<i>n</i>-C₁₅-<i>n</i>-C₃₁	<i>n</i>-C₂₃	22289
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija	<i>n</i> -C ₂₁ - <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₃₁	110
	Inflorescències	<i>n</i> -C ₁₇ - <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₂₉	3367
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₉ - <i>n</i> -C ₃₂	<i>n</i> -C ₃₁	7195
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₃ - <i>n</i> -C ₃₂	<i>n</i> -C ₂₉	450
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₁ - <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉	86
Gimnospermes				
<i>×Cupressocyparis leylandii</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₇ - <i>n</i> -C ₃₅	<i>n</i> -C ₃₃	40
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	<i>n</i> -C ₂₇ - <i>n</i> -C ₃₅	<i>n</i> -C ₃₃	101
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	<i>n</i> -C ₂₇ - <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉ i <i>n</i> -C ₃₁	362
Plantes inferiors				
Pteridòfits = Falgueres				
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes	<i>n</i> -C ₂₂ - <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₃₃	159
	Tijetes	<i>n</i> -C ₂₇ - <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉	23
Brïòfits = Molses i hepàtiques				
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₁₈ i <i>n</i> -C ₃₁	4329
Protists				
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	n.d.	n.d.	n.d.

En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els *n*-alcans són més abundants en les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*) (22289 mg/kg de pes sec) i en segon lloc en els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*) (9990 mg/kg de pes sec).

D'altra banda, les distribucions en les que dominen els *n*-alcans de cadena llarga i per tant, de pes molecular elevat, i de nombre senar d'àtoms de carboni, típicament en l'interval *n*-C₂₅ a *n*-C₃₅, són biomarcadors components característics de les ceres foliars de plantes superiors (Douglas and Eglinton, 1966; Eglinton and Hamilton, 1967).

Els alcans que tenen un nombre alt d'àtoms de carboni són sintetitzats elongant els àcids grassos de cadena mitjana fins a aquells que tenen una cadena amb un àtom de carboni més que aquell alcà que han de resultar, després d'una descarboxilació (Chibnall and Piper, 1934; Kolattukudy, 1966).

En les inflorescències del canyís (*Phragmites communis*) l'homòleg més abundant fou l'heptacosà ($n\text{-C}_{27}$) i en les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*) el tricosà ($n\text{-C}_{23}$) i, a més a més, en aquestes estructures no fotosintètiques d'aquestes dues plantes i, en els fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*), s'hi ha evidenciat, també, la presència d'homòlegs de cadena més curta ($n\text{-C}_{16}$ - $n\text{-C}_{20}$) tot i que en quantitat sempre molt inferior a la dels membres més llargs de la mateixa planta ($n\text{-C}_{21}$ - $n\text{-C}_{35}$) i sense un predomini dels que tenien un nombre senar d'àtoms de carboni.

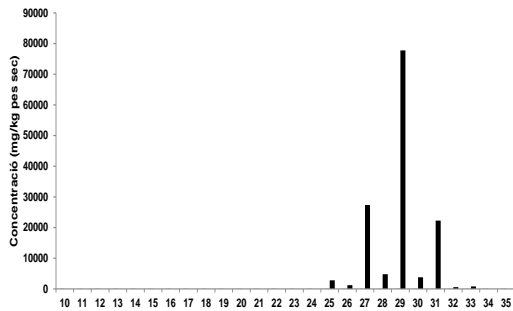
Els histogrames de freqüències (Figura 2) mostren clarament que els perfils són sempre unimodals i centrats, com s'ha dit, quasi sempre, en els homòlegs $n\text{-C}_{29}$ i $n\text{-C}_{31}$ però permeten, establir, una distinció entre les espècies que pertanyen a les plantes superiors gimnospermes i les que s'inclouen dins del tàxon angiospermes.

Una excepció a aquesta regla la representa la molsa *Pseudoscleropodium purum* en la que el perfil bimodal maximitza tant en l'octadecà ($n\text{-C}_{18}$), un alcà de nombre parell d'àtoms de carboni, com en l'hentriacontà ($n\text{-C}_{31}$). No és habitual que el màxim absolut de la sèrie homòloga dels alcans en una planta siguin els membres de nombre relativament baix d'àtoms de carboni ($n\text{-C}_{17}$ - $n\text{-C}_{20}$) i que siguin els homòlegs de nombre parell més abundants que els de nombre senar.

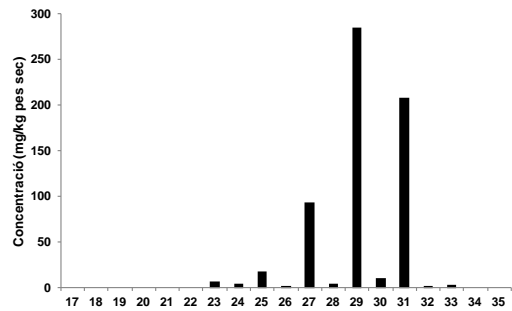
Tant el xiprer de Leyland (*xCupressocyparis leylandii*), com el ginebró (*Juniperus communis*) mostraven el component màxim de la distribució en el n -tritriacontà ($n\text{-C}_{33}$). El pi blanc (*Pinus halepensis*) representa una excepció perquè en aquest arbre l'alcà més abundant foren el $n\text{-C}_{29}$ i el $n\text{-C}_{31}$.

Així doncs, tot i l'aparentment poca utilitat d'aquesta classe de compostos alifàtics a l'hora de ser utilitzats com a biomarcadors, veiem com el perfil dels *n*-alcans de cada espècie de planta és lleugerament diferent. Només en cas que en un sistema aquàtic, la vegetació que contribuís a la matèria orgànica de l'aigua i els sediments, pertanyés a un nombre d'espècies petit, aquesta família de compostos seria capaç d'establir en una mostra de sediments o d'aigua una relació que s'entendria com a bioindicadora de la presència d'alguna d'aquelles.

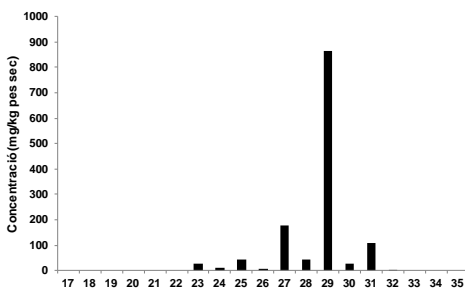
L'estudi d'aquestes dades posa també clarament de manifest que els alcans amb la cadena hidrocarbonada de menys de 19 àtoms de carboni són, en gairebé tots els casos, absents i que, quan hi estan representats, contribueixen a construir únicament les estructures florals i les fructificacions de la planta en qüestió i no de les seves fulles ni de les seves tiges. Tampoc s'han detectat en cap dels casos alcans amb un nombre d'àtoms de carboni superior a 35.



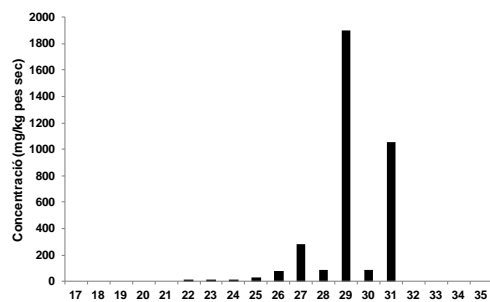
Fruits del cànem (*Cannabis sativa*)



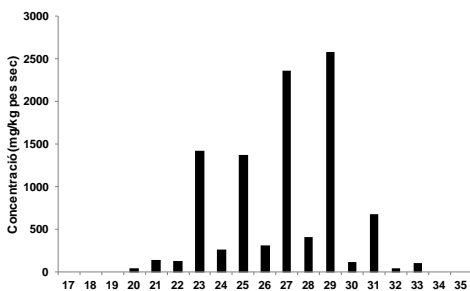
Fulles de la vidalba (*Clematis vitalba*)



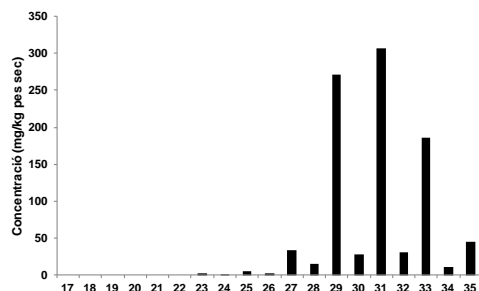
Fulles de la figuera (*Ficus carica*)



Tija del jonc marí (*Juncus maritimus*)

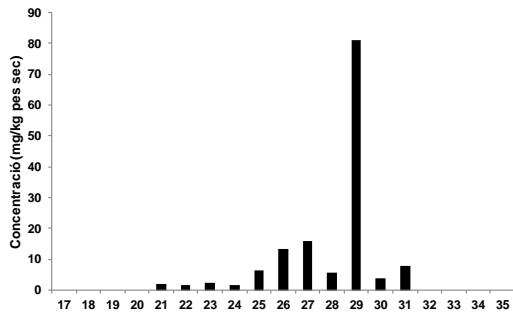


Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)

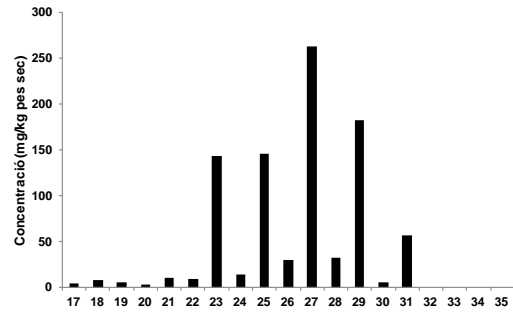


Fulles de l'olivera (*Olea europaea*)

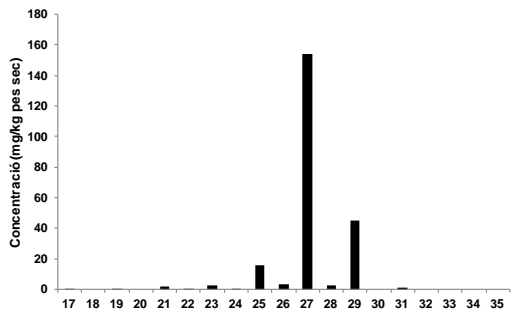
Figura 2. Distribucions dels *n*-alcans en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.



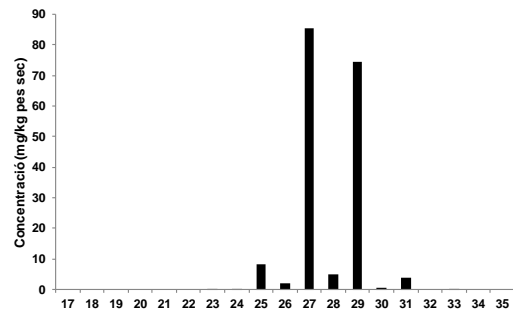
Fulles del canyís (*Phragmites australis*)



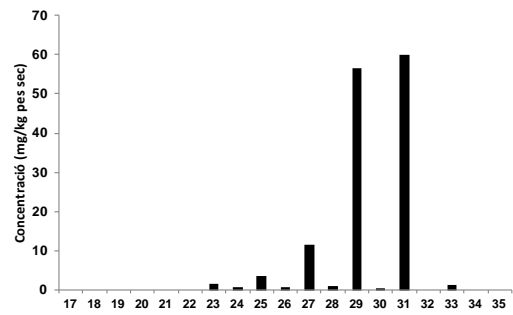
Inflorescències del canyís
(*Phragmites australis*)



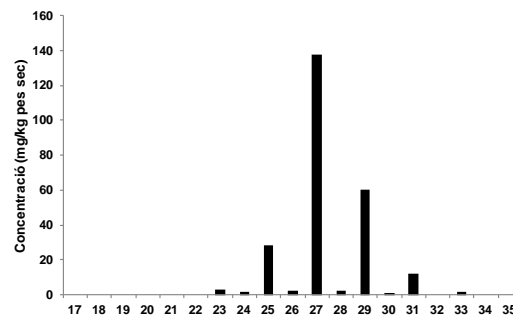
Fulles de l'àlber (*Populus alba*)



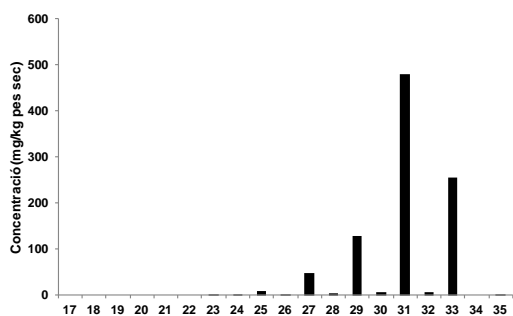
Fulles de la pollancre (*Populus nigra*)



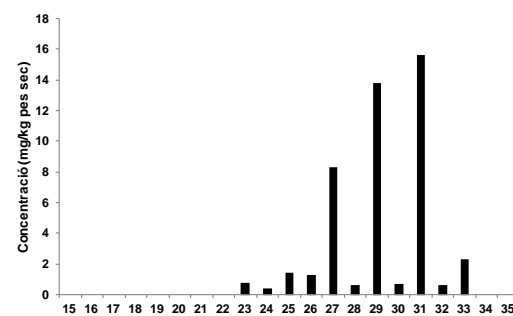
Fulles de l'albercoquer (*Prunus armeniaca*)



Fulles de la falsa acàcia
(*Robinia pseudoacacia*)

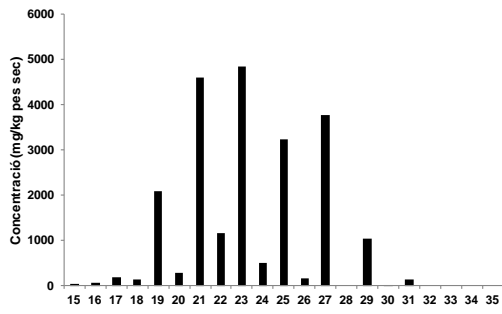


Fulles de la gavrera (*Rosa canina*)

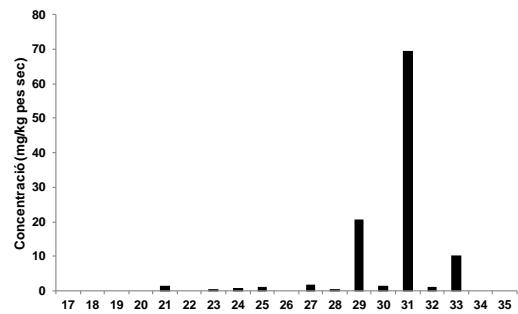


Fulles del saüc (*Sambucus nigra*)

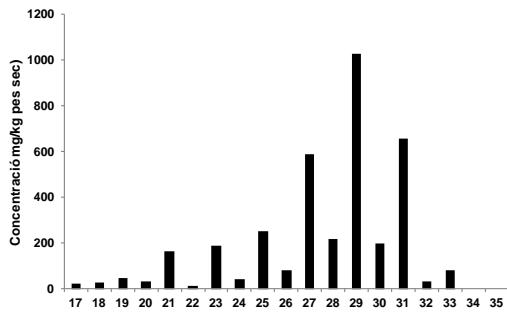
Figura 2. (Cont.)



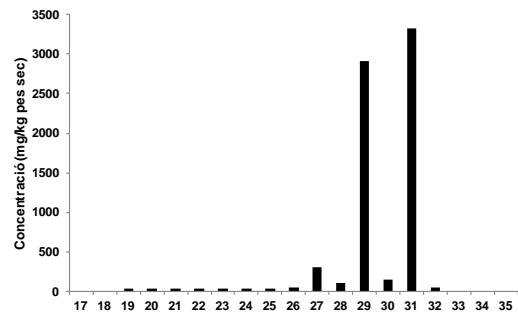
Inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*)



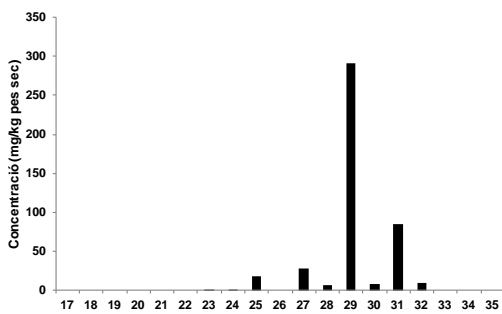
Tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



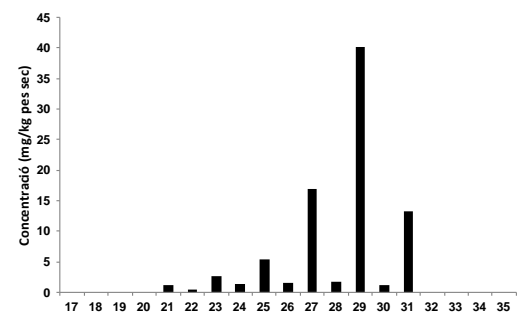
Fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



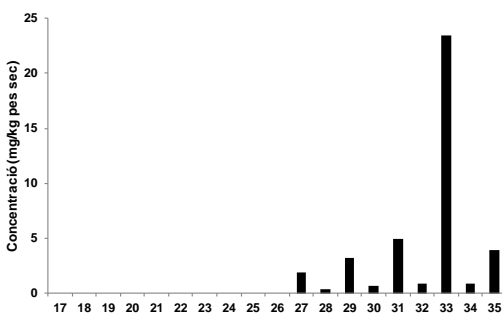
Fulletes del tamariu (*Tamarix canariensis*)



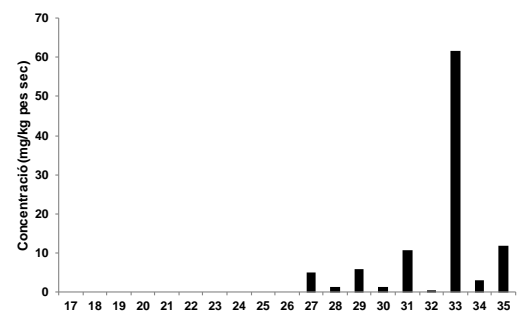
Fulles de l'om (*Ulmus minor*)



Fulles de la parra (*Vitis vinifera*)

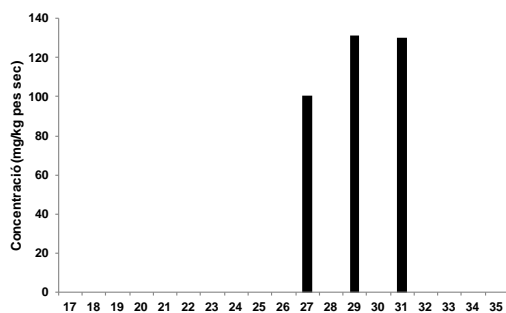


Fulles del xiprer de Leyland
(*Cupressocyparis leylandii*)

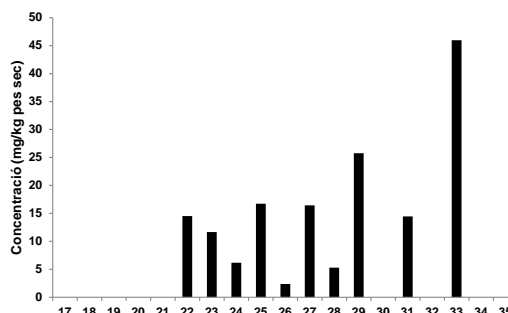


Agulles del ginebró (*Juniperus communis*)

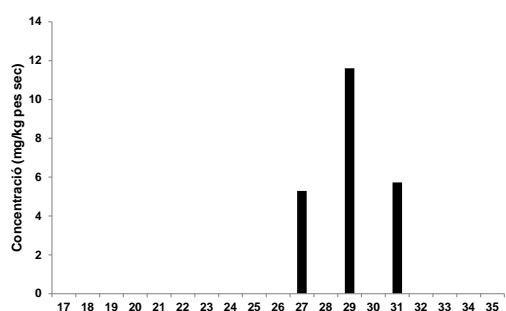
Figura 2. (Cont.)



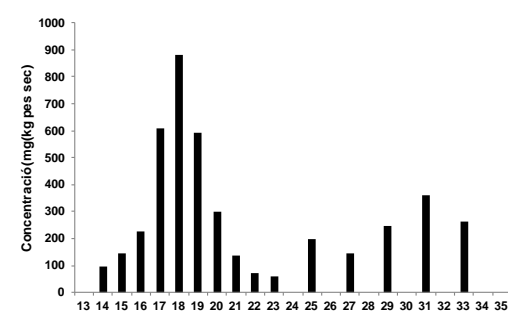
Agulles del pi blanc (*Pinus halepensis*)



Frondes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)



Tigetes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)



Fil·loides de la molsa *Pseudoscleropodium purum*

Figura 2. (Cont.)

L'homòleg més abundant, aquell en quin la distribució maximitza, ha estat en la major part dels casos el nonacosà ($n-C_{29}$), tal i com passa, per exemple, en les fulles de la figuera, la pollancre, l'om i la parra i en la tija del jonc marí però també hi està representat com a més abundant, l'heptacosà ($n-C_{27}$) com en les fulles de l'àlber, i la robinia i les inflorescències del canyís i l'hentriacontà ($n-C_{31}$) en les fulles de l'olivera, el tamariu i el saüc i en la tija del jonc boval. Els homòlegs $n-C_{23}$ i $n-C_{33}$ foren excepcionalment els més abundants en les inflorescències del saüc i en les agulles del ginebró, respectivament.

El valor de les concentracions absolutes obtingut, que oscil·la entre $97 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en les agulles del ginebró (*Juniperus communis*) i $9990 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*), és consistent amb el d'altres estudis. Per exemple, Tanner *et al.* (2007) trobaren en un altre jonc (*Juncus gerardii*) una concentració de l'homòleg més abundant ($n-C_{33}$) de $250 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ relativament semblant a la de la tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*) del nostre estudi que era de $63 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

La Figura 3 següent correspon al fragmentograma (m/z 85) de les inflorescències del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*), un macròfit emergit que conjuntament amb el canyís (*Phragmites communis*) i la boga (*Typha angustifolia*) i la canya comuna (*Arundo donax*) es constitueixen en les plantes principals aportadors de matèria orgànica als sediments i les aigües dels ecosistemes aquàtics i terrestres. En aquesta tesi, és a partir de fragmentogrames com aquest que s'han elaborat els histogrames que es mostren més amunt (Fig. 2).

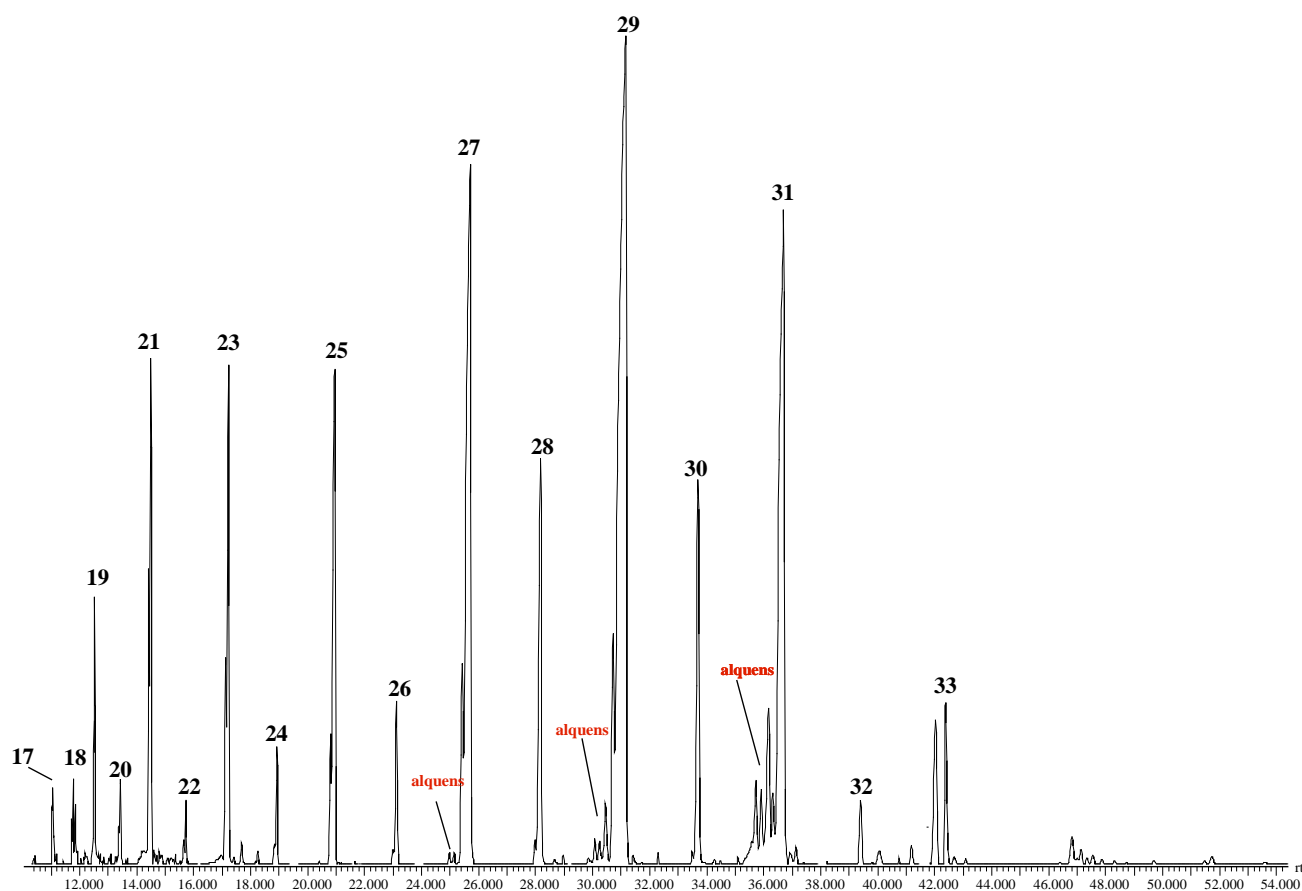


Figura 3. Cromatograma m/z 85 dels n -alcans extrets dels fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*). En vermell s'ha indicat la posició cromatogràfica dels n -alquens.

En la literatura s'ha adjudicat a l'homòleg més abundant ($C_{m\grave{a}x.}$) d'una sèrie alifàtica de compostos com aquesta, el paper d'indicador del tipus de font responsable de l'aportació d'aquest tipus de compostos a la matriu d'un sistema complex com el sòl, els sediments o l'aigua de manera que per exemple, quan aquell té un nombre d'àtoms de carboni ≥ 25 s'interpreta en el sentit que reflecteix un origen en les ceres d'alguna planta superior (Eglinton

& Hamilton, 1967; Simoneit, 1977b; Simoneit *et al.*, 1979) i alternativament un $C_{\text{màx}}$ amb un nombre inferior d'àtoms de carboni indica un origen principalment microbià o bé relacionat amb una font de naturalesa petroquímica (Simoneit, 1978; Abas *et al.*, 1995). Doncs bé, certament les mostres de plantes superiors estudiades mostren per a aquestes parafines, distribucions coincidents amb allò acceptat de manera general i indicat més amunt. De tota manera l'histograma dels *n*-alcans del tal·lus de la molsa estudiada (*Pseudoscleropodium purum*) presenta una abundància relativament important (Fig. 2) dels homòlegs de cadena curta.

D'altra banda, en totes les mostres estudiades, les distribucions d'alcans presenten un patró convencional de planta superior en el sentit que s'observa un predomini dels membres senars de la sèrie per damunt dels de nombre parell d'àtoms de carboni, que sempre són, minoritaris. El paràmetre Índex de Preferència de Carboni (CPI) que quantifica aquest fenomen, val, per exemple, per als fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*), 4,75, gairebé 5 tal i com s'espera de les plantes superiors terrestres (Eglinton & Hamilton, 1967). Aquest índex ha estat calculat en aquesta tesi de la manera que es mostra a continuació, utilitzant l'expressió introduïda inicialment per Bray i Evans (1961).

$$CPI = \frac{1}{2} \frac{nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}}{nC_{24} + nC_{26} + nC_{28} + nC_{30}} + \frac{nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}}{nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32}} = 4,75$$

Finalment, quan s'observa la concentració total dels *n*-alcans en les inflorescències o bé els fruits, aquesta resulta ser molt més gran, en alguns casos un ordre de magnitud superiors, a les de les fulles i tiges de la mateixa planta. Per exemple, en les inflorescències del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*) és de 3667 mg·kg⁻¹ mentre que en la tija fou només de 110 mg·kg⁻¹.

En la Figura 4 es mostra l'espectre de masses del nonacosà (*n*-C₂₉) que s'ha seleccionat com a representant de la família de compostos alifàtics *n*-alcans entre tots els homòlegs identificats en els extractes de les plantes estudiades i que fou identificat en les fulles del canyís (*Phragmites communis*). Es caracteritza pels fragment *m/z* 57 i els corresponents múltiples de 14 i d'abundància relativa decreixent de manera proporcional a la seva massa, corresponents a les unitats metilèniques (CH₂) i el pic molecular, poc abundant.

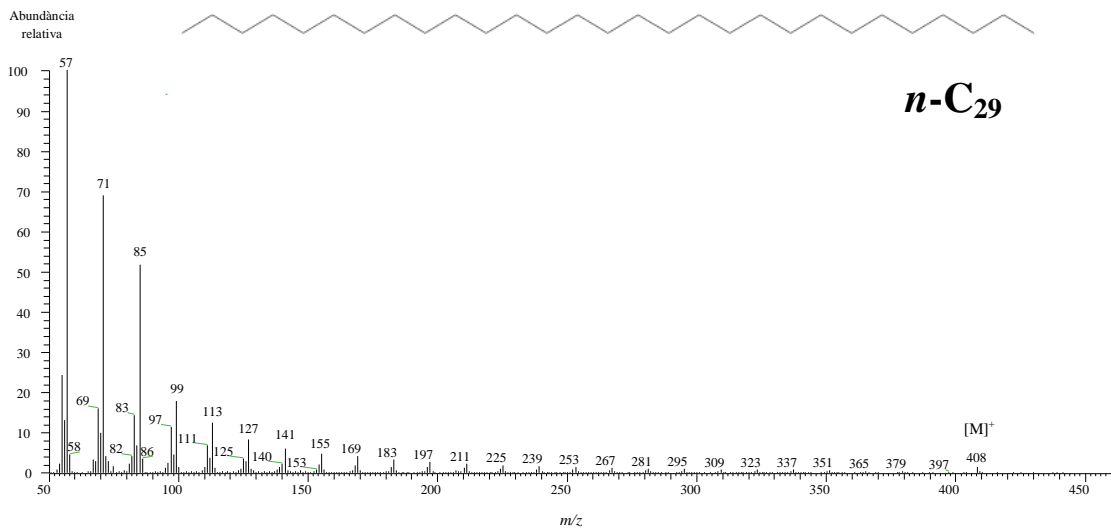


Figura 4. Espectre de masses del *n*-nonacosà identificat en les fulles del canyís (*Phragmites communis*).

2.1.1.2. Alcans ramificats

Tot i que els alcans ramificats, com per exemple els 2-metilalcans i els 3-metilalcans, són constituents freqüents i abundants dels òrgans de les parts aèries de les plantes, en les mostres estudiades no hi han estat detectats. Per exemple Szafranek i Synak (2006) els han aïllat de les fulles de la patatera (*Solanum tuberosum*), Bauer *et al.* (2004) del fruit de la tomaquera i Smith *et al.* (1996) del fruit i de la fulla de la tomaquera, Bauer *et al.* (2005) de la pell del pebrot vermell (*Capsicum annuum*) i de l'alberginia (*Solanum melongena*) i Severson *et al.* (1984) de la cutícula de les fulles de la planta del tabac.

De tota manera, tal i com es veurà més endavant, aquests compostos s'han detectat en els sediments de les basses del sistema salí de Cambrils del Solsonès (Apartat 4.2 del Capítol 4) en forma, per exemple, de metilhexadecens i allà han estat atribuïts als bacteris halòfils que hi viuen.

2.1.2. *n*-Alquens

Els alquens acíclics són compostos químics lineals constituïts per una cadena hidrocarbonada en la que s'estableix un doble enllaç.

No hi ha gaires articles en la literatura que descriguin aquestes olefines en mostres de plantes. Per exemple, Rieley *et al.* (1998) trobaren en els haptòfits *Isochrysis galbana* i *Emiliana huxleyi* alcadiens de 31 i 33 àtoms de carboni i alcatriens de 37 i 38 àtoms de carboni. Abans foren identificats per primera vegada en plantes per Stoianova-Ivanova *et al.* (1971) en les flors de la rosa de Bulgària (*Rosa damascena*) on trobaren diens compresos entre el *n*-C₁₁ i el *n*-C₃₃.

JingWei *et al.* (2008) van estudiar els lípids de les fulles de 5 espècies de plantes xineses i detectaren que en la sèrie dels *n*-alquens hi havia un predomini dels membres de nombre parell d'àtoms de carboni. Observà que la concentració d'aquests compostos era menor en l'estació més càlida de l'any, al mes d'agost i més abundants el mes de novembre

S'ha proposat que com que les plantes a l'hivern tendeixen a biosintetitzar alguns lípids insaturats per tal d'augmentar les propietats de fluïdesa de les membranes cel·lulars, compostos podrien constituir-se en bons indicadors de la temperatura ambiental (Xie *et al.*, 2005).

Les distribucions de les freqüències dels homòlegs monoens que constitueixen la sèrie dels alquens en els teixits de les plantes estudiades es mostren a continuació en la Figura 5 i es poden veure resumides en la Taula 2. Presenten tots ells, la fórmula general C_nH_{2n} i tenen dos àtoms d'hidrogen menys que els corresponents *n*-alcans.

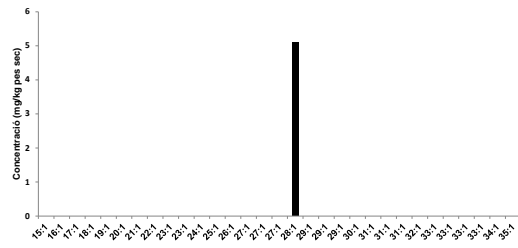
Taula 2. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs *n*-alquens identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie	Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors			
Angiospermes			
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	n.d.	n.d.
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Ficus carica</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{28:1}	<i>n</i> -C _{28:1}
<i>Juncus maritimus</i>			
	Tija	n.d.	n.d.
	Fruits	<i>n</i>-C_{29:1}-<i>n</i>-C_{31:1}	<i>n</i>-C_{29:1}
			4351
<i>Olea europaea</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Phragmites australis</i>			
	Fulles	n.d.	n.d.
	Inflorescències	<i>n</i> -C _{27:2} - <i>n</i> -C _{33:1}	<i>n</i> -C _{29:1}
			956
<i>Populus alba</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{29:1}	<i>n</i> -C _{29:1}
<i>Populus nigra</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{29:1} - <i>n</i> -C _{31:1}	<i>n</i> -C _{31:1}
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Rosa canina</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{27:1} - <i>n</i> -C _{31:1}	<i>n</i> -C _{29:1}
			17
<i>Sambucus nigra</i>			
	Fulles	n.d.	n.d.
	Inflorescències	<i>n</i> -C _{17:1} - <i>n</i> -C _{29:1}	<i>n</i> -C _{29:1}
			2720
<i>Scirpus holochoenus</i>			
	Tija	n.d.	n.d.
	Inflorescències	<i>n</i> -C _{14:1} - <i>n</i> -C _{35:1}	<i>n</i> -C _{33:1}
			1600
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	n.d.	n.d.
Gimnospermes			
<i>xCupressocyparis leylandii</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	n.d.	n.d.
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	n.d.	n.d.
Plantes inferiors			
Pteridòfits = Falgueres			
<i>Adiantum capillus-veneris</i>			
	Frondes	n.d.	n.d.
	Tijetes	<i>n</i> -C _{12:1} - <i>n</i> -C _{18:1}	<i>n</i> -C _{16:1} <i>n</i> -C _{18:1}
			109
Brïòfits = Molses i hepàtiques			
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	<i>n</i> -C _{14:1} - <i>n</i> -C _{18:1}	<i>n</i> -C _{18:1}
			836
Protists			
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	n.d.	n.d.

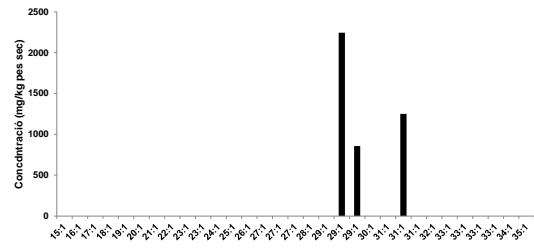
n.d., amb aquestes lletres inicials s'ha volgut indicar que aquests compostos no hi són o bé se n'ha trobat només algun homòleg i llavors té una concentració molt petita, traça, i vol dir, "no detectat".

En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

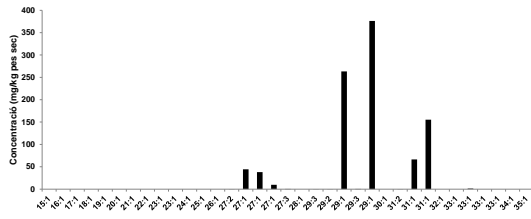
D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els *n*-alquens són més abundants en els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*) (4351 mg/kg de pes sec) i en segon lloc en les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*) (2720 mg/kg de pes sec).



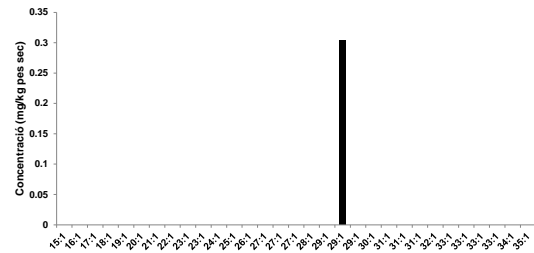
Fulles de la figuera (*Ficus carica*)



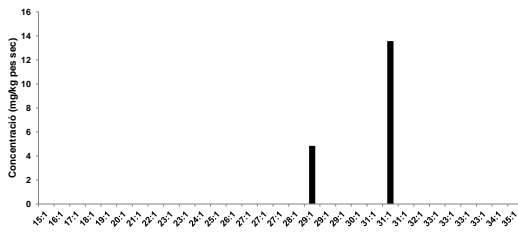
Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)



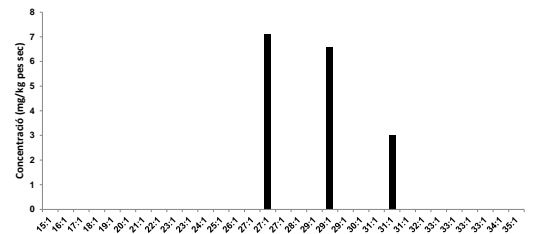
Inflorescències del canyís
(*Phragmites australis*)



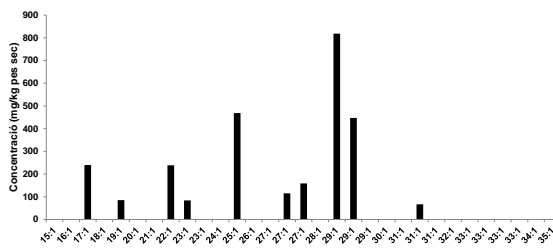
Fulles de l'álber (*Populus alba*)



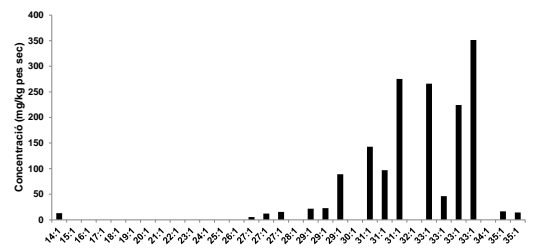
Fulles de l'albercoquer (*Prunus armeniaca*)



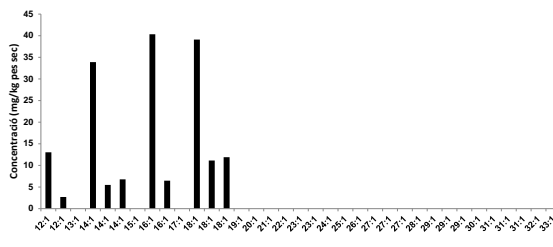
Fulles de la gavrera (*Rosa canina*)



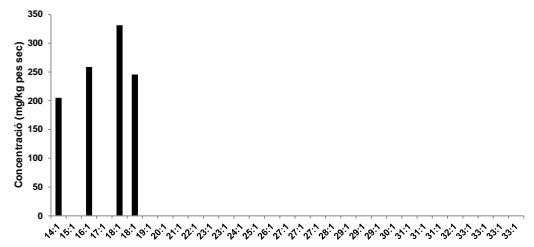
Inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*)



Fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



Tigetes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)



Fil·loides de la molsa *Pseudoscleropodium purum*

Figura 5. Distributions dels n-alkens en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

Els *n*-alquens són més abundants en les estructures reproductores de les mostres investigades que no pas en les fulles i les tiges. Concretament, en les inflorescències del canyís (*Phragmites communis*) i en els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*) i del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*) (Fig. 5).

És interessant que quan la planta sintetitza homòlegs de cadena d'àtoms de carboni, curta, tal i com succeeix en les tiges de la capil·lera (*Adiantum capillus-veneris*) o en els fil·loides de la molsa analitzada (*Pseudoscleropodium purum*), aleshores solen tenir un nombre parell d'àtoms de carboni, mentre que quan la planta en produeix de més llargs, són senars, tal i com succeeix en els fruits dels joncs (*Scirpus holoschoenus* i *Juncus maritimus*), i llavors, a més a més, els membres parells (*n*-C₂₆, *n*-C₂₈, *n*-C₃₀, *n*-C₃₂ i *n*-C₃₄), estan absents (Fig. 5).

S'han descrit homòlegs que tenen una, dues (diens) i fins a tres (triens) insaturacions en alguna mostra. Això és el que passa, per exemple, en les inflorescències del canyís (*Phragmites communis*) (Fig. 6).

En les inflorescències d'aquesta planta, el canyís, s'han vist alguns relativament molt abundants, a l'esquerra dels seus homòlegs *n*-alcans en el cromatograma, en l'interval de 27 a 31 àtoms de carboni, amb un predomini dels homòlegs de nombre senar d'àtoms de carboni i sent els membres de 29 àtoms de carboni i una insaturació, dos isòmers del 1-nonacosè (*n*-C_{29:1}), els més abundants.

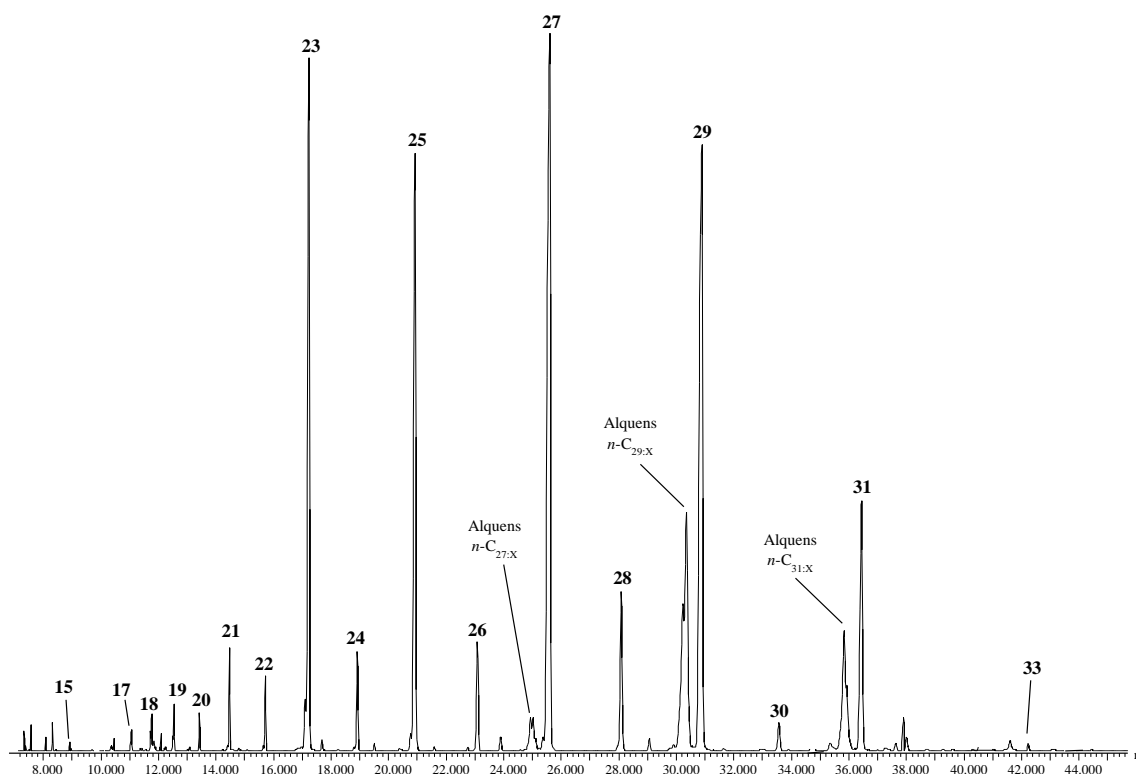


Figura 6. Fragmentograma ($m/z = 85$ i 83) dels n -alcans extrets de les inflorescències del canyís (*Phragmites communis*) en el que es mostren, abundants, alquens de 27, 29 i 31 àtoms de carboni. X = 1, 2 i 3, indica el nombre d'insaturacions de la cadena hidrocarbonada.

En la figura anterior s'observa que els n -alquens de 27, 29 i 31 àtoms de carboni i amb un nombre d'insaturacions, "X", comprès entre 1 i 3 (n -C_{27:X}, n -C_{29:X} i n -C_{31:X}), se situen, en la representació del fragmentograma m/z 85+83, a l'esquerra dels corresponents homòlegs saturats. Això permet de localitzar-los fàcilment quan, tot i ser poc abundants, es coneix la posició, a través del temps de retenció, dels homòlegs alcans. De tota manera, el pes molecular dels alquens (en el cas dels monoens, $[M]^+$ 378 (n -C₂₇), 406 (n -C₂₉), 434 (n -C₃₁), 462 (n -C₃₃), etc.), que sempre és un ió poc abundant, només és observable quan la intensitat dels ions utilitzats per a obtenir el fragmentograma (m/z 85+83) és relativament elevada.

La configuració del doble enllaç dels alquens identificats, (*Z*)- o bé (*E*)- no s'ha establert en aquest treball i tampoc la posició que ocupen dins de la molècula. D'aquesta manera, únicament s'indica el nombre d'insaturacions de cada homòleg quantificat (Fig. 5 i 6 i Taula 2).

En la Figura 7 es mostra l'espectre de masses del nonacosè ($n\text{-C}_{29:1}$) seleccionat com a representant de la família de compostos alifàtics n -alquens entre tots els homòlegs identificats en els extractes de les plantes estudiades. Es caracteritza pels fragment m/z 55 dues unitats inferiors al corresponent alcà i els corresponents múltiples de 14 corresponents a les unitats metilèniques (CH_2) i el pic molecular poc abundant. La posició de la insaturació en aquesta molècula no ha pogut ser establerta.

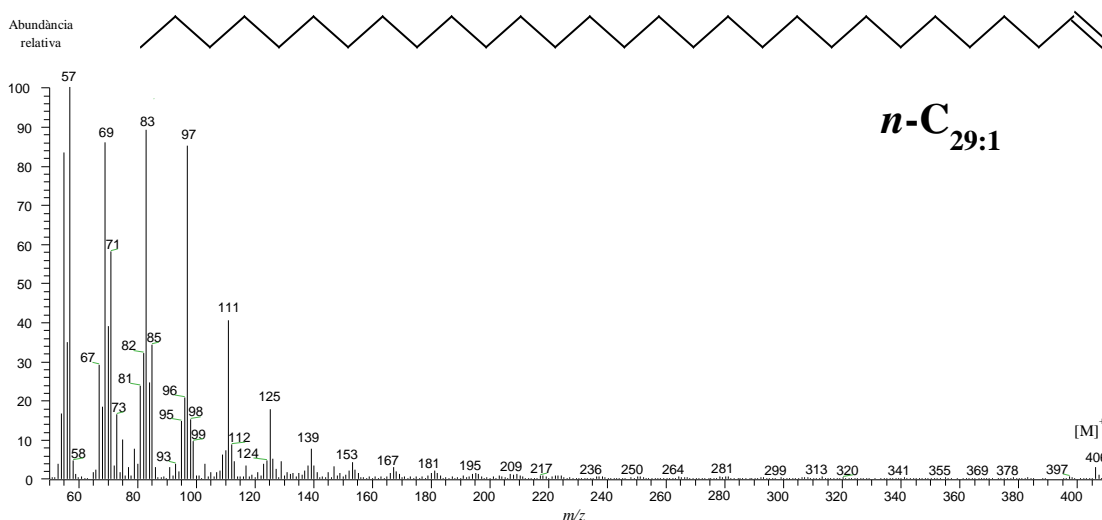


Figura 7. Espectre de masses d'un alquè de 29 àtoms de carboni n -nonacosè identificat en les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*). La posició del doble enllaç no ha pogut ser establerta.

L'estudi quimiotaxonòmic desenvolupat en els alquens identificats en les espècies vegetals estudiades permet, quan s'inspeccionen la Taula 2 i la Figura 5, concloure tot el següent:

1. Que els n -alquens detectats apareixen sempre, en el cromatograma, a l'esquerra dels corresponents homòlegs n -alcans (Fig. 6)
2. Que els homòlegs de cadena curta són de predomini parell i els llargs són de predomini senar (Taula 2).
3. Que les plantes estudiades disposen alquens únicament en les estructures reproductores i no en la resta de parts aèries (Taula 2).

2.1.3. Alcohols

Els alcohols lineals són hidrocarburs alifàtics que contenen un grup hidroxil i s'anomenen primaris quan aquest se situa de manera terminal en la cadena hidrocarbonada i secundaris o terciaris quan hi ocupen altres posicions (Fig. 8).

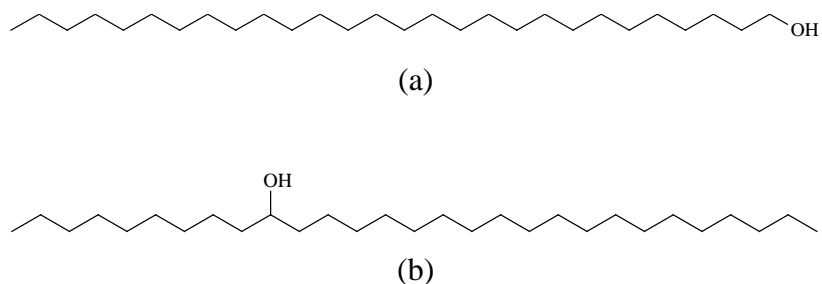


Figura 8. Estructura molecular d'un alcohol primari, l'octacosanol ($n\text{-C}_{28}$) i d'un alcohol secundari, el 10-nonacosanol ($n\text{-C}_{29}$), identificats en vàries de les plantes estudiades.

2.1.3.1. n -Alcanols

Els n -alcan-1-ols són hidrocarburs saturats amb un grup hidroxil situat en un extrem de la molècula. Es presenten de manera natural, lliures, formant part de la cutícula dels vegetals. L'estructura general d'aquests compostos es mostra a continuació (Fig. 9), i n , indica el nombre d'àtoms de carboni de la cadena hidrocarbonada,



Figura 9. Estructura general dels n -alcanols. n indica el nombre d'àtoms de carboni.

La naturalesa relativament no polar d'aquests compostos orgànics fa que s'associïn principalment a fases sòlides com els sediments dels sistemes aquàtics més que no pas romandre dissolts en la columna d'aigua. Més endavant, en el Capítol 4, se n'analitzarà la seva presència en l'aigua i els sediments estudiats en aquest treball.

La producció d'aquests compostos es realitza, en el metabolisme de les plantes, a partir de substrats àcids grassos que es redueixen i implica la formació d'intermediaris aldehids. Com que aquesta síntesi es desenvolupa utilitzant la molècula d'acetil-CoA com a substrat que es va incorporant a la cadena hidrocarbonada en creixement, la major part d'ells tenen un nombre parell d'àtoms de carboni.

La presència simultània en les cobertes externes vegetals d'aquestes molècules alifàtiques, els alcohols greixosos i també la dels àcids carboxílics no és estrany perquè els uns, els primers, a més, deriven, per reducció enzimàtica, dels segons i a través, d'un intermediari aldehid (Kolattukudy, 1970).

La major part d'aquests compostos alifàtics, *n*-alcanols i àcids *n*-alcanoics, es presenten en les plantes i també en altres grups d'éssers vius (p.e. microorganismes), èsterificats a altres molècules com el glicerol, o entre ells, per a produir ceres.

Mudge (2005) va revisar el significat d'aquests alcohols primaris en la literatura, el seu procés de síntesi natural i la seva distribució en les plantes. Meyers i Ishiwatari (1993) n'han associat l'origen dels de cadena curta (*n*-C₁₂- *n*-C₁₉) al fitoplàncton i als bacteris mentre que Jaffé *et al.* (2001) ha relacionat els de cadena mitjana d'àtoms de carboni (*n*-C₂₀- *n*-C₂₃) a les microalgues i a les que són epífites perquè viuen damunt dels teixits d'altres. Finalment Volkman *et al.* (1999) i Ficken *et al.* (2002) han atribuït els de cadena llarga (*n*-C₂₄- *n*-C₃₃) a les plantes superiors.

Doncs bé, les concentracions dels homòlegs lliures d'aquestes famílies de compostos mesurades en les plantes estudiades aquí, poden ser considerades grans perquè el tractament metodològic experimental desenvolupat no implicava la hidròlisi dels que hem anomenat lligats.

En la Figura 10 i en la Taula 3 es presenta la informació, en forma de taules i d'histogrames, de la descripció qualitativa i quantitativa d'aquesta sèrie de compostos alifàtics en les plantes estudiades en forma de derivats trimetilsililats (TMSi).

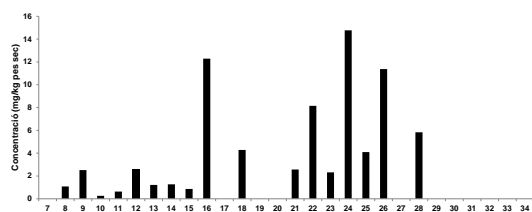
Taula 3. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs *n*-alcanols identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie		Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors				
Angiospermes				
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	<i>n</i> -C ₈ - <i>n</i> -C ₂₈	<i>n</i> -C ₁₆ i <i>n</i> -C ₂₄	76
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₉ - <i>n</i> -C ₃₂	<i>n</i> -C ₂₆	964
<i>Ficus carica</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₈ - <i>n</i> -C ₃₄	<i>n</i> -C ₁₆ i <i>n</i> -C ₂₄	933
<i>Juncus maritimus</i>	Tija	<i>n</i> -C ₈ - <i>n</i> -C ₃₄	<i>n</i> -C ₃₀	2.940
	Fruits	<i>n</i> -C ₇ - <i>n</i> -C ₃₄	<i>n</i> -C ₃₀	11.836
<i>Olea europaea</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₉ - <i>n</i> -C ₃₄	<i>n</i> -C ₂₈	217
<i>Phragmites australis</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₁ - <i>n</i> -C ₃₄	<i>n</i> -C ₃₀	3934
	Inflorescències	<i>n</i> -C ₁₁ - <i>n</i> -C ₃₄	<i>n</i> -C ₃₀	2721
<i>Populus alba</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₃₄	<i>n</i> -C ₁₆ i <i>n</i> -C ₂₈	167
<i>Populus nigra</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₂ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₈	55
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₉ - <i>n</i> -C ₃₆	<i>n</i> -C ₂₆	1192
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₀ - <i>n</i> -C ₃₂	<i>n</i> -C ₂₆	3038
<i>Rosa canina</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₈ - <i>n</i> -C ₃₄	<i>n</i> -C ₂₈	850
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₈ - <i>n</i> -C ₃₂	<i>n</i> -C ₁₂ , <i>n</i> -C ₂₂ i <i>n</i> -C ₂₆	43
	Inflorescències	<i>n</i> -C ₆ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₄	2640
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija	<i>n</i> -C ₈ - <i>n</i> -C ₃₄	<i>n</i> -C ₃₂	98
	Inflorescències	<i>n</i> -C ₇ - <i>n</i> -C ₃₄	<i>n</i> -C ₂₈	1290
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	<i>n</i>-C₇-<i>n</i>-C₃₃	<i>n</i>-C₃₀	36656
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₈ - <i>n</i> -C ₃₆	<i>n</i> -C ₂₆ ≈ <i>n</i> -C ₂₈	1163
<i>Vitis vinifera</i> L.	Fulles	<i>n</i> -C ₈ - <i>n</i> -C ₃₄	<i>n</i> -C ₂₈	3411
Gimnospermes				
<i>xCupressocyparis leylandii</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₈ - <i>n</i> -C ₃₂	<i>n</i> -C ₁₂ , <i>n</i> -C ₂₂ i <i>n</i> -C ₃₀	8
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₂	54
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	<i>n</i> -C ₁₂ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₁₂ , <i>n</i> -C ₂₄ i <i>n</i> -C ₃₀	6399
Plantes inferiors				
Pteridòfits ≡ Falgueres				
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes	<i>n</i> -C ₈ - <i>n</i> -C ₃₆	<i>n</i> -C ₃₀	1866
	Tijetes	<i>n</i> -C ₆ - <i>n</i> -C ₃₂	<i>n</i> -C ₂₂ i <i>n</i> -C ₃₀	1169
Briófits ≡ Molses i hepàtiques				
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	<i>n</i> -C ₈ - <i>n</i> -C ₃₂	<i>n</i> -C ₁₂ , <i>n</i> -C ₂₂ i <i>n</i> -C ₃₀	4573
Protists				
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	<i>n</i> -C ₁₉ - <i>n</i> -C ₃₄	<i>n</i> -C ₂₂	446

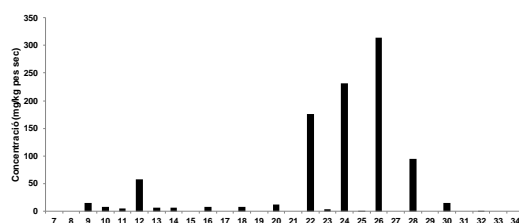
En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els *n*-alcanols són més abundants en les fulles del tamarix (*Tamarix canariensis*) (36656 mg/kg de pes sec) seguida dels fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*) (11836 mg/kg de pes sec) i les agulles del pi blanc (6399 mg/kg de pes sec).

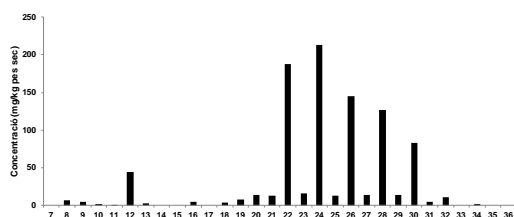
S'observa, en tots els casos, un clar predomini dels homòlegs de nombre parell d'àtoms de carboni sobre els que el tenen senar, i això, tant en els extractes de les plantes superiors, angiospermes i gimnospermes, com en els de les inferiors, falgueres, moltes i algues.



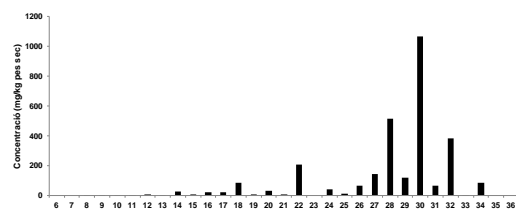
Fruits del cànem (*Cannabis sativa*)



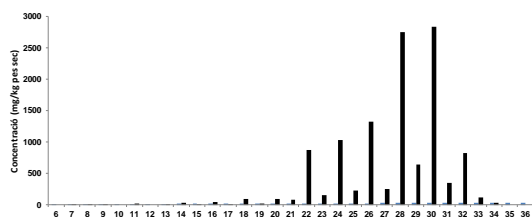
Fulles de la vidalba (*Clematis vitalba*)



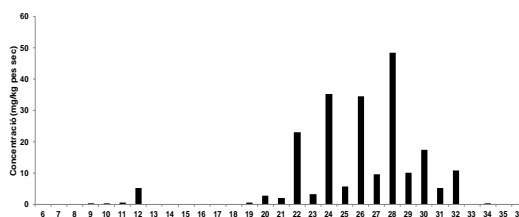
Fulles de la figuera (*Ficus carica*)



Tija del jonc marí (*Juncus maritimus*)

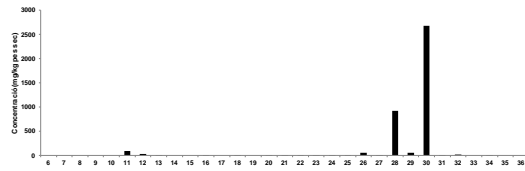


Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)

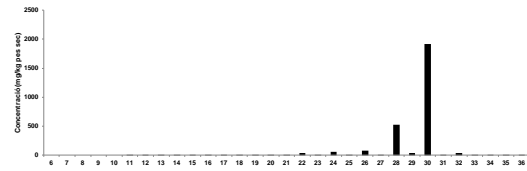


Fulles de l'olivera (*Olea europaea*)

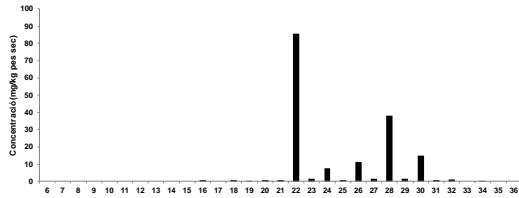
Figura 10. Distribucions dels *n*-alcanols en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.



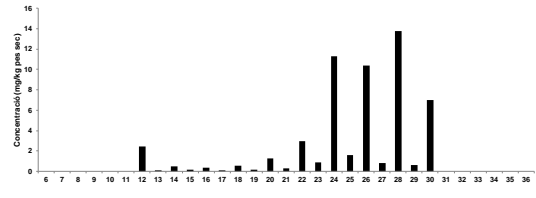
Fulles del canyís (*Phragmites australis*)



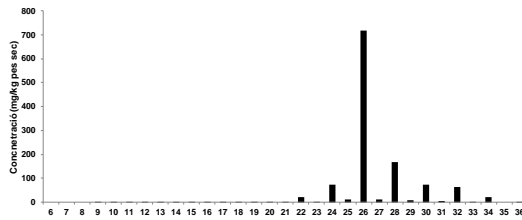
Inflorescències del canyís (*Phragmites australis*)



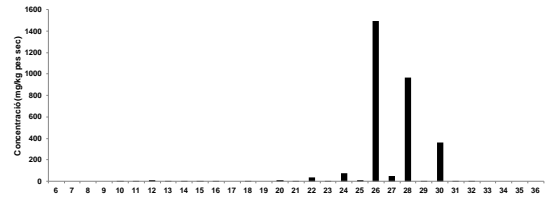
Fulles de l'àlber (*Populus alba*)



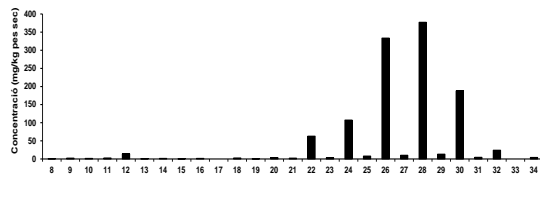
Fulles de la pollancre (*Populus nigra*)



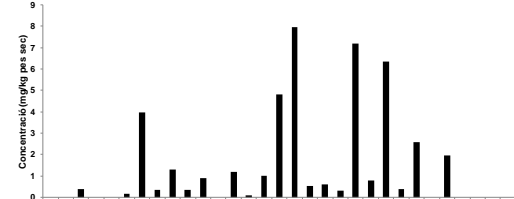
Fulles de l'albercoquer (*Prunus armeniaca*)



Fulles de la falsa acàcia (*Robinia pseudoacacia*)

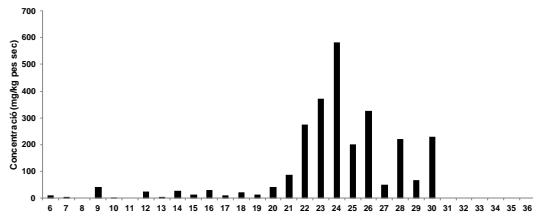


Fulles de la gavrera (*Rosa canina*)

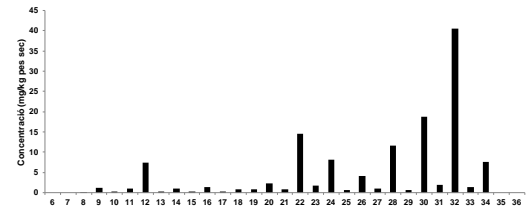


Fulles del saüc (*Sambucus nigra*)

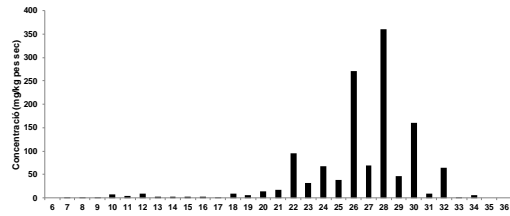
Figura 10. (Cont.)



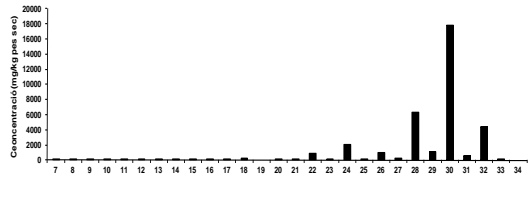
Inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*)



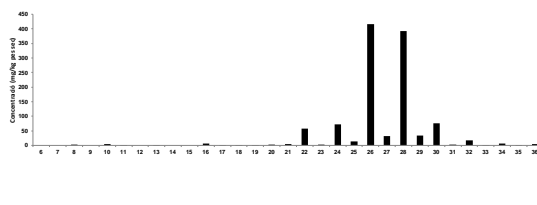
Tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



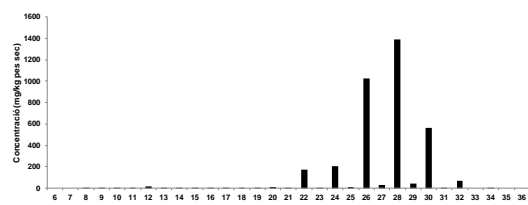
Fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



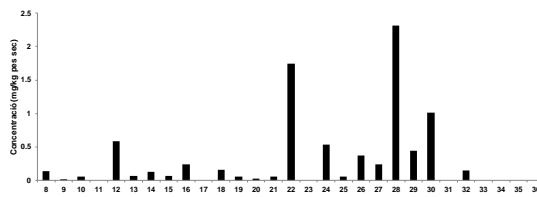
Fulletes del tamariu (*Tamarix canariensis*)



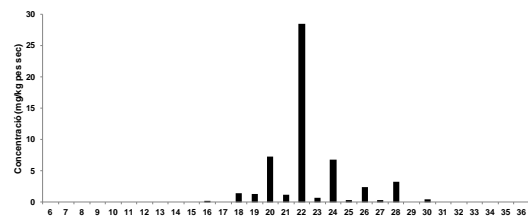
Fulles de l'om (*Ulmus minor*)



Fulles de la parra (*Vitis vinifera*)

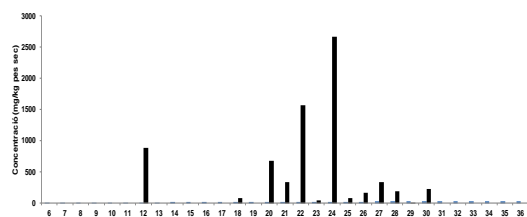


Fulles del xiprer de Leyland (*xCupressocyparis leylandii*)

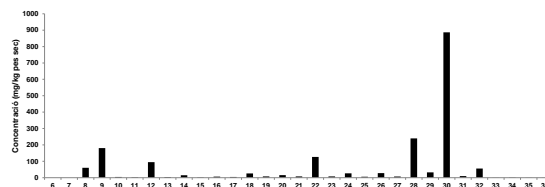


Agulles del ginebró (*Juniperus communis*)

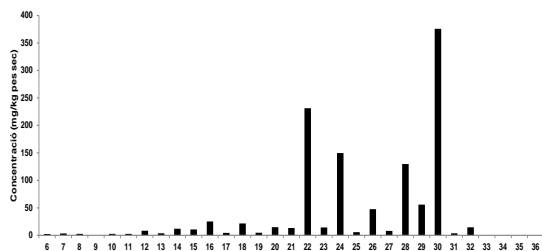
Figura 10. (Cont.)



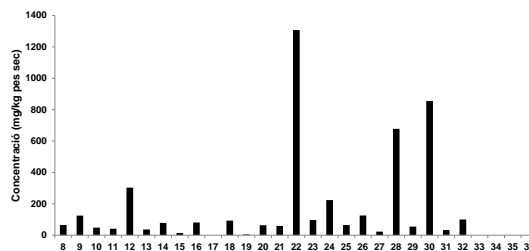
Agulles del pi blanc (*Pinus halepensis*)



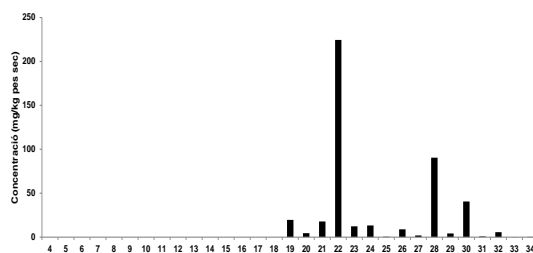
Frondes de la capil-lera
(*Adiantum capillus-veneris*)



Tigetes de la capil-lera
(*Adiantum capillus-veneris*)



Fil·loides de la molsa dels pessebres
(*Pseudoscleropodium purum*)



Tal·lus del cinell (*Cladophora glomerata*)

Figura 10. (Cont.)

Els histogrames de freqüències mostren que els perfils de les sèries homòlogues d'aquests compostos alifàtics són unimodals, bimodals i fins i tot trimodals.

Els modes de les distribucions solen estar situats en els congèneres de 30 àtoms de carboni (*n*-triacontanol) (*n*-C₃₀) i en el *n*-octacosanol (*n*-C₂₈) i el *n*-hexacosanol (*n*-C₂₆) però també en altres d'un nombre menor d'àtoms de carboni com en el cas de la vidalba (*Clematis vitalba*) (*n*-dodecanol) (*n*-C₁₂). Es pot establir una distinció entre les espècies de gimnospermes de les que no ho són perquè les primeres presenten homòlegs de cadena curta d'àtoms de carboni que són abundants (*n*-C₁₂ i *n*-C₂₂).

L'associació dels homòlegs de cadena curta ($<C_{20}$) a un origen microbià (Quénéa *et al.*, 2004) és una simplificació que no aclareix quina aportació representen els procedents de les plantes superiors perquè en aquestes també hi són abundants.

Les sèries homòlogues d'alcohols primaris descrites en les estructures de les plantes estudiades inclouen membres de nombre parell i senar d'àtoms de carboni però els primers sempre més abundants que els segons.

L'interval de valors del nombre d'àtoms de carboni dels components de les sèries oscil·la entre 6 i 36.

Varis autors han descrit el *n*-hexacosanol ($n-C_{26}$) com el dominant en la vegetació de tipus herbaci (Walton, 1990; Van Bergen *et al.*, 1997) però en aquest estudi han resultat maximitzar la seva sèrie homòloga en aquest *n*-alcohol, els extractes foliars de plantes de port arbori com l'albercoquer (*Prunus armeniaca*), la falsa acàcia (*Robinia pseudoacacia*), el saüc (*Sambucus nigra*) i l'om (*Ulmus minor*).

La concentració total dels *n*-alcanols dels teixits d'una planta, sempre s'observa superior en les estructures no fotosintètiques que no pas en la tija o les fulles verdes. Així, per exemple, els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*) i les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*) i del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*), en contenen més o molt més, que la tija del primer i les fulles del segon i el tercer. A aquesta regla s'hi observà una excepció en el cas del canyís (*Phragmites communis*) perquè les fulles resultaren contenir-ne més (Taula 3).

Com en el cas dels *n*-alcans, els homòlegs de cadena curta ($<C_{20}$) foren d'una banda més abundants en les estructures reproductores examinades, les flors i els fruits, que en les fotosintètiques, fulles i tija. Així és ens els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*), les inflorescències del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*) i del saüc (*Sambucus nigra*).

En la Figura 11 es mostra l'espectre de masses del *n*-triacontanol que representa la família de compostos alifàtics *n*-alcanols entre tots els homòlegs identificats en els extractes de les plantes estudiades. Es caracteritza pel fragment m/z 103 i el pic molecular $[M-15]^+$, molt abundant, juntament amb el fragment m/z 75, que és el pic base.

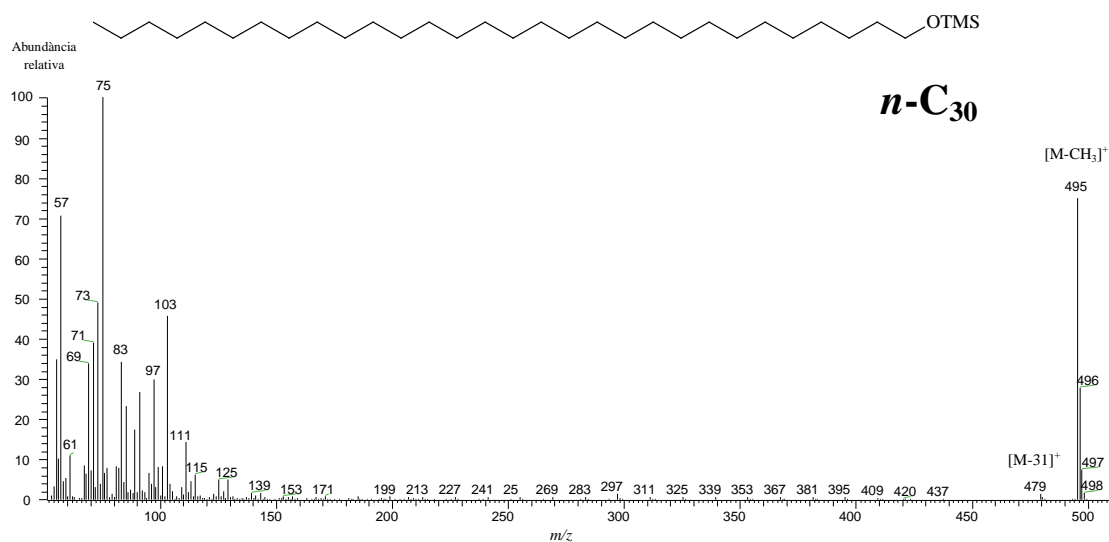


Figura 11. Espectre de masses del *n*-triacontanol trimetilsililat, identificat en les fulles de la falsa acàcia (*Robinia pseudoacacia*).

2.1.3.2. *n*-Alcohols secundaris

Els alcohols secundaris són constituents de les ceres de les plantes, que a diferència dels 1-alcanols, tenen el grup hidroxil, en una posició que fa que la cadena hidrocarbonada resulti ramificada.

S'ha postulat que els alcohols secundaris serveixen de precursors per a la biosíntesi de les corresponents cetones i dels corresponents alcandiols secundaris/secundaris (Franich *et al.*, 1978).

El més abundant d'aquests compostos en la major part de les plantes estudiades en aquest treball i les analitzades en la literatura, és el 10-nonacosanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$). Aquest alcohol secundari sol estar contingut en les ceres epicuticulars de la superfície de les fulles i s'ha associat principalment a les gimnospermes però també està present en algunes angiospermes. La Taula 4 recull els alcohols secundaris aïllats en els teixits d'algunes de les plantes estudiades per alguns autors en les darreres dècades.

Taula 4. Plantes en les que han estat detectats els alcohols secundaris en la literatura.

Planta (Estructura avaluades)	Alcohols secundaris identificats	Autor
<i>Brassica oleracea</i>	12,5%; (<i>n</i> -C ₂₇ – <i>n</i> -C ₃₁); 13- <i>n</i> -C ₂₉ -ol (1%), 14- <i>n</i> -C ₂₉ -ol (36%) i 15- <i>n</i> -C ₂₉ -ol (60%)	Holloway <i>et al.</i> , 1976
<i>Pisum sativum</i>	5,5%; (<i>n</i> -C ₂₇ – <i>n</i> -C ₃₁); 13- <i>n</i> -C ₂₉ -ol (0,1%), 14- <i>n</i> -C ₂₉ -ol (2%) i 15- <i>n</i> -C ₂₉ -ol (3%); 14- <i>n</i> -C ₃₁ -ol (0,1%), 15- <i>n</i> -C ₃₁ -ol (37%) i 16- <i>n</i> -C ₃₁ -ol (52%)	Holloway <i>et al.</i> , 1976
<i>Clarkia elegans</i>	3%; (<i>n</i> -C ₂₇ – <i>n</i> -C ₃₀); 13- <i>n</i> -C ₂₉ -ol (1%), 14- <i>n</i> -C ₂₉ -ol (16%) i 15- <i>n</i> -C ₂₉ -ol (83%)	Holloway <i>et al.</i> , 1976
<i>Papaver somniferum</i>	66%; (<i>n</i> -C ₂₇ – <i>n</i> -C ₃₀); 10- <i>n</i> -C ₂₇ -ol (1%), 14- <i>n</i> -C ₂₉ -ol (16%) i 15- <i>n</i> -C ₂₉ -ol (83%)	Holloway <i>et al.</i> , 1976
<i>Pinus radiata</i> (agulles)	Nonacosan-10-ol, Nonacosan-4-ol, Nonacosan-5-ol	Franich <i>et al.</i> , 1978
<i>Cirsium arvensis</i>	Nonacosan-10-ol	Tulloch & Hoffman, 1982
<i>Hawthorn</i> (fruits)	Nonacosan-10-ol (Sec. alc. from <i>n</i> -C ₁₈ to <i>n</i> -C ₃₁ with <i>n</i> -C ₂₉ as 73%)	Wollrab, 1969
<i>Hawthorn</i> (fulles)	Nonacosan-10-ol (Sec. alc. from <i>n</i> -C ₂₀ to <i>n</i> -C ₃₁ with <i>n</i> -C ₂₉ as 77%)	Wollrab, 1969
<i>Raspberry apple</i> (cutícula)	Nonacosan-10-ol (Sec. alc. from <i>n</i> -C ₂₂ to <i>n</i> -C ₃₁ with <i>n</i> -C ₂₉ as 86%)	Wollrab, 1969
<i>Rosa sp.</i> (flors)	Hentriacontan-9-ol, nonacosan-7-ol, Nonacosan-10-ol (Sec. alc. from <i>n</i> -C ₂₀ to <i>n</i> -C ₃₃ with <i>n</i> -C ₂₉ as 88%)	Wollrab, 1969
<i>Pisum sativum</i> (fulles)	Nonacosan-13-ol, Nonacosan-14-ol, Nonacosan-15-ol, Triacontan-13-ol, Triacontan-14-ol, Triacontan-15-ol, Dotriacontan-14-ol, Dotriacontan-15-ol, Dotriacontan-16-ol, Tritriacontan-13-ol, Tritriacontan-14-ol, Tritriacontan-15-ol, Tritriacontan-16-ol, Tritriacontan-17-ol	Wen <i>et al.</i> , 2006

2.1.3.2.1. *n*-Alcan-10-ols

Aquests compostos s'han detectat en totes les espècies de gimnospermes analitzades però també en algunes angiospermes com el tamariu (*Tamarix canariensis*). De tota manera excepte en aquest darrer cas, en la resta d'espècies la cocentració era petita (Taula 5).

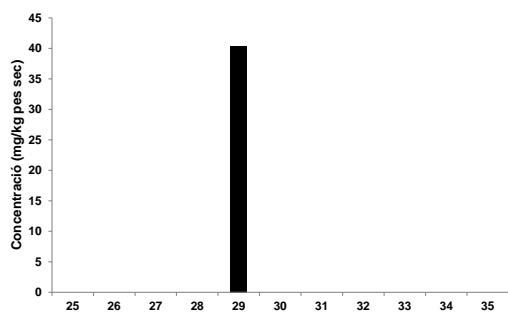
Taula 5. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs *n*-alkan-10-ols identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie	Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors			
Angiospermes			
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	n.d.	n.d.
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Ficus carica</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Juncus maritimus</i>	Tija	n.d.	n.d.
	Fruits	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₉
<i>Olea europaea</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Phragmites australis</i>	Fulles	n.d.	n.d.
	Inflorescències	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₉
<i>Populus alba</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Populus nigra</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₇ - <i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₉
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₇ - <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Rosa canina</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₇ - <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₉
	Inflorescències	n.d.	n.d.
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija	n.d.	n.d.
	Inflorescències	<i>n</i> -C ₂₇ - <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	<i>n</i>-C₂₅-<i>n</i>-C₃₅	<i>n</i>-C₂₉
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₄ - <i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₇
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₉
Gimnospermes			
<i>×Cupressocyparis leylandii</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₇ - <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	<i>n</i> -C ₂₇ - <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	<i>n</i> -C ₂₇ - <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉
Plantes inferiors			
Pteridòfits = Falgueres			
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes	n.d.	n.d.
	Tijetes	n.d.	n.d.
Briòfits = Molses i hepàtiques			
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	n.d.	n.d.
Protists			
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	n.d.	n.d.

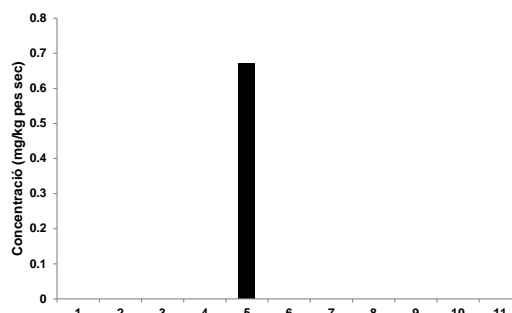
En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els *n*-alcan-10-ols són més abundants en les fulles del tamariu (*Tamarix canariensis*) (3211 mg/kg de pes sec) i després en les agulles del pi blanc (2649 mg/kg de pes sec).

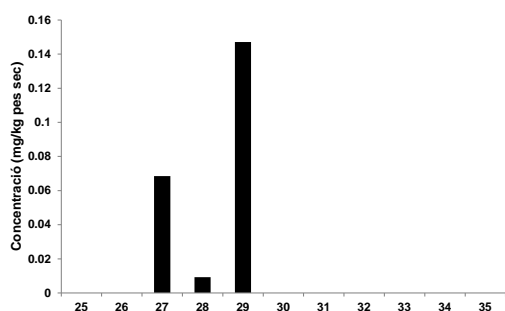
A continuació (Fig. 12) es mostra la distribució d'aquests compostos en les mostres estudiades.



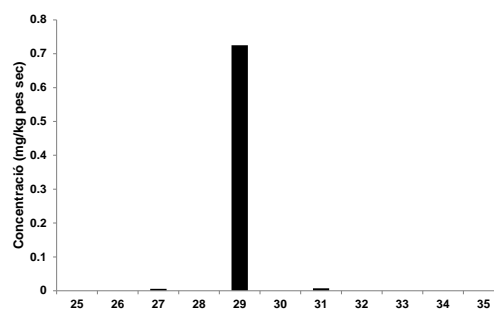
Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)



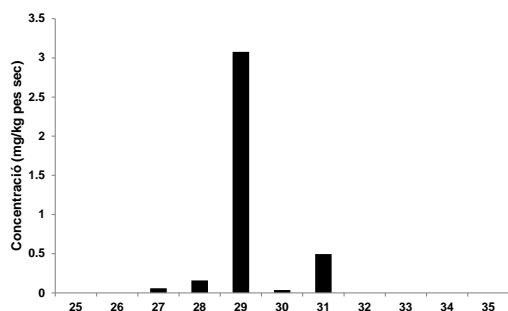
Inflorescències del canyís
(*Phragmites australis*)



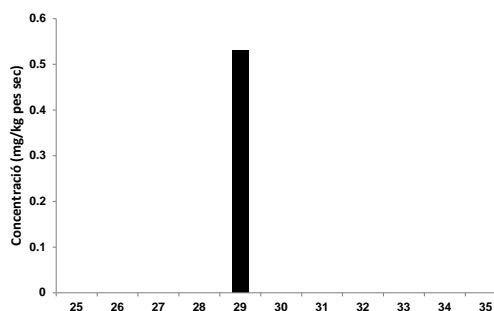
Fulles de la pollancre (*Populus nigra*)



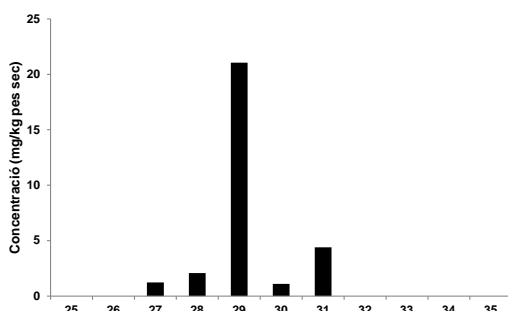
Fulles de l'albercoquer (*Prunus armeniaca*)



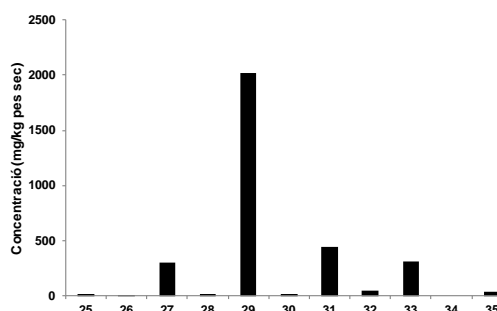
Fulles de la gavrera (*Rosa canina*)



Fulles del saüc (*Sambucus nigra*)

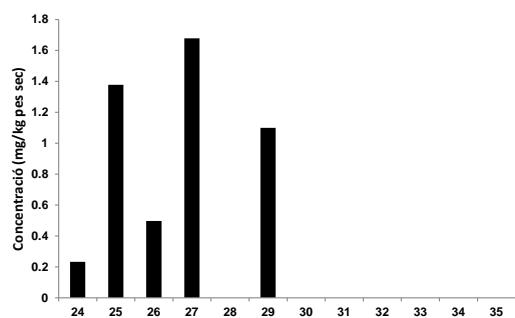


Fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)

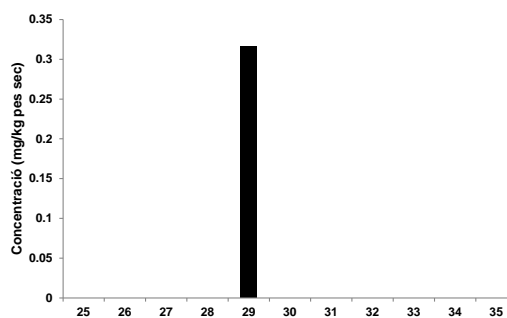


Fulles del tamariu (*Tamarix canariensis*)

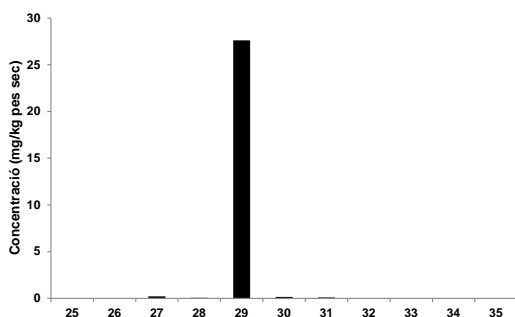
Figura 12. Distribucions dels *n*-10-alcohols secundaris en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.



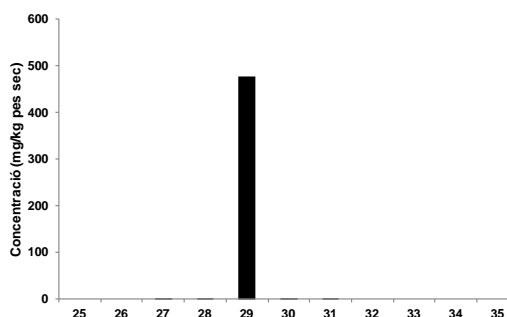
Fulles de l'om (*Ulmus minor*)



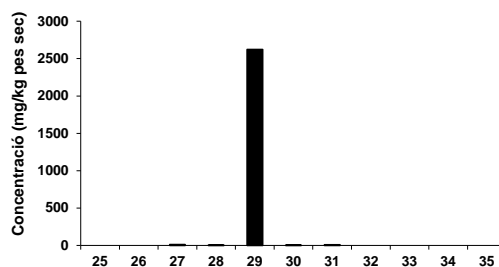
Fulles de la parra (*Vitis vinifera*)



Fulles del xiprer de Leyland
(*Cupressocyparis leylandii*)



Agulles del ginebró (*Juniperus communis*)



Agulles del pi blanc (*Pinus halepensis*)

Figura 12. (Cont.)

En l'extracte del cinell (*Cladophora glomerata*), l'alga cloròficia estudiada en aquest treball, s'hi ha posat de manifest, a través del cromatograma, petites quantitats, gairebé traces, del 10-nonacosanol però ho atribuïm al fet probable que el pi blanc (*Pinus halepensis*) que protagonitza la vegetació que colonitza els marges de la riera on va ser recollida i en la superfície de la qual flotava, l'hi hagués aportat, a través de l'aigua.

A continuació es presenta l'espectre de masses de l'alcohol secundari *n*-nonacosan-10-ol (Fig. 13), en la seva forma trimetilsililderivada (O-TMSi-), identificat en les agulles del ginebró (*Juniperus communis*), que es caracteritza pel fragment m/z 103 i el pic molecular -15, així, sobretot, pels trencaments en alfa respecte del grup trimetilsililoxi, m/z 229 i 369. CG/EM (70 eV) m/z (rel. Int.): 495 (0.3), 481 (2), 369 (48), 229 (100), 129 (10), 103 (13), 83 (21), 75 (35), 73 (50).

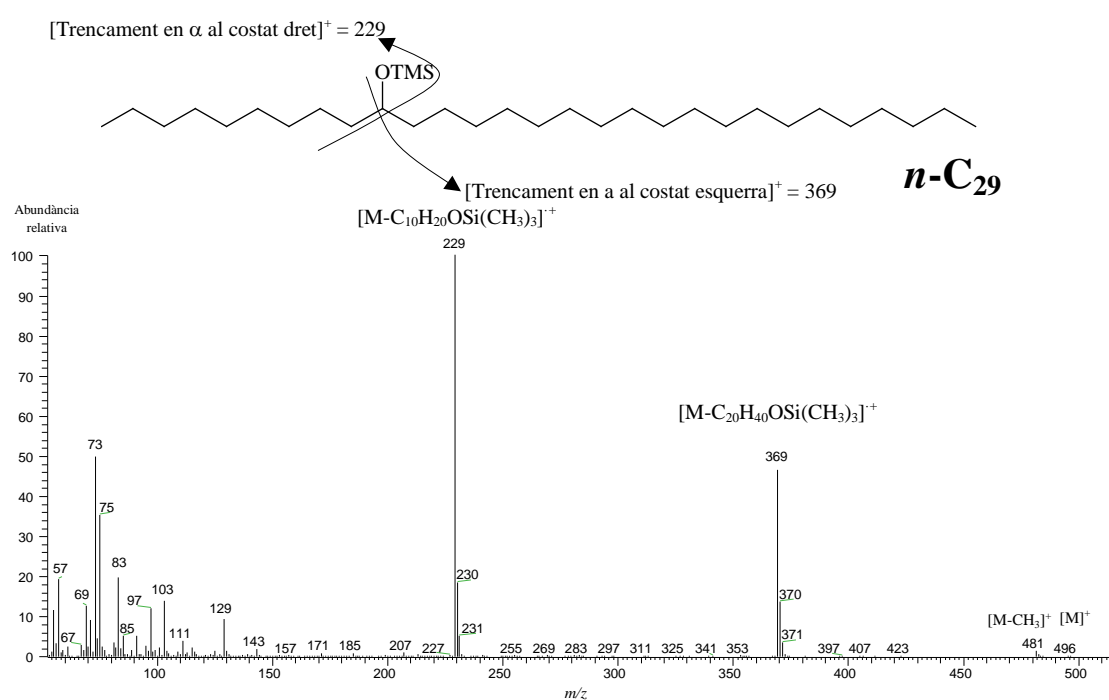


Figura 13. Espectre de masses del *n*-nonacosan-10-ol trimetilsililat, identificat en les agulles del ginebró (*Juniperus communis*).

2.1.3.2.2. *n*-Alcan-11-ols

Aquests altres alcohols secundaris, els 11-alcanols, han estat identificats en les inflorescències del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*) i en les fulles del tamariu (*Tamarix canariensis*) (Taula 6).

Taula 6. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs *n*-alkan-11-ols identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie	Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors			
Angiospermes			
<i>Scirpus holoschoenus</i>			
	Tija	n.d.	n.d.
	Fruits	<i>n</i> -C ₂₇ - <i>n</i> -C ₃₂	47
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₆ - <i>n</i> -C ₃₃	309

En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els *n*-alcan-11-ols són més abundants en les fulles del tamariu (*Tamarix canariensis*) (309 mg/kg de pes sec).

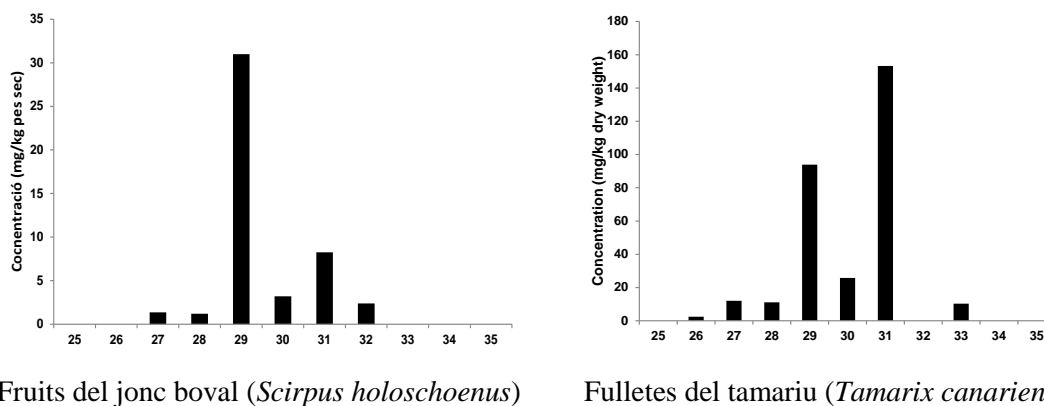


Figura 14. Distribucions dels *n*-11-alcohols secundaris en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

En l'Apartat 3.1.1.14 de Capítol 3 d'aquesta tesi es mostra, a través de la publicació dels resultats de l'anàlisi de l'extracte de les fulletes del tamariu (*Tamarix canariensis*) (Basas-Jaumandreu *et al.*, 2014) com en realitat, en aquesta planta, hi ha diverses sèries homòlogues

d'alcanols secundaris a més de la ja comentada (11-) i en les que els seus membres situen el grup hidroxil en les posicions 14, 13, 12, 10, 9, 8 i 7 de la cadena hidrocarbonada i de forma que l'homòleg més abundant és indistintament el de 29, 31 i 33 àtoms de carboni.

En la Figura 15 es mostra l'espectre de masses del *n*-hentriacontan-12-ol ($12-n-C_{31}$) seleccionat com a representant d'aquesta família d'alcohols *n*-secundaris asimètrica entre tots els homòlegs identificats en els extractes de les plantes estudiades. Els ions més abundants m/z 257 i 369 són els que resulten del trencament de la molècula al voltant de la ramificació que representa el grup hidroxil.

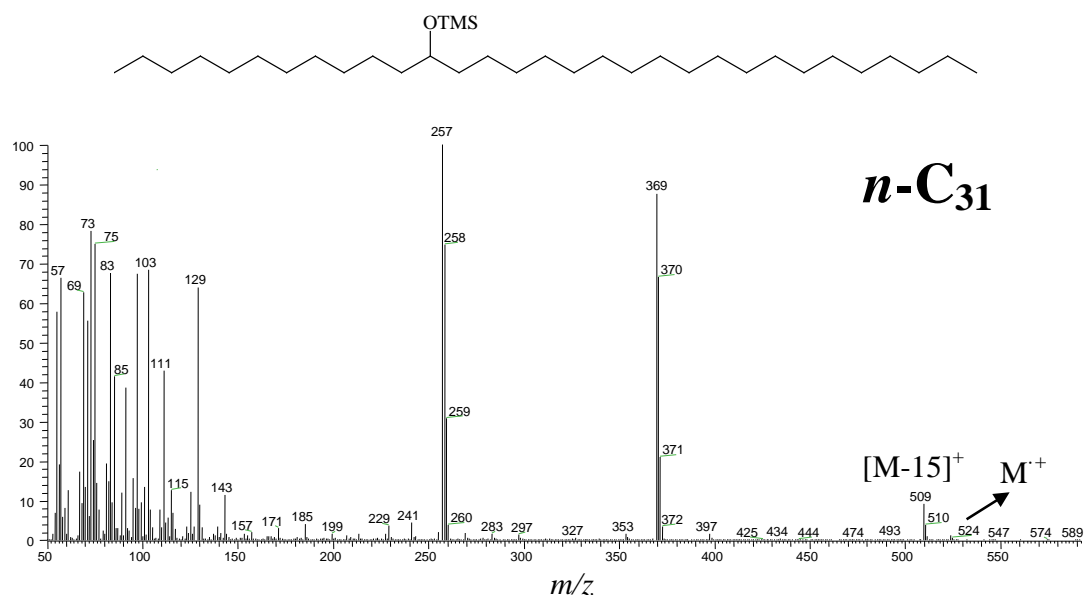


Figura 15. Espectre de masses d'impacte electrònic del *n*-hentriacontan-12-ol identificat en les fulles del tamarix (*Tamarix canariensis*) i representatiu d'una de les sèries homòlogues d'alcohols *n*-secundaris asimètrica.

2.1.3.3. *n*-Alcandiols

Els diols són molècules en les que dos àtoms de carboni estan substituïts amb dos grups hidroxils. Aquí, un homòleg alcà inclou en dues posicions de la seva cadena hidrocarbonada dos grups funcionals alcohol. En les pàgines següents, es descriuen varis grups d'isòmers posicionals dels alcandiols aïllats en els extractes de les parts aèries de les plantes estudiades.

Un dels autors que més a contribuït a la descripció d'aquests compostos en plantes en la seva forma derivatitzada trimetilsililada ha estat Jetter. Aquest autor en va descriure 4 sèries diferents en les fulles de la planta *Myricaria germànica*, una planta de la família de les Tamaricaciàcies (Jetter, 2000). En aquesta tesi descriuim un altre membre d'aquesta família de plantes, el tamariu o gatell (*Tamarix canariensis*) adaptada als ambients en els que la concentració de sal a l'aigua o el sòl és elevada

2.1.3.3.1. *n*-1,3-Alcandiols

El primer grup d'alcandiols identificats en les plantes que s'han investigat en aquesta tesi, fou el que constituïa una sèrie homòloga d'alcohols lineals amb dues funcions hidroxil, una de primària, situada en un extrem de la cadena hidrocarbonada constituïda per les típiques unitats metilèniques (CH₂) i una altra de secundària i suportada per l'àtom de carboni 3 (Figura 16). Així, la posició relativa d'ambdós grups s'ha de considerar, a efectes de la manera com s'acostuma a descriure en la literatura aquesta classe de compostos, β.

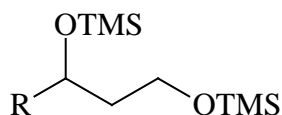


Figura 16. Estructura generals dels *n*-1,3-alcandiols

En la taula següent (Taula 7) es presenten els resultats de la identificació i quantificació d'aquesta família de compostos. Són més abundants en els teixits del jonc marí

(*J. maritimus*), en la tija (412 mg/kg se pes sec) i en els fruits (788 mg/kg se pes sec) i en les fulletes del tamariu (*Tamarix canariensis*) (306 mg/kg se pes sec).

Taula 7. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs *n*-1,3-alcandiols identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie		Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors				
Angiospermes				
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₈	<i>n</i> -C ₂₈	0
<i>Ficus carica</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₅ - <i>n</i> -C ₂₈	<i>n</i> -C ₂₈	13
<i>Juncus maritimus</i>				
	Tija	<i>n</i> -C ₂₄ - <i>n</i> -C ₃₂	<i>n</i> -C ₂₈	412
	Fruits	<i>n</i>-C₂₄-<i>n</i>-C₃₂	<i>n</i>-C₂₈	788
<i>Olea europaea</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Phragmites australis</i>				
	Fulles	<i>n</i> -C ₂₆ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₈	11
	Inflorescències	<i>n</i> -C ₂₆ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₈	5
<i>Populus alba</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Populus nigra</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₆ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₈	0,9
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₅ - <i>n</i> -C ₂₈	<i>n</i> -C ₂₈	2,8
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₆ - <i>n</i> -C ₂₈	<i>n</i> -C ₂₈	2,9
<i>Rosa canina</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₆ - <i>n</i> -C ₂₈	<i>n</i> -C ₂₈	4
<i>Sambucus nigra</i>				
	Fulles	<i>n</i> -C ₂₆ - <i>n</i> -C ₂₈	<i>n</i> -C ₂₈	6,5
	Inflorescències	<i>n</i> -C ₂₆ - <i>n</i> -C ₂₈	<i>n</i> -C ₂₈	125
<i>Scirpus holochoenus</i>				
	Tija	<i>n</i> -C ₂₆ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₈	11
	Inflorescències	<i>n</i> -C ₂₆ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₈	97
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₆ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₈	306
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₆ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₈	9,5
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₆ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₈	8
Gimnospermes				
<i>xCupressocyparis leylandii</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₆ - <i>n</i> -C ₂₈	<i>n</i> -C ₂₈	1,2
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	<i>n</i> -C ₂₈	<i>n</i> -C ₂₈	2,0
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	<i>n</i> -C ₂₆	<i>n</i> -C ₂₈	194
Plantes inferiors				
Pteridòfits = Falgueres				
<i>Adiantum capillus-veneris</i>				
	Frondes	<i>n</i> -C ₂₆ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₈	106
	Tijetes	<i>n</i> -C ₂₆ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₈	52
Briòfits = Molses i hepàtiques				
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	<i>n</i> -C ₂₆ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₈	163
Protists				
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	<i>n</i> -C ₂₄ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₈	54

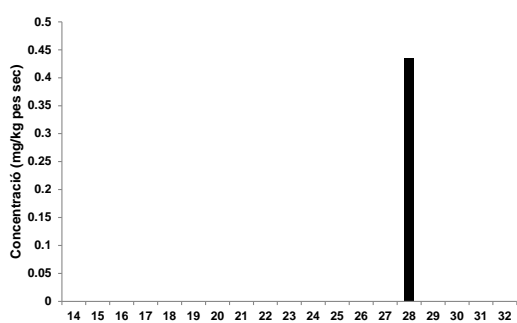
En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els *n*-alca-1,3-diols són més abundants en els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*) (11836 mg/kg de pes sec) i en la tija de la mateixa planta (412 mg/kg de pes sec).

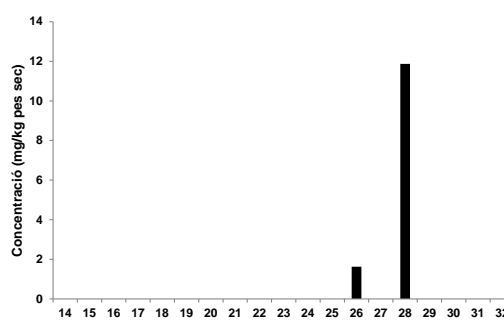
Com pot observar-se en la Taula 7, en totes les mostres estudiades, la sèrie alifàtica té homòlegs compresos entre el que té 24 àtoms de carboni (*n*-tetracosan-1,3-diol; *n*-C₂₄) i els que en té 32

(*n*-dotriacontan-1,3-diol; *n*-C₃₂), i amb un predomini molt gran, en tots els casos, dels membres amb un nombre parell d'àtoms de carboni. Les distribució és sempre unimodal sent sempre l'homòleg més abundant l'octacosan-1,3-diol (*n*-C_{màx.}).

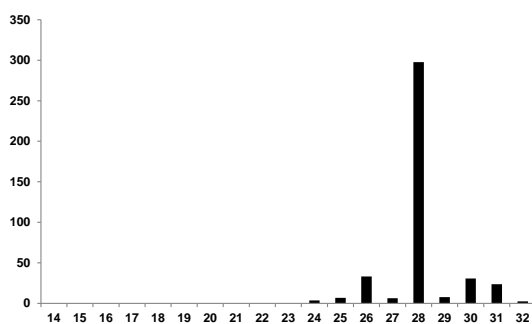
Les estructures i plantes en les que s'hi han reconegut més membres homòlegs d'aquesta sèrie homòloga han resultat ser la tija i els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*) (*n*-C₂₄-*n*-C₃₂) i el tal·lus de l'alga clorofícia cinell (*Cladophora glomerata*) (*n*-C₂₄-*n*-C₃₀). En la Figura 17 es presenta la distribució d'aquests compostos en les mostres vegetals analitzades.



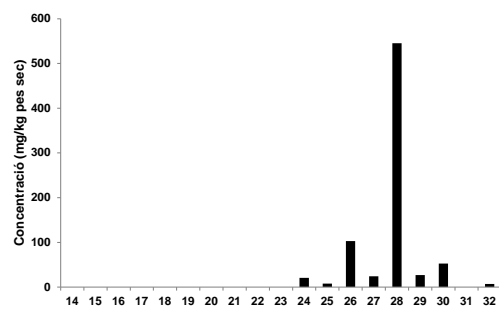
Fulles de la vidalba (*Clematis vitalba*)



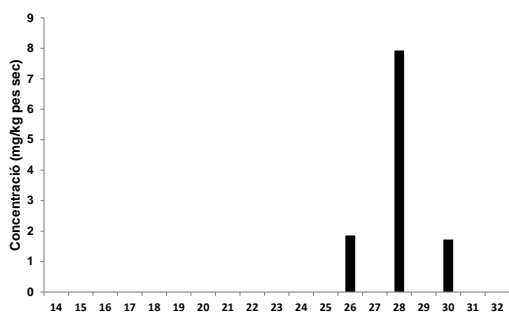
Fulles de la figuera (*Ficus carica*)



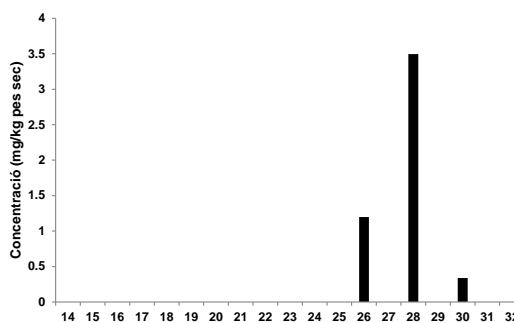
Tija del jonc marí (*Juncus maritimus*)



Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)

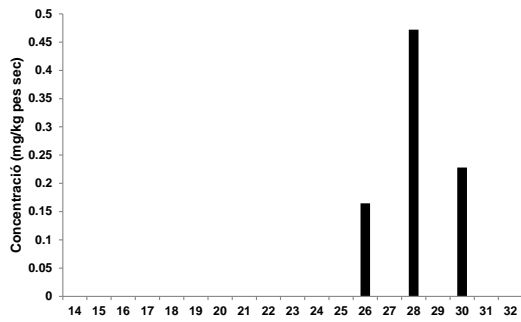


Fulles del canyís (*Phragmites australis*)

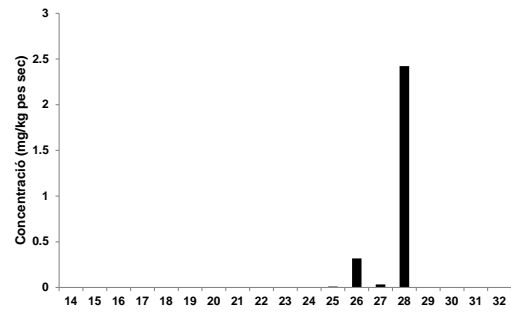


Inflorescències del canyís
(*Phragmites australis*)

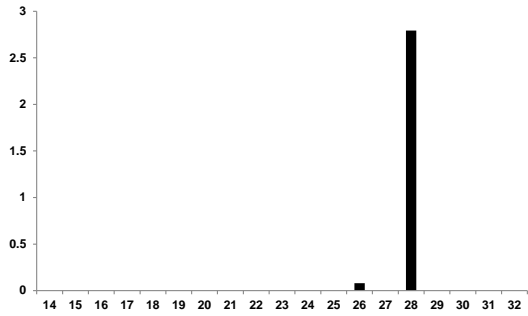
Figura 17. Distribucions dels *n*-1,3-alcandis en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.



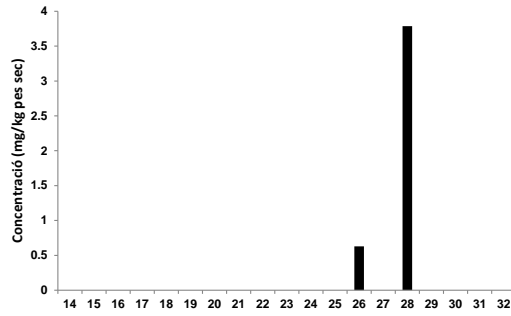
Fulles de la pollancre (*Populus nigra*)



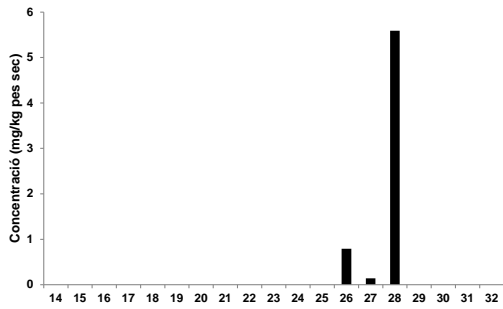
Fulles de l'albercoquer (*Prunus armeniaca*)



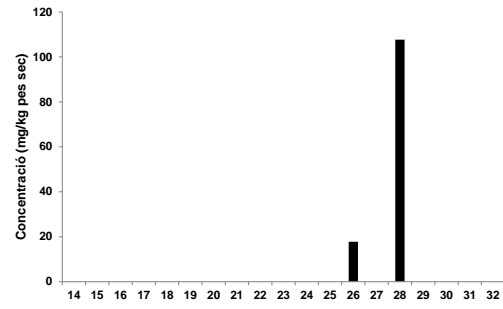
Fulles de la falsa acàcia
(*Robinia pseudoacacia*)



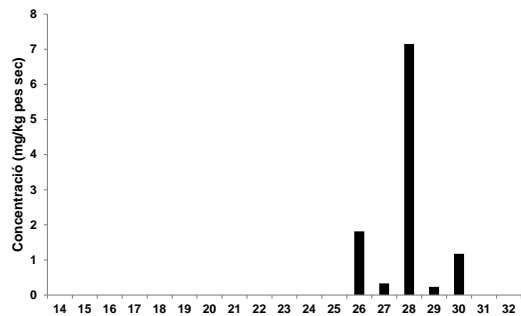
Fulles de la gavarrera (*Rosa canina*)



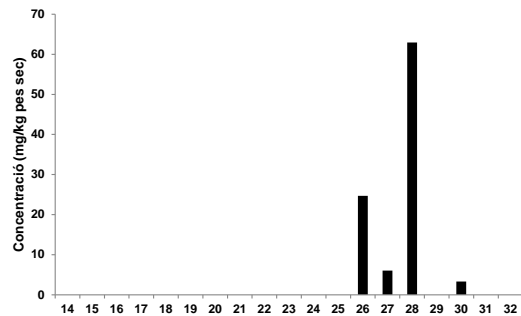
Fulles del saüc (*Sambucus nigra*)



Inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*)

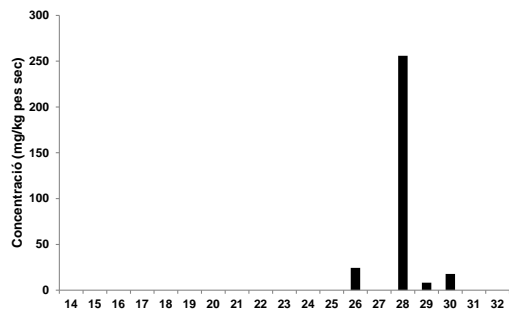


Tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)

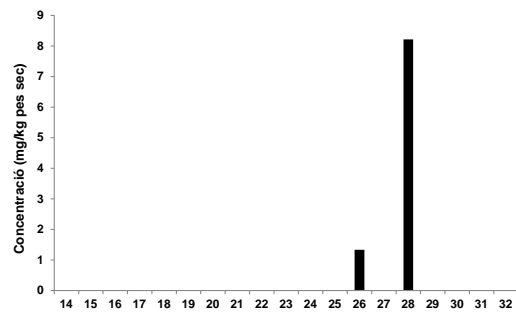


Fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)

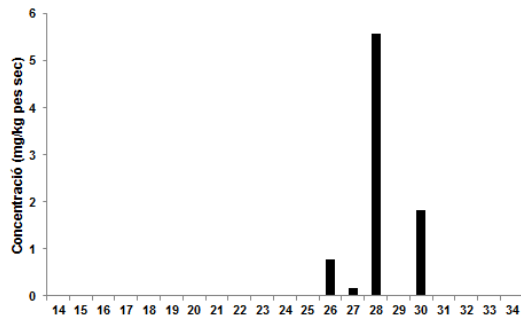
Figura 17. (Cont.)



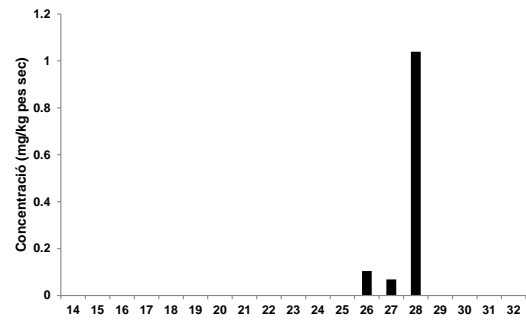
Fulletes del tamarí (*Tamarix canariensis*)



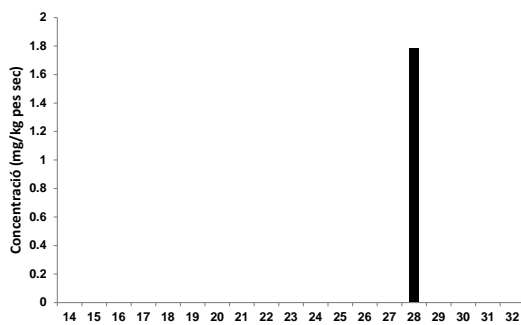
Fulles de l'om (*Ulmus minor*)



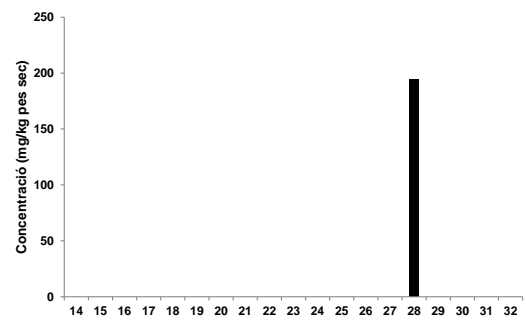
Fulles de la parra (*Vitis vinifera*)



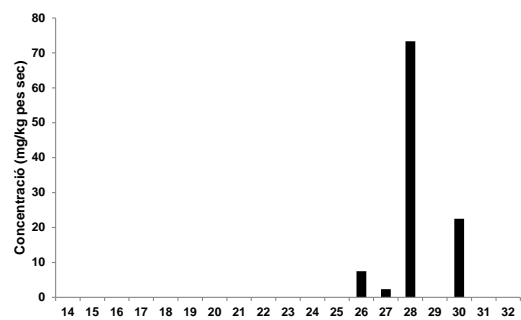
Fulles del xiprer de Leyland
(*xCupressocyparis leylandii*)



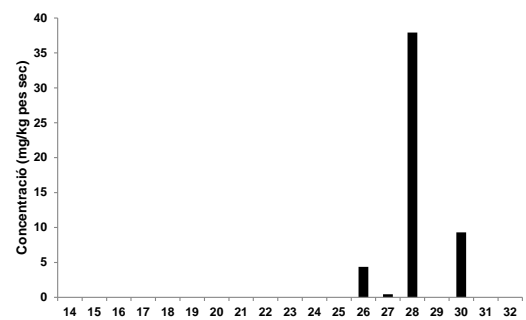
Agulles del ginebró (*Juniperus communis*)



Agulles del pi blanc (*Pinus halepensis*)

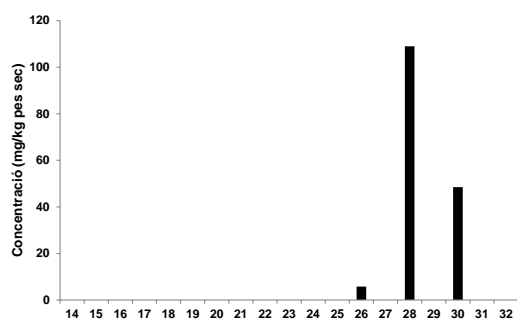


Frondes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)

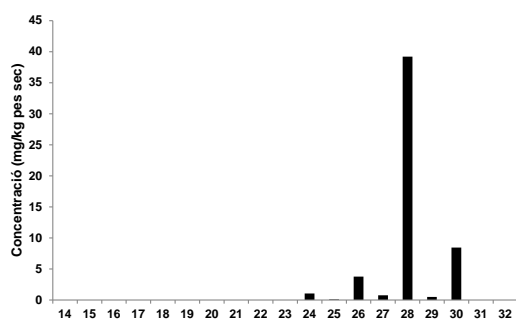


Tigetes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)

Figura 17. (Cont.)



Fil·loides de la molsa dels pessebres
(*Pseudoscleropodium purum*)



Tal·lus del cinell (*Cladophora glomerata*)

Figura 17. (Cont.)

En la taula següent (Taula 8) s'hi inclouen els estudis previs d'altres autors en els que han estat identificats aquests compostos.

Taula 8. *n*-Alcan-1,3-diols prèviament identificats per altres autors.

Espècie – Òrgan de la planta	Homòlegs detectats [†]	Referència
<i>Papaver orientale</i> - Fulles	<i>n</i> -C ₂₂ i <i>n</i>-C₂₄	Jetter i Riederer., 1996
<i>Ricinus communis</i> - Fulles	<i>n</i> -C ₂₂ , <i>n</i> -C ₂₃ , <i>n</i> -C ₂₄ , <i>n</i> -C ₂₅ , <i>n</i>-C₂₆ , <i>n</i> -C ₂₇ i <i>n</i> -C ₂₈	Vermeer <i>et al.</i> , 2003
<i>Cosmos bipinnatus</i> - Pètals	<i>n</i> -C ₂₀ , <i>n</i>-C₂₂ i <i>n</i> -C ₂₄ ,	Buschhaus <i>et al.</i> , 2013

[†]En lletra negreta s'indica l'homòleg més abundant

Jetter i Riederer (1996b) descriueren per primera vegada aquesta classe d'alcanodiols alifàtics amb dues funcions hidroxil, una de primària i una altra de secundària, en plantes vives, en les fulles de *Papaver orientale* tot i que prèviament, Huang *et al.* (1994) els havien reconegut en mostres de sediment del període Miocè i els atorgaren un paper com a biomarcadors biològics.

Així, tot i tractar-se d'una sèrie descrita fa relativament pocs anys en realitat i ni que sigui únicament a través d'un homòleg, l'octacosan-1,3-diol (*n*-C₂₈), sembla que estaria universalment representada en la major part de grups taxonòmics de plantes perquè en aquest treball ha estat detectada en quasi totes les estudiades.

En la Figura 18 es mostra l'espectre de masses de l'octacosan-1,3-diol ($n\text{-C}_{28}$) seleccionat com a representant d'aquesta família de compostos alifàtics n -alcan-1,3-diols entre tots els homòlegs identificats en els extractes de les plantes estudiades. Els ions amb la relació $m/z = 73$ i 75 demostren la presència d'almenys un grup OTMSi i el fragment $m/z 147$ indica que es tracta d'una estructura de tipus diol.

A més a més la naturalesa de caràcter alcandiol d'aquests compostos se suporta també per la formació de quatre α -fragments que pertanyen a dos tipus d'ions $[\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OTMSi}]^+$ i $[\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OTMSi})_2]^+$.

L'ió $m/z = 103$ que indica que conté un grup hidroxil primari. Alguns fragments secundaris es generen probablement per la pèrdua d'un grup HOTMSi a partir del ió principal $[\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OTMSi})_2]^+$ ($\Delta m/z = 90$). Així, l'estructura bifuncional d'aquests compostos queda confirmada i els dos grups que contenen oxigen resideixen en les posicions 1 i 3 de la cadena alifàtica no ramificada.

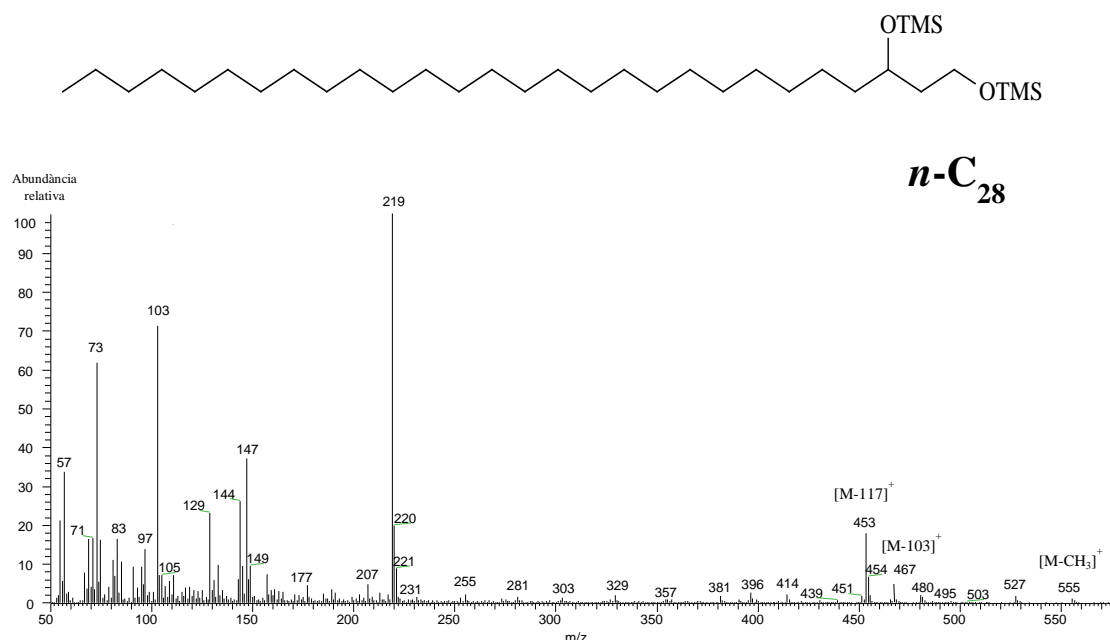


Figura 18. Espectre de masses (70 eV) d'un n -alcan-1,3-diol de 28 àtoms de carboni, l'octacosan-1,3-diol identificat en la tija del jonc marí (*Juncus maritimus*) com a derivat èter

di-TMSi m/z (rel int.): $[M-CH_3]^+$ 555 (0,5), 467 (4), $[M-C_2H_4OTMSi]^+$ 453 (18), $[C_3H_5(TMSiO)_2]^+$ 219 (100), 147 (38), 144 (27), 129 (24), $[CH_2OTMSi]^+$ 103 (72), $[TMSi]^+$ 73 (62), 57(34).

2.1.3.3.2. n -4,10-, n -5,10-, n -6,10- i n -7,10-Alcandiols

Aquesta classe de diols amb la posició dels grups hidroxil situada en els àtoms de carboni 4, 5, 6 i 7 varen ser descrits als anys 1970 en les ceres epicuticulars de les fulles d'espècies de plantes gimnospermes. Per exemple, Franich *et al.* (1978) estudiaren l'extracte sililat de les agulles de l'espècie *Pinus radiata* i hi identificaren varis homòlegs de les sèries 4,10- i 5,10- n -alcandiols (n -C₂₇ – n -C₂₉) sent l'heptacosà-5,10-diol el més abundant.

Aquests diols diferents dels anteriors en la posició que ocupen els grups hidroxil han estat identificats en les fulles de dues espècies de gimnospermes, el xiprer de Leyland (*xCupressocyparis leylandii*) i el ginebró (*J. communis*) (Taula 9).

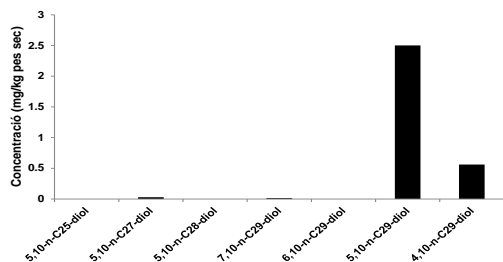
Taula 9. Descripció de diverses sèries de compostos homòlegs n -X,10-alcandiols identificades en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie	Homòlegs identificats	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Gimnospermes			
<i>xCupressocyparis leylandii</i>	Fulles	5,10- n -C ₂₇ -diol; 7,10- n -C ₂₉ -diol, 5,10- n -C ₂₉ -diol; 4,10- n -C ₂₉ -diol.	3
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	5,10-n-C₂₅-diol; 5,10-n-C₂₇-diol, 5,10-n-C₂₈-diol, 7,10-n-C₂₉-diol, 6,10-n-C₂₉-diol; 5,10-n-C₂₉-diol; 4,10-n-C₂₉-diol.	393

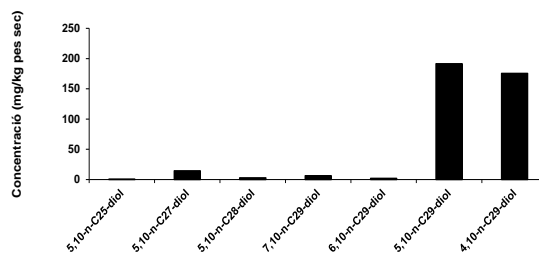
En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els n -X,10-alcandiols són més abundants en les agulles del ginebró (*Juniperus communis*) (393 mg/kg de pes sec).

Els histogrames mostren que el constituent més abundant és el 5,10- n -nonacosandiol (Fig. 19).



Fulles del xiprer de Leyland
(*Cupressocyparis leylandii*)



Agulles del ginebró (*Juniperus communis*)

Figura 19. *n*-Alcandiols identificats en les plantes gimnospermes estudiades.

El fragmentograma següent (Fig. 20) mostra els alcohols secundaris i els diols identificats en les agulles del ginebró (*Juniperus communis*).

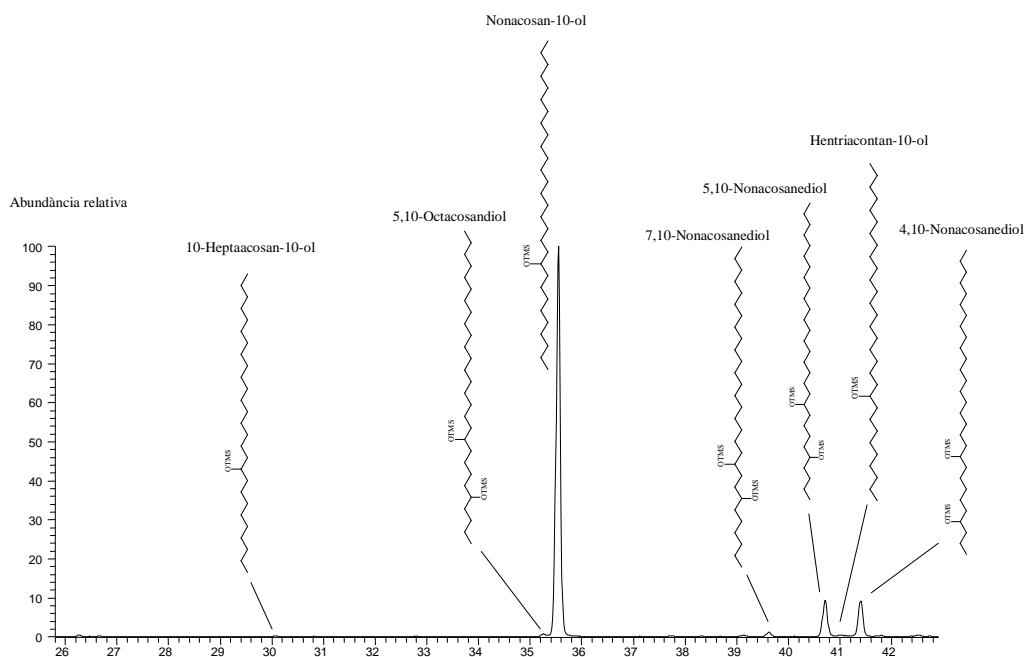


Figura 20. Fragmentograma de masses m/z 229+317+369. Alcohols secundaris i diols identificats en les agulles del ginebró (*J. communis*).

A continuació (Figura 21) es mostra l'EM (IE 70 eV) dels dos diols més abundants identificats en les agulles del ginebró (*J. communis*), el 5,10- i el 4,10-nonacosandiol. Ambdós compostos

foren identificats per primera vegada per Tulloch i Bergter (1981) en les fulles del *Juniperus scopulorum*.

L'EM del 5,10-nonacosandiol mostra els ions resultat d'almenys 4 rutes de fragmentació:

1. Un primer grup de tres ions l'ió pare del qual és a m/z 527 i correspon al fragment que conté 2 grups OTMS després del trencament en α al costat esquerra del metilè que suporta el primer grup hidroxil en el C-5 i després uns altres dos ions derivats d'aquest a m/z 437 i 347 i que corresponen, respectivament, a la pèrdua d'un i dos grups TMSOH a partir del primer ió pare indicat.
2. Un segon grup format per dos ions el primer dels quals és a m/z 369 i que correspon al fragment que conté un grup OTMS també després de l' α -trencament respecte del grup metilè unit al segon grup hidroxil de la molècula (C-10) i un altre ió fill minoritari a m/z 279 que és la pèrdua del grup funcional sililat conjuntament amb un protó del segon ió pare.
3. Un tercer grup de dos ions el pare dels quals és el pic base a m/z 159 i que correspon al fragment que conté un grup OTMS després del trencament en α en el costat dret del metilè que suporta el primer grup hidroxil a C-5 i un altre ió fill minoritari a m/z 69 resultant de la pèrdua del TMSOH d'aquell tercer ió pare.
4. Finalment, un quart grup de tres ions el parental dels quals és a m/z 317 i que correspon al fragment que conté dos grups OTMS després del trencament en α al costat dret de l'àtom de carboni que suporta el segon grup hidroxil a C-10 i després dos altres ions fills minoritaris a m/z 227 i 137 corresponents a la pèrdua, respectivament, d'un i dos grups TMSOH a partir del quart ió pare.

Els ions fills resultants del trencament en α de la molècula sililada original al costat esquerra dels àtoms de carboni que duen els grups funcionals, a C-5 i a C-10 (527(8)-437(2)-347(2)-369(43)-279(1)) són menys abundants que els que resulten del trencament al costat dret de la cadena lateral (317(44)-227(8)-137(28)-159(100)-69(21)). La mateixa regla és vàlida per al 4,10-diol: (541(4)-451(4)-361(3)-369(52)-279(0)) << (317(48)-227(14)-137(40)-145(8%)-55(18)) i per a l'isòmer 7,10- (499(2)-409(25-excepció)-319(3)-369(40)-279(1) << 317(9)-227(84)-137(4)-187(88)-97(24)).

Aquests resultats poden ser interpretats en el sentit que els ions alliberats després del trencament en el costat dret del carboni que duu el grup hidroxil són més estables que els alliberats després

de la interacció electrònica amb l'enllaç C-C α en el costat dret dela molècula. Finalment, l'ió molecular i el fragment [M-15]⁺ es perden en tots els EM dels diols. Altres ions significatius en els EM d'aquests compostos ordenats per abundància decreixent són a m/z 73 > 129 > 103 > 95 > 57.

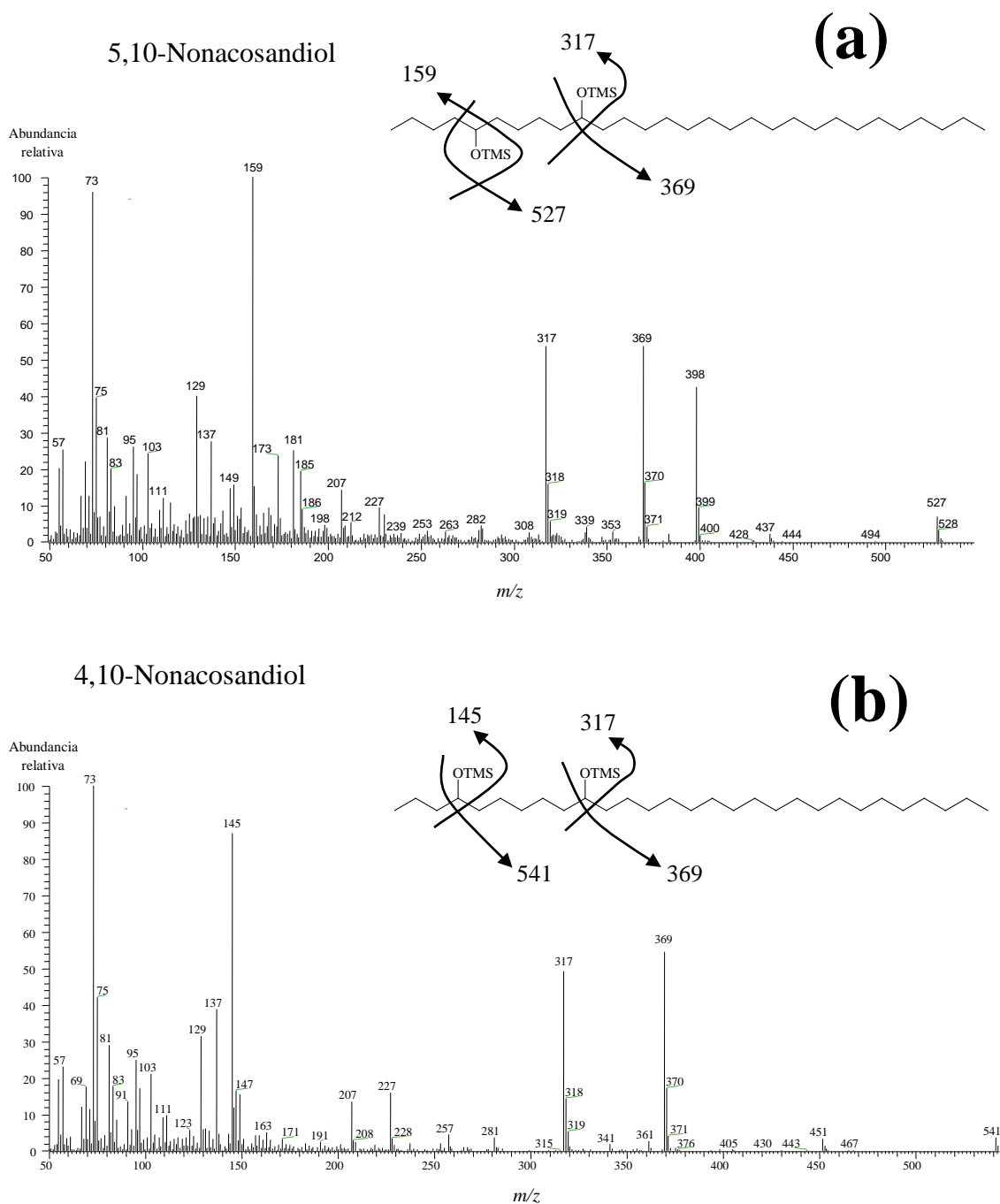


Figura 21. Espectre de masses (IE 70 eV) dels alcandiols, en forma de derivats èters TMSi, representatius i més abundants de tots els continguts en les agulles del ginebró (*J. communis*). Nonacosan-5,10-diol (a) i nonacosan-4,10-diol (b).

A sota (Taula 10) es mostren les característiques espectromètriques (IEEM-70 eV) (m/z (intensitat relativa)) de la sèrie homòloga d'alcandiols identificada en les agulles del ginebró (*J. communis*).

Taula 10. Característiques espectromètriques (IEEM-70 eV) (m/z (intensitat relativa)) de la sèrie homòloga d'alcandiols identificada en les agulles del ginebró (*J. communis*).

Homòlog	Temps de retenció (min) [†]	[M] ⁺ (%)	Fragments clau (CG/EM m/z (Intensitat relativa)) ^{‡,†}
5,10-Pentacosandiol	29.886	-	-
5,10-Hexacosandiol	32.786	-	-
5,10-Heptacosandiol	35.269	556(-)	541([M-CH ₃] ⁺ , perdut); 499(3) ; 409(-) ; 341(18) ; 319(-) ; 317(15) ; 281(9); 253(6); 25179(1) ; 227(4) ; 207(33); 159(36) ; 149(10); 147(11); 137(12) ; 129(18); 103(14); 97(11); 95(18); 91(9); 83(12); 81(16); 75(18); 73(100); 69(18) ; 67(13); 57(19); 55(19)
5,10-Octacosandiol	37.970		
7,10-Nonacosandiol	39.620	584(-)	569([M-CH ₃] ⁺ , perdut); 499(2) ; 409(25) ; 369(40) ; 319(3) ; 317(9) ; 281(12); 279(1) ; 253(6); 227(84) ; 207(48); 187(88) ; 155(18); 149(16); 147(22); 137(4) ; 129(51); 115(12); 103(18); 97(24) ; 95(22); 91(11); 83(22); 81(20); 75(31); 73(100); 69(24); 67(16); 57(38); 55(38)
6,10-Nonacosandiol	40.120	584(-)	569([M-CH ₃] ⁺ , perdut); 513(-) ; 423(-) ; 369(4) ; 333(-) ; 317(8) ; 281(25); 279(-) ; 253(11); 227(3) ; 207(100); 191(15); 173(17) ; 149(12); 147(14); 137(5) ; 129(10); 105(17); 95(22); 91(27); 81(26); 75(28); 73(86); 69(30); 67(22); 57(29); 55(35)
5,10-Nonacosandiol	40.720	584(-)	569([M-CH ₃] ⁺ , perdut); 527(segona fragment dret α-trencament, 8) ; 437 (ió fill del m/z 527-TMSOH, 2) ; 369 (primer fragment dret α-trencament, 43) ; 347(ió fill del m/z 527-2TMSOH, 2) ; 317(segona fragment esquerra α-trencament, 44) ; 282(3); 279 (ió fill del m/z 369-TMSOH, 1) ; 230(6); 227 (ió fill del m/z 317-TMSOH, 8) ; 212(5); 207(11); 185(18); 173(21); 159(primer fragment esquerra α-trencament, 100) ; 149(15); 147(13); 137 (ió fill del m/z 317-2TMSOH, 28) ; 129(40); 115(11); 111(12); 103(22); 95(26); 91(11); 81(20); 75(40); 73(97); 69 (ió fill del m/z 159-TMSOH, 21) ; 67(13); 57(25); 55(20)
4,10-Nonacosandiol	41.403	584(-)	569([M-CH ₃] ⁺ , perdut); 541(4) ; 451(4) ; 369(52) ; 361(3) ; 317(48) ; 281(3); 279(perdut) ; 257(3); 227(14) ; 207(11); 145(85) ; 149(13); 147(16); 137(40) ; 129(31); 111(10); 103(20); 95(22); 91(11); 81(25); 75(40); 73(100); 69(15); 67(13); 57(22); 55(18)

[†]Ordre d'elució en la columna no polar DB-5

[‡]compostos després de la silililació amb BSTFA (deirvats èter bis-TMSi)

[†]En negreta s'indiquen els ions que pertanyen als quatre grups principals derivats de la fragmentació de l'ió molecular i més amunt s'ha inclòs l'explicació de com procedeix la ruta de fragmentació en l'homòleg 5,10-*n*-C₂₉-diol.

2.1.4. Àcids grassos

Els àcids grassos són molècules amfipàtiques, de la mateixa manera que ho són els alcohols alifàtics que s'acaben de discutir, amb una zona polar, hidrofílica, el grup carboxílic (-COOH) que tots inclouen i una regió hidrofòbica o apolar, la cadena hidrocarbonada més o menys llarga formada per àtoms de carboni metilènics (-CH₂-) i un grup metil (-CH₃) que constitueix l'extrem lliure de la molècula.

Desenvolupen, en tots els éssers vius i també en les plantes, moltes funcions, però des d'un punt de vista quantitatiu, és l'estructural, a través del fet que s'incorporin a totes les membranes cel·lulars esterificats a la molècula de glicerol i a un grup fosfat en forma de fosfolípids, el que fa que siguin una de les classes de lípids més abundants.

2.1.4.1. Àcids grassos saturats

Els àcids grassos saturats, anomenats també àcids *n*-alcanoics, són aquells que no contenen dobles enllaços. Així, cada àtom de carboni de la cadena hidrocarbonada té dos àtoms d'hidrogen excepte aquell que se situa a l'extrem, en la posició ω , que en té 3. Són sòlids a temperatura ambient.

A la Taula 11 es mostren els resultats de l'anàlisi d'aquesta família de compostos alifàtics en les plantes estudiades.

Aquestes molècules es poden presentar en forma lliure en els teixits dels éssers vius o bé, també, esterificades amb d'altres molècules. Com que el tractament experimental realitzat en les mostres de plantes estudiades en aquesta tesi no va implicar la realització de cap etapa d'hidròlisi s'assumeix que les concentracions dels àcids grassos presentades aquí reflecteixen les que inicialment tenien en els teixits de la planta.

Taula 11. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs àcids *n*-alcanoics identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie	Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors			
Angiospermes			
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits <i>n</i> -C ₇ - <i>n</i> -C ₂₅	<i>n</i> -C ₁₆	433
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles <i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₂₆	<i>n</i> -C ₁₆	531
<i>Ficus carica</i>	Fulles <i>n</i> -C ₆ - <i>n</i> -C ₃₂	<i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₂₄	1.957
<i>Juncus maritimus</i>	Tija <i>n</i> -C ₆ - <i>n</i> -C ₃₅	<i>n</i> -C ₃₀ i <i>n</i> -C ₁₆	5.618
	Fruits <i>n</i> -C ₆ - <i>n</i> -C ₃₅	<i>n</i>-C₂₄ i <i>n</i>-C₁₆	51.301
<i>Olea europaea</i>	Fulles <i>n</i> -C ₇ - <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₂₈	280
<i>Phragmites australis</i>	Fulles <i>n</i> -C ₆ - <i>n</i> -C ₃₂	<i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₃₀	720
	Inflorescències <i>n</i> -C ₆ - <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₂₄	368
<i>Populus alba</i>	Fulles <i>n</i> -C ₇ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₂₂ i <i>n</i> -C ₂₈	82
<i>Populus nigra</i>	Fulles <i>n</i> -C ₇ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₂₄	13
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles <i>n</i> -C ₆ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₂₆	81
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles <i>n</i> -C ₉ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₂₄	87
<i>Rosa canina</i>	Fulles <i>n</i> -C ₆ - <i>n</i> -C ₃₂	<i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₂₈	320
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles <i>n</i> -C ₇ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₂₄	412
	Inflorescències <i>n</i> -C ₆ - <i>n</i> -C ₃₂	<i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₂₄	7274
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija <i>n</i> -C ₆ - <i>n</i> -C ₃₂	<i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₂₄	182
	Inflorescències <i>n</i> -C ₆ - <i>n</i> -C ₃₄	<i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₂₄	5220
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles <i>n</i> -C ₆ - <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₃₀	11682
<i>Ulmus minor</i>	Fulles <i>n</i> -C ₆ - <i>n</i> -C ₃₄	<i>n</i> -C ₁₆	2317
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles <i>n</i> -C ₆ - <i>n</i> -C ₃₂	<i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₂₆	420
Gimnospermes			
<i>xPressocyparis leylandii</i>	Fulles <i>n</i> -C ₆ - <i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₁₆	3,9
<i>Juniperus communis</i>	Agulles <i>n</i> -C ₁₂ - <i>n</i> -C ₂₄	<i>n</i> -C ₁₆	126
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles <i>n</i> -C ₈ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₁₆	13207
Plantes inferiors			
Pteridòfits = Falgueres			
<i>Capit-lus adiantum-veneris</i>	Frondes <i>n</i> -C ₇ - <i>n</i> -C ₃₄	<i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₃₀	3779
	Tijetes <i>n</i> -C ₆ - <i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₂₀ i <i>n</i> -C ₂₈	2874
Briófits = Molses i hepàtiques			
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides <i>n</i> -C ₆ - <i>n</i> -C ₂₈	<i>n</i> -C ₁₆	21889
Protists			
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus <i>n</i> -C ₆ - <i>n</i> -C ₃₂	<i>n</i> -C ₁₄	2692

En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els àcids grassos saturats són més abundants en els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*) (51301 mg/kg de pes sec) i després en els fil·loides de la molsa *Pseudoscleropodium purum* (36656 mg/kg de pes sec) i les agulles del pi blanc (*Pinus halepensis*) (13207 mg/kg de pes sec).

L'àcid greixós dominant és el palmític (àcid *n*-hexadecanoic; *n*-C_{16:0}) en la major part de les plantes examinades (Taula 11). Molts altres estudis realitzats en plantes també presenten resultats semblants. Per exemple, Chikaraishi i Naraoka (2007) han investigat les fulles de 25 plantes superiors terrestres i els seus perfils d'àcids grassos també mostren l'àcid palmític com l'àcid alcanoic més abundant.

De tota manera, els homòlegs de cadena curta amb un nombre petit d'àtoms de carboni ($n-C_{14} - n-C_{19}$) alguns autors els associat als bacteris o al fitoplàncton (Meyers i Ishiwatary, 1993) tot i que Meyers (1997) reconeix un origen variable als de cadena mitjana d'àtoms de carboni ($n-C_{20} - n-C_{23}$).

A continuació (Fig. 22) es mostren els histogrames dels àcids grassos saturats de les plantes estudiades.

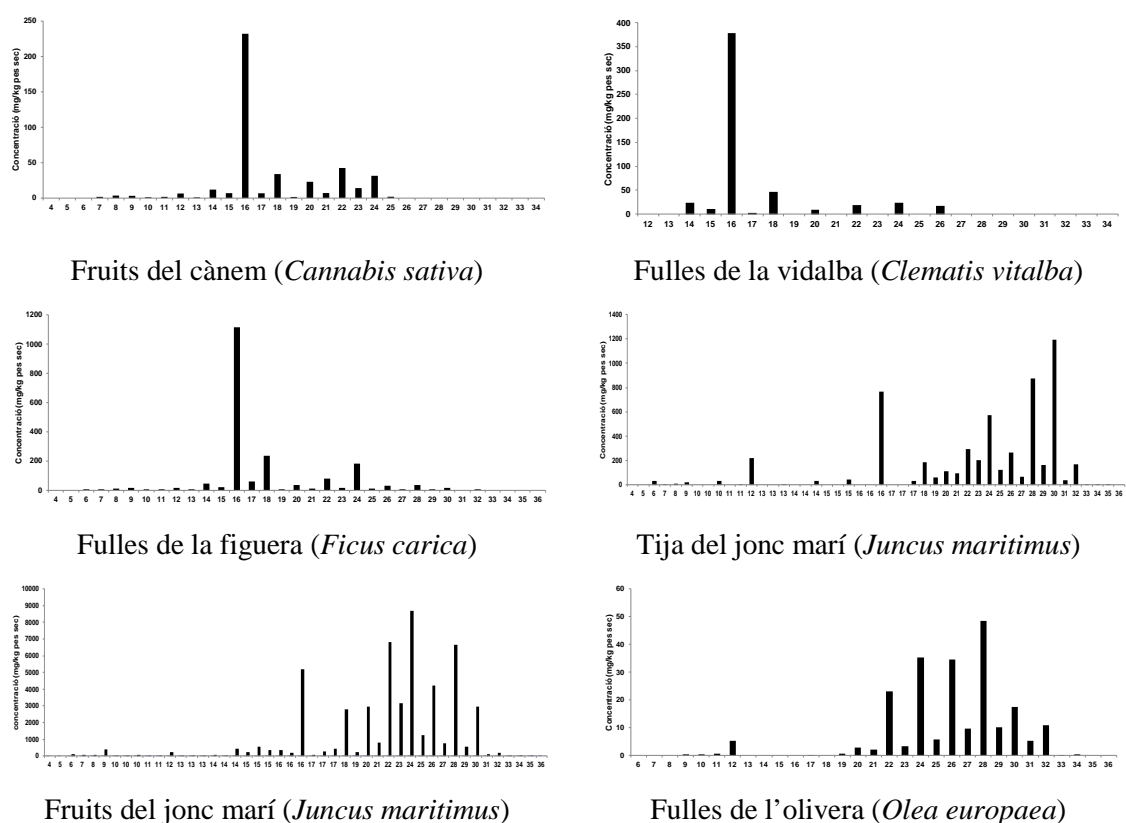
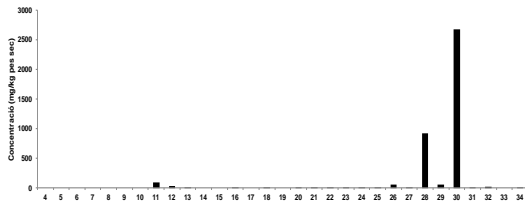
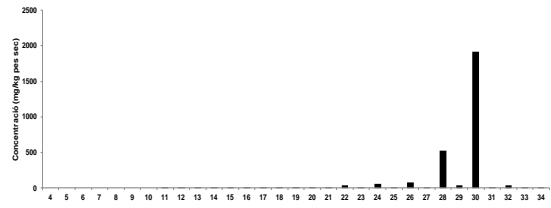


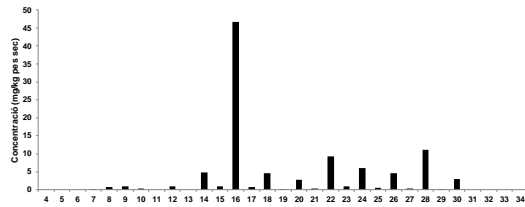
Figura 22. Distribucions dels àcids n -alcanoics en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.



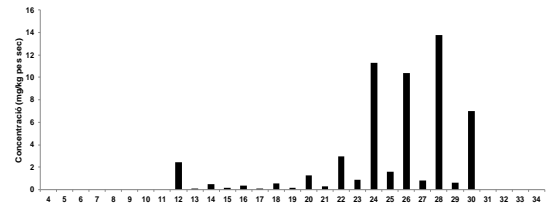
Fulles del canyís (*Phragmites australis*)



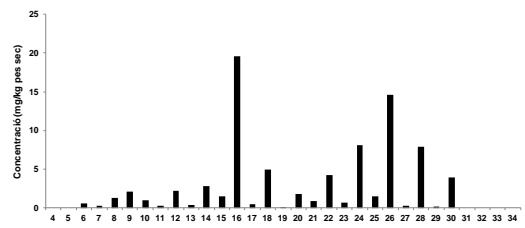
Inflorescències del canyís
(*Phragmites australis*)



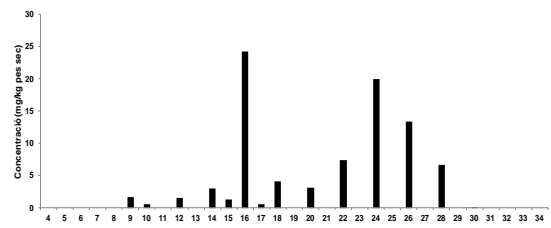
Fulles de l'àlber (*Populus alba*)



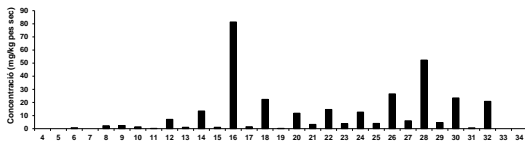
Fulles de la pollancre (*Populus nigra*)



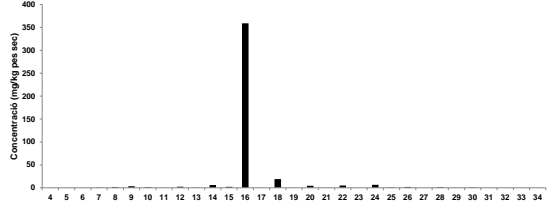
Fulles de l'albercoquer (*Prunus armeniaca*)



Fulles de la falsa acàcia
(*Robinia pseudoacacia*)

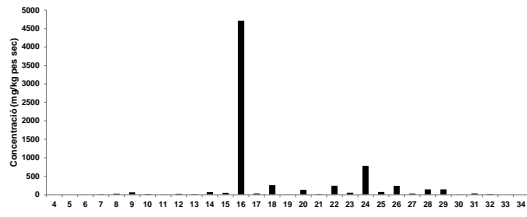


Fulles de la gavrera (*Rosa canina*)

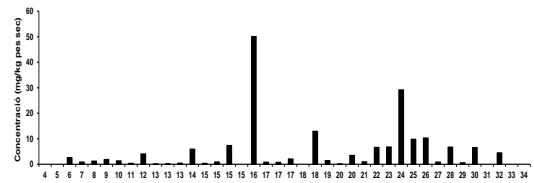


Fulles del saüc (*Sambucus nigra*)

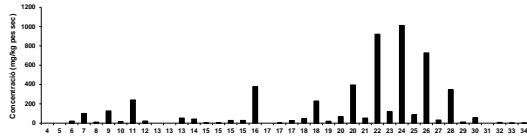
Figura 22. (Cont.)



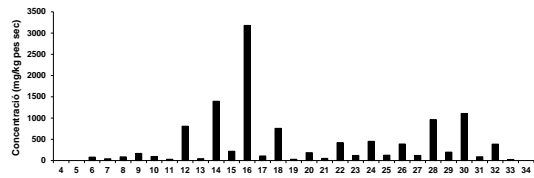
Inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*)



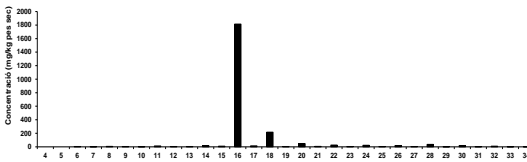
Tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



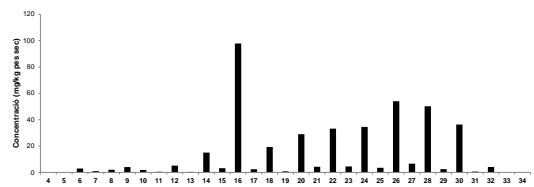
Fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



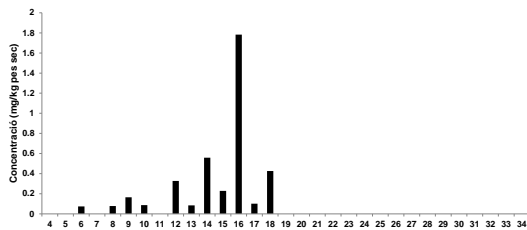
Fulletes del tamarí (*Tamarix canariensis*)



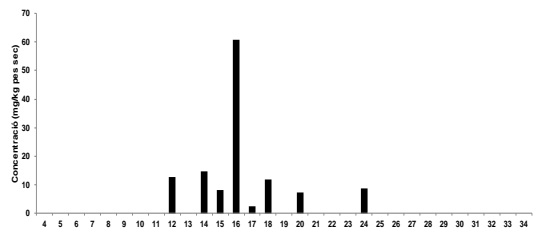
Fulles de l'om (*Ulmus minor*)



Fulles de la parra (*Vitis vinifera*)



Fulles del xiprer de Leyland
(*xCupressocyparis leylandii*)



Agulles del ginebró (*Juniperus communis*)

Figura 22. (Cont.)

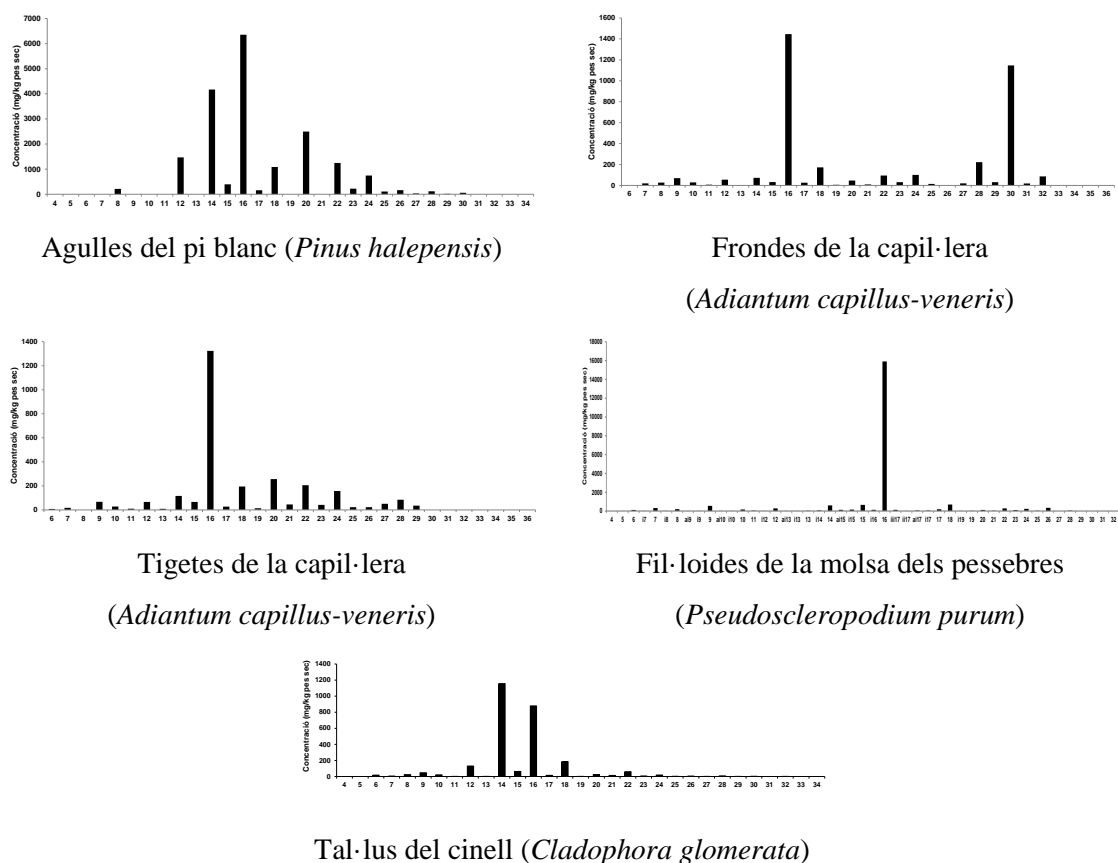


Figura 22. (Cont.)

En la major part dels casos la distribució és, almenys, bimodal, tot i que el segon màxim diferent del que representa l'homòleg $n\text{-C}_{16:0}$ és sovint molt menys abundant que aquest. Per exemple, en les fulles de la parra, l'àcid hexacosanoic ($n\text{-C}_{26:0}$) és un segon mode de la distribució amb una concentració menor que la de l'àcid palmític.

La distribució més estranya de totes, perquè inclou homòlegs que no estan presents en cap de les altres plantes estudiades, és la de les inflorescències del jonc marí (*J. maritimus*) que conté 3 homòlegs de 10 àtoms de carboni (àcid n -decanoic; $n\text{-C}_{10}$), 3 de 11 àtoms de carboni (àcid n -undecanoic; $n\text{-C}_{11}$), 3 de 13 àtoms de carboni (àcid n -tridecanoic; $n\text{-C}_{13}$), i 3 de 14 (àcid n -tetradecanoic; $n\text{-C}_{14}$), 15 (àcid n -pentadecanoic; $n\text{-C}_{15}$), 16 (àcid n -hexadecanoic; $n\text{-C}_{16}$) i 17 àtoms de carboni (àcid n -heptadecanoic; $n\text{-C}_{17}$). Es tracta dels àcids ramificats iso- i anteiso-, que acompanyen, l'homòleg principal lineal i que elueixen en el cromatograma, una mica més a l'esquerra.

En la Figura 23 es mostra l'espectre de masses de l'àcid hexadecanoic (àcid palmític; $n\text{-C}_{26:0}$) identificat en les fulles del canyís (*Phragmites communis*). Es caracteritza pels fragments m/z 73,75 117, 129, 132, 145, $[\text{M}]^+$ i $[\text{M}-15]^+$.

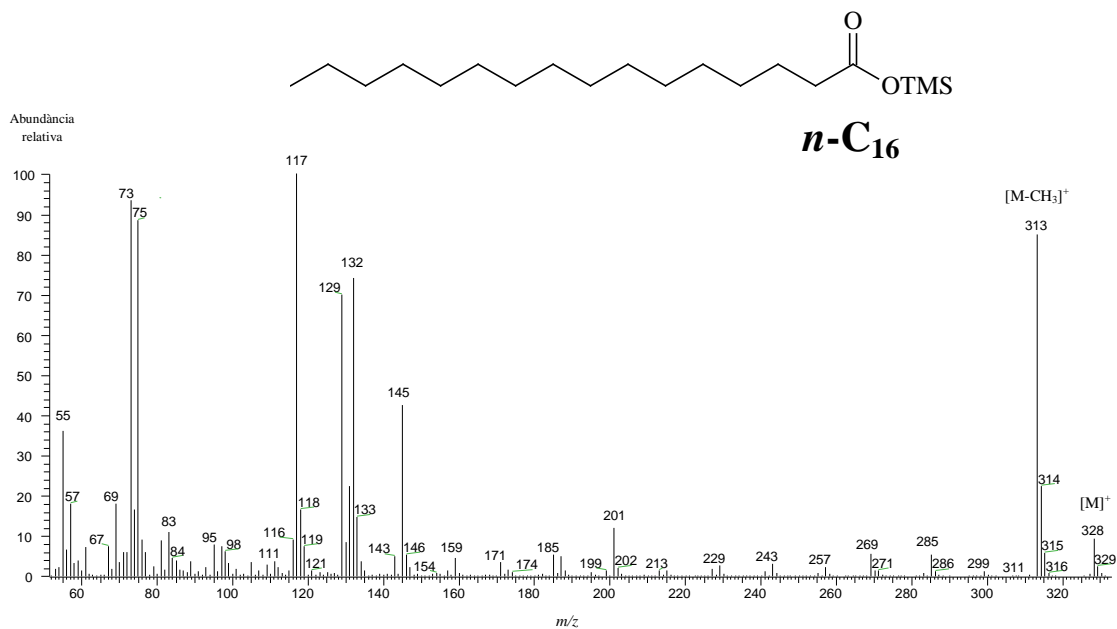


Figura 23. Espectre de masses del l'àcid palmític ($n\text{-C}_{16:0}$) identificat en les fulles del canyís (*Phragmites communis*).

2.1.4.2. Àcids grassos insaturats

Quan els àcids grassos presenten un o més dobles enllaços en la cadena hidrocarbonada, es diu que són insaturats i s'anomenen també àcids *n*-alquenoics.

En les plantes estudiades, els resultats mostren que aquestes molècules són sovint més abundants i presenten una major diversitat que els àcids grassos saturats.

La major part dels estudis recollits en la literatura relacionats amb els àcids greixosos insaturats, descriuen la presència d'aquestes molècules en els sediments marins o lacustres o la columna d'aigua dels mateixos i altres sistemes aquàtics més que no pas els identificats directament en els teixits frescos de les plantes responsables de les aportacions autòctones o al·lòctones en aquells tot i que cada vegada més s'estan investigant en les plantes, sobretot en els olis obtinguts a partir dels fruits d'aquestes i especialment en el context alimentari.

Alguns autors han associat la presència dels àcids grassos monoinsaturats de 16 i 18 àtoms de carboni (*n*-C_{16:1} i *n*-C_{18:1}) al fitoplàncton, les microalgues i als bacteris (Bobbie i White, 1980; Kattner *et al.*, 1983; Ahlgren *et al.*, 1992).

En la taula següent (Taula 12) es presenta els resultats de les anàlisis i s'hi indica l'interval d'homòlegs detectat en cada planta, el membre més abundant de la sèrie i la concentració total d'aquesta classe de compostos alifàtics.

Taula 12. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs àcids insaturats (*n*-alquenoics) identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

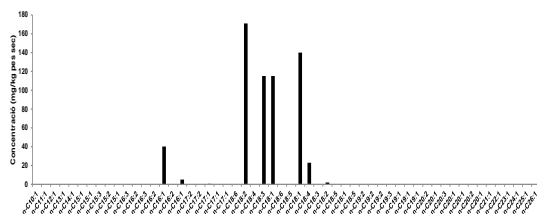
Espècie		Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors				
Angiospermes				
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{18:2}	<i>n</i> -C _{18:2}	612
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{16:3} - <i>n</i> -C _{18:3}	<i>n</i> -C _{18:3}	853
<i>Ficus carica</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{15:1} - <i>n</i> -C _{24:1}	<i>n</i> -C _{18:2}	3474
<i>Juncus maritimus</i>	Tija	<i>n</i> -C _{14:1} - <i>n</i> -C _{19:1}	<i>n</i> -C _{18:3}	759
	Fruits	<i>n</i> -C _{14:1} - <i>n</i> -C _{21:1}	<i>n</i> -C _{18:2}	18876
<i>Olea europaea</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{16:3} - <i>n</i> -C _{20:1}	<i>n</i> -C _{18:1}	276
<i>Phragmites australis</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{14:1} - <i>n</i> -C _{20:1}	<i>n</i> -C _{18:3}	284
	Inflorescències	<i>n</i> -C _{14:1} - <i>n</i> -C _{22:1}	<i>n</i> -C _{18:2}	255
<i>Populus alba</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{18:4}	<i>n</i> -C _{18:3}	43
<i>Populus nigra</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{18:2} - <i>n</i> -C _{18:3}	<i>n</i> -C _{18:2}	22
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{15:1} - <i>n</i> -C _{18:1}	<i>n</i> -C _{18:2}	10
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{18:3}	<i>n</i> -C _{18:3}	99
<i>Rosa canina</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{18:5}	<i>n</i> -C _{18:3}	160
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{16:2} - <i>n</i> -C _{18:1}	<i>n</i> -C _{18:3}	801
	Inflorescències	<i>n</i> -C _{15:1} - <i>n</i> -C _{18:5}	<i>n</i> -C _{18:2}	12650
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{18:1}	<i>n</i> -C _{18:3}	254
	Inflorescències	<i>n</i> -C _{15:1} - <i>n</i> -C _{19:1}	<i>n</i> -C _{18:2}	103
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{14:2} - <i>n</i> -C _{22:1}	<i>n</i> -C _{18:2}	1792
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{15:1} - <i>n</i> -C _{20:1}	<i>n</i> -C _{16:1}	1619
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{15:1} - <i>n</i> -C _{20:1}	<i>n</i> -C _{18:3}	152
Gimnospermes				
<i>×Cupressocyparis leylandii</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{18:3}	<i>n</i> -C _{18:1}	1
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	<i>n</i> -C _{18:2} - <i>n</i> -C _{18:3}	<i>n</i> -C _{18:2}	49
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	<i>n</i> -C _{14:1} - <i>n</i> -C _{18:3}	<i>n</i> -C _{18:1}	707
Plantes inferiors				
Pteridòfits = Falgueres				
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes	<i>n</i> -C _{14:1} - <i>n</i> -C _{18:4}	<i>n</i> -C _{18:1}	1648
	Tijetes	<i>n</i> -C _{14:1} - <i>n</i> -C _{20:1}	<i>n</i> -C _{18:1}	5041
Briófits = Molses i hepàtiques				
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	<i>n</i> -C _{14:1} - <i>n</i> -C _{22:1}	<i>n</i> -C _{18:3}	32012
Protists				
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	<i>n</i> -C _{12:1} - <i>n</i> -C _{26:2}	<i>n</i> -C _{14:1}	12754

En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

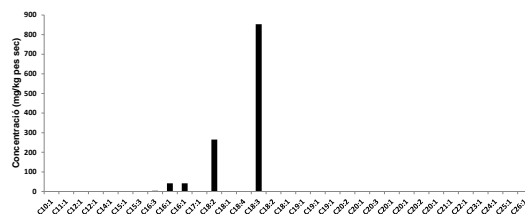
D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els àcids grassos insaturats són més abundants en les fulles de la molsa *Pseudoscleropodium purum* (32012 mg/kg de pes sec) i després els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*) (18876 mg/kg de pes sec), el tal·lus de l'alga cinell (*Cladophora glomerata*) (12754 mg/kg de pes sec) i les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*) (12650 mg/kg de pes sec).

En totes les espècies s'ha observat la presència d'àcids grassos insaturats. La concentració en alguns casos, fou molt elevada. En la Figura 24 es mostren els perfils d'aquests compostos que demostren que els homòlegs de 18 àtoms de carboni i una, dues i tres insaturacions, són sempre

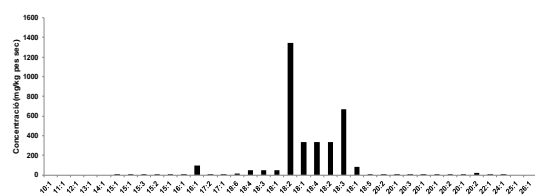
els més abundants en les plantes. Es tracta dels àcids oleic ($n\text{-C}_{18:1}$), linoleic ($n\text{-C}_{18:2}$) i linolènic ($n\text{-C}_{18:3}$).



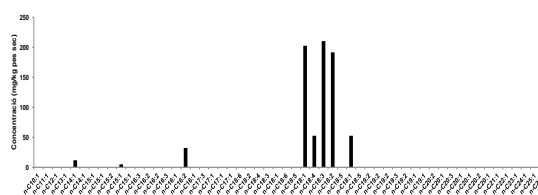
Fruits del cànem (*Cannabis sativa*)



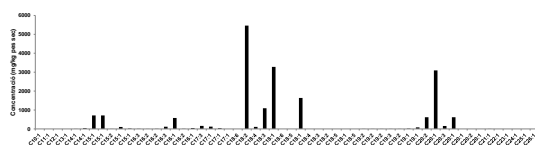
Fulles de la vidalba (*Clematis vitalba*)



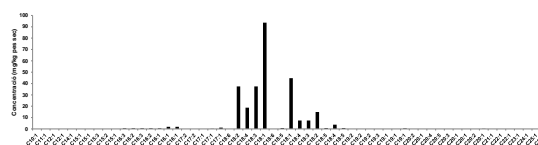
Fulles de la figuera (*Ficus carica*)



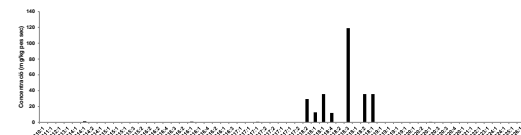
Tija del jonc marí (*Juncus maritimus*)



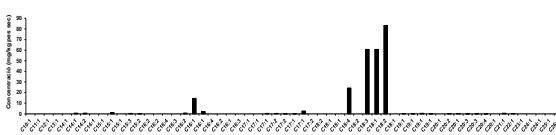
Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)



Fulles de l'olivera (*Olea europaea*)

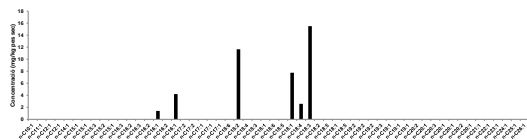


Fulles del canyís (*Phragmites australis*)

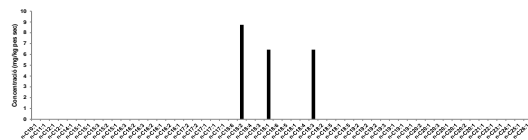


Inflorescències del canyís
(*Phragmites australis*)

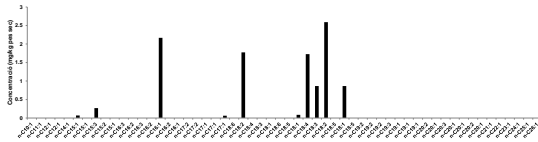
Figura 24. Distributions dels àcids n -alquenoics en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.



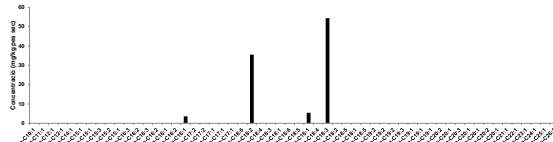
Fulles de l'álber (*Populus alba*)



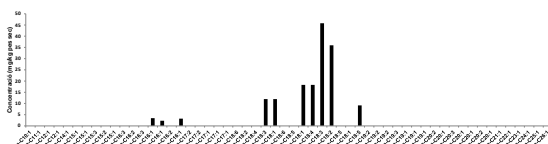
Fulles de la pollancre (*Populus nigra*)



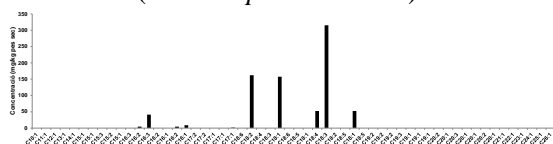
Fulles de l'albercoquer (*Prunus armeniaca*)



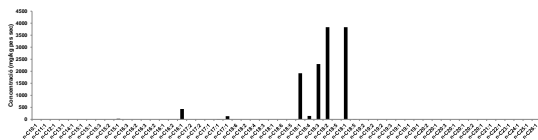
Fulles de la falsa acàcia
(*Robinia pseudoacacia*)



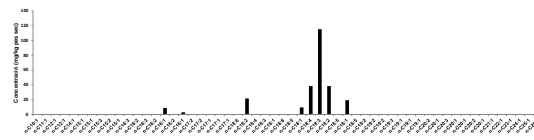
Fulles de la gavrera (*Rosa canina*)



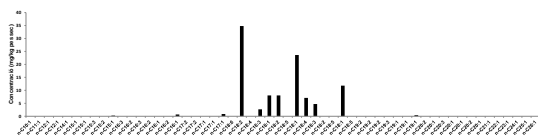
Fulles del saüc (*Sambucus nigra*)



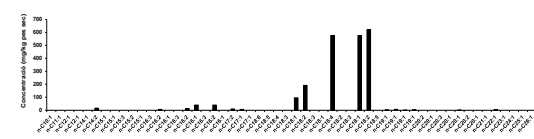
Inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*)



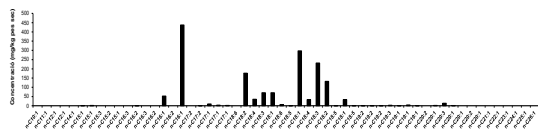
Tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



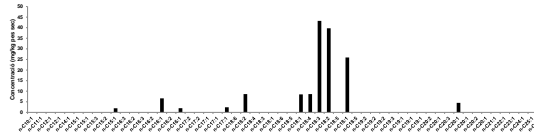
Fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



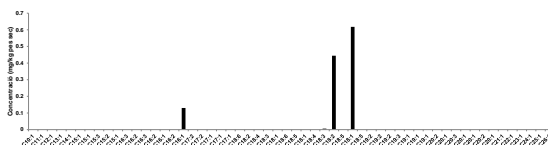
Fulletes del tamarí (*Tamarix canariensis*)



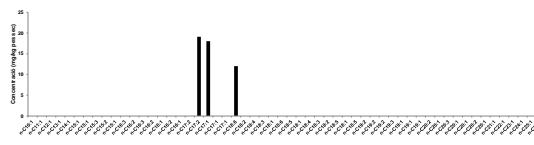
Fulles de l'om (*Ulmus minor*)



Fulles de la parra (*Vitis vinifera*)



Fulles del xiprer de Leyland
(*x Cupressocyparis leylandii*)



Agulles del ginebró (*Juniperus communis*)

Figura 24. (Cont.)

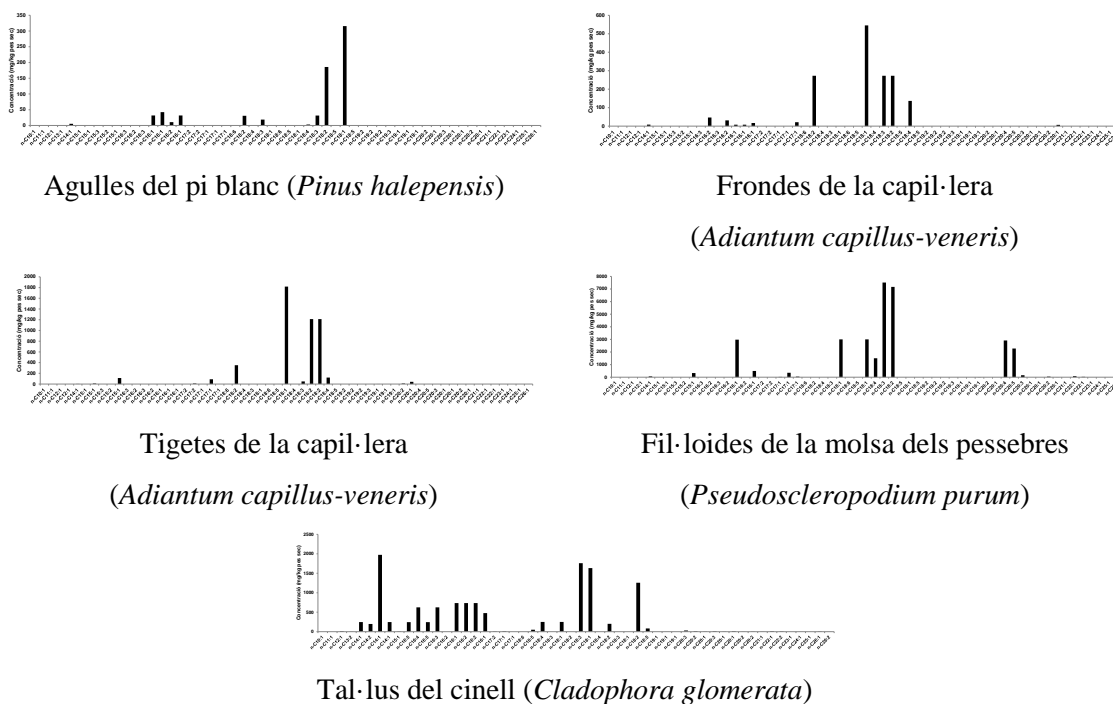


Figura 24. (Cont.)

Donat que molts d'aquests membres insaturats de la família dels àcids grassos coelueixen, per tal de quantificar-los, el que s'ha fet és repartir l'àrea del pic en el cromatograma adjudicant a cada hompolog un percentatge variable que depèn de la intensitat dels ions diagnòstic $[M-15]^+$ de cadascun d'ells. Per exemple, per als hompologs insaturats de l'àcid esteàric ($n-C_{18:0}$), o sigui, els àcids oleic ($n-C_{18:1}$), linoleic ($n-C_{18:2}$) i linolènic ($n-C_{18:3}$), els ions a m/z 311, 309 i 307, respectivament.

La planta que més homòlegs inclou és l'alga estudiada en aquesta tesi, el cinell (*Cladophora glomerata*). A més, en el cromatograma que s'ensenya en el capítol 4 d'aquesta tesi s'hi pot observar que els àcids grassos insaturats són, amb molta diferència, els compostos més abundants dels seus teixits.

En la Figura 25 es mostra l'espectre de masses de l'àcid linolenic ($n-C_{18:3}$) (àcid *tot cis*-3,6,9-octadecatrienoic ($C_{21}H_{38}O_2$ Si)) identificat en les fulles del canyís (*Phragmites communis*). Està caracteritzat pels mateixos ions que el dels àcids grassos saturats però el fragment m/z 132 és molt menys abundant.

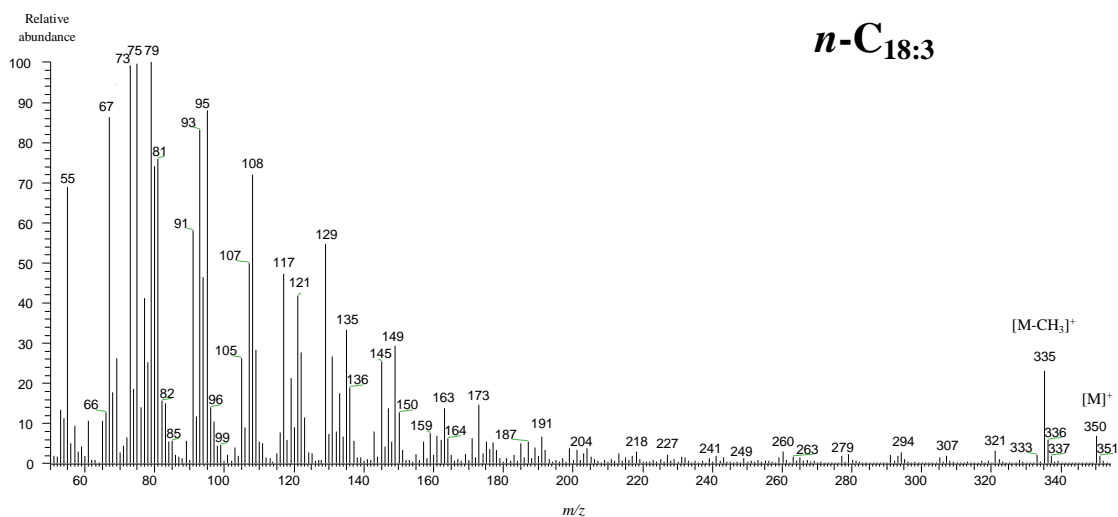
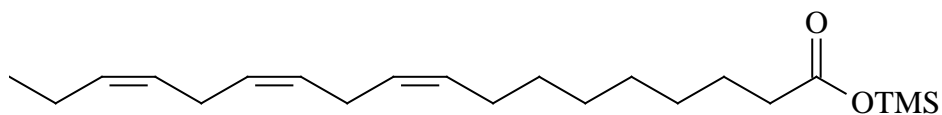


Figura 25. Espectre de masses (70 eV) de l'àcid linolenic (*n*-C_{18:3}) (àcid *tot cis*-3,6,9-octadecatrienoic (C₂₁H₃₈O₂Si) identificat en les fulles del canyís (*Phragmites communis*).

2.1.5. Èsters dels àcids grassos

Un éster és un compost químic orgànic l'estructura general del qual es mostra a continuació (Fig. 26). Els símbols "R1" i "R2" representen cadenes d'àtoms de carboni.

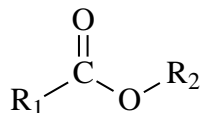


Figura 26. Estructura general d'un éster. Els símbols "R1" i "R2" representen radicals.

En els teixits de les plantes els ésters que resulten de la unió a través d'un enllaç covalent dels àcids grassos amb una altra molècula, són molt abundants. A continuació s'explica, en aquest sentit, les troballes realitzades en els extractes de les mostres de plantes estudiades en aquesta tesi

2.1.5.1. Èsters metílics dels àcids grassos

Els ésters metílics dels àcids grassos, que en anglès es coneixen com FAMES (*Fatty Acid Methyl Esters*), són compostos naturals en els que un grup metil (CH₃) està unit a través d'un enllaç de tipus éster al grup carboxílic d'un àcid carboxílic.

Aquests compostos han estat aïllats en plantes. Per exemple Yayli *et al.* (2001) n'han identificat 22 homòlegs en les fulles de la planta *Crocus vallicola* (Família Iridaceae).

La Taula 13 inclou els resultats obtinguts en les mostres de plantes estudiades. S'han detectat només en les fulles de la vidalba (*Clematis vidalba*), de l'olivera (*Olea europaea*), l'albercoquer (*Prunus armeniaca*), l'om (*Ulmus minor*), en les frondes de la capil·lera (*Adiantum capillus-*

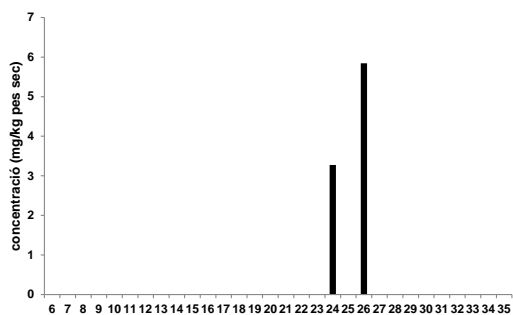
veneris) i en les fulles i les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*). Els homòlegs, en tots els casos, estaven compresos dins de l'interval que va del de 14 àtoms de carboni al de 32.

Taula 13. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs èsters metílics dels àcids grassos identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

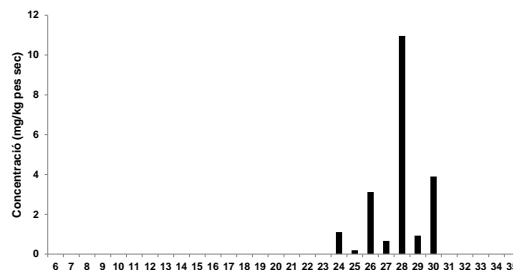
Espècie	Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors			
Angiospermes			
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	n.d.	n.d.
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₄ - <i>n</i> -C ₂₆	<i>n</i> -C ₂₆ 9
<i>Ficus carica</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Juncus maritimus</i>	Tija	n.d.	n.d.
	Fruits	n.d.	n.d.
<i>Olea europaea</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₄ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₈ 21
<i>Phragmites australis</i>	Fulles	n.d.	n.d.
	Inflorescències	n.d.	n.d.
<i>Populus alba</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Populus nigra</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₂ - <i>n</i> -C ₂₈	<i>n</i> -C ₂₆ 4,1
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Rosa canina</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₂ - <i>n</i> -C ₂₈	<i>n</i> -C ₂₄ 55
	Inflorescències	<i>n</i>-C₂₂-<i>n</i>-C₂₈	<i>n</i>-C₂₄ 2959
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija	n.d.	n.d.
	Inflorescències	n.d.	n.d.
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₃₂	<i>n</i> -C ₁₆ i <i>n</i> -C ₂₈ 289
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	n.d.	n.d.
Gimnospermes			
<i>xCupressocyparis leylandii</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	n.d.	n.d.
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	n.d.	n.d.
Plantes inferiors			
Pteridòfits = Falgueres			
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₃₂	<i>n</i> -C ₁₆ i <i>n</i> -C ₂₈ 1022
	Tijetes	n.d.	n.d.
Brïofits = Molses i hepàtiques			
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	n.d.	n.d.
Protists			
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	n.d.	n.d.

En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

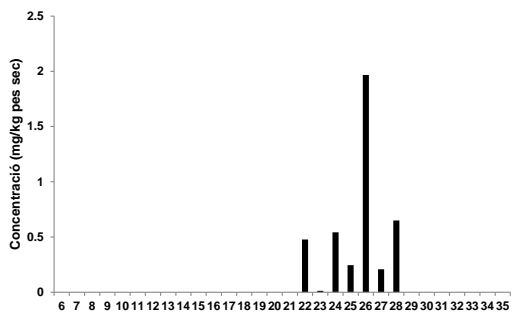
En la Figura 27 es mostren els diagrames de barres de la concentracions d'aquests compostos. D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els *n*-metil èsters són més abundants en les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*) (2959 mg/kg de pes sec) i en les frondes de la falguera capil·lera (*Adiantum capillus-veneris*) (1022 mg/kg de pes sec).



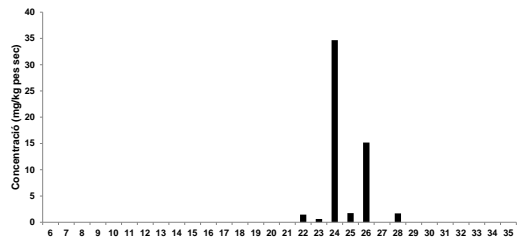
Fulles de la vidalba (*Clematis vitalba*)



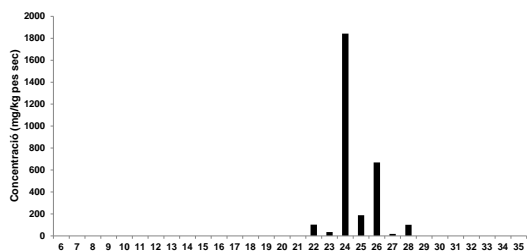
Fulles de l'olivera (*Olea europaea*)



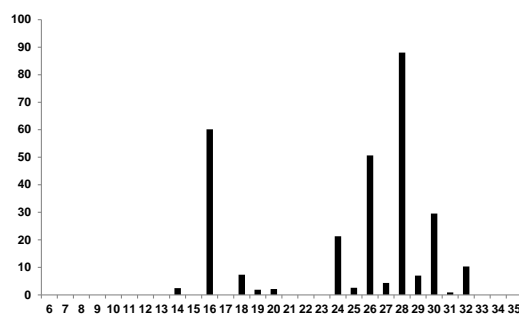
Fulles de l'albercoquer (*Prunus armeniaca*)



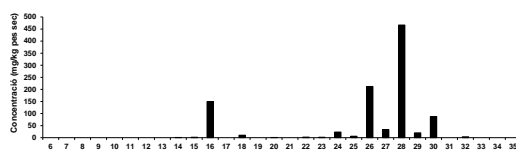
Fulles del saüc (*Sambucus nigra*)



Inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*)



Fulles de l'om (*Ulmus minor*)



Frondes de la capil·lera (*Adiantum capillus-veneris*)

Figura 27. Distribucions dels *n*-metil èsters en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

En alguns perfils (Figura 27), la distribució dels homòlegs sembla unimodal. Per exemple, en el cas de l'om (*Ulmus minor*) i la capil·lera (*Adiantum capillus-veneris*) en realitat presenten dos màxims, l'un situat en el membre de 16 àtoms de carboni i l'altre en algun d'elevat pes

molecular com el de 26 o 28 àtoms de carboni. En tot cas les distribucions són similars a les dels àcids grassos saturats.

En la Figura 28 es presenta l'espectre de masses (IE 70 eV) del metil tetracosanoat ($[M]^+ = 382$) que mostra els ions característics i les seves respectives abundàncies d'aquesta família d'èsters amb una cadena alquílica i saturada. L'ió $[M-31]^+$ que resulta en el fragment m/z 351 és generat per la pèrdua d'un grup metoxil ($CH_3O\cdot$) mentre que el ió $[M-43]^+$, a m/z 339, és degut a la pèrdua d'un radical propil ($CH_3CH_2CH_2\cdot$) a través d'una estructura de transició i de reordenament intern, en forma d'anell de sis membres (Colnaghi *et al.*, 2007). La fragmentació de l'esquelet d'àtoms de carboni de la molècula resulta en els ions m/z 185, 171, 157, 143, 129, 115, 101 i 87.

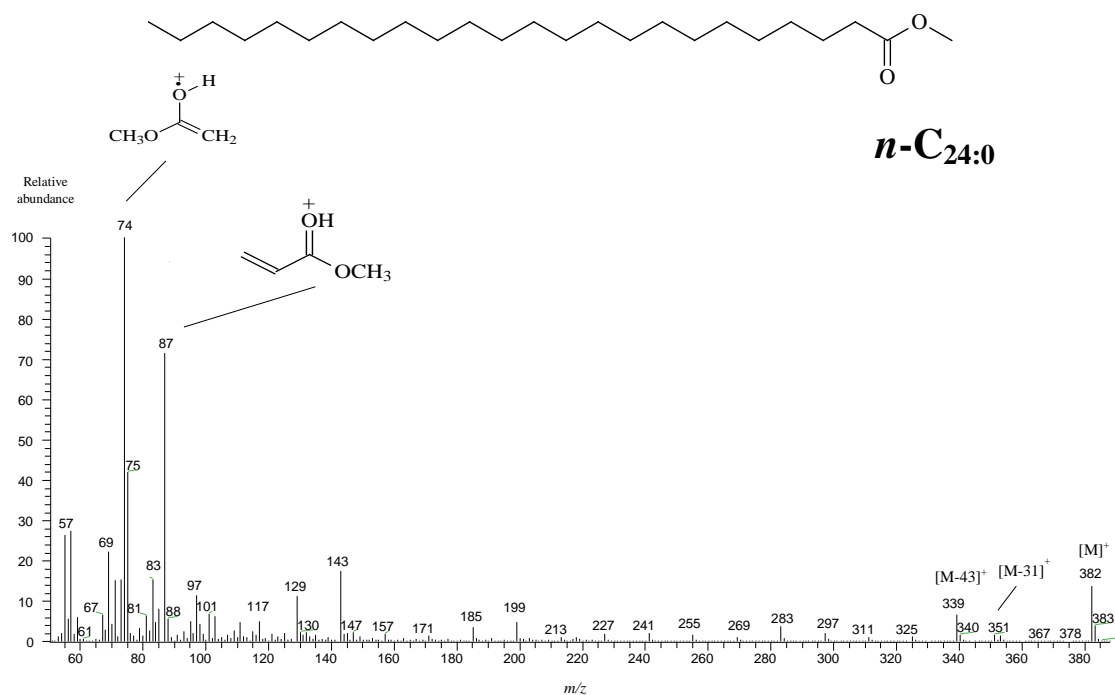


Figura 28. Espectre de masses de l'èster metílic de l'àcid tetracosanoic ($n-C_{24}$) identificat en les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*).

A més a més, la fragmentació dels èsters metílics dels àcids grassos saturats, presenta un espectre masses resultant de l'impacte electrònic (EMIE) dominat pels ions m/z 74

$[\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OCH}_3]^+$ que implica un reordenament de McLafferty i la migració d'un H fins el grup carbonil a través d'un estat de transició de sis membres (Colnaghi *et al.*, 2007) i és, el pic base, mentre que el fragment m/z 87, amb una intensitat relativa una mica inferior, del 80%, que resulta també de la migració d'un H i de la posterior ruptura de l'enllaç $\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma$. Ambdós ions són, finalment, els que permeten la detecció selectiva d'aquests èsters d'àcid gras, juntament amb el seu temps de retenció.

2.1.5.2. Èsters dels *n*-alcanols amb l'àcid pentanoic

En les inflorescències del saüc, s'hi ha identificat una sèrie homòloga d'èsters d'àcids greixosos constituïda per tres membres ($n\text{-C}_{27} - n\text{-C}_{29}$) i en la que en tots els casos s'observà que es tractava de molècules resultants de la condensació de l'àcid pentanoic ($n\text{-C}_5$) i un alcohol de cadena mitjana (docosanol – tetracosanol) ($n\text{-C}_{22} - n\text{-C}_{24}$). El component més abundant fou el docosilpentanoat (docosil èster de l'àcid pentanoic) ($n\text{-C}_{27}$). En la Taula 14 s'observa com únicament s'han detectat aquests compostos en aquesta planta i per aquesta raó podrien utilitzar-se com a biomarcadors.

L'estructura de la molècula d'aquesta família de compostos alifàtics es mostra a continuació (Fig. 29).

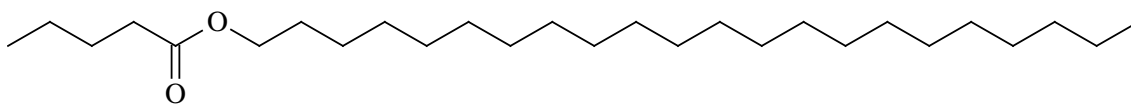


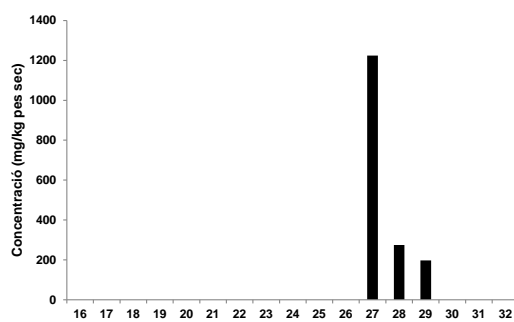
Figura 29. Fórmula molecular del docosilpentanoat (docosil èster de l'àcid pentanoic).

Taula 14. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs èsters l'àcid pentanoic i un alcohol de cadena mitjana identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie	Interval d'homòlegs		C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors				
Angiospermes				
<i>Sambucus nigra</i>				
	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
	Inflorescències	<i>n</i>-C₂₇-<i>n</i>-C₂₉	<i>n</i>-C₂₇	1696

En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els èsters d'un alcohol primari amb l'àcid pentanoic únicament s'han trobat en les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*) (1696 mg/kg de pes sec) (Fig. 30).



Inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*)

Figura 30. Distribucions dels èsters de l'àcid pentanoic i un alcohol alifàtic lineal en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

L'espectre de masses d'aquests compostos (Fig. 31) està caracteritzat per l'ió [M-57]⁺ i pels fragments [M-102]⁺ i [M-130]⁺. El pic base és a *m/z* 103 corresponent al fragment [CH₂OTMS]⁺. Altres ions força abundants resulten del trencament de la cadena hidrocarbonada i se situen a *m/z* 85 i 57.

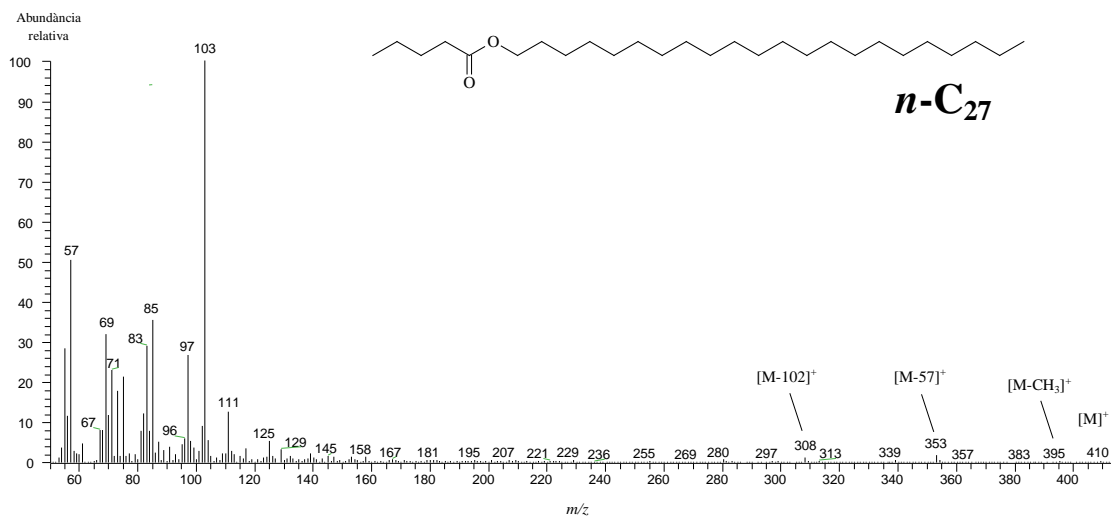


Figura 31. Espectre de masses del docosilpentanoat (docosil èster de l'àcid pentanoic).

2.1.6. Aldehids primaris

Els aldehids són compostos químics orgànics que inclouen un grup carboni, un àtom d'oxigen unit a un carboni per un doble enllaç covalent, i un àtom d'hidrogen unit al mateix àtom de carboni que està unit al grup carboni.

Els aldehids alifàtics saturats i lineals (*n*-alcanals) són components naturals presents en la cutícula de nombroses espècies de plantes. Els més abundants tenen un nombre d'àtoms de carboni comprès dins de l'interval 22-30 i se'ls considera de cadena llarga. Han estat identificats en diverses parts de les plantes com les fulles de la planta del tabac (*Nicotiana tabacum*) (Kawasaki *et al.* 1998) i en flors (Guillén i Manzanos, 1998).

Allebone *et al.* (1970) descriviren 13 *n*-aldehids (*n*-C₁₈-*n*-C₃₂; *n*-C_{màx.} 28) a les ceres cuticulars de les fulles de la planta *Chenopodium album* i 9 a les de *Lolium perenne* (*n*-C₂₅-*n*-C₃₄; *n*-C_{màx.} 26). Guillén i Manzanos (1998) en reconegueren en les tiges del timó (*Thymus vulgaris*) (*n*-C₂₀-*n*-C₃₄; *n*-C_{màx.} 26) (26 mg/kg) però només en quantitats traça a les fulles d'aquesta planta. Teece *et al.* (2008) els han descrit en les ceres cuticulars de les fulles de 6 espècies del gènere *Salix* (*n*-C₂₆-*n*-C₂₈; *n*-C_{màx.} 26).

S'ha suggerit que es tracta d'intermediaris en la biosíntesi de lípids superficials o ceres epicuticulars de manera que són convertits en *n*-alcans, *n*-alcanols i èsters greixosos. A més a més, desenvoluparien una funció de barrera que contribuiria a evitar la pèrdua d'aigua i l'entrada de microorganismes patògens (Kubo *et al.*, 1995). Reisinger *et al.* (2006) trobaren en les fulles de blat que l'*n*-octacosanal era l'homòleg més abundant. Post-Beittenmiller (1996) i Shepherd i Griffiths (2006) proposaren que els *n*-aldehids eren intermediaris en la biosíntesi dels *n*-alcans a través d'una descarbonilació i dels alcohols a través d'una via acil reductora.

Aquests compostos s'han identificat en els sediments aeròbics superficials de sistemes aquàtics com els productes d'oxidació *in situ* de l'activitat microbiana (Albaigés *et al.*, 1984) sobre *n*-alcans (Cardoso i Chicarelli, 1983) o àcids grassos insaturats (Gschwend *et al.*, 1982) i no de contribucions primàries de les plantes que colonitzen aquests ambients.

En la Taula 15 es presenten els resultats de l'anàlisi dels aldehids alifàtics en les mostres de plantes estudiades. Els homòlegs més freqüents són els compresos entre el n -C₂₂ i el n -C₃₂ i el que és màxim de la distribució, més vegades és el n -triacontanal (n -C₃₀).

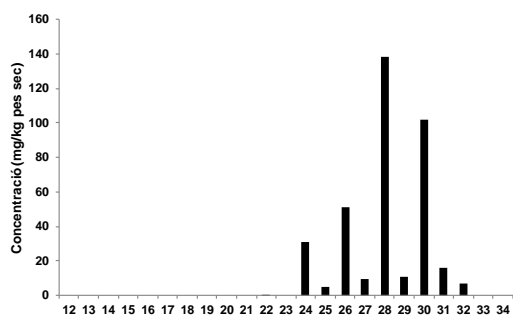
Taula 15. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs n -alcanals identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie	Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors			
Angiospermes			
<i>Camnabis sativa</i>	Fruits	n.d.	n.d.
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Ficus carica</i>	Fulles	n -C ₂₂ - n -C ₃₂	n -C ₂₈ 371
<i>Juncus maritimus</i>	Tija	n.d.	n.d.
	Fruits	n.d.	n.d.
<i>Olea europaea</i>	Fulles	n -C ₂₂ - n -C ₃₂	n -C ₃₀ 28
<i>Phragmites australis</i>	Fulles	n -C ₂₆ - n -C ₃₂	n -C ₃₀ 857
	Inflorescències	n -C ₁₉ - n -C ₃₂	n -C ₃₀ 437
<i>Populus alba</i>	Fulles	n -C ₂₂ - n -C ₃₀	n -C ₂₈ 32
<i>Populus nigra</i>	Fulles	n -C ₂₄ - n -C ₃₀	n -C ₂₈ 32
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	n -C ₂₄ - n -C ₃₀	n -C ₃₀ 15
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	n -C ₂₀ - n -C ₃₀	n -C ₃₀ 1380
<i>Rosa canina</i>	Fulles	n -C ₂₂ - n -C ₃₂	n -C ₂₈ 435
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles	n.d.	n.d.
	Inflorescències	n.d.	n.d.
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija	n -C ₂₂ - n -C ₃₂	n -C ₃₂ 3,8
	Inflorescències	n -C ₉ - n -C ₃₂	n -C ₂₆ 1539
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	n-C₂₁-n-C₃₄	n-C₃₀, n-C₃₂ 6112
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	n -C ₂₂ - n -C ₂₆	n -C ₃₀ 27
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	n -C ₂₂ - n -C ₃₃	n -C ₃₀ 2283
Gimnospermes			
<i>×Cupressocyparis leylandii</i>	Fulles	n -C ₂₄ - n -C ₃₀	n -C ₂₈ 3,0
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	n.d.	n.d.
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	n.d.	n.d.
Plantes inferiors			
Pteridòfits ≡ Falgueres			
<i>Adiantum capil-lus-veneris</i>	Frondes	n -C ₂₆ - n -C ₃₂	n -C ₃₀ 513
	Tijetes	n -C ₂₈ - n -C ₃₀	n -C ₃₀ 164
Briófits ≡ Molses i hepàtiques			
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil-loides	n -C ₂₆ - n -C ₃₀	n -C ₂₆ 949
Protists			
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	n.d.	n.d.

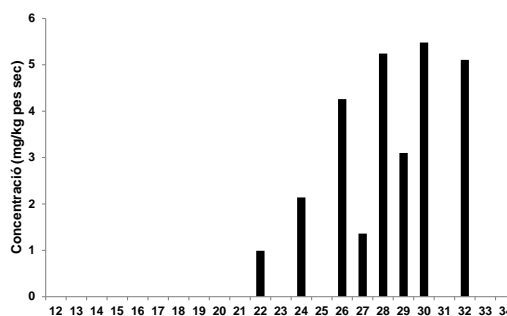
En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els aldehids primaris són més abundants en les fulles del tamariu (*Tamarix canariensis*) (6112 mg/kg de pes sec) i en les fulles de la parra (*Vitis vinifera*) (2283 mg/kg de pes sec) i per les agulles del pi blanc (6399 mg/kg de pes sec).

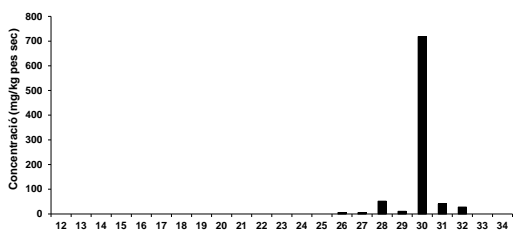
A continuació (Fig. 32) els diagrames de barres de la distribució d'aquests compostos en els extractes de les plantes estudiades permeten comprovar visualment que la major part dels perfils són unimodals excepte el que correspon a les inflorescències del saüc i llavors a més de l'*n*-hexacosanal (*n*-C₂₆) també és abundant l'homòleg de nombre parell d'àtoms de carboni, l'*n*-undecanal (*n*-C₁₁).



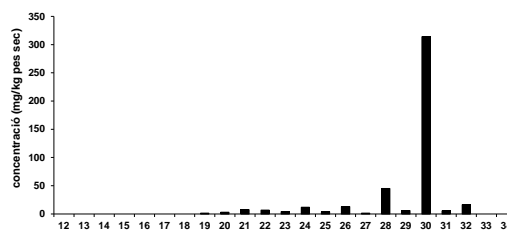
Fulles de la figuera (*Ficus carica*)



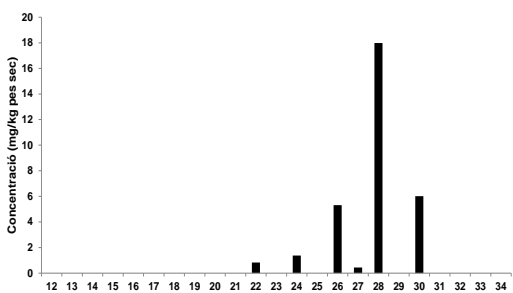
Fulles de l'olivera (*Olea europaea*)



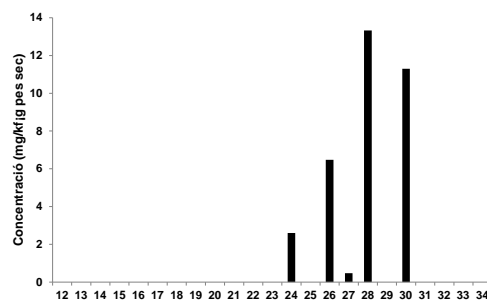
Fulles del canyís (*Phragmites australis*)



Inflorescències del canyís
(*Phragmites australis*)

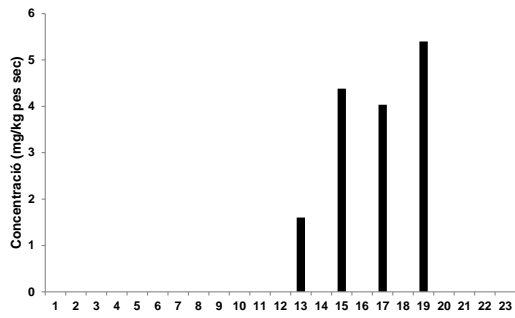


Fulles de l'àlber (*Populus alba*)

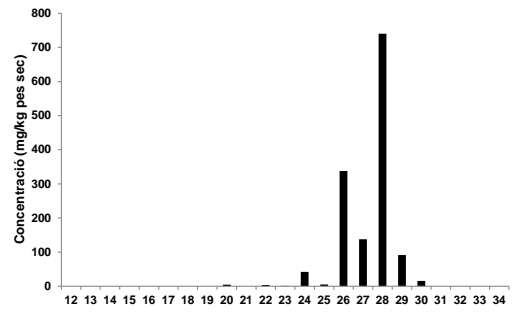


Fulles de la pollancre (*Populus nigra*)

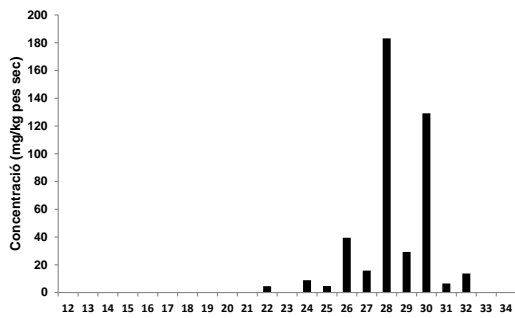
Figura 32. Distribucions dels àcids *n*-alcanals en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.



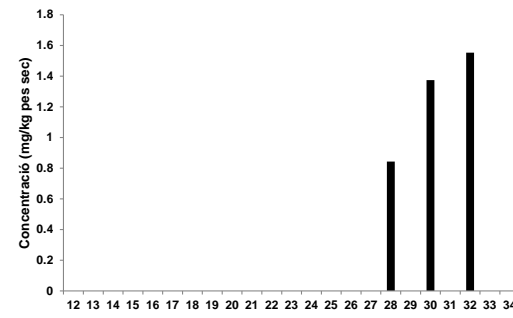
Fulles de l'albercoquer (*Prunus armeniaca*)



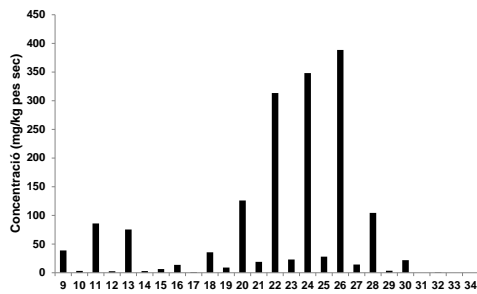
Fulles de la falsa acàcia
(*Robinia pseudoacacia*)



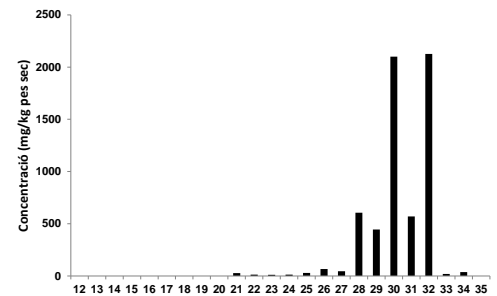
Fulles de la gavarrera (*Rosa canina*)



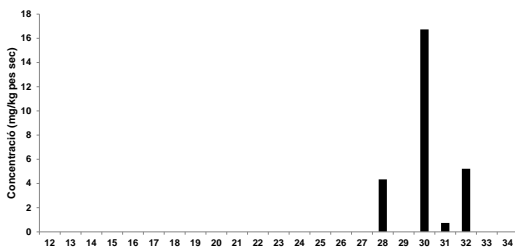
Tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



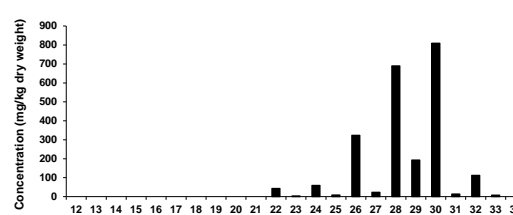
Inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*)



Fulletes del tamariu (*Tamarix canariensis*)

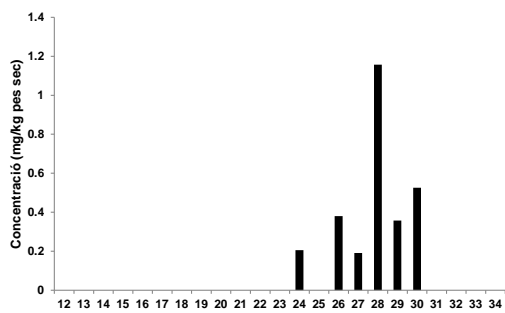


Fulles de l'om (*Ulmus minor*)

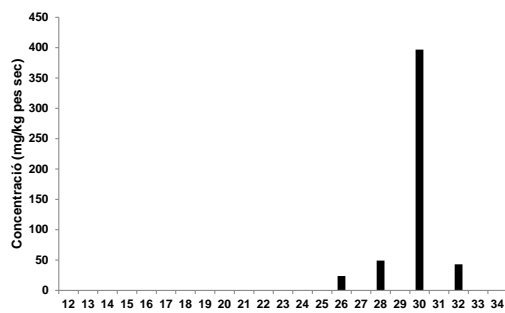


Fulles de la parra (*Vitis vinifera*)

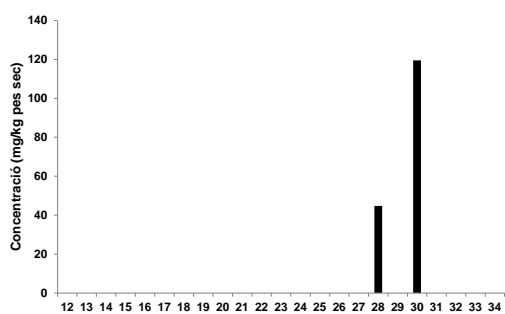
Figura 32. (Cont.)



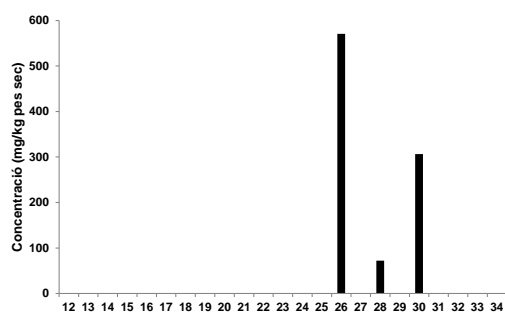
Fulles del xiprer de Leyland
(*Cupressocyparis leylandii*)



Frondes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)



Tigetes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)



Fil·loides de la molsa dels pessebres
(*Pseudoscleropodium purum*)

Figura 32. (Cont.)

En la Figura 33 es mostra l'espectre de masses del *n*-octacosanal (*n*-C₂₈) seleccionat com a representant de la família de compostos alifàtics *n*-alcanals entre tots els homòlegs identificats en els extractes de les plantes estudiades i identificat en les fulles de la parra (*Vitis vinifera*).

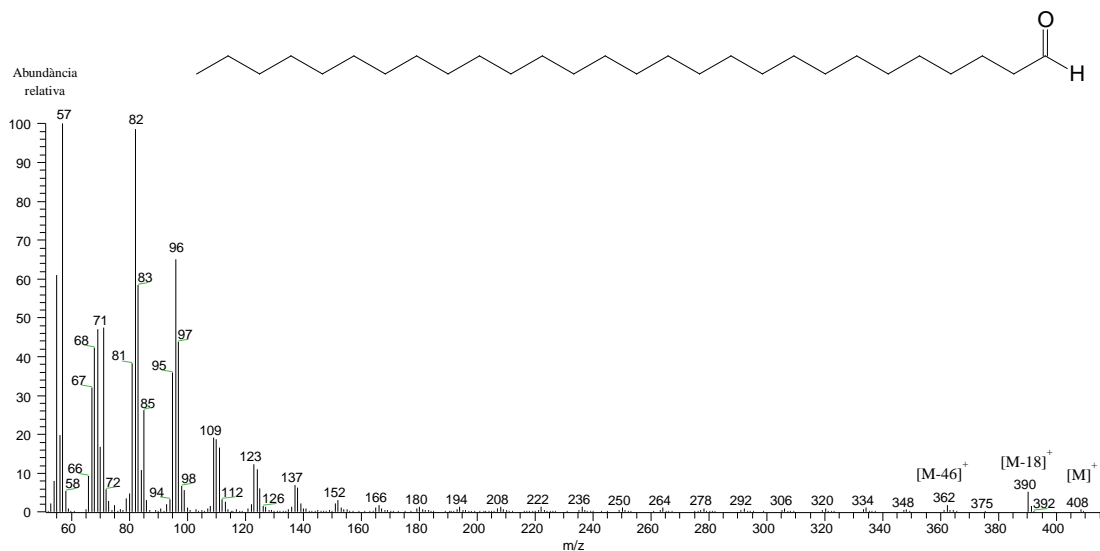


Figura 33. Espectre de masses de l'octacosanal ($n\text{-C}_{28}$) identificat en les fulles de la parra (*Vitis vinifera*).

L'espectre es caracteritza pels fragments m/z 82 i 96 corresponents als múltiples $n = 6$ i $n = 8$ del grup $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, així com al pic molecular i les pèrdues d'una molècula d'aigua $[\text{M}-18]^+$ i $[\text{M}-46]^+$ (de las Heras, 1991).

2.1.6.1. Compostos artefactes resultants de la sililació: Forma enòlica dels aldehyds alifàtics naturals

En l'extracte derivat de les fulles de la figuera (*Ficus carica*), s'hi ha detectat una sèrie homòloga ($n\text{-C}_{22}$ to $n\text{-C}_{30}$) de compostos que són la forma enòlica trimetilsililada dels aldehyds alifàtics (n -alcanals) que també s'ha identificat en la mateixa mostra i que s'ha establert que es formen quan aquells són derivatitzats. Encara més, cadascun dels homòlegs d'aquests artefactes, es presenta en la forma de dos tautòmers (E -) i (Z -). Tot i la ben establerta baixa estabilitat de la forma tautomèrica enòlica dels aldehyds, la quantitat total quantificada d'aquests alcohols monoinsaturats en aquesta mostra (204 mg/kg dw) és molt similar a la dels n -alcanals naturals

de què procedeixen (371 mg/kg dw) i això es deu al fet que les etapes de derivatització i de cromatografia són properes en el temps i això no permet la seva degradació.

La Taula 16 mostra en quines plantes s'ha observat la formació experimental d'aquests compostos.

Taula 16. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs de la forma enol-èter artefactual, dels aldehids alifàtics, identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie	Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors			
Angiospermes			
<i>Cannabis sativa</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Ficus carica</i>	Fulles	<i>n-C</i> ₂₂ - <i>n-C</i> ₃₀	<i>n-C</i> ₂₈ 210
<i>Juncus maritimus</i>	Tija	n.d.	n.d.
	Fruits	n.d.	n.d.
<i>Olea europaea</i>	Fulles	<i>n-C</i> ₂₈	<i>n-C</i> ₂₈ 1,2
<i>Phragmites australis</i>	Fulles	<i>n-C</i> ₂₆ - <i>n-C</i> ₃₂	<i>n-C</i> ₃₀ 180
	Inflorescències	<i>n-C</i> ₂₀ - <i>n-C</i> ₃₄	<i>n-C</i> ₃₀ 59
<i>Populus alba</i>	Fulles	<i>n-C</i> ₂₀ - <i>n-C</i> ₃₀	<i>n-C</i> ₂₈ 27
<i>Populus nigra</i>	Fulles	<i>n-C</i> ₂₆ - <i>n-C</i> ₃₀	<i>n-C</i> ₃₀ 13
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	<i>n-C</i> ₂₆ - <i>n-C</i> ₃₀	<i>n-C</i> ₃₀ 64
<i>Rosa canina</i>	Fulles	<i>n-C</i> ₂₄ - <i>n-C</i> ₃₀	<i>n-C</i> ₂₈ i <i>n-C</i> ₃₀ 42
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles	n.d.	n.d.
	Inflorescències	n.d.	n.d.
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija	n.d.	n.d.
	Inflorescències	<i>n-C</i> ₂₀ - <i>n-C</i> ₂₈	<i>n-C</i> ₂₂ 103
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	<i>n-C</i>₂₄-<i>n-C</i>₃₀	<i>n-C</i>₂₈ 483
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	<i>n-C</i> ₂₄ - <i>n-C</i> ₃₂	<i>n-C</i> ₂₈ i <i>n-C</i> ₃₀ 111
Gimnospermes			
<i>×Cupressocyparis leylandii</i>	Fulles	<i>n-C</i> ₂₆	<i>n-C</i> ₂₆ 1,4
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	n.d.	n.d.
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	n.d.	n.d.
Plantes inferiors			
Pteridòfits ≡ Falgueres			
<i>Adiantum capil-lus-veneris</i>	Frondes	n.d.	n.d.
	Tijetes	n.d.	n.d.
Brïòfits ≡ Molses i hepàtiques			
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil-loides	n.d.	n.d.
Protists			
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal-lus	n.d.	n.d.

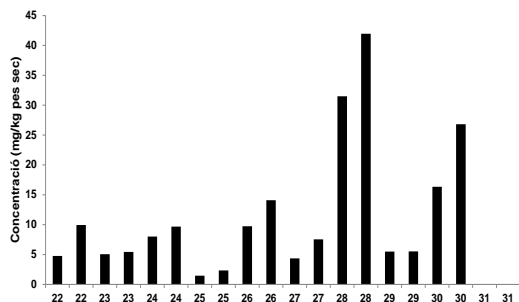
En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els artefactes enol-èters dels *n*-alcanals són més abundants en les fulles del tamarí (*Tamarix canariensis*) (483 mg/kg de pes sec), tal i com

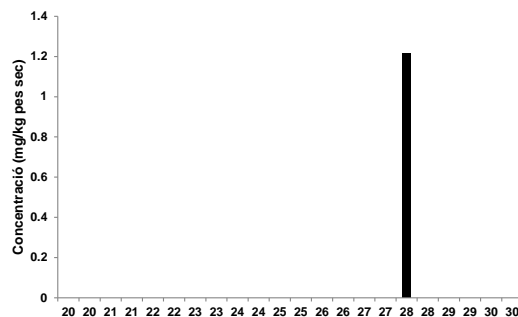
s'esperaria, perquè en aquesta planta és on també s'hi ha detectat la presència dels aldehids de què procedeixen aquests compostos, i, després, en les fulles de la figuera (*Ficus carica*) (210 mg/kg de pes sec).

Així, aquests compostos derivats del procés de sililació dels *n*-alcanals s'han observat en la major part de les espècies de plantes en les que també s'hi havia detectat els corresponents aldehids alifàtics (Taules 15 i 16).

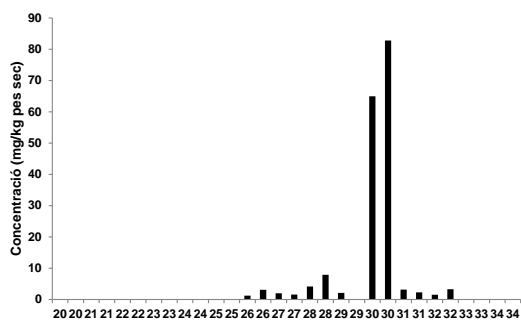
En la Figura 34 es presenten els histogrammes que representen gràficament la concentració de cada homòleg en cadascuna de les mostres de plantes estudiades.



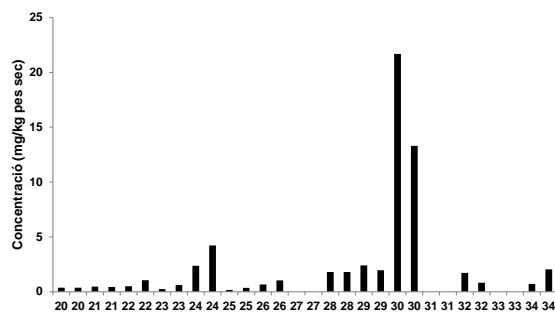
Fulles de la figuera (*Ficus carica*)



Fulles de l'olivera (*Olea europaea*)

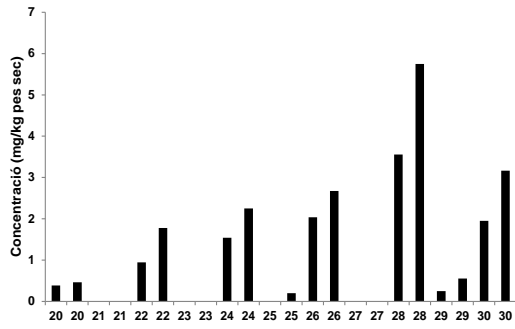


Fulles del canyís (*Phragmites australis*)

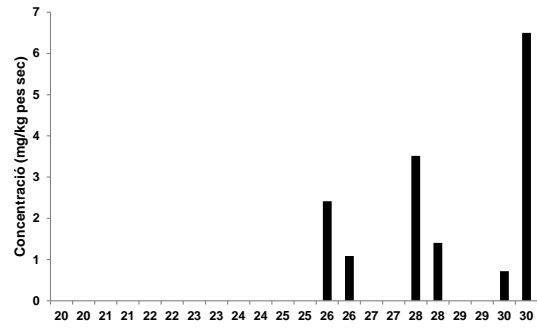


Inflorescències del canyís
(*Phragmites australis*)

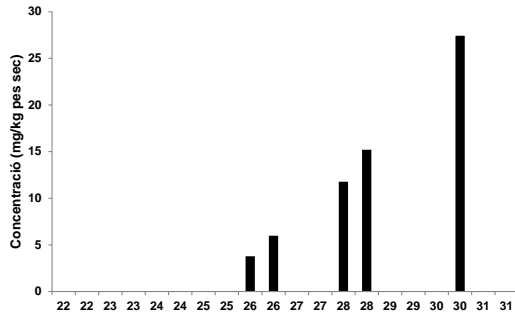
Figura 34. Distributions dels *n*-enol artefactes dels *n*-alcanals en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.



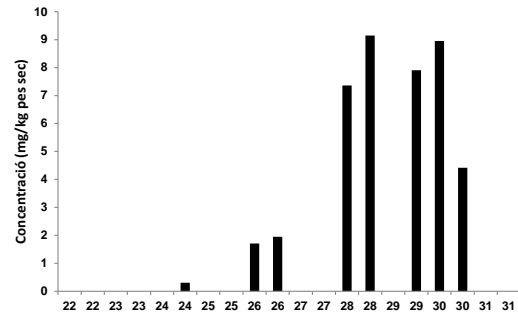
Fulles de l'àlber (*Populus alba*)



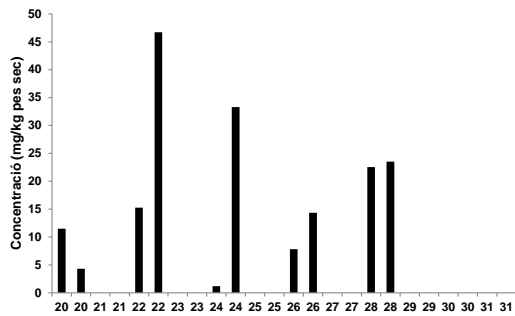
Fulles de la pollancre (*Populus nigra*)



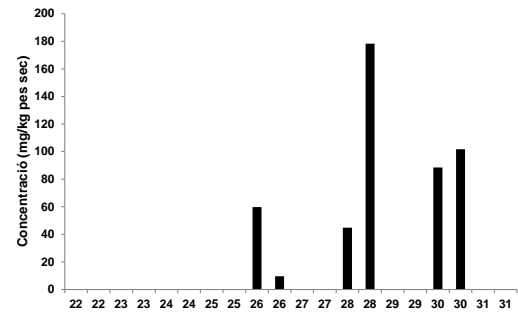
Fulles de la falsa acàcia
(*Robinia pseudoacacia*)



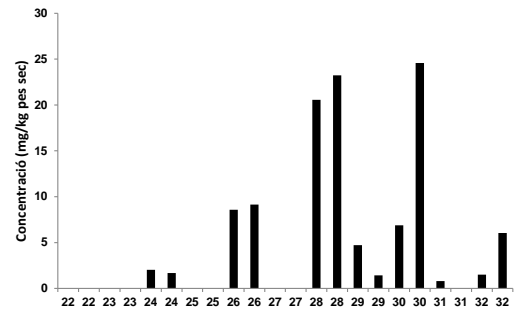
Fulles de la gavarrera (*Rosa canina*)



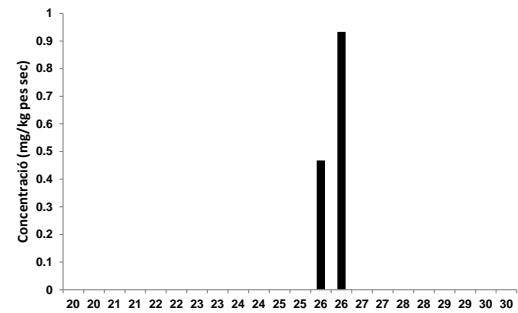
Fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



Fulletes del tamarí (*Tamarix canariensis*)



Fulles de la parra (*Vitis vinifera*)



Fulles del xiprer de Leyland
(*xCupressocyparis leylandii*)

Figura 34. (Cont.)

Els *n*-alcanals naturals que són, en el cas de les fulles de la figuera, en el rang que va del *n*-C₂₂ al *n*-C₃₂, maximitzen en el *n*-C₂₈.

El tautomerisme ceto-enol consisteix en un equilibri químic entre la forma ceto d'una cetone o un aldehid i un enol, un alcohol (Fig. 32)

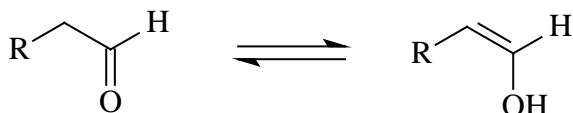


Figura 35. Equilibri químic del tautomerisme ceto-enol.

A continuació (Figura 36) es mostra un fragmentograma (*m/z* 129) de la sèrie homòloga d'aquests artefactes continguda en les fulles de la figuera (*Ficus carica*) ensenyant una distribució doble d'isòmers d'aquestes formes enòliques trimetilsililades dels aldehids alifàtics.

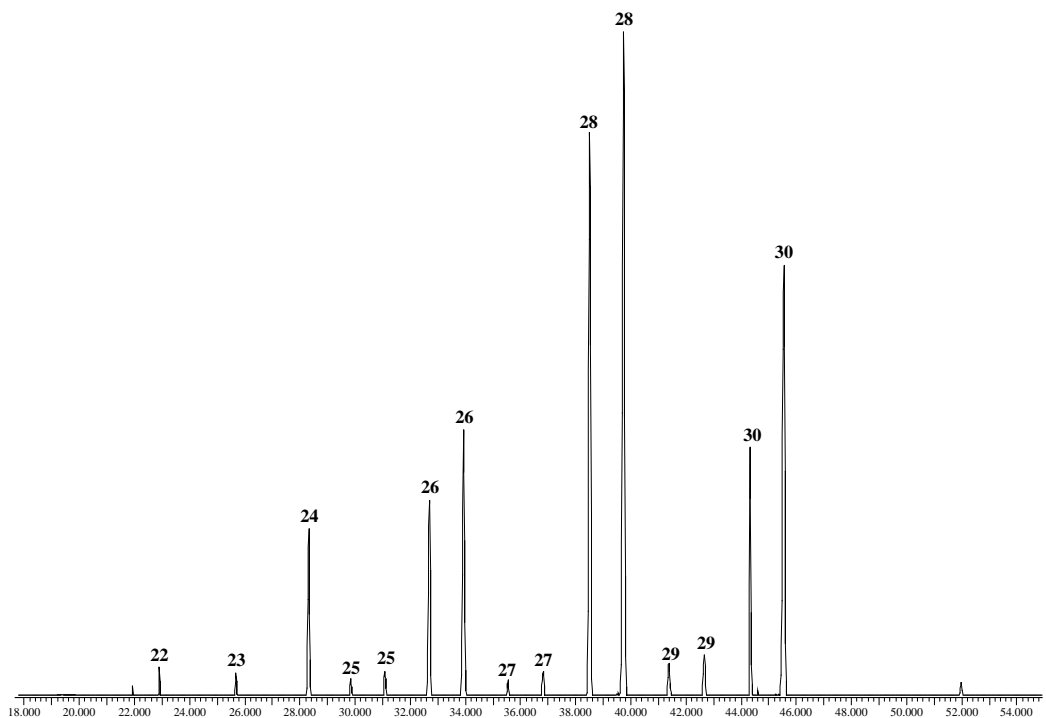


Figura 36. Cromatograma iònic (*m/z* 129) de la sèrie homòloga continguda en les fulles de la figuera (*Ficus carica*) mostrant la distribució doble d'isòmers d'aquestes formes enòliques trimetilsililades dels aldehids alifàtics. Els principals ions dels èsterols, dels àcids greixosos i dels monoglicerols han estat restats de l'ió *m/z* 129.

En la Figura 37 es mostra l'espectre de masses d'un dels dos isòmers de l'artefacte dels *n*-alcanals en forma enol de 28 àtoms de carboni, seleccionat com a representant de la família de compostos alifàtics *n*-alquenols entre tots els homòlegs identificats en els extractes de les plantes estudiades.

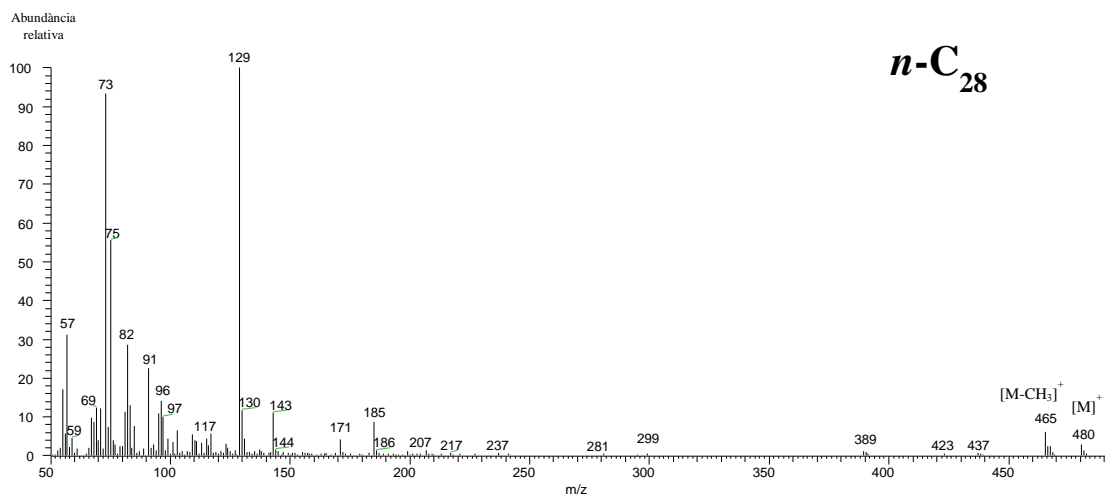


Figura 37. Espectre de masses d'un dels dos èstereoisomers de 28 àtoms de carboni, el que elueix més tard i per tant és el segon pic en el fragmentograma, identificat en les fulles de parra (*Vitis vinifera*).

L'espectre de masses d'ambdós isòmers és idèntic i està caracteritzat per un pic base en la posició m/z 129 que ha estat descrit com a característic dels derivats TMS dels alquenols ($[H_2C=CH-CH_2O-Si(CH_3)_3]^+$) (Gelin *et al.*, 1997; Xu *et al.*, 2007).

Un fragment menys intens a m/z 143, i uns altres dos fragments relativament abundants a m/z 73 i 75 resultants de la pèrdua del grup TMS ($[Si(CH_3)_3]^+$) i del grup $HO-Si(CH_3)_2$, respectivament. L'MS també mostra el pic molecular a m/z 480 i la correspondent pèrdua M-15, d'un grup metil.

2.1.7. *n*- ω -Hidroxiàcids

Es tracta de compostos alifàtics en els que en un extrem de la molècula hi ha un grup carboxílic i en l'altre extrem un grup alcohol.

Han estat identificats en forma de monòmers, en la cutina, inclosa en la cutícula, de la que n'és el component principal, per exemple, per Kallio *et al.* (2006) en els fruits de diverses espècies del gènere *Vaccinium* després de sotmetre-la a un procés de despolimerització. Hi ha molts altres exemples d'aquests compostos en la literatura.

Prèviament, Kolattukudy (1977, 1980b) els reconegué com els principals blocs monomèrics de construcció del biopolímer cutina però de manera que atorgà aquest paper als homòlegs de 16 i 18 àtoms de carboni.

Hauff *et al.* (2011) n'aïllaren 6 en la planta del tomàquet (*Lycopersicon esculentum*) però tres dels quals observaren que eren el producte de la degradació de l'àcid 9,16-dihidroxihexadecanoic com a conseqüència del tractament experimental amb HCl durant les etapes de purificació.

Kolattukudy (1980b) relaciona l'àcid 16-hidroxitetraicosànic (*n*- ω -C₁₆) amb la cutina i la suberina, Bull *et al.* (2000) associen l'homòleg (*n*- ω -C₁₈) a la cutina i el (*n*- ω -C₂₂) a la suberina i Nierop *et al.* (2005) l'àcid 24-hidroxitetraicosànic (*n*- ω -C₂₄) també a la suberina.

En la major part de les plantes estudiades en aquesta tesi, es tracta sempre d'una distribució constituïda per pocs components i en la que l'homòleg que és molt més abundant és el de 22 àtoms de carboni (*n*-C₂₂) excepte en les fulles del xiprer de Leyland (*Cupressocyparis leylandii*), en les que fou el 16-trimetilsililohexadecanoat de trimetilsilil (*n*-C₁₆) l'únic membre de la sèrie que hi estava present.

En la Taula 17 es mostra la informació qualitativa i quantitativa d'aquests compostos identificats en les plantes estudiades.

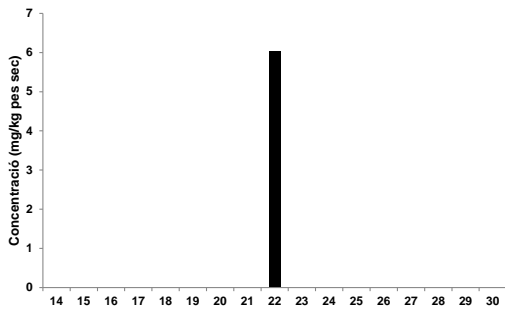
Taula 17. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs *n*- ω -hidroxiàcids identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie	Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors			
Angiospermes			
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits <i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₂₂	6
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles <i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₂₂	14
<i>Ficus carica</i>	Fulles <i>n</i> -C ₂₀ - <i>n</i> -C ₂₃	<i>n</i> -C ₂₂	51
<i>Juncus maritimus</i>	Tija <i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₂	964
	Fruits <i>n</i>-C₈-<i>n</i>-C₂₈	<i>n</i>-C₂₂	3197
<i>Olea europaea</i>	Fulles <i>n</i> -C ₂₀ - <i>n</i> -C ₂₄	<i>n</i> -C ₂₂	17
<i>Phragmites australis</i>	Fulles <i>n</i> -C ₁₈ - <i>n</i> -C ₂₈	<i>n</i> -C ₂₂	44
	Inflorescències <i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₂₆	<i>n</i> -C ₂₂	19
<i>Populus alba</i>	Fulles <i>n</i> -C ₂₁ - <i>n</i> -C ₂₅	<i>n</i> -C ₂₂	2,8
<i>Populus nigra</i>	Fulles <i>n</i> -C ₂₀ - <i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₂₂	2,5
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles <i>n</i> -C ₂₀ - <i>n</i> -C ₂₄	<i>n</i> -C ₂₂	15
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles <i>n</i> -C ₂₀ - <i>n</i> -C ₂₄	<i>n</i> -C ₂₂	26
<i>Rosa canina</i>	Fulles <i>n</i> -C ₂₀ - <i>n</i> -C ₂₄	<i>n</i> -C ₂₂	29
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles <i>n</i> -C ₂₀ - <i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₂₂	9,0
	Inflorescències <i>n</i> -C ₂₀ - <i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₂₂	484
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija <i>n</i> -C ₂₀ - <i>n</i> -C ₂₆	<i>n</i> -C ₂₂	14
	Inflorescències <i>n</i> -C ₄ - <i>n</i> -C ₂₇	<i>n</i> -C ₂₂	216
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles <i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₂₈	<i>n</i> -C ₂₂	1601
<i>Ulmus minor</i>	Fulles <i>n</i> -C ₈ - <i>n</i> -C ₂₈	<i>n</i> -C ₂₂	76
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles <i>n</i> -C ₂₀ - <i>n</i> -C ₂₄	<i>n</i> -C ₂₂	58
Gimnospermes			
<i>xCupressocyparis leylandii</i>	Fulles <i>n</i> -C ₁₆	<i>n</i> -C ₁₆	1
<i>Juniperus communis</i>	Agulles <i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₂₂	6
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles <i>n</i> -C ₂₀ - <i>n</i> -C ₂₆	<i>n</i> -C ₂₂	1895
Plantes inferiors			
Pteridòfits ≡ Falgueres			
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes <i>n</i> -C ₂₀ - <i>n</i> -C ₂₄	<i>n</i> -C ₂₂	257
	Tijetes <i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₂₂	131
Briòfits ≡ Molses i hepàtiques			
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides <i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₂₂	1033
Protists			
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus <i>n</i> -C ₂₀ - <i>n</i> -C ₂₄	<i>n</i> -C ₂₂	315

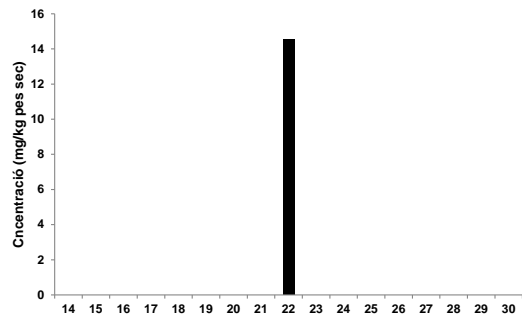
En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els *n*- ω -hidroxiàcids són més abundants en els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*) (3197 mg/kg de pes sec) i en les agulles del pi blanc (1895 mg/kg de pes sec).

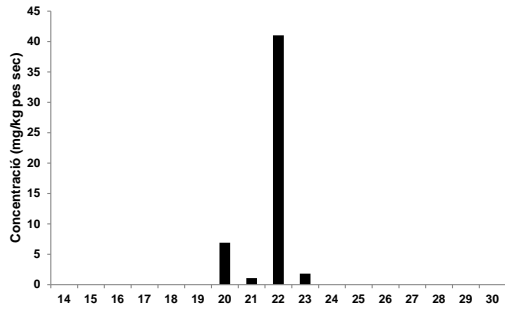
Els histogrames de freqüències que es mostren a continuació demostren com en el cas d'aquests compostos l'homòleg de 22 àtoms de carboni és més abundant que els altres, quan hi són (Fig. 38).



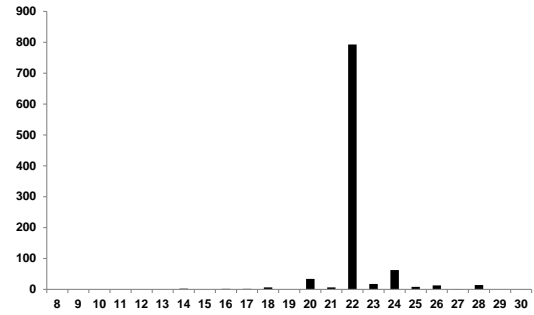
Fruits del cànem (*Cannabis sativa*)



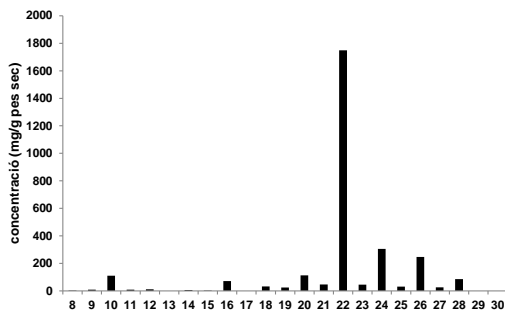
Fulles de la vidalba (*Clematis vitalba*)



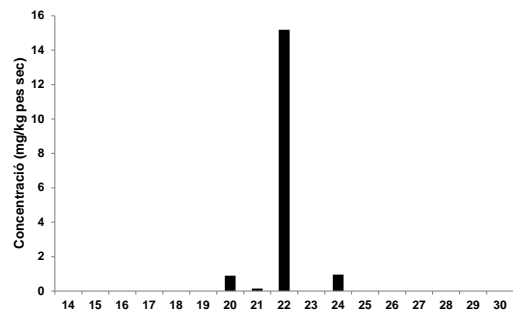
Fulles de la figuera (*Ficus carica*)



Tija del jonc marí (*Juncus maritimus*)

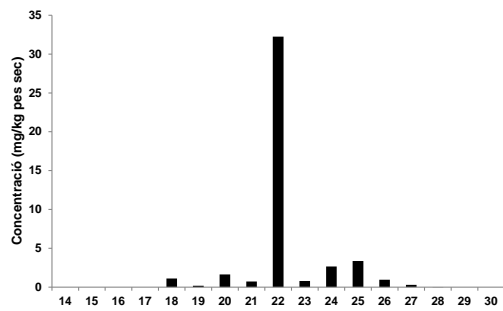


Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)

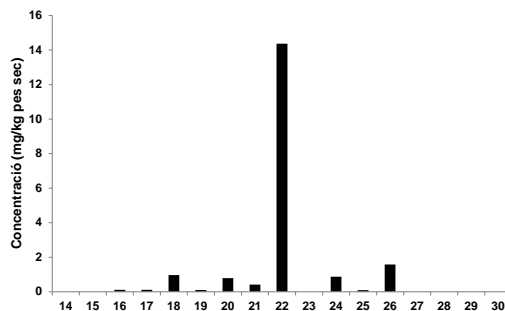


Fulles de l'olivera (*Olea europaea*)

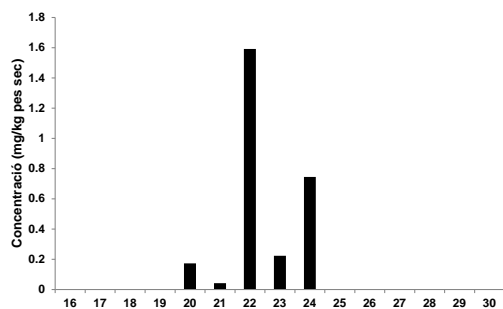
Figura 38. Distribucions dels àcids n - ω -hidroxiàcids en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.



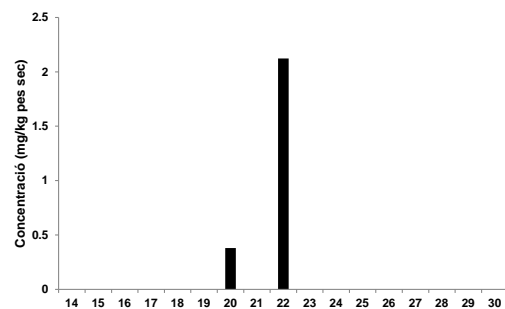
Fulles del canyís (*Phragmites australis*)



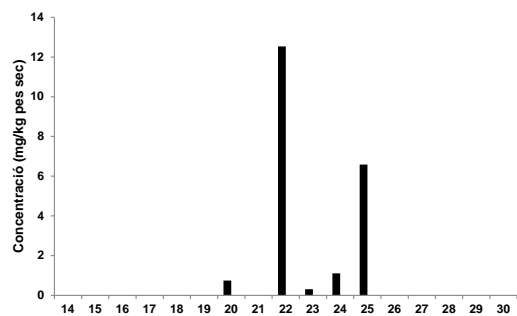
Inflorescències del canyís
(*Phragmites australis*)



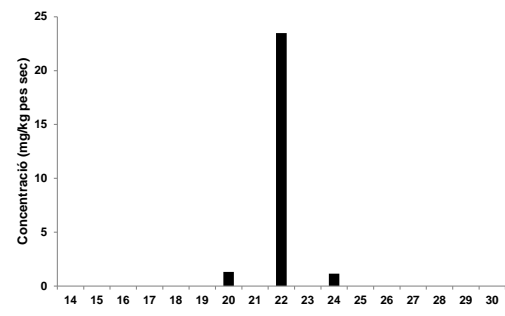
Fulles de l'àlber (*Populus alba*)



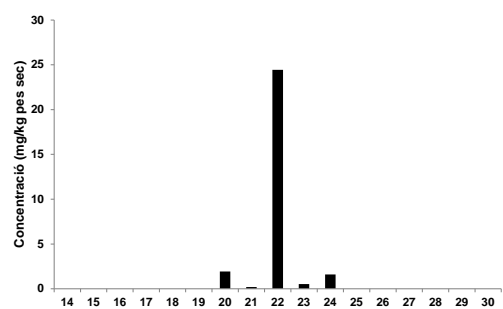
Fulles de la pollancre (*Populus nigra*)



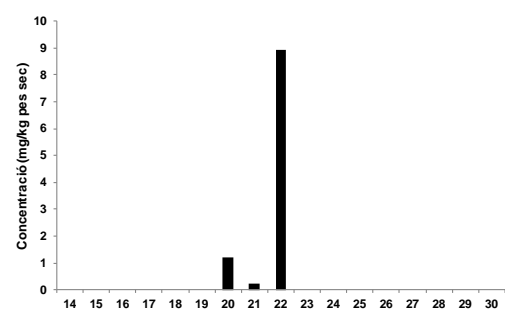
Fulles de l'albercoquer (*Prunus armeniaca*)



Fulles de la falsa acàcia
(*Robinia pseudoacacia*)

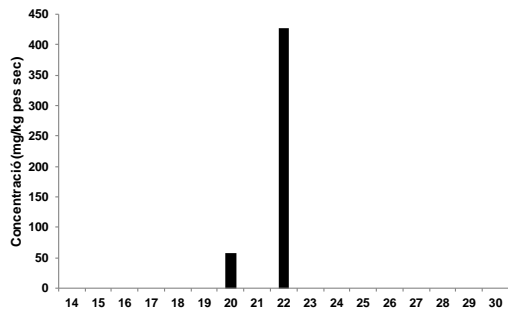


Fulles de la gavrera (*Rosa canina*)

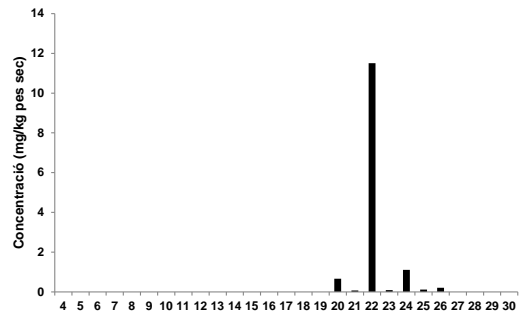


Fulles del saüc (*Sambucus nigra*)

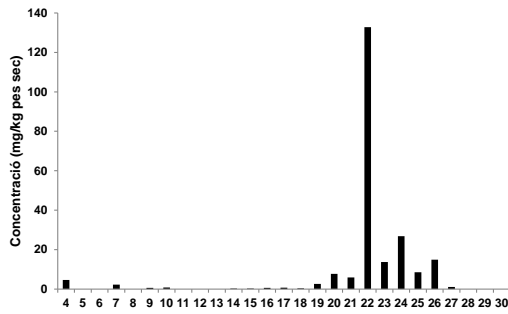
Figura 38. (Cont.)



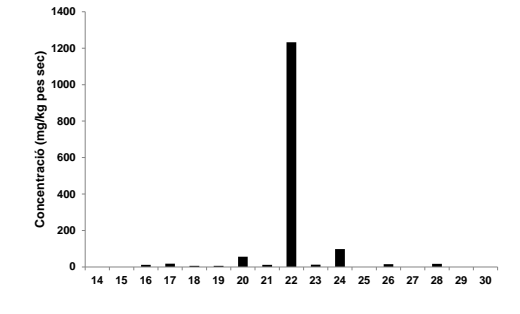
Inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*)



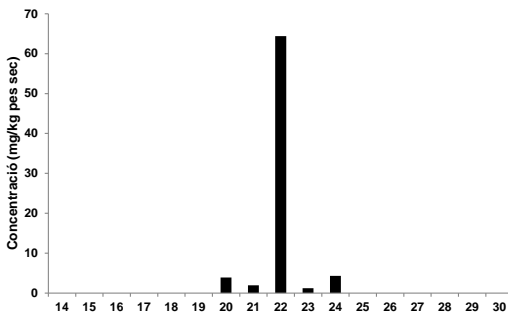
Tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



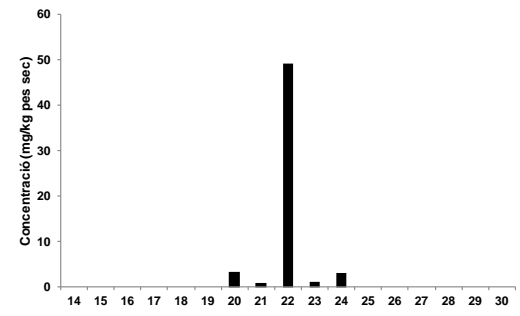
Fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



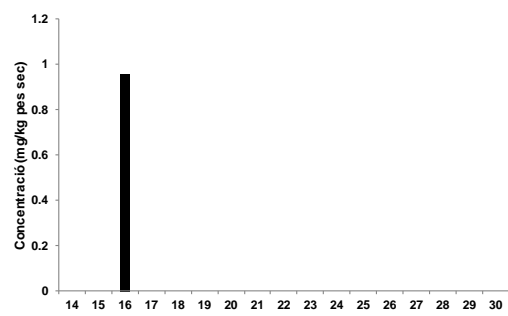
Fulletes del tamariu (*Tamarix canariensis*)



Fulles de l'om (*Ulmus minor*)



Fulles de la parra (*Vitis vinifera*)

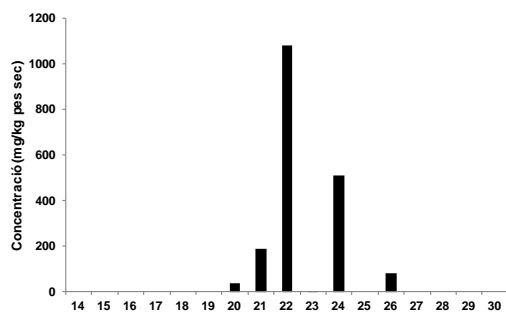


Fulles del xiprer de Leyland
(*Cupressocyparis leylandii*)

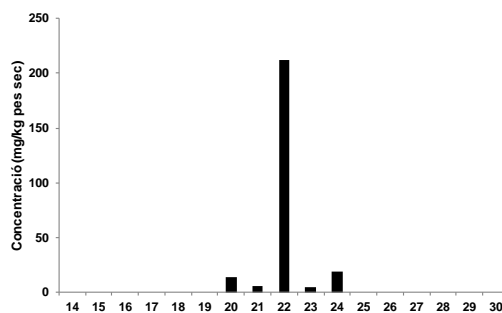


Agulles del ginebró (*Juniperus communis*)

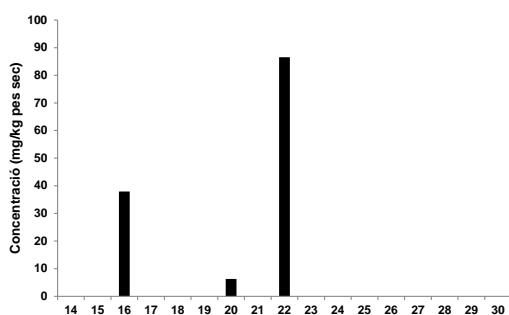
Figura 38. (Cont.)



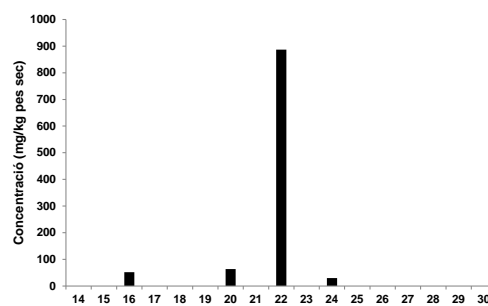
Agulles del pi blanc (*Pinus halepensis*)



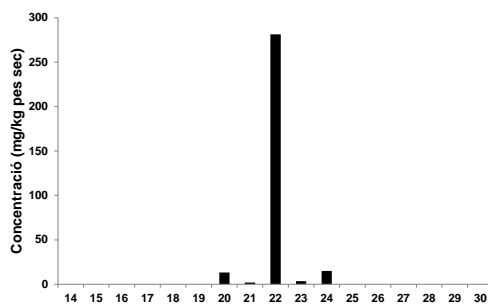
Frondes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)



Tiges de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)



Fil·loides de la molsa dels pessebres
(*Pseudoscleropodium purum*)



Tal·lus del cinell (*Cladophora glomerata*)

Figura 38. (Cont.)

En la Figura 39 es mostra l'espectre de masses (IE 70 eV) de l'àcid 22-hidroxidocosanoic ($n\text{-C}_{22}$) seleccionat com a representant de la família de compostos alifàtics $n\text{-}\omega$ -hidroxiàcids entre tots els homòlegs identificats en els extractes de les plantes estudiades. Concretament s'ha triat l'observat en les fulles del canyís (*Phragmites communis*).

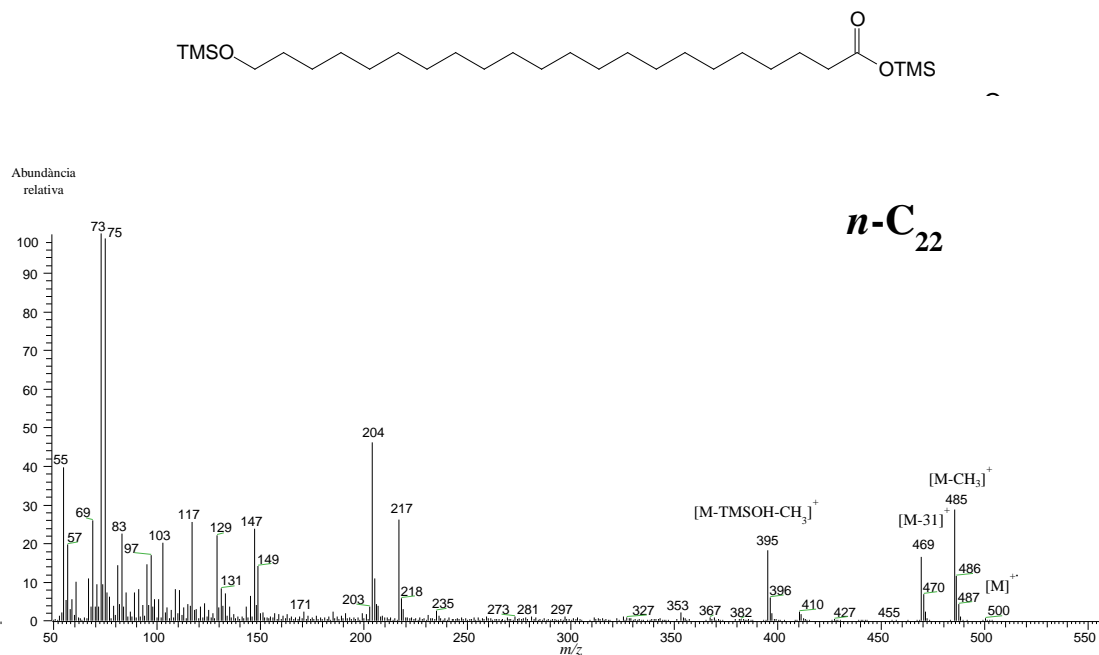


Figura 39. Espectre de masses d'impacte electrònic de l'àcid 22-hidroxidocosanoic (*n*-C₂₂) identificat en les fulles del canyís (*Phragmites communis*).

Rontani i Aubert (2004) analitzaren detalladament l'MS d'aquests àcids ω -hidroxicarboxilics i observaren que els ions més importants d'aquests compostos eren els següents: a part dels fragments resultants del trencament dels grups èster i èter sililats m/z 103, 117, 129, 132 i 145 i la pèrdua molt abundant d'un dels grups metil del grup TMS, altres que resulten de la interacció dels anteriors entre ells i amb una massa m/z 147, 204, 217, [M-31]⁺ (m/z 469) i [M-105]⁺ (m/z 395).

2.1.8. Àcids n - ω -dicarboxílics

Els àcids n - ω -dicarboxílics, anomenats també àcids n - ω -dialcanoics, són molècules naturals presents en les plantes, que tenen situat en les dues posicions terminals de la cadena alifàtica, una funció carboxílica.

Els àcids ω -dicarboxílics d'elevat pes molecular (≥ 20) sobretot en la seva forma insaturada han estat molt poc investigats en plantes superiors. S'ha proposat que la seva síntesi resultaria de l'oxidació dels homòlegs corresponents n -alcanoics.

Aquests compostos s'ha proposat en alguns treballs que han estudiat mostres d'aerosols atmosfèrics, que serien productes d'oxidació atmosfèrica (Kawamura *et al.*, 1996).

En la Taula 18 es presenten els resultats de la identificació d'aquests compostos en les mostres de plantes estudiades. Tal i com es pot observar, en la major part d'elles la distribució s'assembla molt a la dels n - ω -hidroxiàcids (Apartat 2.1.7 d'aquest mateix Capítol 2).

Per alguna raó relacionada amb les necessitats de la planta, sintetitza, en molts casos com a únic homòleg i en tot cas i en la majoria de casos, com a principal membre de la sèrie, el de 22 àtoms de carboni, l'àcid 1,22-docosandioic.

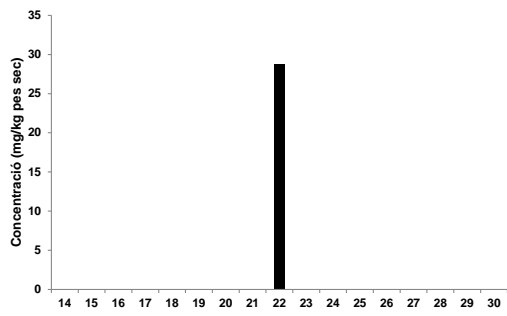
Taula 18. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs àcids *n*- ω -dicarboxílics identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie	Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)	
Plantas superiors				
Angiospermes				
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	n.d.	n.d.	
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	n.d.	n.d.	
<i>Ficus carica</i>	Fulles	n.d.	n.d.	
<i>Juncus maritimus</i>	Tija	<i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₂₂	29
	Fruits	<i>n</i>-C₁₆-<i>n</i>-C₂₈	<i>n</i>-C₂₂	275
<i>Olea europaea</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₂₂	1,3
<i>Phragmites australis</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₂ - <i>n</i> -C ₂₄	<i>n</i> -C ₂₂	1,5
	Inflorescències	<i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₂₂	0,4
<i>Populus alba</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Populus nigra</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₂₂	0,4
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₂₂	1,2
<i>Rosa canina</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₂₂	1
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
	Inflorescències	<i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₂₂	16
<i>Scirpus holoschoenus</i>	Tija	<i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₂₂	0,8
	Inflorescències	<i>n</i> -C ₅ - <i>n</i> -C ₂₇	<i>n</i> -C ₂₂	54
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₂₂	2,8
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₂₂	1,8
Gimnospermes				
<i>×Cupressocyparis leylandii</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	n.d.	n.d.	n.d.
Plantas inferiors				
Pteridòfits ≡ Falgueres				
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes	n.d.	n.d.	n.d.
	Tijetes	n.d.	n.d.	n.d.
Briófits ≡ Molses i hepàtiques				
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	n.d.	n.d.	n.d.
Protists				
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	<i>n</i> -C ₂₂ - <i>n</i> -C ₂₄	<i>n</i> -C ₂₂	11

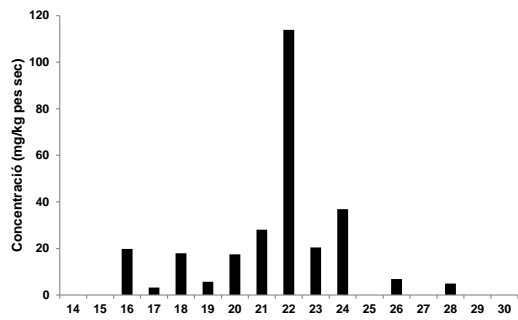
En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els àcids *n*- ω -dicarboxílics són més abundants en els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*) (275 mg/kg de pes sec) i en les inflorescències del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*) (54 mg/kg de pes sec).

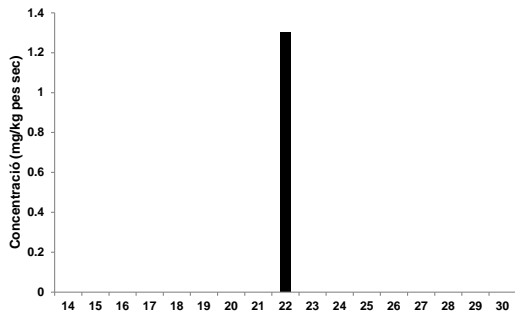
En la Figura 40 es presenten les distribucions d'aquests compostos. Les méssa completes, les que inclouen més homòlegs, són les dels fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*) i del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*).



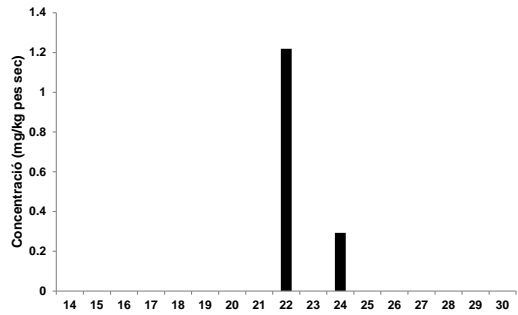
Tija del jonc marí (*Juncus maritimus*)



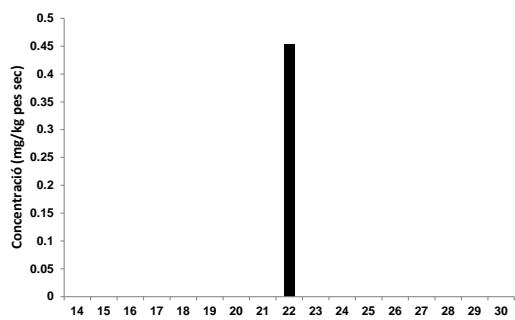
Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)



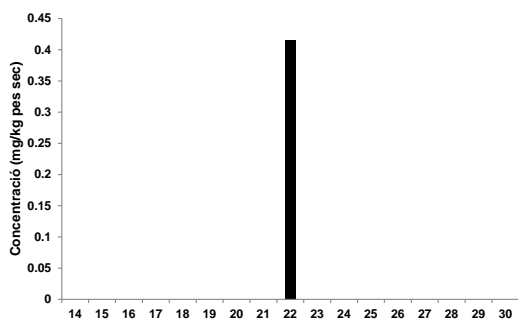
Fulles de l'olivera (*Olea europaea*)



Fulles del canyís (*Phragmites australis*)

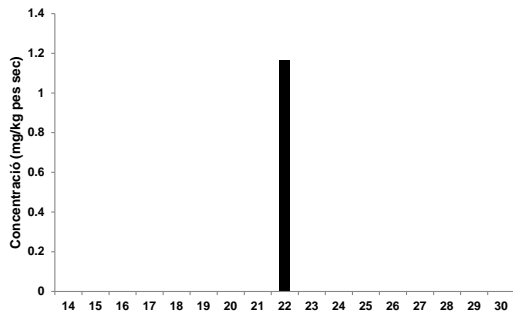


Inflorescències del canyís
(*Phragmites australis*)



Fulles de l'albercoquer (*Prunus armeniaca*)

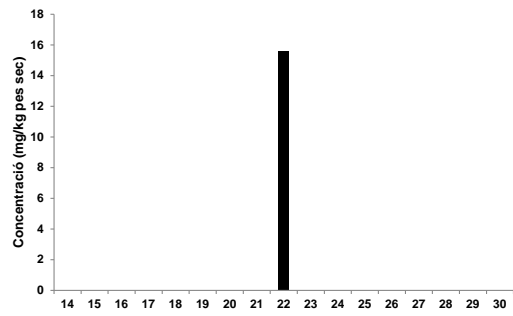
Figura 40. Distribucions dels àcids n - ω -dicarboxílics en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.



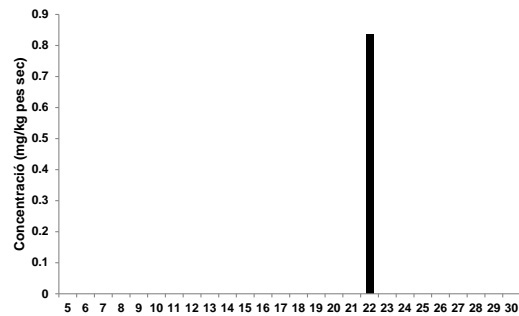
Fulles de la falsa acàcia
(*Robinia pseudoacacia*)



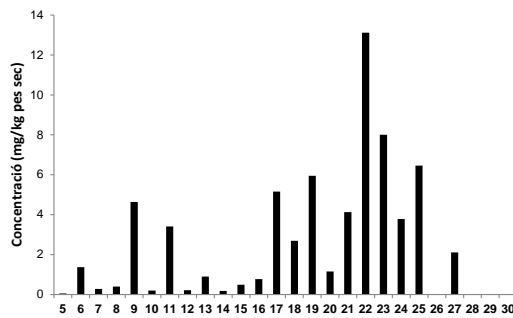
Fulles de la gavarrera (*Rosa canina*)



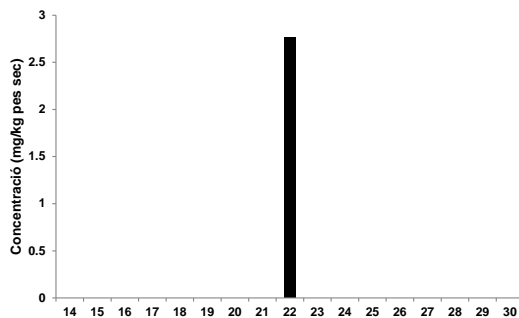
Inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*)



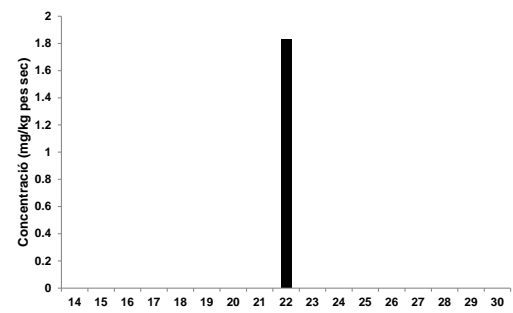
Tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



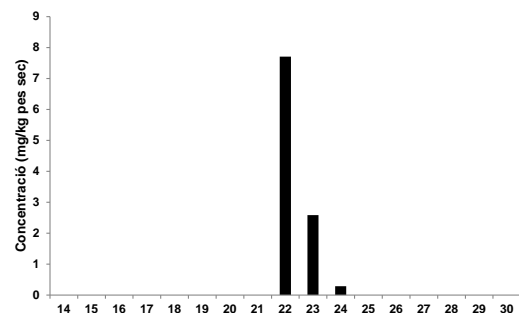
Fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



Fulles de l'om (*Ulmus minor*)



Fulles de la parra (*Vitis vinifera*)



Tal·lus del cinell (*Cladophora glomerata*)

Figura 40. (Cont.)

En la Figura 41 es mostra l'espectre de masses (IE 70 eV) de l'àcid 1,22-docosandioic ($n\text{-C}_{22}$) seleccionat com a representant de la família de compostos alifàtics àcids dicarboxílics entre tots els homòlegs identificats en els extractes de les plantes estudiades concretament en el tal·lus del cinell (*Cladophora glomerata*).

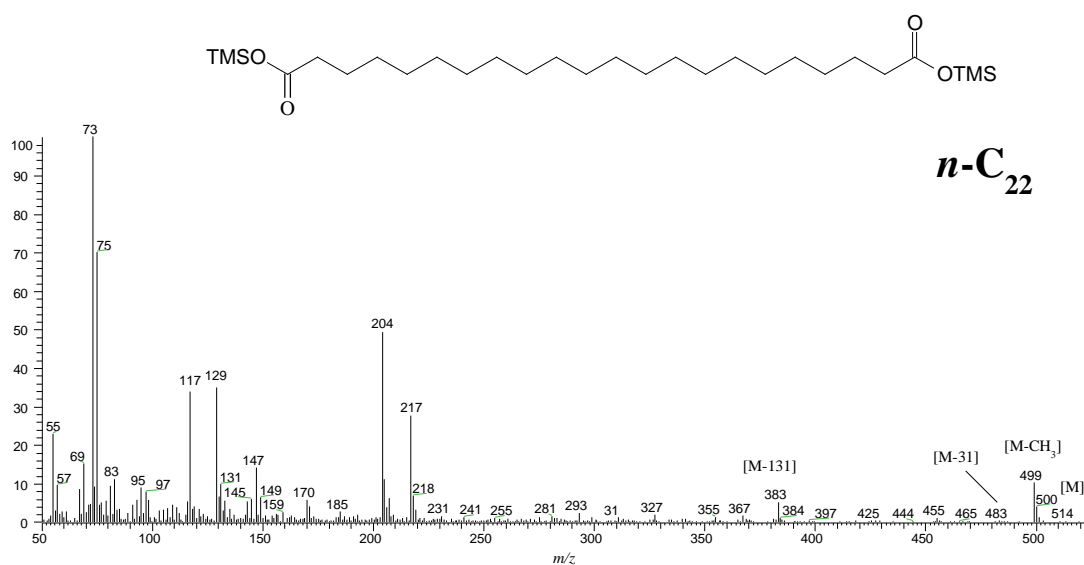


Figura 41. Espectre de masses de l'àcid 1,22-docosandioic identificat en el tal·lus del cinell (*Cladophora glomerata*).

La interpretació més recent dels ions de la fragmentació dels àcids $n\text{-}\omega$ -dicarboxílics l'han realitzada Rontani i Aubert (2004). De manera molt similar al que s'ha comentat en relació amb l'MS dels ω -hidroxiàcids, aquí també s'observen els ions típics del trencament dels grups èster de la molècula m/z 103, 117, 129, 132 i 145 i la pèrdua molt abundant d'un dels grups metil del grup TMS, i també daltres de més característics i que resulten de la interacció dels anteriors entre ells situats a m/z 147, 204, 217, i $[M-131]^+$ (m/z 383).

Els ω -hidroxiàcids i els àcids ω -dicarboxílics, elueixen en el cromatograma un a costat de l'altre, per parelles, de manera que els primers són a la dreta i els segons a l'esquerra en el doblet de pics que sol observar-se. En la Figura 42 pot observar-se l'espectre de masses

d'ambdós compostos, i distingir-se un de l'altre, perquè els diàcids mostren, en ser fragmentats, un ió que representa la pèrdua de 131 uma mentre els ω -hidroxiàcids presenten un fragment que implica la pèrdua de 116 uma.

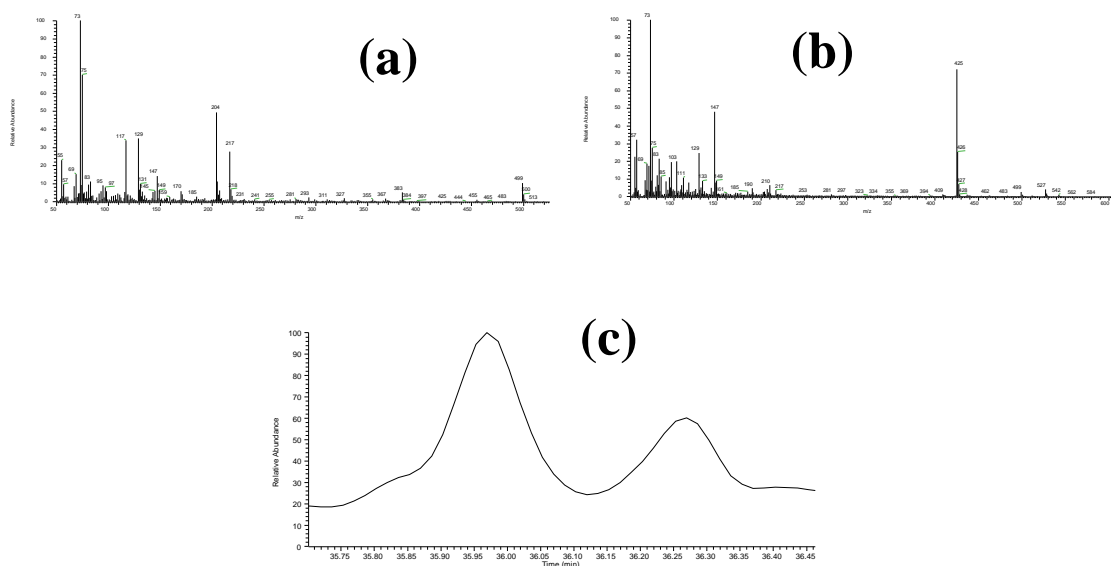


Figura 42. Elució cromatogràfica adjacent (c) dels àcids n - ω -dicarboxílics, pic de l'esquerra del doblet (a) (àcid 1,22-hidroxidocosanoic) i dels àcids n - ω -hidroxiàcids (b) (àcid 22-hidroxidocosanoic).

2.1.9. *n*-Metilcetones

Aquestes molècules alifàtiques, les 2-*n*-alcanones, han estat identificades poques vegades en les plantes analitzades en la literatura (p.e. Scora *et al.*, 1986).

No està clar l'origen d'aquests compostos que d'una banda han estat considerades clàssicament, el producte de degradació limitada més probable amb participació microbiana, dels *n*-alcans.

En aquest sentit, l'oxidació subterminal dels *n*-alcans realitzada per microorganismes es considera una de les dues vies principals de generació in situ de les *n*-Me cetones de cadena llarga mentre que l'altra consisteix en la β -oxidació dels àcids grassos (Chaffee *et al.*, 1986).

Jansen i Nierop (2009) les aïllaren en andosols d'alta muntanya de l'Equador. Aquests i d'altres autors han reconegut en els seus sistemes un patró molt clar de predomini dels homòlegs de nombre senar d'àtoms de carboni sobre els de nombre parell, molt semblant al dels *n*-alcans. L'origen microbià d'aquestes molècules també l'han proposat varis autors (Cranwell, 1977; Brassell *et al.*, 1980).

D'altra banda, alguns autors han citat l'estudi de Rieley *et al.* (1991) per a reconèixer que podrien tenir també, efectivament, un origen en les plantes superiors i en el fitoplàncton.

Així, Tuo *et al.* (2011) proposen temptativament que les *n*-alcan-2-ones que identifiquen en els sediments dels llacs Erhai i Gahai, a l'altiplà del Tibet, s'originaren en les ceres epicuticulars de les plantes superiors o de les herbes en les conques de captació de dits llacs tot i que accepten un retreballament posterior d'aquestes molècules pels microorganismes.

En les mostres estudiades en aquesta tesi la metilcetona dominant fou la *n*-hentriacontan-2-ona (Taula 19).

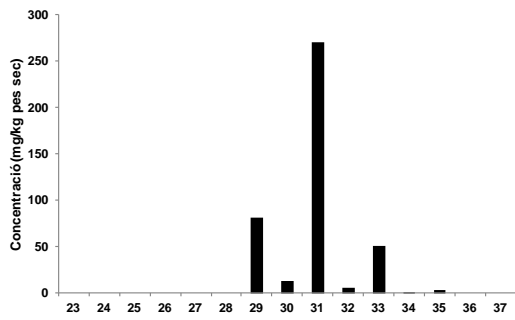
Taula 19. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs *n*-metilcetones identificades en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie	Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)	
Plantes superiors				
Angiospermes				
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	n.d.	n.d.	
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	n.d.	n.d.	
<i>Ficus carica</i>	Fulles	n.d.	n.d.	
<i>Juncus maritimus</i>	Tija	<i>n</i>-C₂₉-<i>n</i>-C₃₅	<i>n</i>-C₃₁	423
	Fruits	<i>n</i> -C ₂₇ - <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₃₁	181
<i>Olea europaea</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Phragmites australis</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
	Inflorescències	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Populus alba</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Populus nigra</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Rosa canina</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₇	<i>n</i> -C ₂₇	1,5
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
	Inflorescències	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija	<i>n</i> -C ₂₇ - <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₃₃	5
	Inflorescències	<i>n</i> -C ₂₇ - <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₂₉	32
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₇ - <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉	104
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
Gimnospermes				
<i>×Cupressocyparis leylandii</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₂₈ - <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₃₁	2,2
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	n.d.	n.d.	n.d.
Plantes inferiors				
Pteridòfits = Falgueres				
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes	n.d.	n.d.	n.d.
	Tijetes	n.d.	n.d.	n.d.
Briòfits = Molses i hepàtiques				
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	n.d.	n.d.	n.d.
Protists				
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₉	1,5

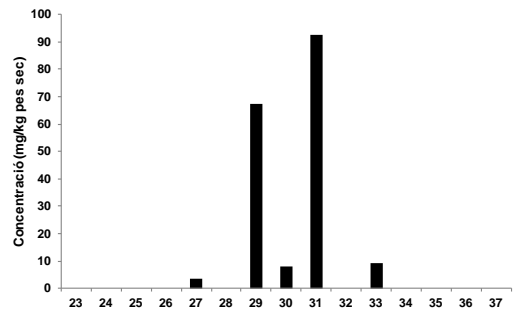
En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

D'entre totes les mostres de plantes estudiades, les *n*-metilcetones són més abundants en la tija (423 mg/kg de pes sec) i en els fruits (181 mg/kg de pes sec) del jonc marí (*Juncus maritimus*).

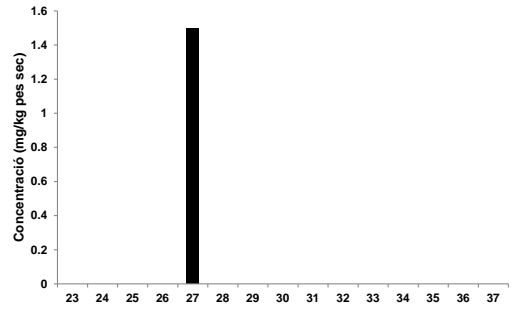
En la Figura 43 es presenten els gràfics de les distribucions d'aquesta família de compostos en les molècules estudiades.



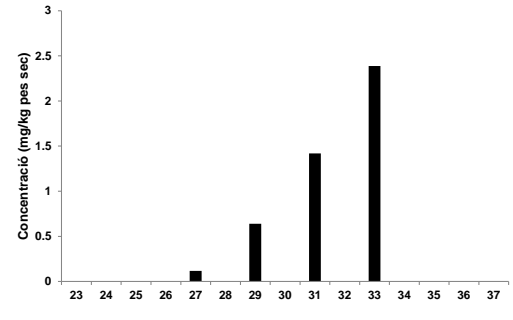
Tija del jonc marí (*Juncus maritimus*)



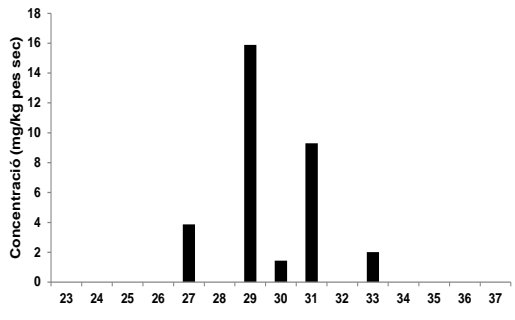
Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)



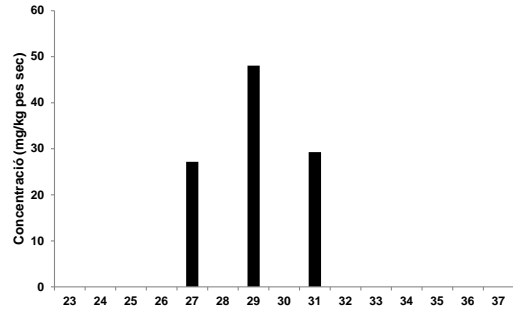
Fulles de la gavarrera (*Rosa canina*)



Tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)

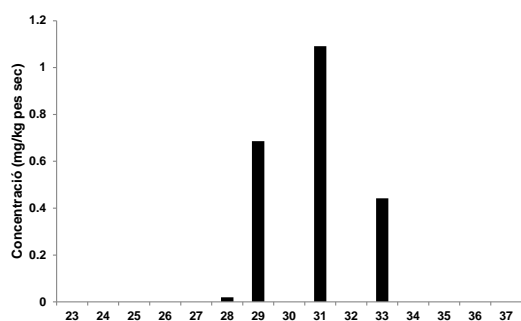


Fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)

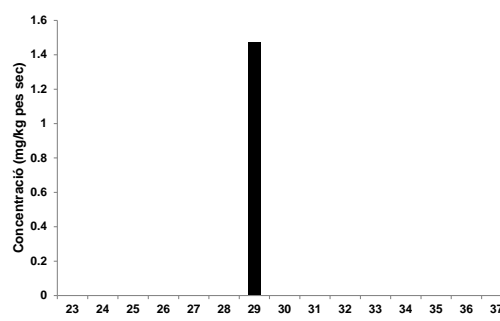


Fulletes del tamariu (*Tamarix canariensis*)

Figura 43. Distribucions de les *n*-metil cetones (*n*-alcan-2-ones) en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.



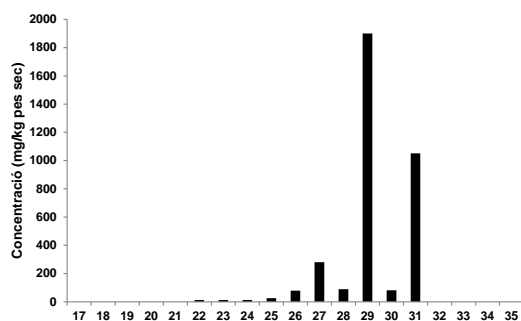
Fulles del xiprer de Leyland
(*Cupressocyparis leylandii*)



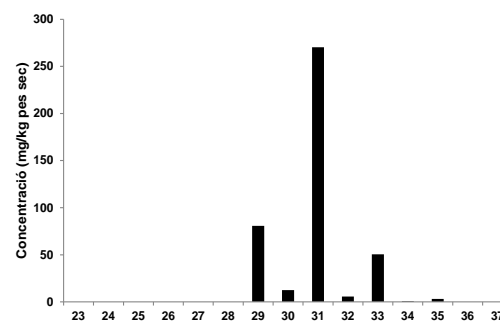
Tal·lus del cinell (*Cladophora glomerata*)

Figura 43. (Cont.)

En el nostre estudi les hem identificat per exemple, en l'extracte fresc dels teixits de la tija del jonc marí (*Juncus maritimus*) de manera que el metabolisme de la planta les sintetitza i, tot i que el perfil de l'histograma de freqüències s'assembla al dels alcans, no és ben bé igual (Fig. 44).



n-Alcans



n-Metilcetones

Figura 44. Histograma dels *n*-alcans i les *n*-metilcetones detectades en la tija del jonc marí (*Juncus maritimus*).

En la Figura 45 es mostra l'espectre de masses de la 2-hentriacontanona (*n*-C₃₁) seleccionat com a representant de la família de compostos alifàtics *n*-metil cetones entre tots els homòlegs identificats en els extractes de les plantes estudiades.

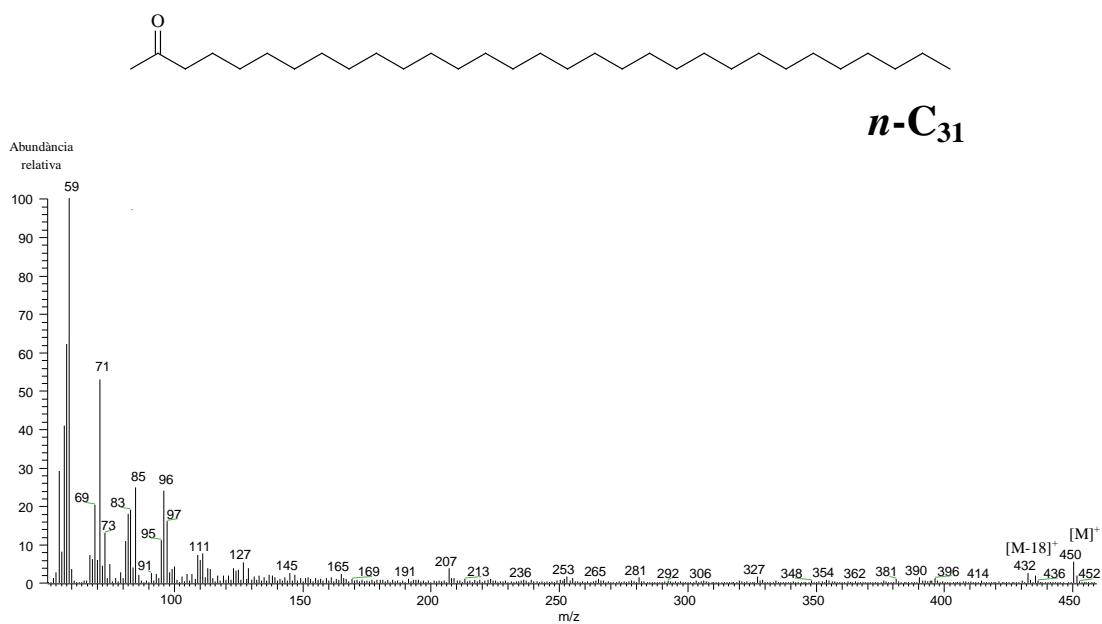


Figura 45. Espectre de masses de la 2-hentriacontanona identificada en la tija del jonc marí (*Juncus maritimus*).

L'EM d'aquestes molècules està caracteritzat pel pic base a m/z 59 i per la pèrdua d'una molècula d'aigua m/z 432 ($[M-18]^+$). El pic molecular també és visible.

2.1.10. Amides alifàtiques

Les *n*-alquilamides són molècules que s'han associat, en la literatura, als processos de combustió o piròlisi. Simoneit *et al.* (2003) les han proposades com a biomarcadores en identificar-les en la matèria particulada dels aerosols resultants de la cocció d'aliments o de la combustió de la biomassa. Dembitsky *et al.* (2000) n'aïllaren 8 homòlegs en l'alga verda d'aigua dolça *Rhizoclonium hieroglyphicum* i trobaren que la (Z)-9-octadecenamida era la més abundant.

Boonen *et al.* (2012) en revisaren el que se'n coneixia i explicaren que fins aquell moment havien estat identificades en 100 espècies de 26 famílies de plantes i les analitzades en aquesta tesi i en les que també hi ha estat reconegudes no formen part de la base de dades que aquests autors han creat.

2.1.10.1. *n*-Alcanamides

Aquestes amides alifàtiques només s'han detectat en els teixits del jonc marí (*Juncus maritimus*), del canyís (*Phragmites australis*), del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*) i del gatell (*Tamarix canariensis*). Així, totes elles excepte aquesta darrera, són plantes macròfites que viuen en l'aigua de sistemes aquàtics sempre coberts parcialment per una làmina d'aigua tal i com passa per exemple en els aiguamolls i les albuferes.

Les més abundants foren, en tots els casos, l'hexadecanamida (*n*-C₁₆) i l'octadecanamida (*n*-C₁₈) (Taula 20).

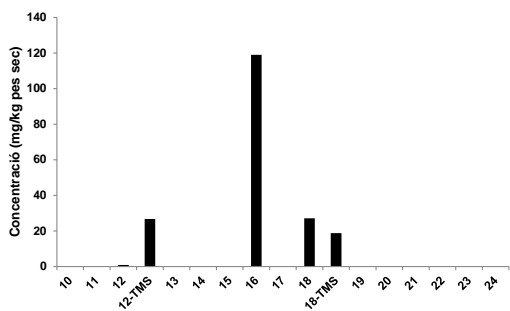
Taula 20. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs *n*-alcanamides identificades en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie	Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)	
Plantes superiors				
Angiospermes				
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	n.d.	n.d.	
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	n.d.	n.d.	
<i>Ficus carica</i>	Fulles	n.d.	n.d.	
<i>Juncus maritimus</i>	Tija	<i>n</i> -C ₁₂ - <i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₁₆	193
	Fruits	<i>n</i>-C₁₂-<i>n</i>-C₁₈	<i>n</i>-C₁₈-TMS	632
<i>Olea europaea</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Phragmites australis</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₈ - <i>n</i> -C ₁₈ -TMS	<i>n</i> -C ₁₈ -TMS	1,5
	Inflorescències	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Populus alba</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Populus nigra</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Rosa canina</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
	Inflorescències	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija	<i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₁₈	0.6
	Inflorescències	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₁₈ -TMS	<i>n</i> -C ₁₆	391
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
Gimnospermes				
<i>×Cupressocyparis leylandii</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	n.d.	n.d.	n.d.
Plantes inferiors				
Pteridòfits = Falgueres				
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes	n.d.	n.d.	n.d.
	Tijetes	n.d.	n.d.	n.d.
Briòfits = Molses i hepàtiques				
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	n.d.	n.d.	n.d.
Protists				
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	n.d.	n.d.	n.d.

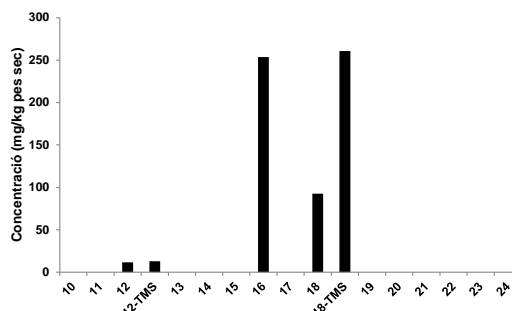
En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

D'entre totes les mostres de plantes estudiades, les *n*-alcanamides són més abundants en els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*) (632 mg/kg de pes sec) i en les inflorescències del tamariu (*Tamarix canariensis*) (391 mg/kg de pes sec).

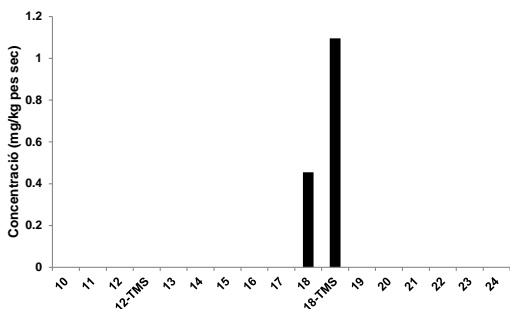
En la Figura 46 es presenta els histogrames d'aquests compostos identificats en algunes de les plantes estudiades.



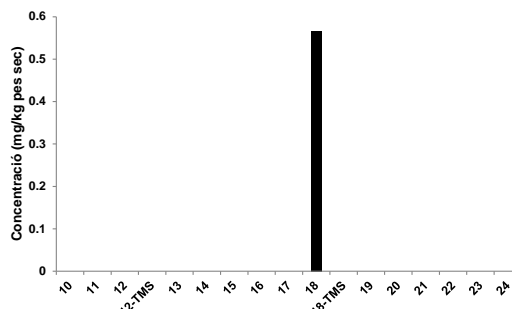
Tija del jonc marí (*Juncus maritimus*)



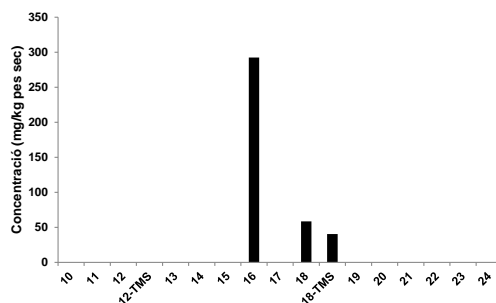
Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)



Fulles del canyís (*Phragmites australis*)



Tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



Fulletes del tamariu (*Tamarix canariensis*)

Figura 46. Distribucions de les *n*-alcanamides en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

En la Figura 47 es mostra l'espectre de masses (IE 70 eV) de l'octadecanamida (estearamida) ($n\text{-C}_{18}$) seleccionada com a representant de la família de compostos alifàtics *n*-alcanamides entre tots els homòlegs identificats en els extractes de les plantes estudiades, i identificada en la tija del jonc marí (*Juncus maritimus*).

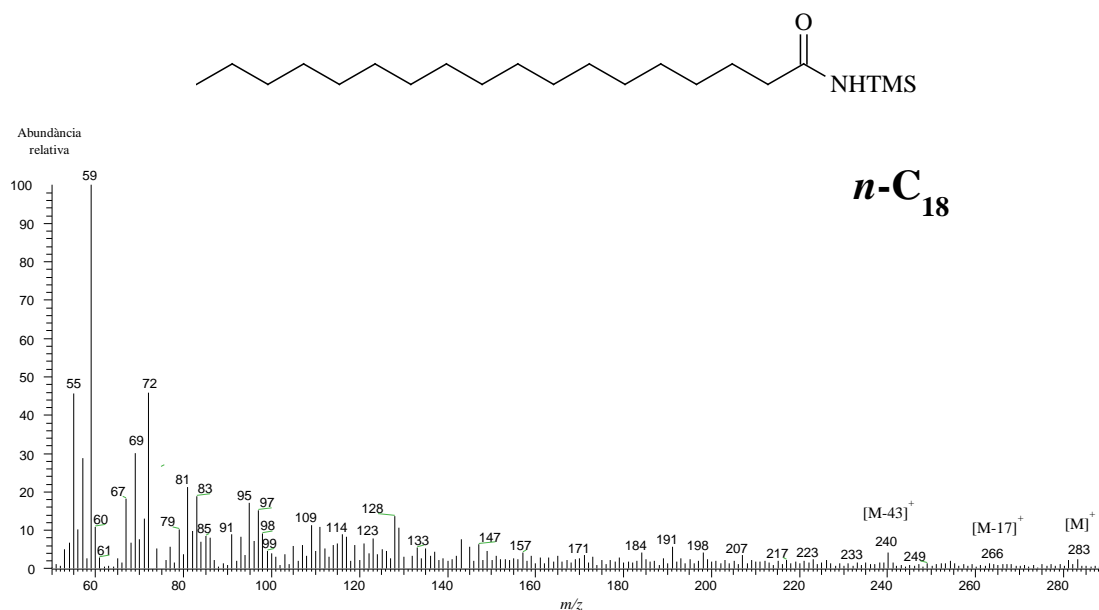


Figura 47. EM (70 eV) de l'octadecamida (*n*-C_{18:0}) identificada en la tija del jonc marí (*Juncus maritimus*).

L'EM es caracteritza pels fragments *m/z* 59, que és el pic base, *m/z* 72 i per la pèrdua [M-43]⁺ (*m/z* 240).

2.1.10.2. *n*-Alquenamides

També han estat identificades les amides alifàtiques insaturades en les mostres de plantes avaluades i en les mateixes espècies que les seves equivalent saturades i a més, en la falguera capil·lera (*Adiantum capillus-veneris*) (Taula 21).

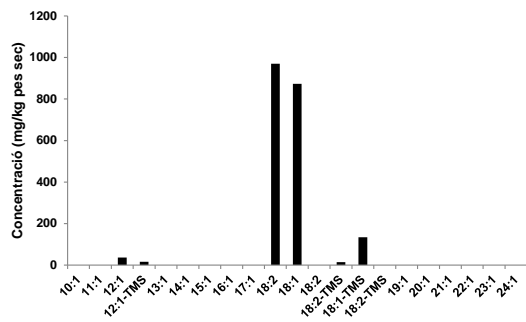
Taula 21. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs *n*-alquenamides identificades en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie	Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors			
Angiospermes			
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits n.d.	n.d.	n.d.
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles n.d.	n.d.	n.d.
<i>Ficus carica</i>	Fulles n.d.	n.d.	n.d.
<i>Juncus maritimus</i>	Tija <i>n</i> -C _{12:1} - <i>n</i> -C _{18:1} -TMS	<i>n</i> -C _{18:2} i <i>n</i> -C _{18:1}	2045
	Fruits <i>n</i> -C _{18:2} - <i>n</i> -C _{18:2} -TMS	<i>n</i>-C_{18:1}	3635
<i>Olea europaea</i>	Fulles n.d.	n.d.	n.d.
<i>Phragmites australis</i>	Fulles <i>n</i> -C _{12:1} - <i>n</i> -C _{18:1} -TMS	<i>n</i> -C _{12:1}	4,9
	Inflorescències <i>n</i> -C _{18:1} - <i>n</i> -C _{18:1} -TMS	<i>n</i> -C _{12:1}	4,0
<i>Populus alba</i>	Fulles n.d.	n.d.	n.d.
<i>Populus nigra</i>	Fulles n.d.	n.d.	n.d.
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles n.d.	n.d.	n.d.
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles n.d.	n.d.	n.d.
<i>Rosa canina</i>	Fulles n.d.	n.d.	n.d.
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles n.d.	n.d.	n.d.
	Inflorescències n.d.	n.d.	n.d.
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija <i>n</i> -C _{12:1} -TMS-- <i>n</i> -C _{18:1} -TMS	<i>n</i> -C _{18:1}	0,6
	Inflorescències n.d.	n.d.	n.d.
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles <i>n</i> -C _{12:1} -- <i>n</i> -C _{21:1}	<i>n</i> -C _{18:1}	3149
<i>Ulmus minor</i>	Fulles n.d.	n.d.	n.d.
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles n.d.	n.d.	n.d.
Gimnospermes			
<i>xCupressocyparis leylandii</i>	Fulles n.d.	n.d.	n.d.
<i>Juniperus communis</i>	Agulles n.d.	n.d.	n.d.
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles n.d.	n.d.	n.d.
Plantes inferiors			
Preridòfits ≡ Falgueres			
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes <i>n</i> -C _{18:1}	<i>n</i> -C _{18:1}	140
	Tijetes <i>n</i> -C _{18:1} -- <i>n</i> -C _{18:1}	<i>n</i> -C _{18:1}	69
Bròidòfits ≡ Molses i hepàtiques			
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides n.d.	n.d.	n.d.
Protists			
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus n.d.	n.d.	n.d.

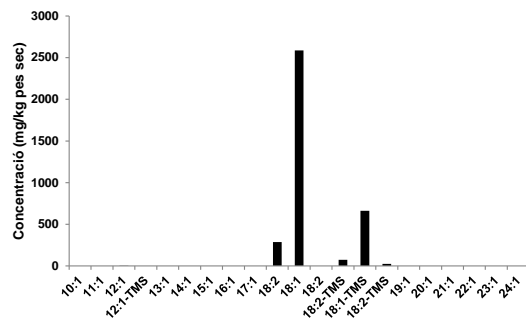
En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

D'entre totes les mostres de plantes estudiades, les *n*-alquenamides són més abundants en els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*) (3635 mg/kg de pes sec) i en les inflorescències del tamarí (*Tamarix canariensis*) (3149 mg/kg de pes sec).

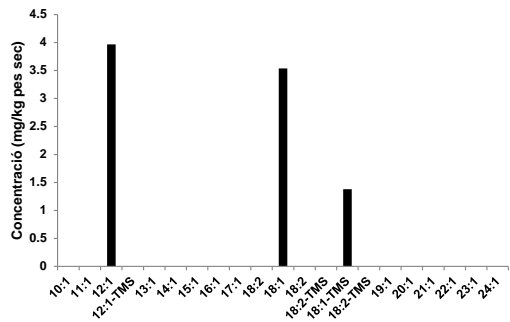
A continuació, i com en els casos anteriors, es mostren els histogrames de freqüències de les alquenamides identificades en les plantes objecte d'estudi (Fig. 48),



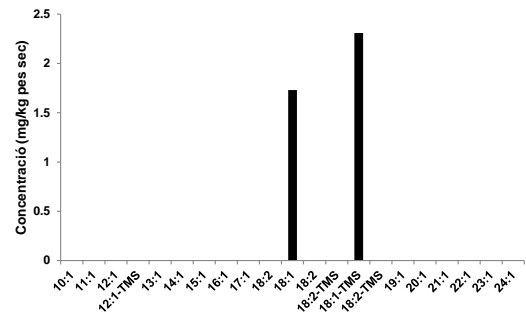
Tija del jonc marí (*Juncus maritimus*)



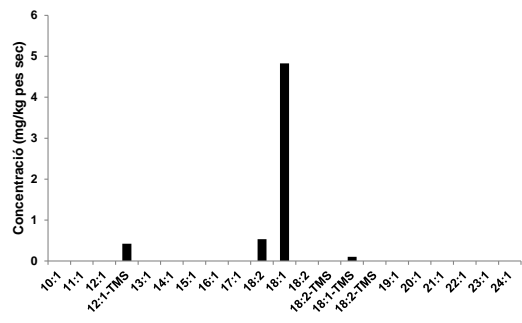
Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)



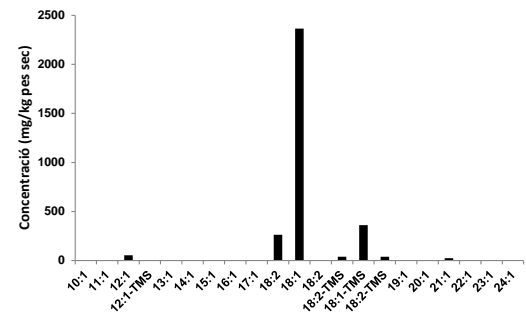
Fulles del canyís (*Phragmites australis*)



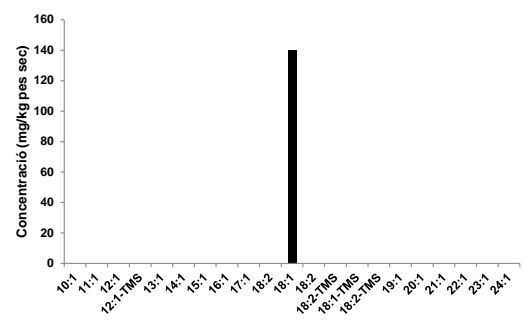
Inflorescències del canyís
(*Phragmites australis*)



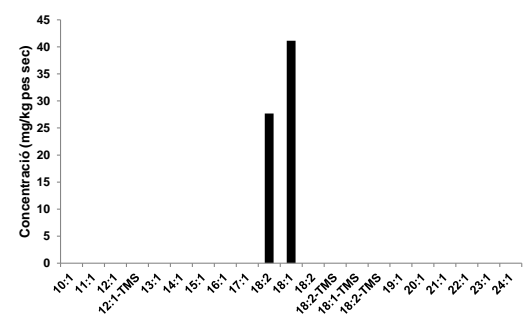
Tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



Fulletes del tamariu (*Tamarix canariensis*)



Frondes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)



Tigetes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)

Figura 48. Distribucions de les *n*-alquenamides en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

En la Figura 49 es mostra l'espectre de masses de l'oleamida ((Z)-9-Octadecenamida) ($n\text{-C}_{18:1}$) seleccionada com a representant de la família de compostos alifàtics n -alquenamides entre tots els homòlegs identificats en els extractes de les plantes estudiades.

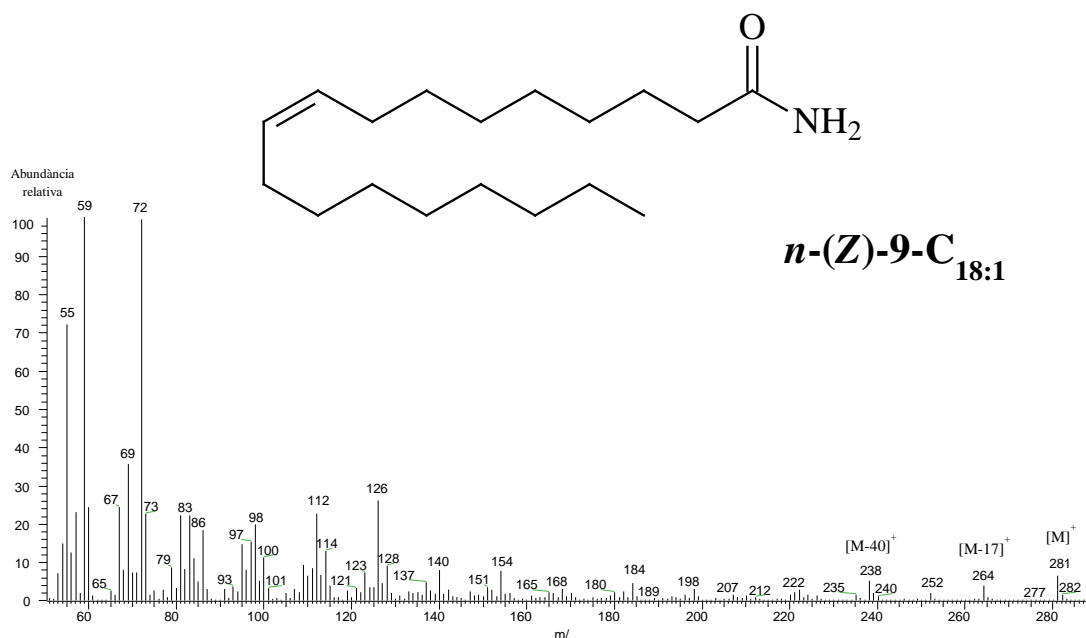


Figura 49. Espectre de masses de l'oleamida ((Z)-9-octadecenamida) identificada en la tija del jonc marí (*Juncus maritimus*).

En la Figura 50 es mostra l'espectre de masses de la mateixa oleamida ((Z)-9-octadecenamida) ($n\text{-C}_{18:1}$) seleccionat com a representant de la família de compostos alifàtics n -alquenamides entre tots els homòlegs identificats en els extractes de les plantes estudiades, en aquest cas però en la seva forma derivatitzada trimetilsililada.

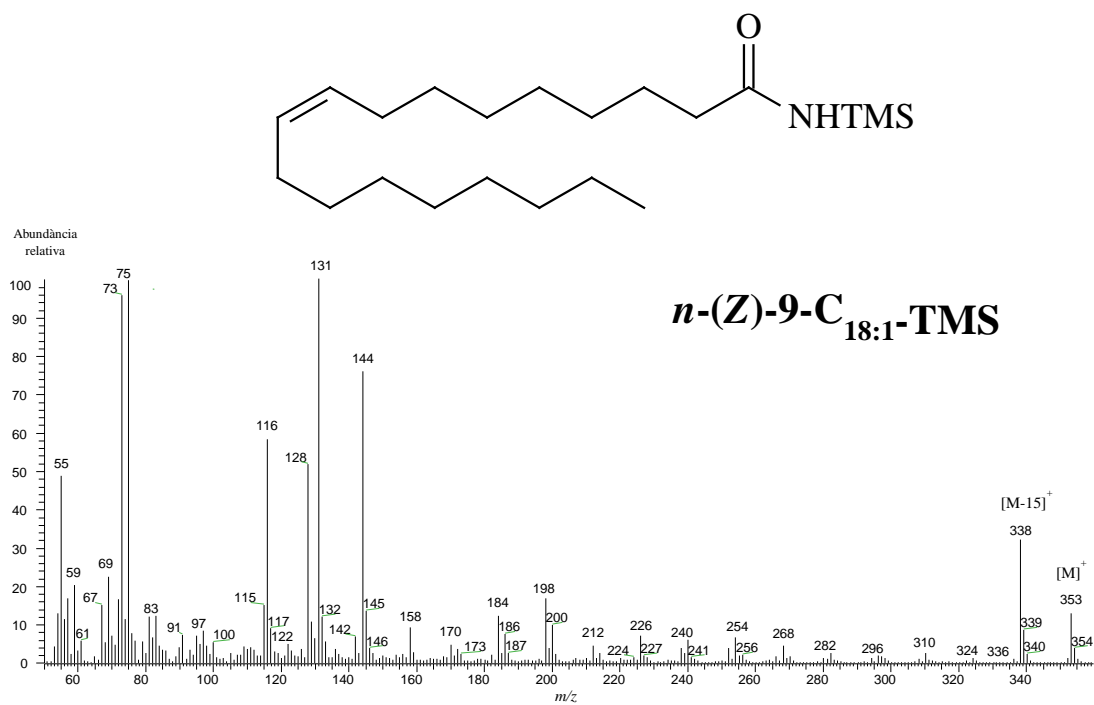


Figura 50. Espectre de masses de l'oleamida ((*Z*)-9-octadecenamida) identificada en les fulletes i branquillons del gatell (*Tamarix canariensis*) i aquí, com a derivat trimetilsililat.

A més a més dels fragments m/z 73 i 75 (pic base), l'EM es caracteritza per la formació d'ions a m/z 144, 131, 128 i 116. La pèrdua d'un grup metil de l'ió molecular ($[M-15]^+$) també és abundant.

2.1.10.2.1. *n*-Alquenonitrils

Quan es derivatitzen amb el reactiu BSTFA les amides primàries que s'han descrit més amunt s'observa la formació del producte d'una reacció paral·lela a través de la qual es forma un nitril (Farrell, 2010). Els ions característics d'aquests compostos es poden trobar en un altre treball del mateix grup (Farrell *et al.*, 2012).

En el mecanisme proposat per aquesta investigadora, els electrons de l'àtom de nitrogen del grup amino (NH₂) de l'amida cauen sobre l'àtom de carboni del grup carbonil de la mateixa molècula i l'àtom d'oxigen queda carregat negativament (R=NH₂⁻). L'atac nucleofílic sobre l'àtom de silici del reactiu dirigeix una reacció en dues etapes en les que es forma el nitril (R≡NH).

En la Figura 51 es mostra l'espectre de masses de l'oleonitril ((*Z*)-9-octadecenitril) (*n*-C_{18:1}) seleccionat com a representant de la família de compostos alifàtics *n*-alquenonitrils entre tots els homòlegs identificats en els extractes de l'aigua i el sediment del torrent Salat d'Horta d'Avinyó (Bages). La discussió de la composició química de l'aigua i els sediments superficial i anòxic d'aquest sistema es fa en l'Apartat 4.1. del Capítol 4 d'aquesta tesi.

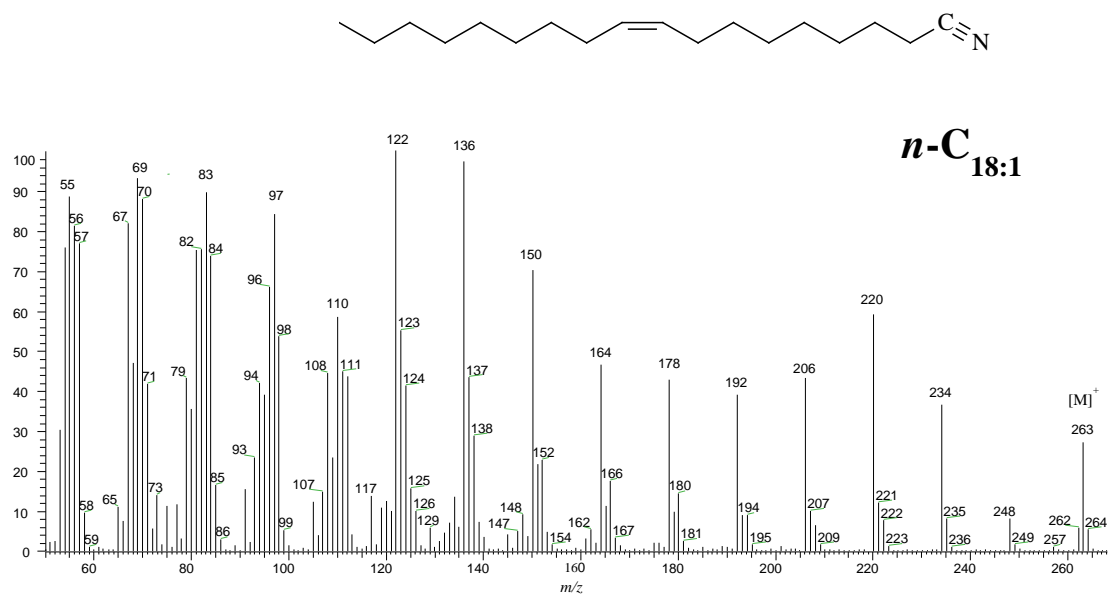


Figura 51. EM (70 eV) de l'oleonitril ((*Z*)-9-octadecenitril) identificat en l'extracte de l'aigua del torrent Salat d'Horta d'Avinyó (Bages).

L'EM es caracteritza per un ió molecular senar a M^+ 263 i els dos fragments parells molt abundants m/z 122 i 136.

2.1.11. Compostos derivats del glicerol

La composició química dels extractes lipofílics de les fulles del saüc (*Sambucus nigra*) obtinguda per CG/EM inclou una sèrie homòloga de 9 monoglicèrids en la que els àcids grassos èsterificats a la molècula de glicerol foren de cadena hidrocarbonada saturada i insaturada i tenien 16 o bé, 18, àtoms de carboni.

Els dos components més abundants eren dos homòlegs derivats di- i triinsaturats de l'àcid esteàric amb l'àcid gras insaturat èsterificat en el grup hidroxil que duia l'àtom de carboni 2 (β -). Es tracta del 1,3-bis-(OTMS) propil èster de l'àcid linoleic (β -gliceril linoleat) (β - n -C_{18:2}) i del 1,3-bis-(OTMS) propil èster de l'àcid linolenic (β -gliceril linoleniat) (β - n -C_{18:3}). A més d'aquests dos principals monoglicèrids d'àcids no saturats es descriuen també els 2 compostos equivalents però amb l'èsterificació situada en l'àtom de carboni 1 del glicerol (α -). Es tracta del 2,3-bis-(OTMS) propil èster de l'àcid linoleic (α -gliceril linoleat) (α - n -C_{18:2}) i del 2,3-bis-(OTMS) propil èster de l'àcid linolenic (α -gliceril linoleniat) (α - n -C_{18:3}). En el cromatograma TIC els membres α - (2,3-dihidroxi-) surten a la dreta dels β - (1,3-dihidroxi-) i aquells en els que l'àcid gras és triinsaturat (n -C_{18:3}), surten a la dreta dels diinsaturats (n -C_{18:2}).

De manera semblant, però tractant-se dels monoglicèrids amb l'àcid gras monoinsaturat i saturat, s'hi detectà la presència de 4 isòmers amb un àcid gras de 16 àtoms de carboni (n -C_{16:0}). Situats més a l'esquerra en el cromatograma, i sent, de tots quatre, els més abundants, el β -gliceril palmitoleat (1,3-bis-(OTMS) propil èster de l'àcid palmitoleic) (2-monopalmitoleina) (β - n -C_{16:1}) i la 2-monopalmitina (β -gliceril palmitat) (1,3-bis-(OTMS) propil èster de l'àcid palmitic) (β - n -C_{16:0}). a la dreta d'aquests dos, menys abundants, el α -gliceril palmitoleat (2,3-bis-(OTMS) propil èster de l'àcid palmitoleic) (1-monopalmitoleina) (α - n -C_{16:1}) i la 1-monopalmitina (α -gliceril palmitat) (2,3-bis-(OTMS) propil èster de l'àcid palmitic) (2,3-dihidroxipropil hexadecanoat) (α - n -C_{16:0}). Un altre cop, els membres α - (2,3-dihidroxi) surten a la dreta dels β - (1,3-dihidroxi) i aquells en els que l'àcid gras és saturat (n -C_{18:0}), surten a la dreta dels monoinsaturats (n -C_{18:1}).

S'observa un clar predomini dels membres de nombre parell d'àtoms de carboni. La simetria del perfil cromatogràfic la trenca un monoglicèrid poc abundant en el que l'àcid gras èsterificat al grup hidroxil de l'àtom de carboni 2 (β -) de la molècula de glicerol és l'àcid hexadecatrenoic (n -C_{16:3}).

Així doncs, els àcids grassos de 16 àtoms de carboni eren monoinsaturats o bé, saturats mentre que els de 18 àtoms de carboni presentaven 2 i 3 insaturacions. El monoglicèrid més abundant fou el β -gliceril linoleat (n -C_{18:2}), amb una concentració semblant a la del (β -gliceril linoleniat) (β - n -C_{18:3}).

En les fibres de la tija de la canya de Sant Joan (*Arundo donax*), Coelho *et al.* (2007) identificaren també la presència de monoglicèrids però tots ells saturats en l'àcid gras que incloïen. Com aquí els que tenien un àcid gras de 16 i 18 àtoms de carboni eren els més abundants tot i que la sèrie semblava bimodal amb un segon màxim en el 2,3-dihidroxipropil hexadecanoat (n -C_{26:0}) (1-monopalmitina). En aquesta planta tots els monoglicèrids eren de la forma α - (2,3-dihidroxid-). En l'arbre de Lucerna, també anomenat tagasast (*Chamaecytisus palmensis*), Marques *et al.* (2008) hi trobaren 2 monoglicèrids, la 1-monopalmitina i la 1-monostearina, poc abundants ambdós. En un altre estudi, Del Ríó *et al.* (2013) trobaren en la pasta derivada del procés d'obtenció de la cervesa, petites quantitats d'una sèrie de α - n -C_{14-28:0} monoglicèrids (2,3-dihidroxid-) en la que amb un clar predomini dels membres de nombre parell d'àtoms de carboni, la 1-monolinoleïna (2,3-dihidroxipropil octadecadienoat) (α - n -C_{18:2}) (190 mg/kg p.s.) i el monoglicèrid saturat 1-monopalmitina (200 mg/kg p.s.) eren els més abundants.

2.1.11.1. ω -Hidroxiacilèsters del glicerol

Els ω -hidroxiàcids èsterificats a la molècula de glicerol han estat descrits essencialment en les fibres d'algunes plantes. Per exemple, Marques *et al.* (2007) les identificaren i quantificaren en les fibres foliars de la pinya tropical (*Ananas erectifolius*) en quantitats importants (961 mg/kg) com una sèrie de compostos l'interval típic dels quals està comprès entre el membre l' ω -hidroxiàcid del qual té 22 àtoms de carboni (1-mono(22-hidroxicosanoil)glicerol) i el que en té 28 (1-mono(28-hidroxiocostacosanoil)glicerol).

Doncs bé, en el nostre cas, la sèrie la constitueixen homòlegs l'ω-hidroxiàcid dels quals es presenta doblement insaturat. En la taula següent (Taula 22) es presenten els resultats de les anàlisis realitzades en les mostres de plantes.

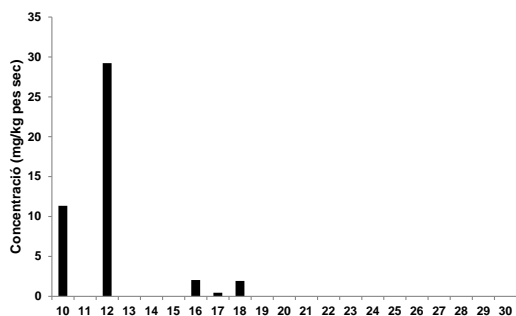
Taula 22. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs ω-hidroxiàcilèsters del glicerol, diinsaturats, identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie	Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors			
Angiospermes			
<i>Cannabis sativa</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Ficus carica</i>	Fulles	<i>n-C</i> _{10-<i>n-C</i>₁₈}	<i>n-C</i> ₁₂ 4,4
<i>Juncus maritimus</i>			
	Tija	<i>n-C</i> _{16-<i>n-C</i>₂₄}	<i>n-C</i> ₂₂ 276
	Fruits	<i>n-C</i>_{14-<i>n-C</i>₂₄}	<i>n-C</i>₁₈ 2633
<i>Olea europaea</i>	Fulles	<i>n-C</i> _{16-<i>n-C</i>₁₈}	<i>n-C</i> ₁₆ 6,6
<i>Phragmites australis</i>			
	Fulles	n.d.	n.d.
	Inflorescències	<i>n-C</i> _{14-<i>n-C</i>₁₈}	<i>n-C</i> ₁₄ 11,1
<i>Populus alba</i>	Fulles	<i>n-C</i> _{14-<i>n-C</i>₂₀}	<i>n-C</i> ₁₆ 10
<i>Populus nigra</i>	Fulles	<i>n-C</i> _{12-<i>n-C</i>₁₆}	<i>n-C</i> ₁₂ 5,9
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	<i>n-C</i> _{16-<i>n-C</i>₁₈}	<i>n-C</i> ₁₆ 5,4
<i>Rosa canina</i>	Fulles	<i>n-C</i> _{18-<i>n-C</i>₂₀}	<i>n-C</i> ₁₆ 1,0
<i>Sambucus nigra</i>			
	Fulles	n.d.	n.d.
	Inflorescències	<i>n-C</i> ₁₆	<i>n-C</i> ₁₆ 12
<i>Scirpus holochoenus</i>			
	Tija	<i>n-C</i> _{16-<i>n-C</i>₂₀}	<i>n-C</i> ₂₀ 1,4
	Inflorescències	<i>n-C</i> _{16-<i>n-C</i>₂₀}	<i>n-C</i> ₁₈ 38
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	<i>n-C</i> _{16-<i>n-C</i>₂₀}	<i>n-C</i> ₁₆ 18
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	n.d.	n.d.
Gimnospermes			
<i>xCupressocyparis leylandii</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	n.d.	n.d.
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	<i>n-C</i> _{16-<i>n-C</i>₁₈}	<i>n-C</i> ₁₆ 373
Plantes inferiors			
Pteridòfits ≡ Falgueres			
<i>Adiantum capillus-veneris</i>			
	Frondes	n.d.	n.d.
	Tijetes	<i>n-C</i> _{16-<i>n-C</i>₁₈}	<i>n-C</i> ₁₆ 71
Brïòfits ≡ Molses i hepàtiques			
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	n.d.	n.d.
Protists			
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	n.d.	n.d.

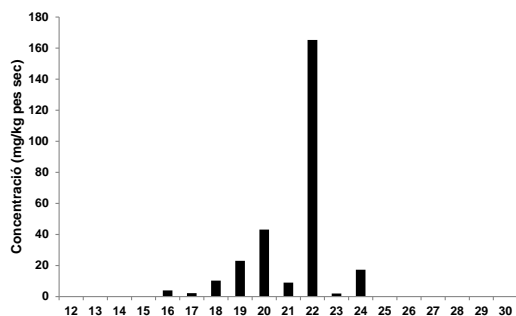
En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els ω-hidroxiàcilèsters del glicerol, diinsaturats, són més abundants en els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*) (2633 mg/kg de pes sec) i en les agulles del pi blanc (*Pinus halepensis*), tot i que en una quantitat força menor (373 mg/kg de pes sec).

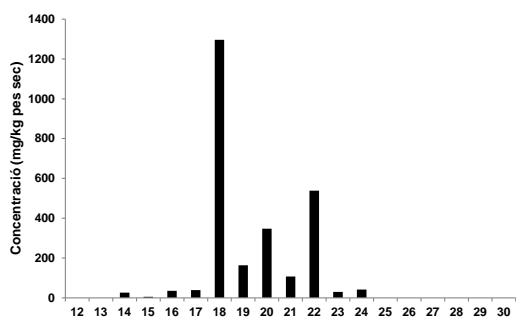
En la Figura 52 es mostren els histogrames de les concentracions dels ω -hidroxiacilèsters del glicerol, diinsaturats, en les mostres de plantes investigades.



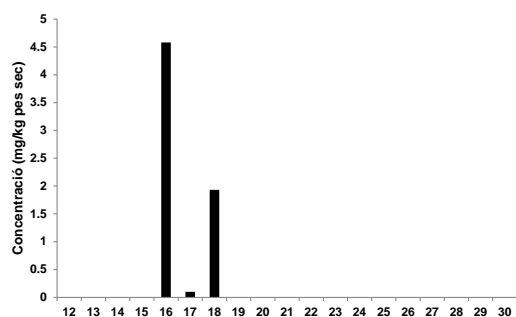
Fulles de la figuera (*Ficus carica*)



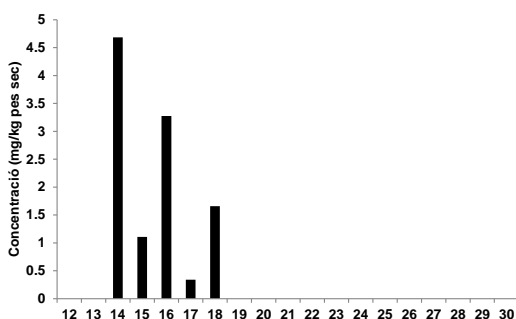
Tija del jonc marí (*Juncus maritimus*)



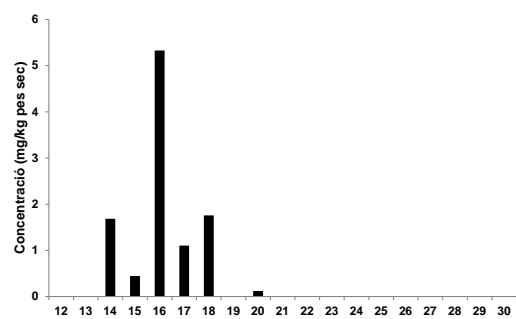
Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)



Fulles de l'olivera (*Olea europaea*)

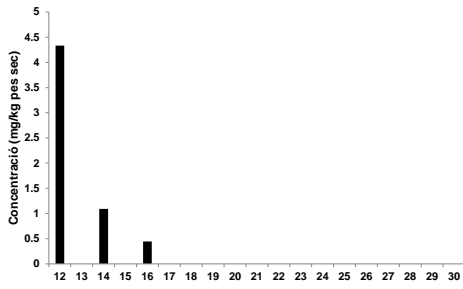


Inflorescències del canyís
(*Phragmites australis*)

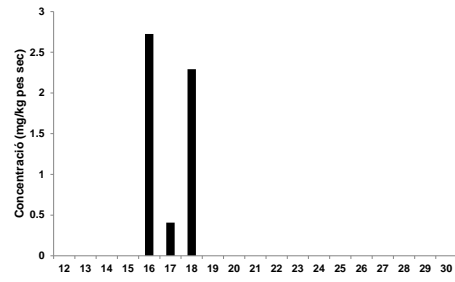


Fulles de l'àlber (*Populus alba*)

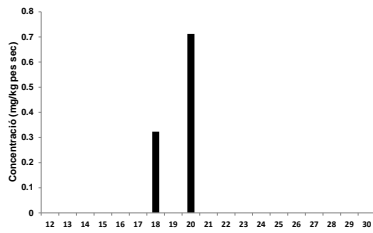
Figura 52. Distributions dels n - ω -hidroxiacilèsters del glicerol, diinsaturats, en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.



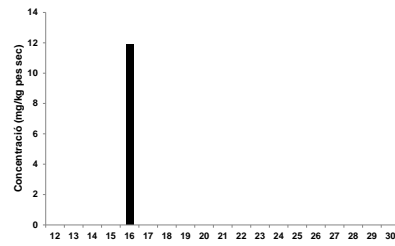
Fulles de la pollancre (*Populus nigra*)



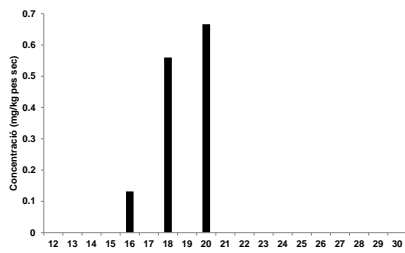
Fulles de la falsa acàcia
(*Robinia pseudoacacia*)



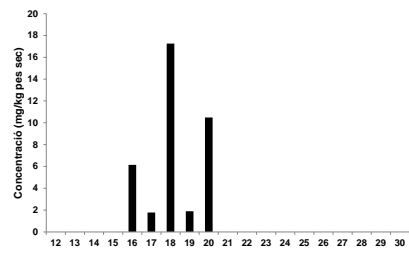
Fulles de la gavrera (*Rosa canina*)



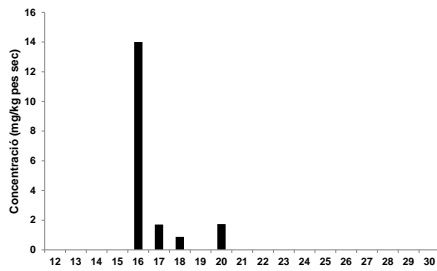
Inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*)



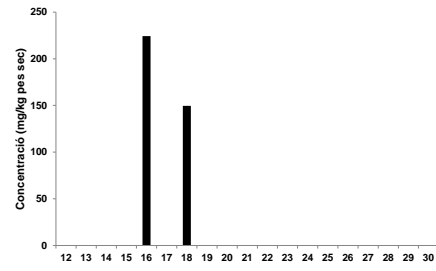
Tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



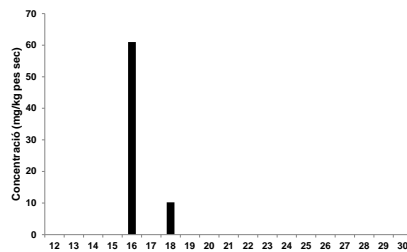
Fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



Fulles de l'om (*Ulmus minor*)



Agulles del pi blanc (*Pinus halepensis*)



Tigetes de la capil·lera (*Adiantum capillus-veneris*)

Figura 52. (Cont.)

Com en l'estudi de Marques *et al.* (2007) el predomini dels homòlegs de nombre parell d'àtoms de carboni d'aquesta sèrie de compostos és molt important (Figura 52). L'òrgan i la planta en què aquests monoacilglicerols d' ω -hidroxiàcids són més abundants, són els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*).

En la Figura 53 es mostra l'espectre de masses del (1-mono(22-hidroxicosadienil)glicerol) seleccionat com a representant de la família de compostos alifàtics n - ω -hidroxiacilèster del glicerol diinsaturat entre tots els homòlegs identificats en els extractes de les plantes estudiades. En tot cas, la posició de la insaturació en aquesta molècula és molt semblant a la present en els àcids carboxílics insaturats, però no s'ha establert.

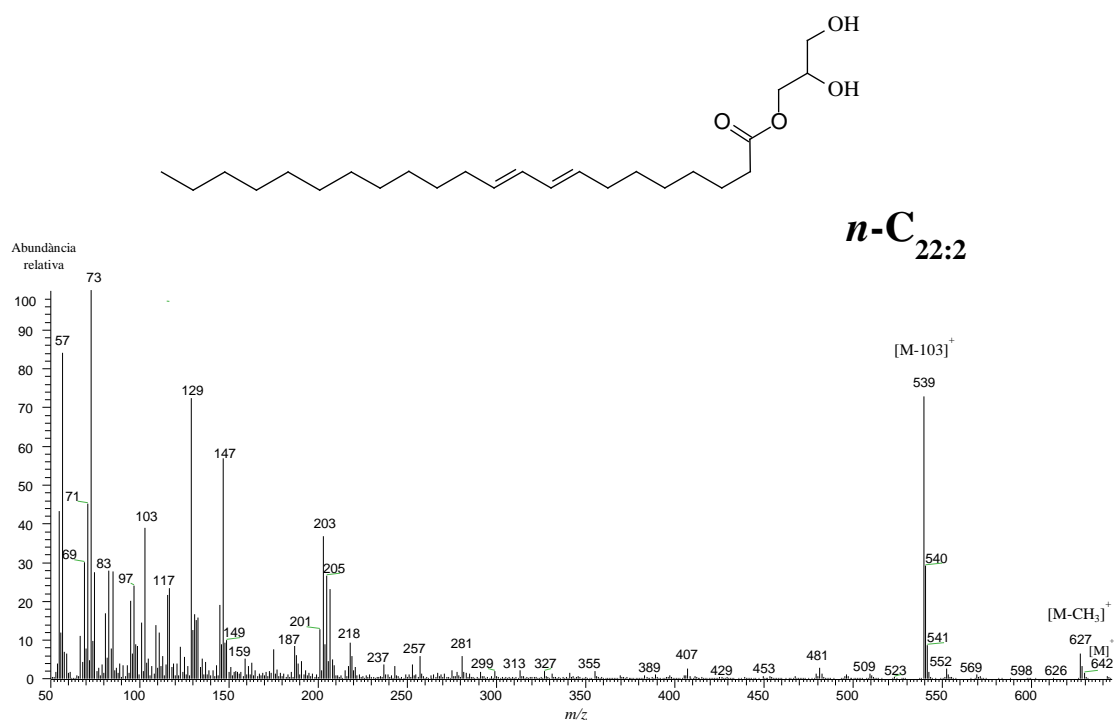


Figura 53. Espectre de masses d'un n - ω -hidroxiacilèster del glicerol diinsaturat (1-mono(22-hidroxicosadienil)glicerol) identificat en les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*). La posició d'ambdues insaturacions s'ha marcat per similitud als àcids insaturats més abundants i coneguts.

2.1.11.2. 1-Monoacilglicerols

S'ha distingit els que inclouen àcids grassos saturats dels que esterifiquen a la molècula de glicerol àcids grassos insaturats.

2.1.11.2.1. 1-Monoacilglicerols d'àcid gras saturat

La Taula 23 i la Figura 54 presenten els monoacilglicerols en els que la molècula de glicerol està èsterificada a un àcid gras saturat que han estat identificats en els teixits les parts aèries de les plantes estudiades i mostren com l'homòleg 1-monopalmitina (\equiv 2,3-dihidroxipropilhexadecanoat) fou sempre el més abundant en totes les distribucions d'abundància d'aquesta família de compostos.

Taula 23. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs 1-monoacilglicerols d'àcid gras saturat identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

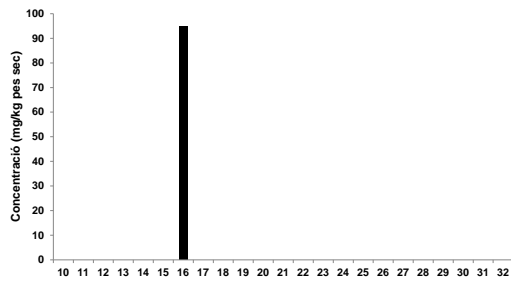
Espècie	Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors			
Angiospermes			
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	n.d.	n.d.
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₆	95
<i>Ficus carica</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₂ - <i>n</i> -C ₂₄	147
<i>Juncus maritimus</i>	Tija	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₃₀	706
	Fruits	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₃₀	1349
<i>Olea europaea</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₂ - <i>n</i> -C ₂₆	1
<i>Phragmites australis</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₂₄	76
	Inflorescències	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₂₆	80
<i>Populus alba</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₂ - <i>n</i> -C ₂₆	22
<i>Populus nigra</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₁₈	3
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₂₆	2
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₂₄	26
<i>Rosa canina</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₂₀	17
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₂₀	14
	Inflorescències	<i>n</i>-C₁₄-<i>n</i>-C₂₄	1496
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₂₆	9
	Inflorescències	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₂₈	204
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₂₀	123
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₂₂	58
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₀ - <i>n</i> -C ₂₂	9

En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

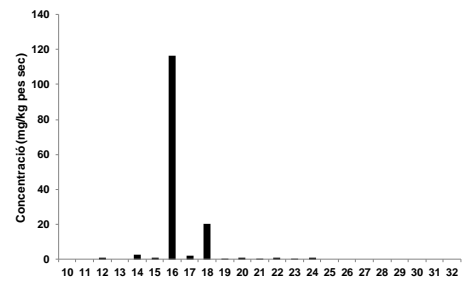
Taula 23. (Cont.)

Espècie		Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors				
Gimnospermes				
<i>xCupressocyparis leylandii</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₁₆	7
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₁₆	303
Plantes inferiors				
Pteridòfits = Falgueres				
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₁₆	103
	Tijetes	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₁₆	75
Briòfits = Molses i hepàtiques				
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₁₆	308
Protists				
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₁₆	31

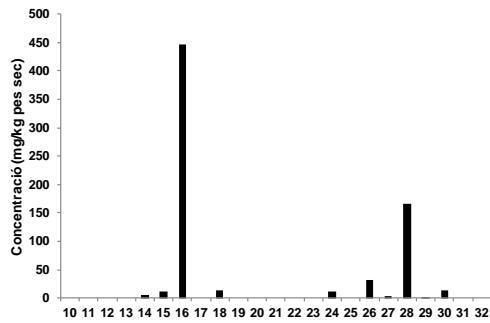
D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els 1-monoacilglicerols d'àcid gras saturat, són més abundants en les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*) (1496 mg/kg de pes sec) i en els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*) (1349 mg/kg de pes sec).



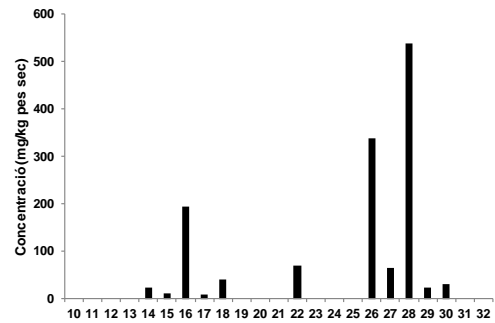
Fulles de la vidalba (*Clematis vitalba*)



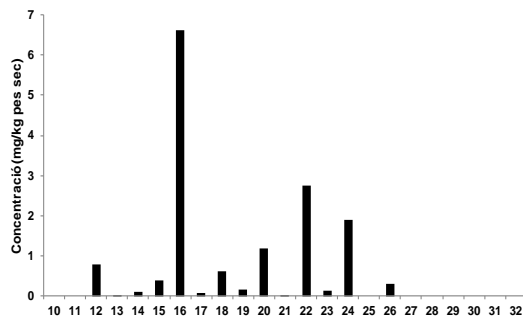
Fulles de la figuera (*Ficus carica*)



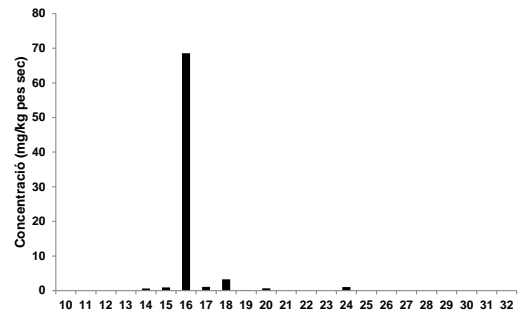
Tija del jonc marí (*Juncus maritimus*)



Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)

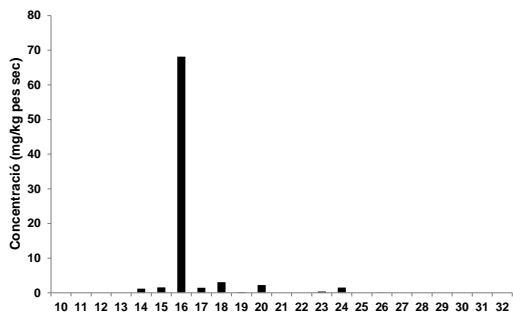


Fulles de l'olivera (*Olea europaea*)

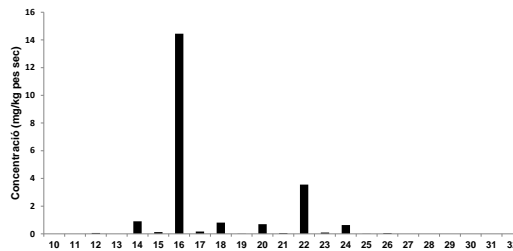


Fulles del canyís (*Phragmites australis*)

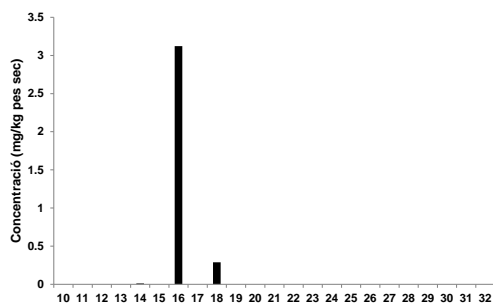
Figura 54. Distribucions dels 1-monoacilglicerols d'àcid gras saturat en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.



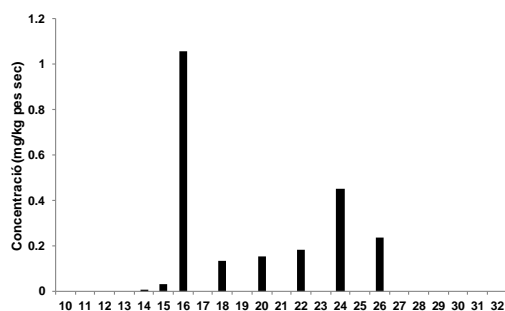
Inflorescències del canyís
(*Phragmites australis*)



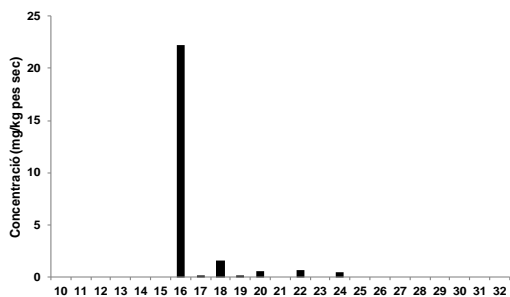
Fulles de l'àlber (*Populus alba*)



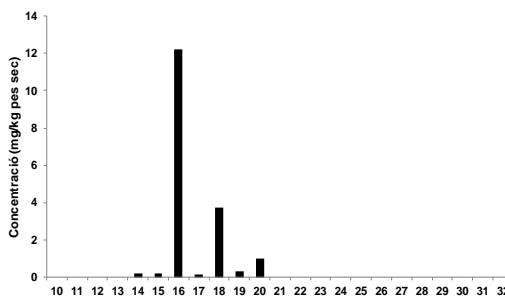
Fulles de la pollancre (*Populus nigra*)



Fulles de l'albercoquer (*Prunus armeniaca*)



Fulles de la falsa acàcia
(*Robinia pseudoacacia*)



Fulles de la gavrera (*Rosa canina*)

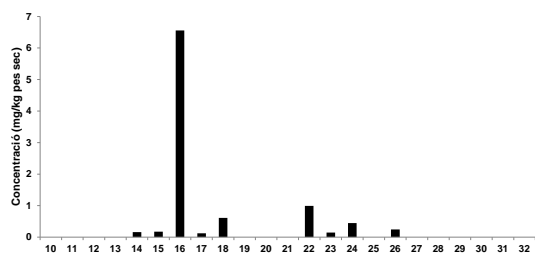


Fulles del saüc (*Sambucus nigra*)

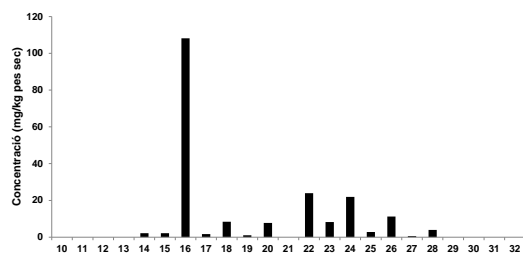


Inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*)

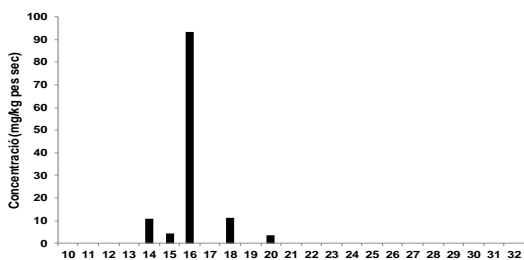
Figura 54. (Cont.)



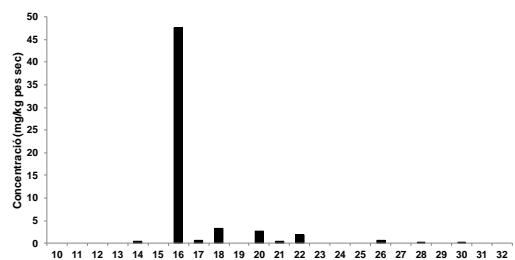
Tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



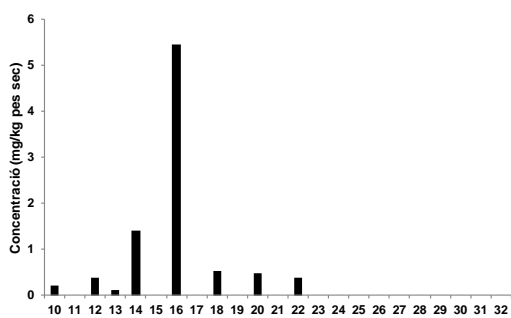
Fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



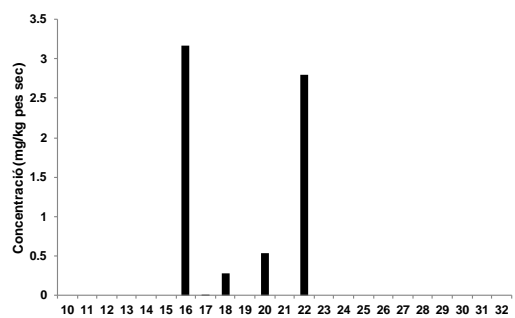
Fulletes del tamaríu (*Tamarix canariensis*)



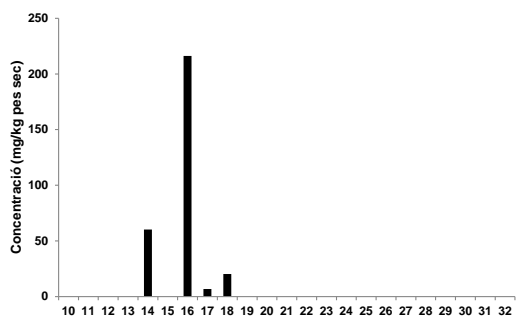
Fulles de l'om (*Ulmus minor*)



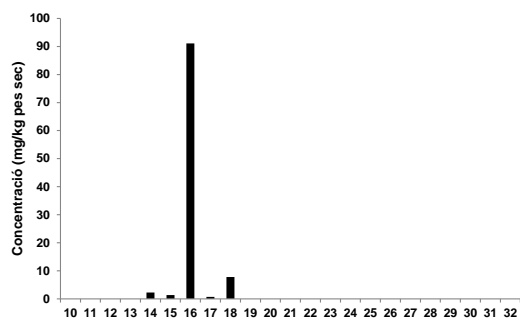
Fulles de la parra (*Vitis vinifera*)



Agulles del ginebró (*Juniperus communis*)

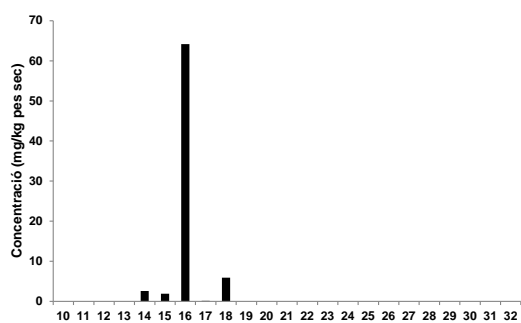


Agulles del pi blanc (*Pinus halepensis*)

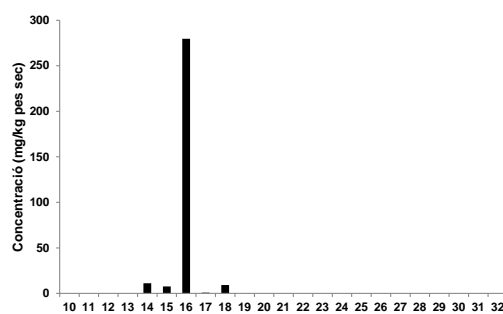


Frondes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)

Figura 54. (Cont.)



Tigetes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)



Fil·loides de la molsa dels pessebres
(*Pseudoscleropodium purum*)



Tal·lus del cinell (*Cladophora glomerata*)

Figura 54. (Cont.)

En la Figura 55 es mostra l'espectre de masses (IE 70 eV) de l' α -glicerilpalmitat (\equiv 1-monopalmitina; 2,3-bis-(OTMS) propil èster de l'àcid hexadecanoic; 1-monopalmitoilglicerol) (n -C₁₆) seleccionat com a representant de la família de compostos alifàtics 1-monoglicèrids d'àcid gras saturat entre tots els homòlegs identificats en els extractes de les plantes estudiades.

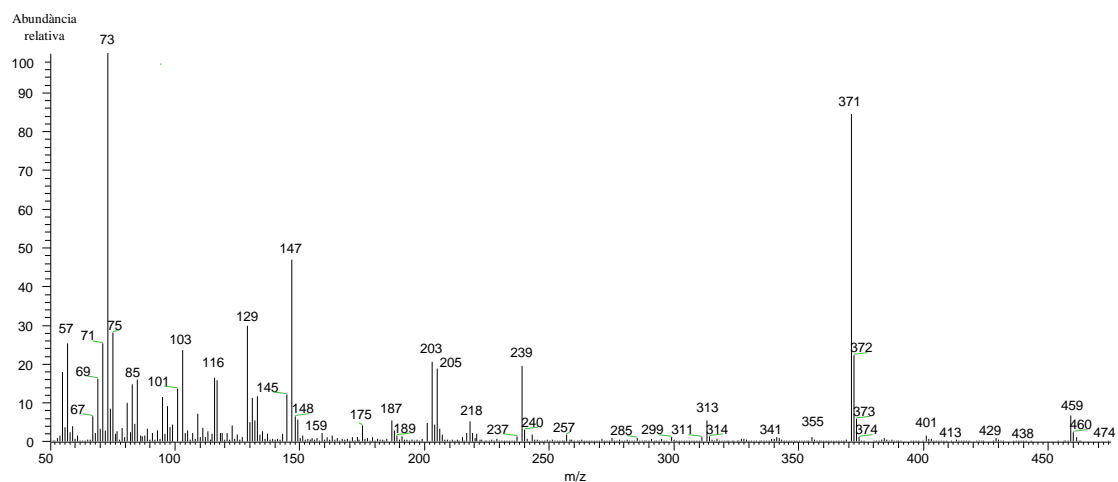
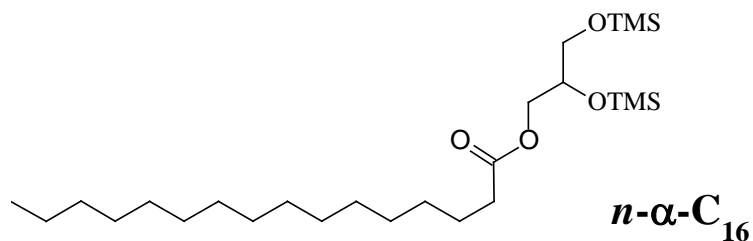


Figura 55. Espectre de masses del monoglicèrid d'àcid gras saturat 1-monopalmitina identificat en les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*).

L'EM està caracteritzat per la pèrdua del grup $\text{CH}_2\text{O}^+ - \text{SiMe}_3$ (m/z 103) a m/z 371 de l'àcid gras esterificat a la molècula de glicerol, pel ió $[\text{M}-15]^+$ que resulta de la pèrdua d'un radical metil pel grup silil i que és menys abundant, pel ió molecular, que és visible, i per altres ions més típics d'aquest tipus de molècules funcionalitzades a m/z 117, 129, 147, 203 i 205.

2.1.11.2.2. 1-Monoacilglicerols d'àcid gras insaturat

La Taula 24 presenta els intervals d'homòlegs i el que és un màxim de la distribució dels compostos 1-monoacilglicerols en les mostres de plantes estudiades. S'han identificat en totes gairebé totes les mostres estudiades.

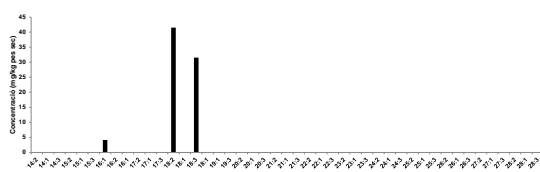
Taula 24. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs 1-monoacilglicerols d'àcid gras insaturat identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie	Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors			
Angiospermes			
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	n.d.	n.d.
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{18:3}	<i>n-C</i> _{18:2} 77
<i>Ficus carica</i>	Fulles	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{18:3}	<i>n-C</i> _{18:3} 51
<i>Juncus maritimus</i>	Tija	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{28:1}	<i>n-C</i> _{18:3} 238
	Fruits	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{18:1}	<i>n-C</i> _{16:1} 94
<i>Olea europaea</i>	Fulles	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{18:3}	<i>n-C</i> _{18:3} 10
<i>Phragmites australis</i>	Fulles	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{18:3}	<i>n-C</i> _{18:3} 44
	Inflorescències	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{18:1}	<i>n-C</i> _{18:2} 40
<i>Populus alba</i>	Fulles	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{20:1}	<i>n-C</i> _{18:2} 0,5
<i>Populus nigra</i>	Fulles	<i>n-C</i> _{18:1}	<i>n-C</i> _{18:1} 1,8
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{18:3}	<i>n-C</i> _{18:3} 14
<i>Rosa canina</i>	Fulles	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{18:3}	<i>n-C</i> _{18:2} 9
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles	<i>n-C</i> _{16:2} - <i>n-C</i> _{18:3}	<i>n-C</i> _{16:2} 41
	Inflorescències	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{20:1}	<i>n-C</i> _{18:2} 3401
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{18:3}	<i>n-C</i> _{18:3} 9,2
	Inflorescències	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{22:1}	<i>n-C</i> _{18:2} 90
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{18:3}	<i>n-C</i> _{18:2} 10
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{18:3}	<i>n-C</i> _{16:1} 25
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{18:3}	<i>n-C</i> _{18:3} 4
Gimnospermes			
<i>×Cupressocyparis leylandii</i>	Fulles	n.d.	n.d.
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{18:3}	<i>n-C</i> _{16:1} 10
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{18:3}	<i>n-C</i> _{16:1} 356
Plantes inferiors			
Pteridòfits ≡ Falgueres			
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{18:3}	<i>n-C</i> _{18:2} 135
	Tijetes	<i>n-C</i> _{18:2} - <i>n-C</i> _{18:3}	<i>n-C</i> _{18:2} 96
Brïòfits ≡ Molses i hepàtiques			
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{18:3}	<i>n-C</i> _{18:2} 314
Protists			
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	<i>n-C</i> _{16:1} - <i>n-C</i> _{18:1}	<i>n-C</i> _{16:1} 44

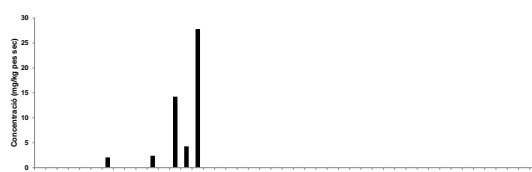
En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els 1-monoacilglicerols d'àcid gras insaturat, són més abundants en les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*) (3401 mg/kg de pes sec) i en les agulles del pi blanc (*Pinus halepensis*) (356 mg/kg de pes sec).

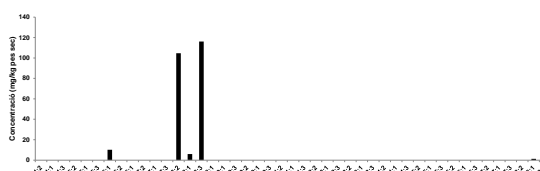
Les següents distribucions mostren les concentracions relatives d'aquests compostos en els extractes de les plantes analitzades (Fig. 56).



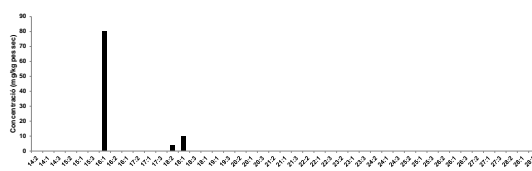
Fulles de la vidalba (*Clematis vitalba*)



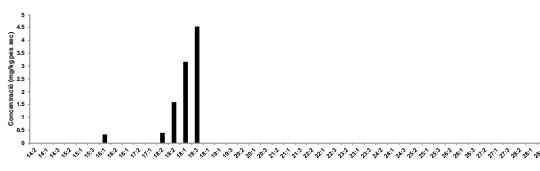
Fulles de la figuera (*Ficus carica*)



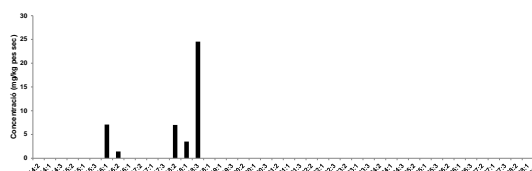
Tija del jonc marí (*Juncus maritimus*)



Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)

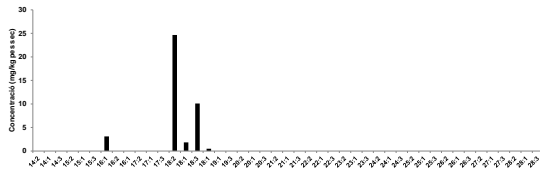


Fulles de l'olivera (*Olea europaea*)

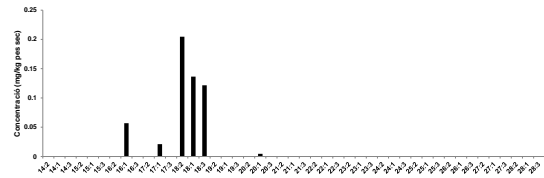


Fulles del canyís (*Phragmites australis*)

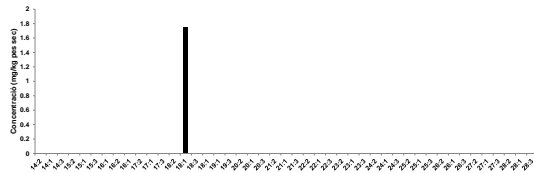
Figura 56. Distribucions dels 1-monoacilglicerols d'àcid gras insaturat en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.



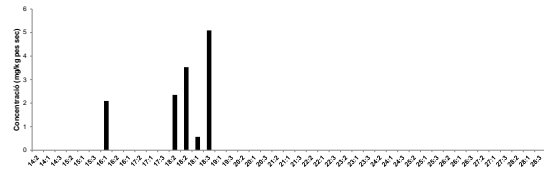
Inflorescències del canyís
(*Phragmites australis*)



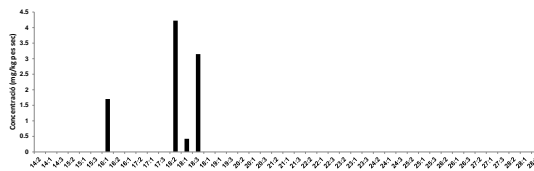
Fulles de l'àlber (*Populus alba*)



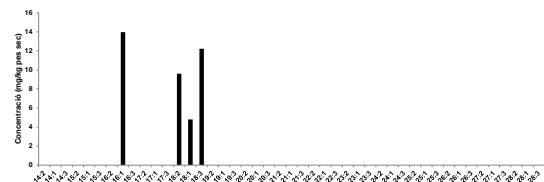
Fulles de la pollancre (*Populus nigra*)



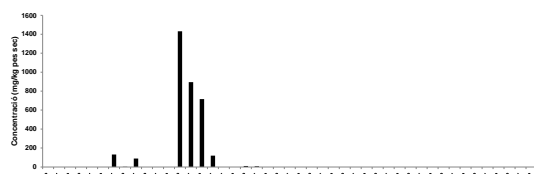
Fulles de la falsa acàcia
(*Robinia pseudoacacia*)



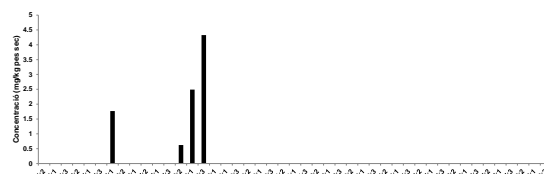
Fulles de la gavrera (*Rosa canina*)



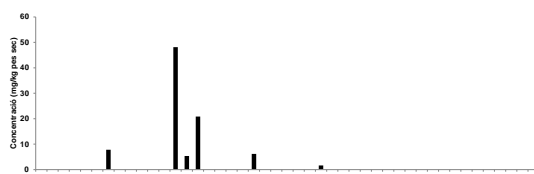
Fulles del saüc (*Sambucus nigra*)



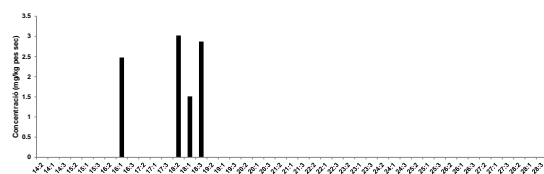
Inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*)



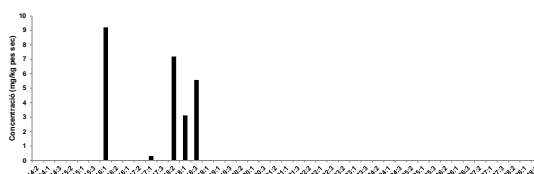
Tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



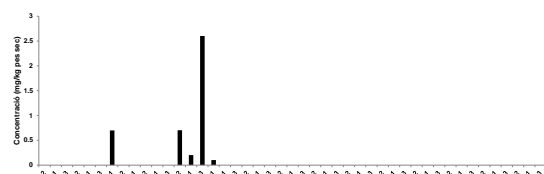
Fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



Fulletes del tamarü (*Tamarix canariensis*)

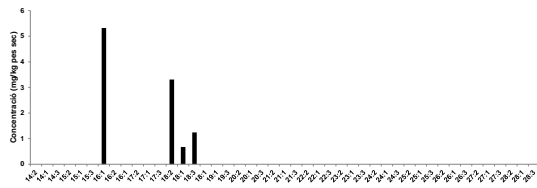


Fulles de l'om (*Ulmus minor*)

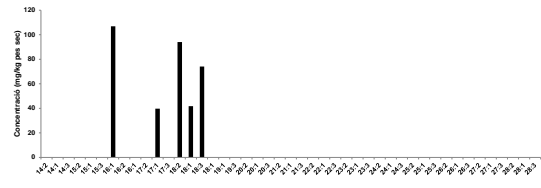


Fulles de la parra (*Vitis vinifera*)

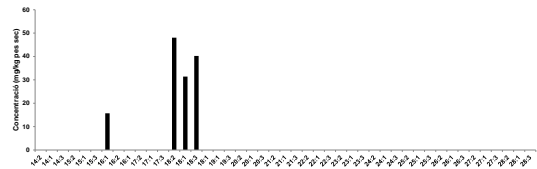
Figura 56. (Cont.)



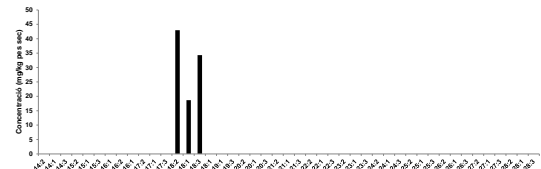
Agulles del ginebró (*Juniperus communis*)



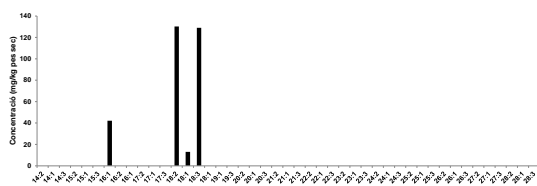
Agulles del pi blanc (*Pinus halepensis*)



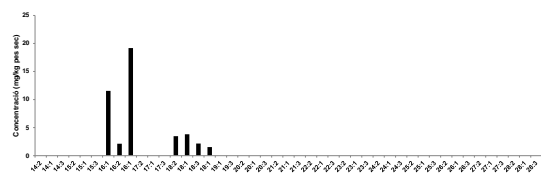
Frondes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)



Tigetes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)



Fil·loides de la molsa dels pessebres
(*Pseudoscleropodium purum*)



Tal·lus del cinell (*Cladophora glomerata*)

Figura 56. (Cont.)

2.1.11.3. 2-Monoacilglicerols

2.1.11.3.1. 2-Monoacilglicerols d'àcid gras saturat

La principal dificultat a l'hora de identificar aquests compostos resideix en el fet que la major part dels homòlegs coelueixen amb els alcohols primaris, els *n*-alcan-1-ols.

En la Taula 25 i en la Figura 57 s'observa com el perfil d'aquest subtipus de monoacilglicèrids està dibuixat essencialment pel membre l'àcid gras saturat èsterificat del qual té 16 àtoms de carboni, la 2-monopalmitina (1,3-dihidroxipropil hexadecanoat; β -C_{16:0}). En els teixits de la tija i els fruits i les inflorescències de les plantes superiors que són macròfits emergits com el jonc marí (*Juncus maritimus*) i el jonc boval (*Scirpus holoschoenus*), l'histograma de freqüències és bimodal i a més d'un màxim situat en el α -C_{16:0}, n'hi ha un altre en l'homòleg l'àcid gras del qual té 28 àtoms de carboni (2,3-dihidroxipropil octacosanoat; β -C_{28:0}), en el primer cas, i 24 àtoms de carboni en el segon (2,3-dihidroxipropil tetracosanoat; β -C_{24:0}).

En aquestes dues mateixes plantes, s'observa com la concentració d'aquests compostos sempre és més gran en les estructures relacionades amb el desenvolupament de la reproducció, els fruits i les inflorescències, que no pas en les de naturalesa fotosintètica com la tija i les fulles. En el jonc marí, els 1-monoacilglicerols són unes 5 vegades més abundants en els fruits que en la tija (2292 i 493 mg/kg de pes sec, respectivament) i en el jonc boval, 25 vegades més abundants en les inflorescències que en la tija (179 i 7 mg/kg de pes sec). En el saüc (*Sambucus nigra*) s'observa el mateix fenomen i de les inflorescències s'extragueren 26 vegades més 1-monoglicèrids que de les fulles (904 i 35 mg/kg de pes sec, respectivament).

Taula 25. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs 2-monoacilglicerols d'àcid gras saturat identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie		Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors				
Angiospermes				
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	<i>n</i> -C ₁₆	<i>n</i> -C ₁₆	3,6
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₆	<i>n</i> -C ₁₆	18
<i>Ficus carica</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₁₈	41
<i>Juncus maritimus</i>				
	Tija	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₈	493
	Fruits	<i>n</i>-C₁₆-<i>n</i>-C₃₀	<i>n</i>-C₂₈	2292
<i>Olea europaea</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₂₄	<i>n</i> -C ₂₂	7
<i>Phragmites australis</i>				
	Fulles	<i>n</i> -C ₁₅ - <i>n</i> -C ₂₀	<i>n</i> -C ₁₆	30
	Inflorescències	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₂₄	<i>n</i> -C ₁₆	11
<i>Populus alba</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₂₆	<i>n</i> -C ₂₂	19
<i>Populus nigra</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₁₆	0,9
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₆	<i>n</i> -C ₁₆	0,2
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₂₄	<i>n</i> -C ₁₆	17
<i>Rosa canina</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₁₆	2,4
<i>Sambucus nigra</i>				
	Fulles	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₁₆	35
	Inflorescències	<i>n</i> -C ₁₆	<i>n</i> -C ₁₆	904
<i>Scirpus holochoenus</i>				
	Tija	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₂₄	<i>n</i> -C ₁₆	6,9
	Inflorescències	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₄	179
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₂₂	<i>n</i> -C ₁₆	72
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₁₄	30
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	<i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₁₆	<i>n</i> -C ₁₆	2
Gimnospermes				
<i>Cupressocyparis leylandii</i>	Fulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	<i>n</i> -C ₁₆	<i>n</i> -C ₁₆	19
Plantes inferiors				
Pteridòfits = Falgueres				
<i>Adiantum capillus-veneris</i>				
	Frondes	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₁₆	61
	Tijetes	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₁₆	44
Brïofits = Molses i hepàtiques				
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₁₆	155
Protists				
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	<i>n</i> -C ₁₆ - <i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₁₆	200

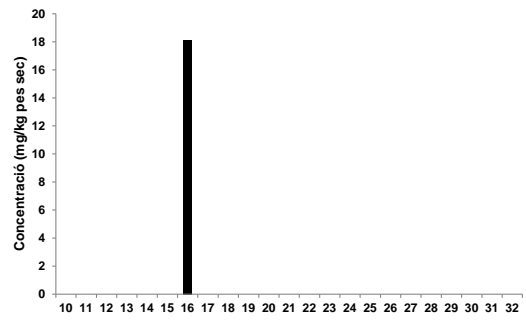
En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els 2-monoacilglicerols d'àcid gras saturat, són més abundants en els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*) (2292 mg/kg de pes sec) i en les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*) (904 mg/kg de pes sec).

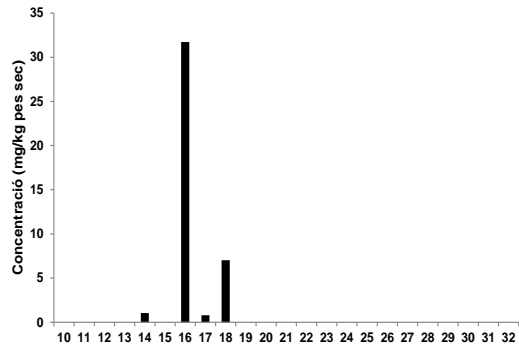
A sota, es mostra les distribucions dels 2-monoacilglicerols en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades (Figura 57).



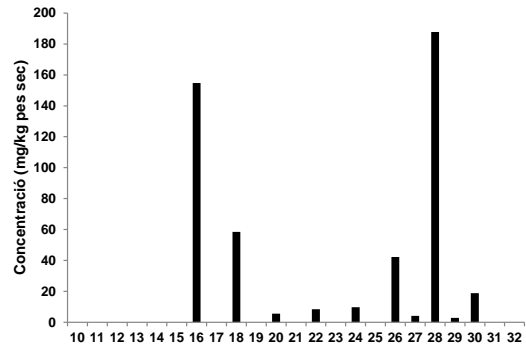
Fruits de *Cannabis sativa*



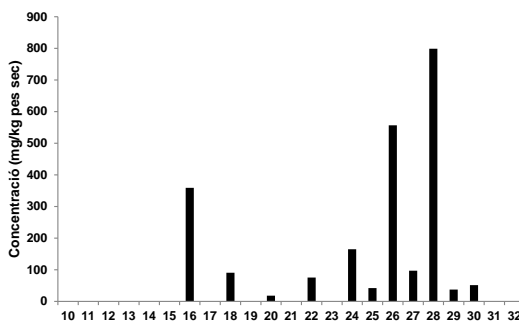
Fulles de la vidalba (*Clematis vitalba*)



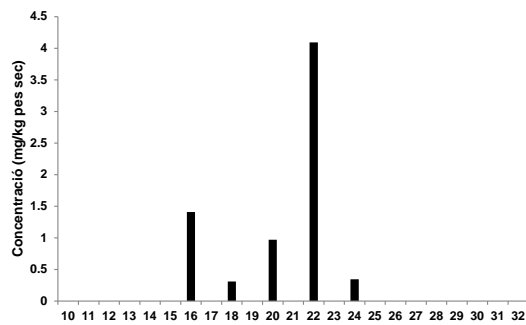
Fulles de la figuera (*Ficus carica*)



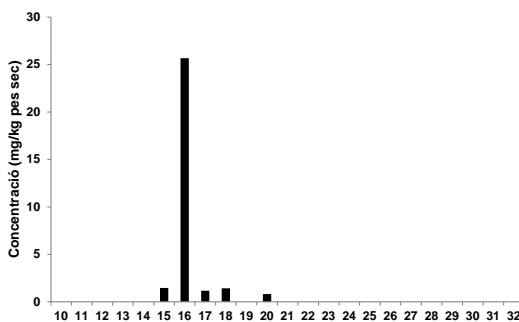
Tija del jonc marí (*Juncus maritimus*)



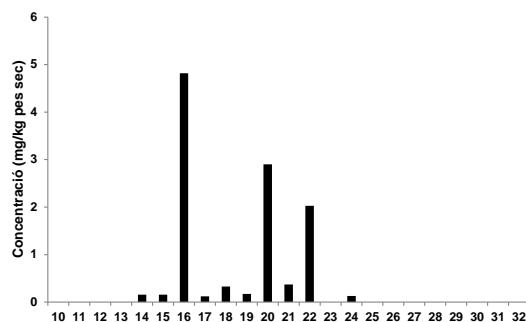
Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)



Fulles de l'olivera (*Olea europaea*)

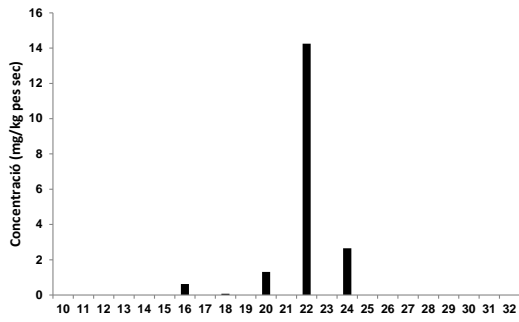


Fulles del canyís (*Phragmites australis*)

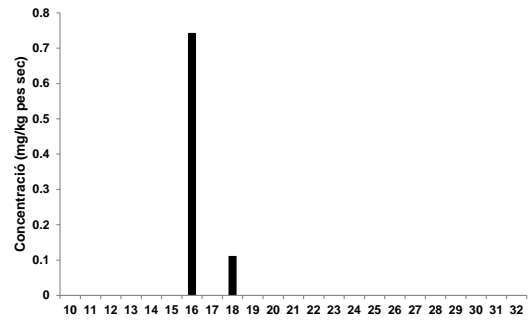


Inflorescències del canyís
(*Phragmites australis*)

Figura 57. Distributions dels 2-monoacilglicerols en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.



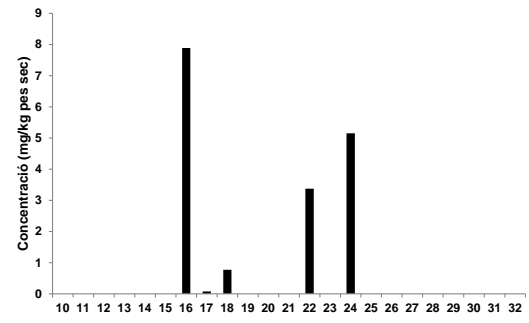
Fulles de l'álber (*Populus alba*)



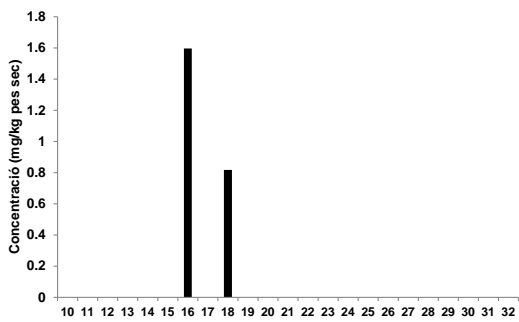
Fulles de la pollancre (*Populus nigra*)



Fulles de l'albercoquer (*Prunus armeniaca*)



Fulles de la falsa acàcia
(*Robinia pseudoacacia*)

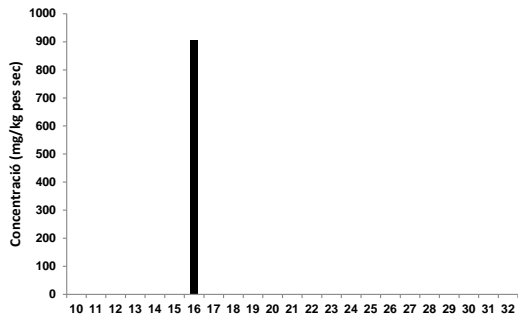


Fulles de la gavarrera (*Rosa canina*)

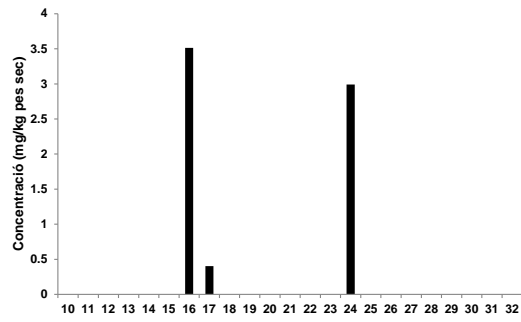


Fulles del saüc (*Sambucus nigra*)

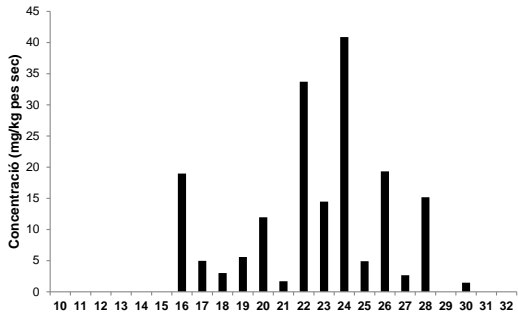
Figura 57. (Cont.)



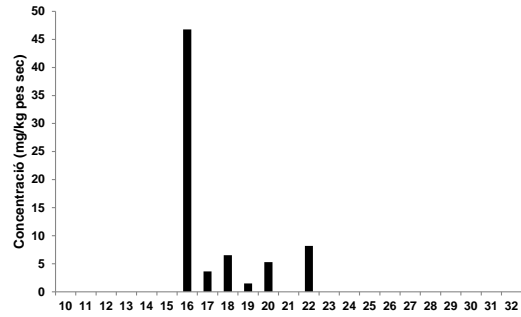
Inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*)



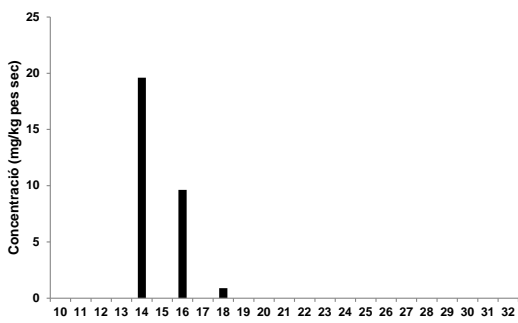
Tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



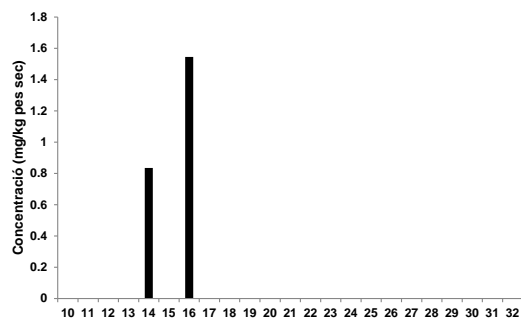
Fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



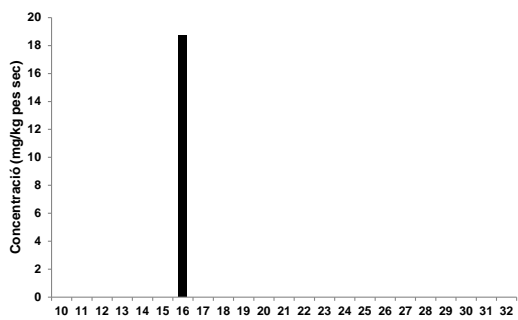
Fulletes del tamarü (*Tamarix canariensis*)



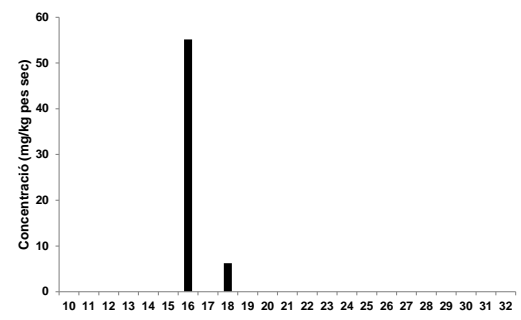
Fulles de l'om (*Ulmus minor*)



Fulles de la parra (*Vitis vinifera*)

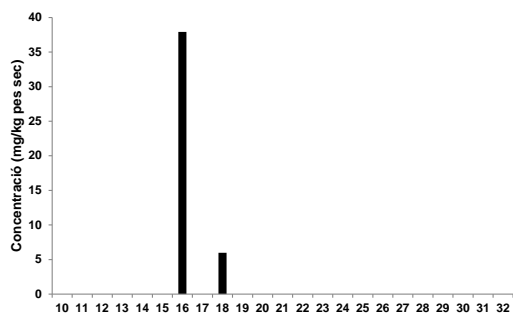


Agulles del pi blanc (*Pinus halepensis*)



Frondes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)

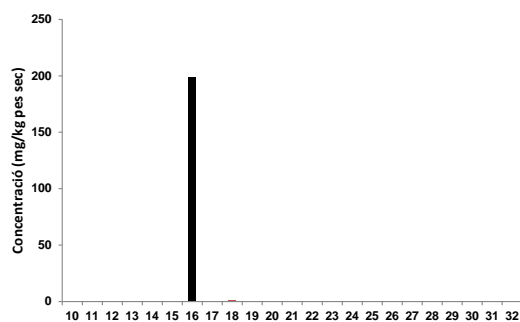
Figura 57. (Cont.)



Tigetes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)



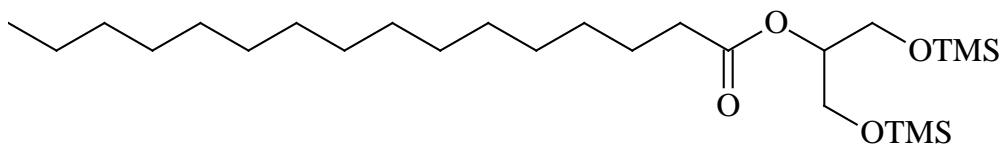
Fil·loides de la molsa dels pessebres
(*Pseudoscleropodium purum*)



Tal·lus del cinell (*Cladophora glomerata*)

Figura 57. (Cont.)

En la Figura 58 es mostra l'espectre de masses (IE 70 ev) del β -glicerilpalmitat (\equiv 2-monopalmitina; 1,3-bis-(OTMS) propil èster de l'àcid hexadecanoic; 2-monopalmitoilglicerol) (n -C₁₆) seleccionat com a representant de la família de compostos alifàtics β -monoglicèrids d'àcid gras saturat entre tots els homòlegs identificats en els extractes de les plantes estudiades.



***n*-β-C₁₆**

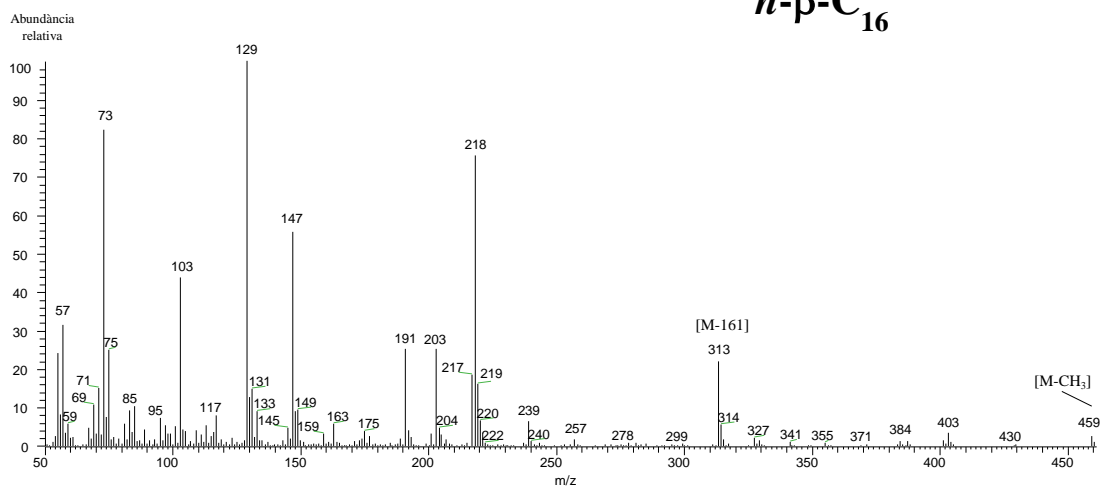


Figura 58. Espectre de masses del monoglicèrid d'àcid gras saturat 2-monopalmitina identificat en les fulles del saüc (*Sambucus nigra*).

Es caracteritza pel pic base a m/z 129 i els ions m/z 73, 103 i 147 típics dels compostos amb grups alcohol sililats i d'altra banda pels ions m/z 191, 203 i 218. També és molt característic d'aquests compostos la pèrdua $[M-161]^+$. El ió molecular es perd i el fragment $[M-15]^+$ és molt poc abundant.

2.1.11.3.2. 2-Monoacilglicerols d'àcid gras insaturat

Aquestes molècules insaturades inclouen sempre, en les mostres de plantes analitzades, àcids grassos mono-, di- i triinsaturats de 16 i 18 àtoms de carboni (Taula 26).

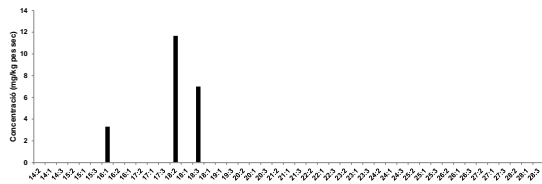
Taula 26. Descripció de la sèrie de compostos homòlegs 2-monoacilglicerols d'àcid gras insaturat identificada en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie		Interval d'homòlegs	C _{màx.}	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors				
Angiospermes				
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	n..d.	n..d.	n..d.
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{18:3}	<i>n</i> -C _{18:2}	22
<i>Ficus carica</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{18:2}	<i>n</i> -C _{18:2}	14
<i>Juncus maritimus</i>				
	Tija	<i>n</i> -C _{18:2} - <i>n</i> -C _{18:1}	<i>n</i> -C _{18:2}	133
	Fruits	<i>n</i>-C_{16:1}-<i>n</i>-C_{18:2}	<i>n</i>-C_{18:1}	1511
<i>Olea europaea</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{18:2} - <i>n</i> -C _{20:1}	<i>n</i> -C _{18:1}	4
<i>Phragmites australis</i>				
	Fulles	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{18:2}	<i>n</i> -C _{18:3}	41
	Inflorescències	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{18:2}	<i>n</i> -C _{18:2}	50
<i>Populus alba</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{20:1}	<i>n</i> -C _{18:2}	2,8
<i>Populus nigra</i>	Fulles	n..d.	n..d.	n..d.
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	n..d.	n..d.	n..d.
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{18:1}	<i>n</i> -C _{18:2}	13
<i>Rosa canina</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{16:1}	<i>n</i> -C _{16:1}	0,9
<i>Sambucus nigra</i>				
	Fulles	<i>n</i> -C _{16:2} - <i>n</i> -C _{18:2}	<i>n</i> -C _{18:2}	138
	Inflorescències	<i>n</i> -C _{18:1} - <i>n</i> -C _{18:3}	<i>n</i> -C _{16:1}	63
<i>Scirpus holochoenus</i>				
	Tija	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{18:1}	<i>n</i> -C _{18:2}	3
	Inflorescències	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{18:1}	<i>n</i> -C _{18:2}	37
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{18:1}	<i>n</i> -C _{18:2}	164
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{18:1}	<i>n</i> -C _{16:1}	11
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	<i>n</i> -C _{16:1}	<i>n</i> -C _{16:1}	0,7
Gimnospermes				
<i>xCupressocyparis leylandii</i>	Fulles	n..d.	n..d.	n..d.
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	n..d.	n..d.	n..d.
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	n..d.	n..d.	n..d.
Plantes inferiors				
Pteridòfits = Falgueres				
<i>Adiantum capillus-veneris</i>				
	Frondes	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{18:2}	<i>n</i> -C _{18:2}	120
	Tijetes	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{18:2}	<i>n</i> -C _{18:2}	140
Brüofits = Molses i hepàtiques				
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{18:2}	<i>n</i> -C _{18:2}	743
Protists				
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	<i>n</i> -C _{16:1} - <i>n</i> -C _{18:2}	<i>n</i> -C _{16:1}	45

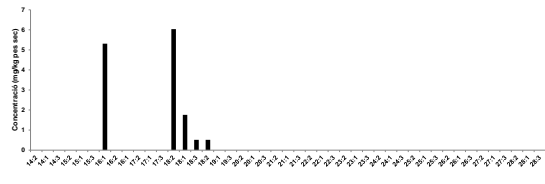
En negreta s'indica la planta en què aquests compostos són més abundants

D'entre totes les mostres de plantes estudiades, els 1-monoacilglicerols d'àcid gras saturat, són més abundants en els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*) (1349 mg/kg de pes sec) i en els fil·loides de la molsa *Pseudoscleropodium purum* (743 mg/kg de pes sec).

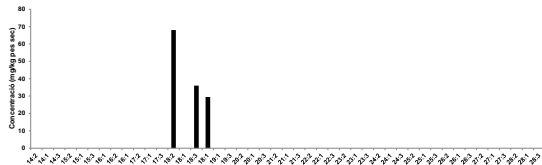
Les següents distribucions mostren les concentracions relatives d'aquests compostos en els extractes de les plantes analitzades (Fig. 59).



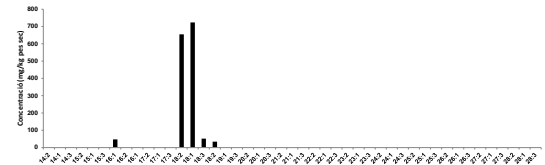
Fulles de la vidalba (*Clematis vitalba*)



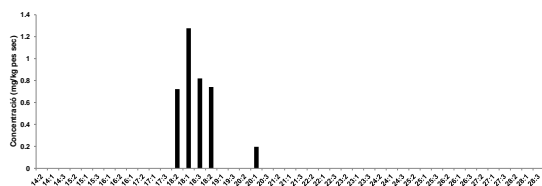
Fulles de la figuera (*Ficus carica*)



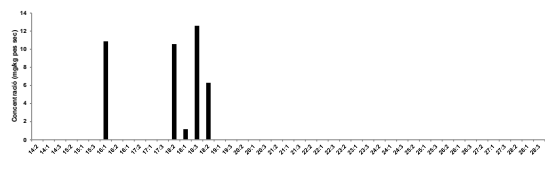
Tija del jonc marí (*Juncus maritimus*)



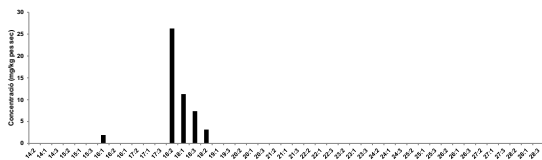
Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)



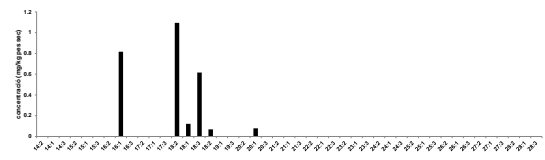
Fulles de l'olivera (*Olea europaea*)



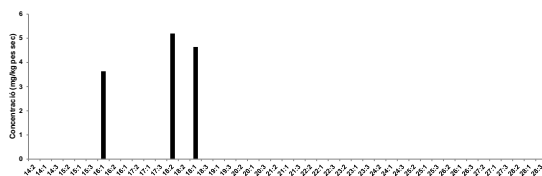
Fulles del canyís (*Phragmites australis*)



Inflorescències del canyís
(*Phragmites australis*)



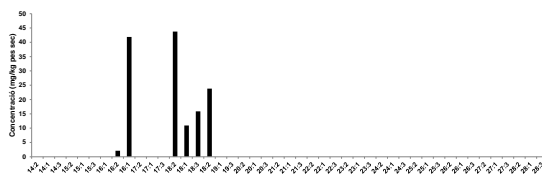
Fulles de l'àlber (*Populus alba*)



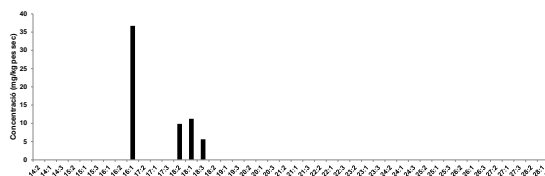
Fulles de la falsa acàcia
(*Robinia pseudoacacia*)



Fulles de la garrera (*Rosa canina*)

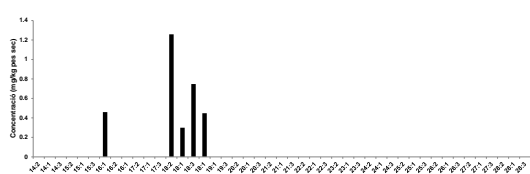


Fulles del saüc (*Sambucus nigra*)

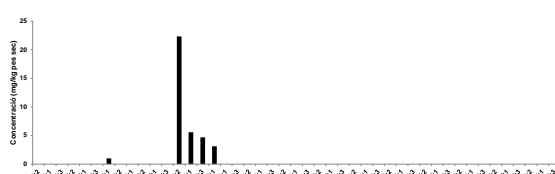


Inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*)

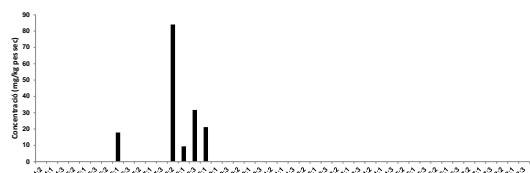
Figura 59. Distribucions dels 2-monoacilglicerols d'àcid gras insaturat en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.



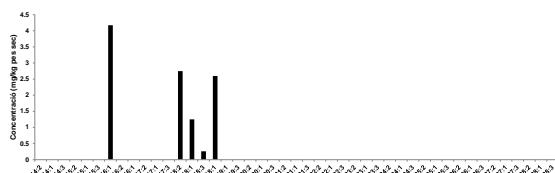
Tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



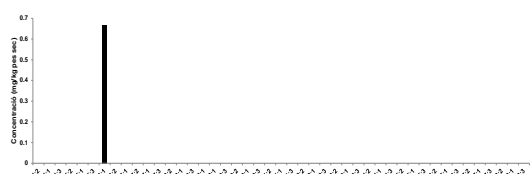
Fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



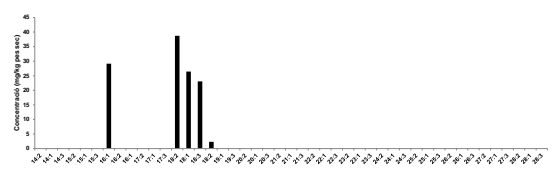
Fulletes del tamariu (*Tamarix canariensis*)



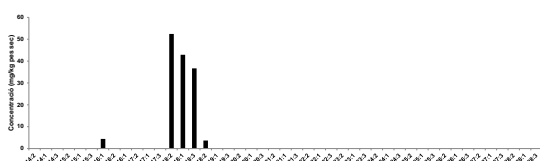
Fulles de l'om (*Ulmus minor*)



Fulles de la parra (*Vitis vinifera*)



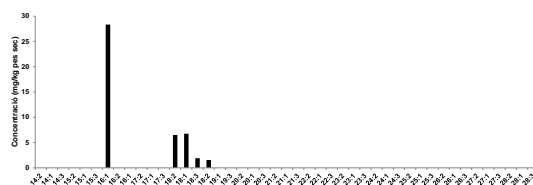
Frondes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)



Tigetes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)



Fil·loides de la molsa dels pessebres
(*Pseudoscleropodium purum*)



Tal·lus del cinell (*Cladophora glomerata*)


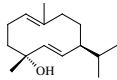
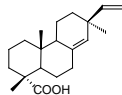
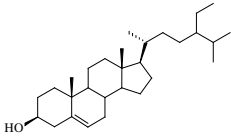
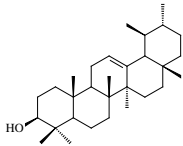
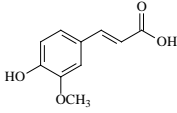
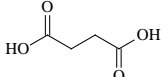
Figura 59. (Cont.)

Aquests compostos han estat descrits molt poques vegades en plantes.

2.2. Compostos alicíclics i aromàtics

Els compostos químics que es discuteixen en aquest capítol, que són de naturalesa alicíclica, inclouen tots aquells que contenen cicles no aromàtics en la seva estructura i, d'altra banda, els aromàtics que contenen anells amb dobles enllaços conjugats de tipus benzè.

L'estructura dels compostos alicíclics que més sovint han estat identificats en les plantes estudiades en aquest treball es mostra a continuació (Figura 57). S'hi ha afegit el de la classe que s'ha anomenat *Altres metabòlits* tot i que la seva naturalesa química estructural no inclogui cicles.

I		Monoterpens (α -Pinè, C ₁₀) [†]
II		Sesquiterpens (germacrè D-4-ol, C ₁₅)
III		Diterpens (Àcid pimàric, C ₂₀)
III		Esterols (β -sitosterol, C ₂₉)
IV		Triterpenoides pentacíclics (α -amirina, C ₃₀)
V		Compostos fenòlics (àcid <i>trans</i> -ferúlic)
VI		Altres metabòlits (àcid succínic)

[†]L'estructura escollida és la del component que es presenta més freqüentment en les mostres de plantes estudiades o bé hi és, més abundant.

Figura 60. Estructures de naturalesa alicíclica més freqüentment identificades, o bé més abundants, en les mostres de plantes estudiades en aquesta tesi.

2.2.1. Terpens

Els terpens, són la classe de molècules amb una presència més estesa entre les plantes. Se n'han descrit uns 5000. En la major part dels estudis que els han avaluat, els aïllen dels olis essencials després d'un procés d'extracció per hidrodestil·lació.

La quantitat total d'aquests compostos és variable tal i com es pot veure més endavant en alguna de les plantes investigades en aquesta tesi.

La seva estructura, es basa en un nombre definit d'unitats de 2-metil-1,3-butadiè (Figura 61), o isoprè, el monòmer estructural de 5 àtoms de carboni a partir del qual es construeixen tota la resta $(C_5)_n$. Així, es tracta d'hidrocarburs que originàriament contenen un o més dobles enllaços.

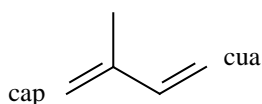


Figura 61. Unitat d'isoprè amb què es construeixen tots els terpens.

Es classifiquen en funció del nombre d'unitats d'isoprè incorporades en l'esquelet bàsic de la molècula en qüestió i llavors es constitueixen de manera natural, les següents classes: hemiterpens (C_5H_8), monoterpens, formats per 2 unitats d'isoprè i 10 àtoms de carboni ($C_{10}H_{16}$), sesquiterpens (3 isoprens; 15 àt. de C.) ($C_{15}H_{24}$), diterpens (4 isoprens; 20 àt. de C.) ($C_{20}H_{32}$), sesterterpens (5 isoprens; 25 àt. de C.) ($C_{25}H_{40}$), triterpens (6 isoprens; 30 àt. de C.; 2 unitats C_{15}) ($C_{30}H_{48}$) i tetraterpens, anomenats també carotenoides (8 isoprens; 40 àt. de C.; 2 unitats C_{20}) ($C_{40}H_{56}$).

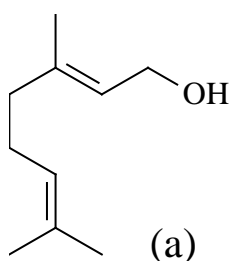
Els monoterpens i sesquiterpens són els principals components dels olis essencials de les plantes mentre que els diterpens, sesterpens, triterpens i carotenoides estan presents de manera abundant en les secrecions com les resines, les ceres i les gomes.

En els monoterpens, sesquiterpens, diterpens i sesterpens, les unitats d'isoprè, estan habitualment unides de tal manera que la regió del cap d'una està enllaçat a la cua de la següent. En els triterpens i els carotenoides, les unitats estan unides, en el centre de la molècula, sovint ho és a través del cap. La identificació d'aquests compostos s'ha fet a través dels espectres de masses amb l'ajut dels que s'inclouen en la base de dades NIST i els que descriu Adams (1995).

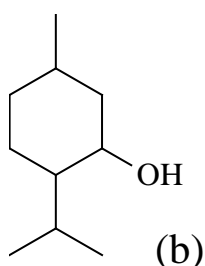
2.2.1.1. Monoterpens

Els monoterpens són compostos naturals amb un esquelet constituït per 10 àtoms de carboni. La major part d'ells són hidrocarburs insaturats però s'anomenen monoterpenoides quan estan oxigenats a través de la incorporació en l'estructura de grups funcionals alcohols, cetones i àcids carboxílics. Se n'han identificat més de 400 de diferents.

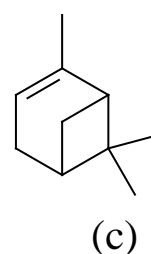
N'hi ha que són lineals com el geraniol i d'altres són monocíclics com el mentol o bé bicíclics com l' α -pinè (Figura 62).



Geraniol



Mentol



α -Pinè

Figura 62. Estructura d'alguns monoterpens amb esquelet lineals (a), monocíclic (b) i bicíclics (c).

En una metaanàlisi recent en la que es varen compilar uns 1400 perfils de monoterpènoides d'unes 160 espècies d'arbres pertanyents a 43 gèneres (Geron *et al.*, 2000) es va concloure que hi havia 14 monoterpens que es presentaven més freqüentment que no pas els altres en aquelles plantes. Es tractava del Δ^3 -carè, *d*-limonè, mircè, α -pinè, β -pinè, sabinè, camfè, β -felandrè, l' α -tujè, terpinolè, α -terpinè, γ -terpinè, *p*-cimè, i *trans*-ocimè.

En varies de les mostres estudiades, aquests compostos no hi són o bé tenen una concentració molt petita degut al fet que la tècnica d'extracció utilitzada (CG-EM) és més adequada pels components semivolàtils mentre que els que són més volàtils es perden degut al procés de concentració de les mostres i d'altra banda, en les condicions experimentals emprades no permet un rendiment de separació adequat. En d'altres casos, com per exemple en el ginebró (*J. communis*) si que s'ha pogut identificar-los i quantificar-los perquè en els teixits originals de la planta hi són probablement més abundants.

Així, en la taula següent (Taula 27), que recull els resultats de l'anàlisi d'aquests compostos en les mostres estudiades només s'hi inclouen les espècies de plantes superiors gimnospermes perquè en la resta no s'hi han detectat perquè la seva abundància relativa era molt petita.

Taula 27. Descripció dels monoterpens identificats en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie	Monoterpens	Concentració total (mg · kg ⁻¹)
Gimnospermes		
<i>x</i> <i>Cupressocyparis leylandii</i>	Fulles Limonè	4
<i>Juniperus communis</i>	Agulles Triciclè, α -pinè, 2-carè , terpinen-4-ol, bornil acetat	41
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles p-cimè , limonè	114

[†]En negreta, el monoterpè més abundant.

A continuació (Figura 63) es mostra el diagrama de barres d'aquesta classe de terpens identificats en el ginebró (*Juniperus communis*) tal i com han estat descrits a Basas-Jaumandreu *et al.* (2015). Aquest treball es presenta al final de l'Apartat 3.1.2.2. del Capítol 3 en el que es descriu la composició química d'aquesta planta gimnosperma.

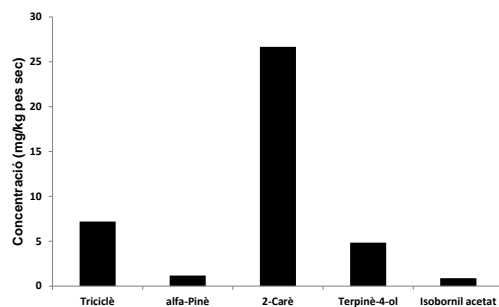


Figura 63. Distribució dels monoterpens en les agulles del ginebró (*Juniperus communis*).

2.2.1.2. Sesquiterpens

Els compostos sesquiterpens consisteixen en estructures que inclouen 15 àtoms de carboni i conjuntament amb els monoterpens (2.2.1.1) són els components majoritaris dels olis essencials de les plantes.

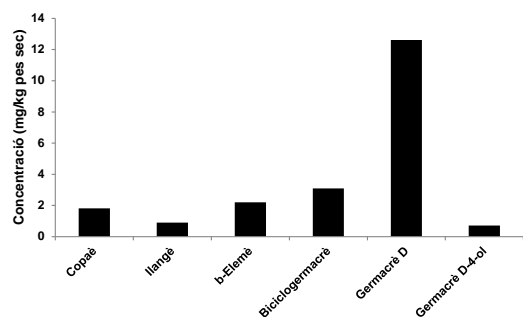
S'ha identificat aquests compostos únicament en les tres espècies de plantes gimnospermes estudiades (Taula 28). En cadascuna de les tres plantes el sesquiterpè més abundant fou diferent. En aquesta classe de compostos les variacions en cada planta degudes a raons fisiològiques i d'altres són molt importants i per això és difícil utilitzar aquests compostos com a biomarcadors.

Taula 28. Descripció dels sesquiterpens identificats en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

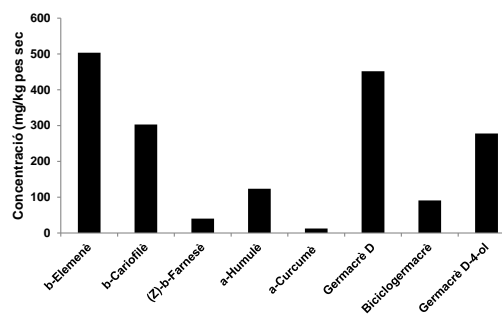
Espècie	Sesquiterpens	Concentració total (mg · kg ⁻¹)
Gimnospermes		
<i>xCupressocyparis leylandii</i>	Fulles Copaè, ilangè, β -elemè, biciclogermacrè, Germacrè D[†] , germacrè D-4-ol	21
<i>Juniperus communis</i>	Agulles β-elemè , β -cariofilè, (Z)- β -farnesè, α -humulè, ar-curcumè, germacrè D, biciclogermacrè, germacrè D-4-ol	1802
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles β -elemè, β-cariofilè , γ -elemè, α -humulè, valencè, germacrè D, δ -cadinè	720

[†]En negreta, el sesquiterpè més abundant.

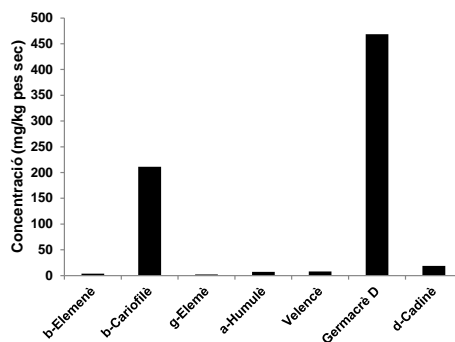
Els histogrames següents (Figura 64) mostren la concentració dels sesquiterpens identificats en les plantes gimnospermes estudiades en aquesta tesi.



Fulles del xiprer de Leyland
(*xCupressocyparis leylandii*)



Agulles del ginebró (*Juniperus communis*)



Agulles del pi blanc (*Pinus halepensis*)

Figura 64. Distribucions dels sesquiterpens en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.

2.2.1.3. Diterpens

Els diterpens són compostos químics que presenten un esquelet constituït per 20 àtoms de carboni i s'associen, en general, a secrecions de plantes gimnospermes com les resines. Se'n coneixen uns 2500 i pertanyen a uns 20 tipus estructurals principals. Són, alhora i, des d'un punt de vista de la seva síntesi, terpens derivats del geranilgeraniol pirofosfat.

Aquestes molècules s'han detectat únicament en les tres espècies de plantes gimnospermes estudiades en aquesta tesi (Taula 29). Tots ells s'inclouen en tres dels grans grups de diterpens (Fig. 65): els abietans, els pimarans i els labdans.

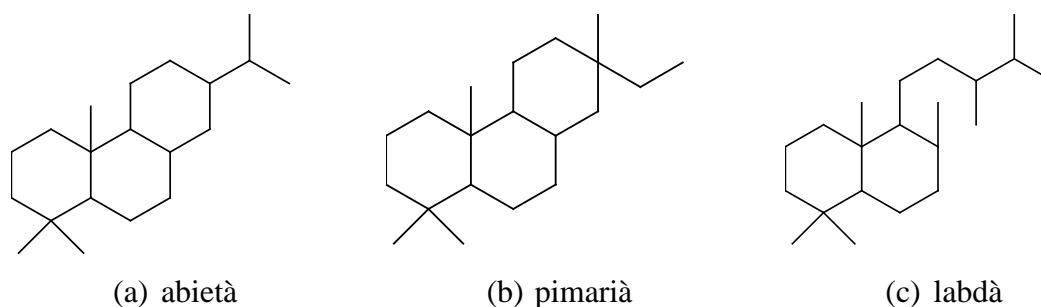


Figura 65. Esquelet d'àtoms de carboni dels diterpens abietans (a), pimarans (b) i labdans (c) a partir de l'esquelet estructural dels quals es deriven els de la resta identificats en aquest estudi.

En la taula següent es fa una relació dels diterpens identificats en les tres espècies de plantes gimnospermes investigades, el xiprer de Leyland (*xCupressocyparis leylandii*), el ginebró (*Juniperus communis*) i el pi blanc (*Pinus halepensis*), s'esmenta quins són els tres més abundants i es mostra la concentració de tots ells (Taula 29). Apareixen en la taula ordenats en funció del seu temps de retenció de manera que el primer de la llista apareix abans i el darrer al final.

Taula 29. Descripció dels compostos diterpens identificats en les espècies vegetals investigades en aquest estudi ordenats d'esquerra a dreta en funció del temps de retenció creixent.

Espècie	Diterpens	Concentració total (mg · kg ⁻¹)
Gimnospermes		
<i>xCupressocyparis leylandii</i>	Fulles 5 α ,9 α ,10 β -Kaur-15-è, manoil òxid, sempervírol, ferruginol, copalol, àcid sandaracopimàric, àcid <i>trans</i> -comúnic, totarol, isoagatolal (el 3r més abundant) , agatadiol[†] (el més abundant) , àcid isocurèssic (el 2n més abundant) .	1275
<i>Juniperus communis</i>	Agulles Àcid pimàric, ferruginol, àcid sandaracopimaric (el 3r més abundant), àcid <i>trans</i> -communic, deshidroabietol, àcid isopimaric, totarol, àcid palustric, àcid levopimaric, àcid dehidroabietic, àcid nor-16-imbricatolico, àcid imbricatolico (el 2n més abundant) , pisiferol, isoagatolal, hinoquiol, àcid nor-16-acetilimbricatolic, sugiol, àcid imbricatolico (el més abundant) , àcid isocupressic, àcid acetilimbricatolico, àcid deshidroagatic, àcid acetilisocupressic.	31212
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles Àcid pimàric (el 2n més abundant) , àcid isopimaric (el més abundant) , àcid levopimaric, àcid neoabiètic (el 3r més abundant) .	22069

[†]En negreta, el diterpè més abundant.

En la Figura 66 es mostra l'estructura molecular dels diterpens identificats en els teixits de les plantes gimnospermes estudiades en aquesta tesi.

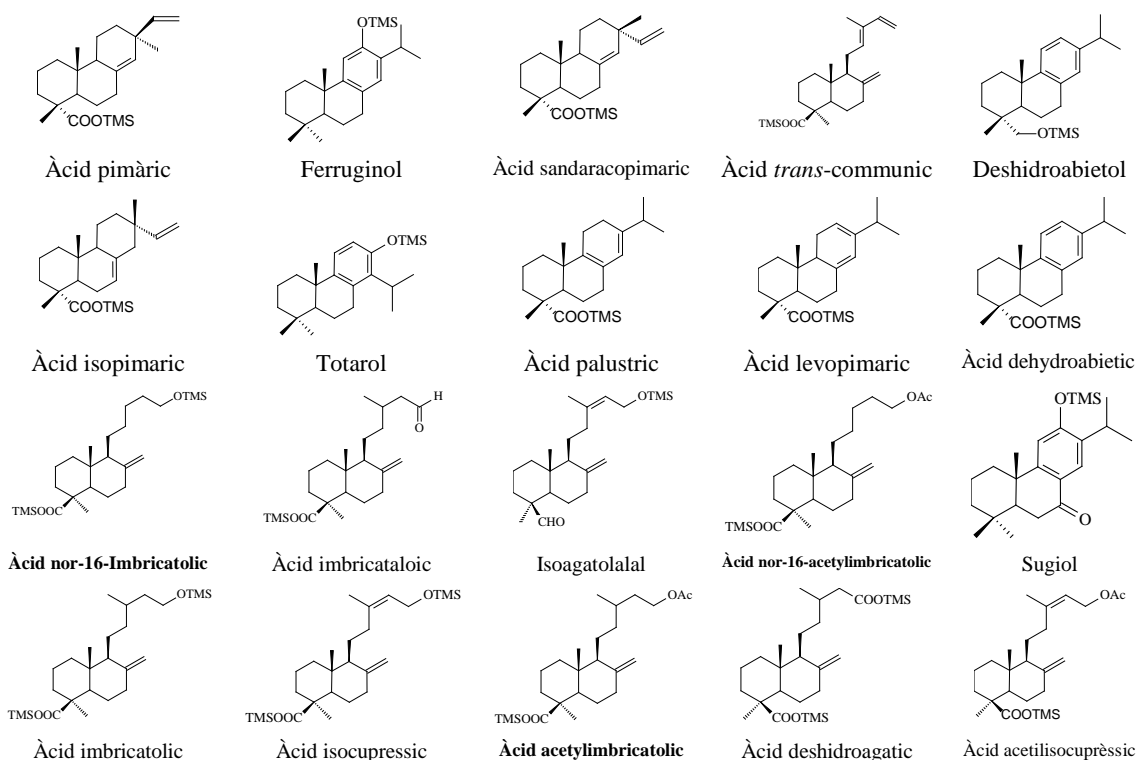


Figura 66. Estructura molecular dels diterpens identificats en els extractes de les plantes gimnospermes estudiades. En negreta es mostren els nous compostos trobats per primera vegada en plantes.

A continuació es presenten les concentracions dels diterpens identificats en les fulles de les tres espècies de plantes gimnospermes investigades (Figura 67).

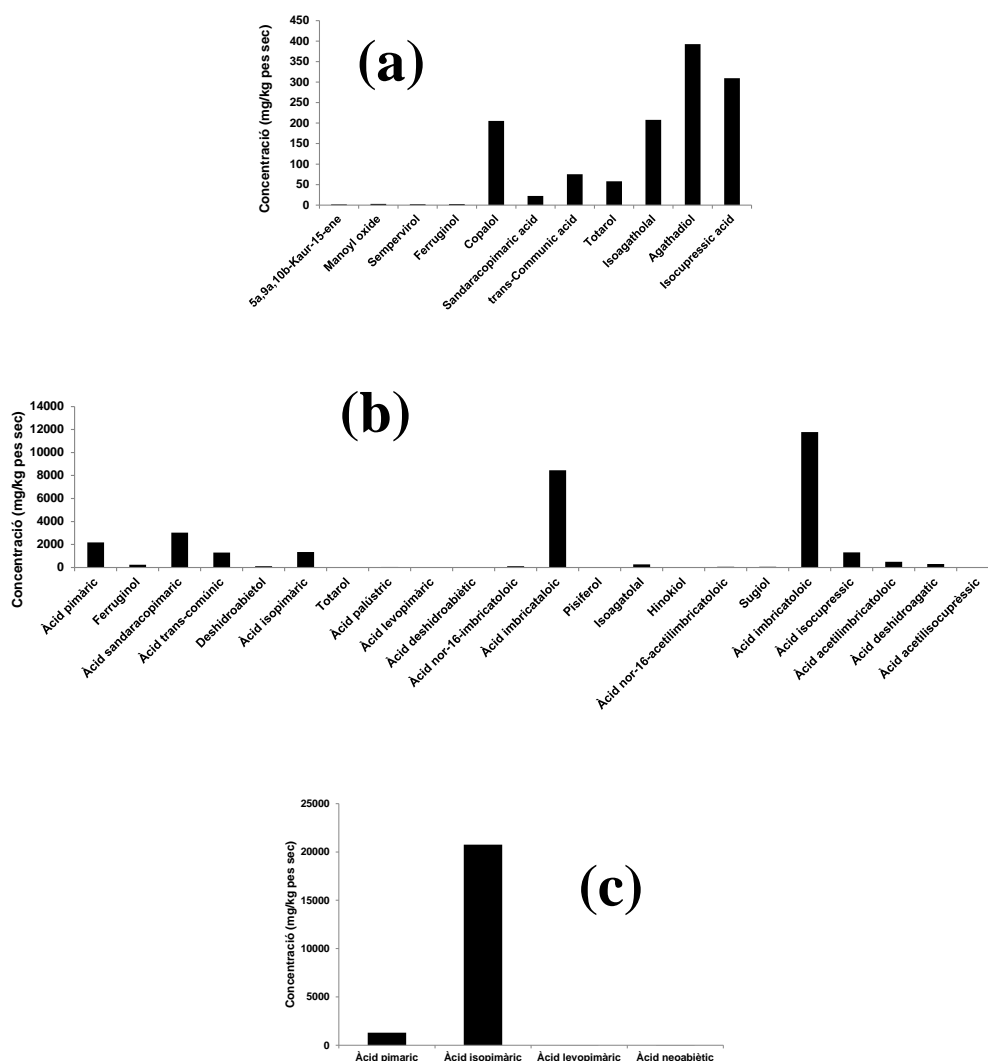


Figura 67. Distributions dels diterpens en els teixits de les parts aèries de les plantes gimnospermes estudiades: (a) fulles del xiprer de Leyland (*xCupressocyparis leylandii*), (b) agulles del ginebró (*Juniperus communis*) i (c) agulles del pi blanc (*Pinus halepensis*).

El perfil, en termes de diterpenoides presents, sembla característic de cada espècie de planta. Així, mentre que en les fulles del xiprer de Leyland (*xCupressocyparis leylandii*) el diterpè més abundant és l'agatadiol, en les del ginebró (*Juniperus communis*) ho és l'àcid imbricatolòic. En el pi blanc (*Pinus halepensis*) l'àcid isopimàric és el que està més present en els teixits de les seves parts aèries.

A continuació es presenten la informació de l'espectrometria de masses dels diterpenoides investigats en les agulles del ginebró (*J. communis*) (Taula 30).

Taula 30. Dades de l'espectrometria de masses (EMIE-70 eV) dels diterpenoides identificats en les agulles del ginebró (*J. communis*).

Nom químic	Temps de ret. [‡]	[M] ⁺ (%)	Diagnostic ions m/z (%)
Àcid pimaric	16,818	374(3)	359 ([M-CH ₃] ⁺ , 20); 257 ([M-COOTMS] ⁺ , 32); 256 ([M-HCOOTMS] ⁺ , 25); 241 ([M-HCOOTMS-CH ₃] ⁺ , 4); 189(19); 187(17); 173(12); 163(18); 161(17); 143(22); 133(30); 123(17); 121(52); 107(40); 93(48); 81(51); 73(100)
Ferruginol	16,868	358(4)	343 ([M-CH ₃] ⁺ , 2); 273(1), 261(1), 247(1), 73(100)
Àcid sandaracopimaric	17,368	374(14)	359 ([M-CH ₃] ⁺ , 11); 257 ([M-COOTMS] ⁺ , 8); 256 ([M-HCOOTMS] ⁺ , 7); 241 ([M-HCOOTMS-CH ₃] ⁺ , 4); 239(5); 187(10); 161(17); 148(15); 143(12); 135(24); 121(52); 107(25); 105(22); 94(21); 91(20); 73(100); 69(15); 67(13); 55(18)
Àcid <i>trans</i> -communic	17,535	374(7)	359 ([M-CH ₃] ⁺ , 8); 257 ([M-COOTMS] ⁺ , 7); 256 ([M-HCOOTMS] ⁺ , 8); 241 ([M-HCOOTMS-CH ₃] ⁺ , 7); 239(3); 187(5); 161(12); 148(13); 143(10); 135(13); 134(15); 133(15); 121(32); 107(18); 105(20); 93(18); 91(18); 81(26); 73(100); 69(11); 67(9); 55(17)
Deshidroabietol	17,668	358(7)	343(3); 253(100); 239(22); 225(9); 211(9); 197(8); 185(21); 173(92); 159(14); 143(12); 131(15); 103(8); 91(11); 81(10); 75(15); 73(49); 69(6); 67(5); 55(15)
Àcid isopimaric	18,001	374(11)	359 ([M-CH ₃] ⁺ , 13); 257 ([M-COOTMS] ⁺ , 11); 256 ([M-HCOOTMS] ⁺ , 13); 241 ([M-HCOOTMS-CH ₃] ⁺ , 12); 187(8); 175(21); 161(14); 148(16); 143(12); 134(20); 121(24); 119(30); 105(24); 93(22); 91(20); 81(41); 79(32); 73(100); 69(12); 67(10); 55(17)
Totarol	18,201	358(4)	343 ([M-CH ₃] ⁺ , 10);
Àcid palustric	18,268	374(5)	359 ([M-CH ₃] ⁺ , 21); 256 ([M-HCOOTMS] ⁺ , 62); 241 ([M-HCOOTMS-CH ₃] ⁺ , 90); 227(14); 201(20); 185(17); 173(14); 159(12); 143(21); 119(22); 109(25); 105(30); 91(28); 81(29); 75(30); 73(100); 69(18); 67(17); 55(29)
Àcid levopimaric	18,601	374(4)	359 ([M-CH ₃] ⁺ , 9); 257 ([M-COOTMS] ⁺ , 6); 256 ([M-HCOOTMS] ⁺ , 5); 241 ([M-HCOOTMS-CH ₃] ⁺ , 7); 187(10); 175(6); 161(11); 159(80); 143(22); 129(22); 121(30); 119(17); 105(20); 93(24); 91(30); 81(31); 79(20); 73(100); 69(25); 67(20); 55(39)
Àcid deshidroabietic	19,051	372(6)	357 ([M-CH ₃] ⁺ , 8); 255(7); 239(100); 173(19); 159(14); 143(17); 121(29); 91(21); 73(30); 69(25); 55(36)
Àcid nor-16-imbricatolico	19,818	452(3)	437 ([M-CH ₃] ⁺ , 8); 362 ([M-TMSOH] ⁺ , 1); 334 ([M-HCOOTMS] ⁺ , 12); 319 ([M-HCOOTMS-CH ₃] ⁺ , 1); 293 ([M-TMSO-C ₅ H ₁₁ -CH ₃] ⁺ , 5); 244 ([M-HCOOTMS-TMSOH] ⁺ , 6); 229 ([M-HCOOTMS-TMSOH-CH ₃] ⁺ , 5); 189(5); 175(7); 161(14); 143(31); 121(49); 107(17); 93(17); 81(12); 75(35); 73(100); 69(15); 67(10); 55(16)
Àcid imbricatolico	20,252	392(8)	377 ([M-CH ₃] ⁺ , 21); 374 ([M-18] ⁺ , 2); 364 ([M-28] ⁺ , 5); 302 ([M-90] ⁺ , 2); 274 ([M-HCOOTMS] ⁺ , 22); 256 ([M-HCOOTMS-18] ⁺ , 13); 247(11); 241(10); 201(7); 189(7); 175(11); 161(32); 159(20); 149(28); 143(31); 133(20); 121(100); 109(73); 93(45); 81(71); 73(99); 69(44); 67(32); 55(46)
Isoagatolal	21,168	376(1)	361 ([M-CH ₃] ⁺ , 1); 348(1); 286 ([M-TMSOH] ⁺ , 5); 271 ([M-TMSOH-CH ₃] ⁺ , 6); 257(14); 253(13); 243(13); 229(4); 215(5); 201(8); 187(17); 175(10); 169(10); 161(15); 156(13); 147(17); 143(17); 135(18); 121(24); 119(23); 109(25); 107(32); 93(30); 91(20); 81(46); 75(50); 73(100); 69(10); 67(24); 55(29)
Àcid nor-16-acetilimbricatolico	21,868	422(3)	407 ([M-CH ₃] ⁺ , 4); 304 ([M-HCOOTMS] ⁺ , 20); 189(4); 175(7); 173(7); 161(16); 143(16); 121(60); 109(25); 93(21); 81(27); 73(100); 69(22); 67(16); 55(25)
Sugiol	21,952	372(13)	357 ([M-CH ₃] ⁺ , 22); 315(5); 289(6); 275(7); 287(3)
Àcid imbricatolico	22,252	466(10)	451 ([M-CH ₃] ⁺ , 16); 376 ([M-TMSOH] ⁺ , 4); 348 ([M-HCOOTMS] ⁺ , 32); 308 ([M-TMSO-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂] ⁺ , 2); 293 ([M-TMSO-(C ₅ H ₁₁)-CH ₃] ⁺ , 8); 259(20); 258 ([M-HCOOTMS-TMSOH] ⁺ , 16); 238 ([M-TMSOH-C ₅ H ₁₁] ⁺ , 18); 189(16); 177(12); 175(16); 161(44); 149(32); 147(36); 143(84); 121(100); 107(56); 95(48); 81(78); 73(98); 69(42); 55(38)
Àcid isocupressic	23,185	464(1)	449 ([M-CH ₃] ⁺ , 451); 374 ([M-TMSOH] ⁺ , 4); 359 ([M-TMSOH-CH ₃] ⁺ , 3); 346 ([M-HCOOTMS] ⁺ , 3); 331 ([M-HCOOTMS-CH ₃] ⁺ , 2); 307 ([M-CH ₂ -C(CH ₃)=CH-CH ₂ -TMSO] ⁺ , 2); 257(11); 256 ([M-HCOOTMS-TMSOH] ⁺ , 13); 241 ([M-HCOOTMS-TMSOH] ⁺ -CH ₃ , 13); 227(5); 189(12); 175(5); 161(10); 159(10); 147(15); 143(11); 133(10); 121(28); 107(15); 95(10); 93(12); 81(24); 75(30); 73(100); 69(8); 67(7); 55(9)
Àcid acetilimbricatolico	20,902	436(4)	421 ([M-CH ₃] ⁺ , 2); 376 ([M-60] ⁺ , 1); 346 ([M-90] ⁺ , 318 ([M-HCOOTMS] ⁺ , 20); 259 ([M-HCOOTMS-OOCCH ₃] ⁺ , 7); 238(5); 189(6); 175(8); 161(16); 149(10); 143(13); 121(92); 109(28); 107(26); 95(20); 93(18); 81(36); 75(20); 73(100); 69(20); 67(14); 55(25)
Àcid Deshidroagatic	24,102	480(1)	465(7); 362 ([M-HCOOTMS] ⁺ , 15); 347 ([M-HCOOTMS-CH ₃] ⁺ , 5); 293(4); 273(3); 272(3); 239(3); 189(3); 175(6); 161(15); 159(12); 143(14); 121(45); 109(15); 95(10); 93(12); 81(18); 75(34); 73(100); 69(15); 67(6); 55(13)
Àcid acetylisocupressic	24,335	434(-)	419 ([M-CH ₃] ⁺ , -); 3746 ([M-60] ⁺ , 3); 316 ([M-HCOOTMS] ⁺ , 2); 257 ([M-HCOOTMS-OOCCH ₃] ⁺ , 12); 241(7); 189(10); 175(5); 161(12); 147(12); 143(13); 133(11); 121(37); 109(18); 107(21); 95(18); 93(24); 81(29); 75(30); 73(100); 69(18); 67(14); 55(24)

[‡]Temps de retenció (CG) (min) en una columna DB-5ms

2.2.1.3.1. Fitol

El fitol (3,7,11,15-tetramethylhexadec-2*E*-enol) (C₂₀H₄₀O) és un alcohol greixós, format per la condensació d'unitats d'isoprè de 5 àtoms de carboni (2-metilbutil), és un dels més abundants de tots els que poden ser reconeguts en l'aigua, el sòl o els sediments.

A la natura apareix unit a través d'un enllaç de tipus ester, com a cadena lateral, a les molècules de clorofil·la, la més abundant de les quals és la a, el principal pigment fotosintètic de les plantes verdes. És un dels biomarcadors més estudiats de tots els que s'incorporen als ambients aquàtics moderns (Rontani i Volkman, 2003).

La concentració d'aquest compost en els teixits de cadascuna de les plantes estudiades en aquesta tesi es mostra a continuació (Taula 31).

Taula 31. Concentració del fitol identificat en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie		concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors		
Angiospermes		
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	52
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	221
<i>Ficus carica</i>	Fulles	271
<i>Juncus maritimus</i>		
	Tija	1013
	Fruits	34
<i>Olea europaea</i>	Fulles	23
<i>Phragmites australis</i>		
	Fulles	213
	Inflorescències	35
<i>Populus alba</i>	Fulles	53
<i>Populus nigra</i>	Fulles	13
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	40
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	186
<i>Rosa canina</i>	Fulles	318
<i>Sambucus nigra</i>		
	Fulles	45
	Inflorescències	5
<i>Scirpus holochoenus</i>		
	Tija	33
	Inflorescències	14
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	1140[†]
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	222
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	164

[†]En negreta, la concentració d'aquest compost en la planta en que és més abundant.

Taula 31. (Cont.)

Espècie		concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors		
Gimnospermes		
<i>xCupressocyparis leylandii</i>	Fulles	2
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	10
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	908
Plantes inferiors		
Pteridòfits ≡ Falgueres		
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes	191
	Tijetes	61
Briòfits ≡ Molses i hepàtiques		
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	262
Protists		
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	565

Aquest compost ha resultat ser més abundant, en les mostres de plantes estudiades, concretament en les fulles del tamariu (*Tamarix canariensis*) i a la tija del jonc marí (*Juncus maritimus*). De tota manera, ha estat trobat en quantitats relativament abundants en gairebé totes les mostres de parts aèries de les espècies de plantes estudiades tot i no haver-les sotmès, durant el pretractament de la mostra, a cap procés de saponificació que l'alliberés de la molècula de clorofil·la.

A continuació es mostra l'EM del derivat trimetilsililat d'aquest alcohol isoprenoide acíclic, tal i com ha estat identificat en l'extracte del teixit de la tija del jonc marí (*Juncus maritimus*) (Figura 68).

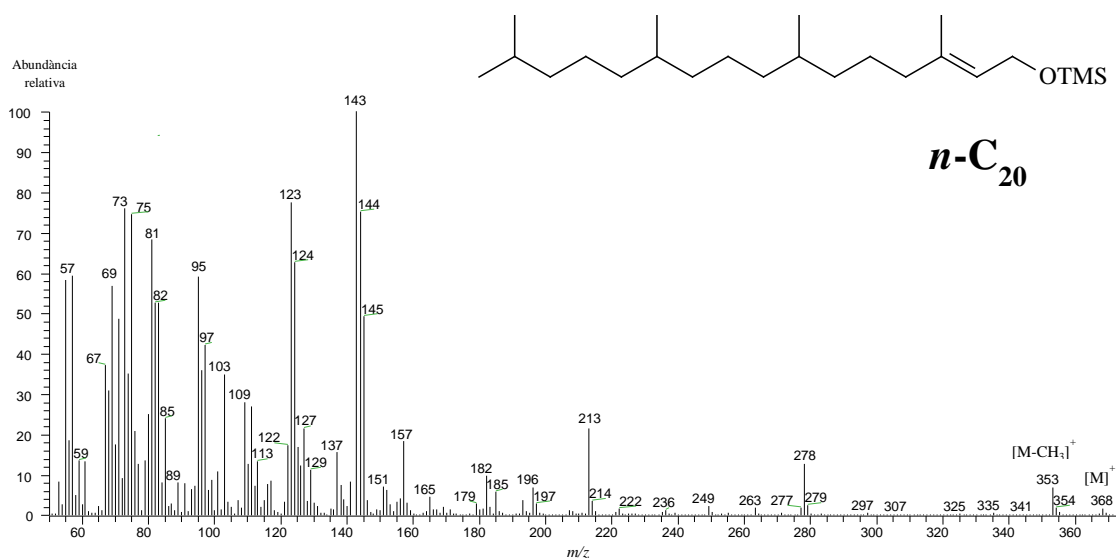


Figura 68. EM (IE 70 eV) del derivat trimetilsililat del fitol identificat en la tija del jonc marí (*Juncus maritimus*).

2.2.1.3.2. Derivats del fitol: fitadiens

Els fitadiens ($C_{20}H_{38}$) són productes derivats de la transformació per deshidratació del fitol. Grossi *et al.* (1996) establiren que els fitadiens són productes de degradació del fitol que poden formar-se a elevades temperatures, durant l'anàlisi cromatogràfica del fitol no derivatitzat i també per deshidratació àcida del fitol.

D'altra banda, alguns dels productes de transformació del fitol, derivats de la clorofil·la, que normalment se solen associar als fitadiens, com el prist-1-è i els fitens (Nguyen-Tu *et al.*, 2003) no han estat identificats en les plantes estudiades en aquesta tesi.

Sadouni (2002), aplicant un sistema de derivatització dels analits de les mostres estudiades, partícules d'un estuari, demostrà que els fitadiens eren artefactes. D'altra banda, Pereira *et al.* (2002) proposaren la ruta de fragmentació dels fitadiens després de l'eliminació d' H_2O que experimenta el fitol.

Zhang i Sachs (2007) injectaren fitol no derivatitzat en el cromatograf de gasos i demostraren que menys de l'1% era convertit en fitadiens i a més a més, el perfil dels isòmers produïts era diferent al més habitual reconegut en la literatura. A més, en un altre experiment, la clorofil·la extreta de la mateixa manera que Grossi indicava, no produí fitadiens. així, conclogueren que els 4 isòmers fitadiens identificats en els extractes de les algues verdes d'aigua dolça estudiades (*Botryococcus braunii*, *Eudorina uniccoca* i *Volvox aureus*) hi estaven presents de manera natural, segurament per deshidratació del fitol. L'isòmer més abundant que hi reconegueren fou el neofitadiè.

Kalkunte *et al.* (2007) identificaren en els extractes de les fulles de l'arbre *Ginkgo biloba* dos fitadiens que anomenaren I i II però no en comentaren el seu significat.

Per alguns autors (Méjanelle and Laureillard, 2008), els fitadiens són productes de degradació de la cadena de tipus fitil de les clorofil·les, produïda durant la recerca d'aliments pels herbívors o bé durant la degradació de les algues. Alhora reconeixen que la deshidratació del fitol que resulta en l'aparició d'aquestes molècules és promoguda pel tractament de la mostra a valors de pH baixos (≤ 4) i durant la transmetilació amb BF_3 tal i com proposà Grossi *et al.* (1996).

Nguyen *et al.* (2003), en un estudi de la degradació del fitoplàncton a través de l'alga model *Botryococcus braunii* identificaren en els seus detritus cel·lulars trobaren, de la mateixa manera que en el nostre estudi, tres isòmers fitadiens que anomenaren 'a''a i ''a que mostraven els següents ions, m/z 278 ($[\text{M}]^+$), 208, 179, 123, 109, 95, 82, 68 i 57, i de manera que en el primer d'ells el pic base era l'ió m/z 68 i ens altres dos, el m/z 82. Des del primer dia en què comença a descompondre's les cèl·lules algals i mentre els teixits d'aquestes encara són frescos, el primer fitadiè, sobretot, però també els altres dos, ja es poden reconèixer en els cromatogrames dels pirolitzats. Així doncs, més que no pas com a conseqüència del procés de degradació, atribueixen a la metodologia experimental pirolítica, l'aparició per un procés d'eliminació, dels fitadiens, a partir del fitol esterificat a la clorofil·la.

Méjanelle and Laureillard (2008) varen trobar aquests compostos en els sediments costaners superficials de llocs eutròfics i els associaren a la producció primària autòctona, en realitat, més a la clorofil·la que arriba al fons marí, que no pas als herbívors basant-se en les conclusions

obtingudes per Sadouni (2002). aquests mateixos autors indiquen que els fitadiens, derivats de la clorofil·la, són indicadors generals de la presència de productors primaris.

En la Taula 32 es resumeix la informació relacionada amb aquests compostos que ha estat publicada en els darrers anys.

Taula 32. Origen dels fitadiens identificats en la literatura en mostres analitzades per CG-EM.

Origen	Compostos detectats	Referència
<i>Cryptomonas salina</i> i <i>Peridinium trochoideum</i>	Neofitadiè, (Z)-1,3-fitadiè i (E)-1,3-fitadiè	Grossi <i>et al.</i> , 1996
<i>Simaruba amara</i> i <i>Bertholettia excelsa</i>	Neofitadiè	Pereira <i>et al.</i> , 2002
<i>Botryococcus braunii</i>	Artefactes de la derivatització dels analits de mostres de partícules en sedimentació Prist-1è, 2 fitens, i 3 fitadiens. Productes de transformació del fitol durant la piròlisi del material algal	Sadouni, 2002 Nguyen <i>et al.</i> , 2003
Algues verdes d'aigua dolça: <i>Botryococcus braunii</i> i <i>Eudorina unicocca</i> i <i>Volvox aureus</i>	4 isòmers fitadiens, el més abundant el neofitadiè; Deshidratació del fitol	Zhang i Sachs, 2007
<i>Fagus sylvatica</i> (fulles)	Neofitadiè, (Z)-1,3-fitadiè, (E)-1,3-fitadiè	Nguyen-Tu <i>et al.</i> , 2007
<i>Ginkgo biloba</i> (fulles)	Fitadiens I i II	Kalkunte <i>et al.</i> , 2007
Sediments costers superficials en llocs eutròfics, mesotròfics i oligotròfics	Degradació de la cadena phytyl de les clorofil·les, produïda durant la recerca d'aliments pels herbívors o bé durant la degradació de les algues Per deshidratació del fitol que resulta en l'aparició d'aquestes molècules és promoguda pel tractament de la mostra a valors de pH baixos (≤ 4) i durant la transmetilació amb BF ₃	Méjanelle i Laureillard, 2008
<i>Phyllanthus niruri</i> (Meniran herb)	Un fitadiè	Gunawan <i>et al.</i> , 2008

La concentració d'aquest compost en els teixits de les plantes estudiades en aquesta tesi es mostra a continuació (Taula 33).

Taula 33. Concentració dels fitadiens identificats en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie		Fitadiens I, II i III
Plantes superiors		
Angiospermes		
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	39
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	249
<i>Ficus carica</i>	Fulles	252
<i>Juncus maritimus</i>	Tija	1509
	Fruits	179
<i>Olea europaea</i>	Fulles	280
<i>Phragmites australis</i>	Fulles	420
	Inflorescències	49
<i>Populus alba</i>	Fulles	32
<i>Populus nigra</i>	Fulles	11
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	30
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	69
<i>Rosa canina</i>	Fulles	97
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles	52
	Inflorescències	-
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija	44
	Inflorescències	22
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	3360
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	258
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	709
Gimnospermes		
<i>xCupressocyparis leylandii</i>	Fulles	
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	-
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	3506 [†]
Plantes inferiors		
Pteridòfits = Falgueres		
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes	2952
	Tijetes	1123
Briófits = Molses i hepàtiques		
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil-loides	-
Protists		
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal-lus	706

En negreta, la planta en què la concentració d'aquest compost és més elevada[†]

S'ha detectat, en la major part de les espècies estudiades, la presència de 3 isòmers fitadiens (I: t.r. 12,118 min.; scan 367), (II: t.r. 12,284 min.; scan 377) i (III: t.r. 12,451 min.; scan 387) amb insaturacions situades en diferents llocs, en l'extracte lipídic dels teixits de la tija del jonc marí (*Juncus maritimus*). Es tracta molt probablement dels compostos neofitadiè, (Z)-1,3-fitadiè i (E)-1,3-fitadiè, respectivament, descrits en un altre estudi indicat més amunt per Nguyen-Tu *et al.* (2007) en les fulles de *Fagus sylvatica*.

L'isomer I ($1083 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pes sec; 72%), el primer a eluir, fou el més abundant. La quantitat total d'aquests tres compostos en la tija del jonc marí ($1508 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pes sec) fou 8,5 vegades més gran que en els fruits ($179 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pes sec) tal i com s'esperava del fet que en aquests la quantitat de fitol també és molt inferior (trenta vegades) (Taula 31).

Així, associaren a aquest procés experimental de piròlisi l'aparició de també tres fitadiens en els extractes derivats de la desintegració en presència d'oxigen de cultius cel·lulars de l'alga *Botryococcus braunii* (Nguyen-Tu *et al.*, 2003). Doncs bé, nosaltres presentem aquí el jonc marí com a font natural d'aquests compostos per primera vegada.

S'ha descartat el fet que en el nostre estudi s'haguessin originat com a un artefacte cromatogràfic resultant de la deshidratació del fitol perquè en cap altre dels nostres extractes en el que la molècula de fitol també hi és molt abundant, hi ha aparegut (Fig. 69).

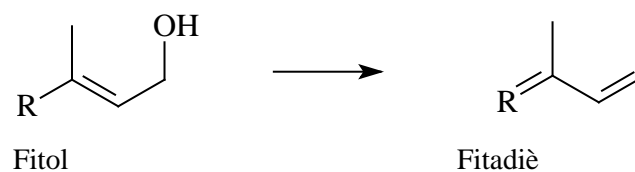


Figura 69. Reducció del fitol fins a fitadiè.

A continuació (Figura 70) es presenta l'espectre de masses d'aquests compostos fitadiens. Han estat identificats a través dels seus ions característics m/z 68, 82, 123 i 278. Els ions d'aquests compostos han estat descrits per Gunawan *et al.* (2008).

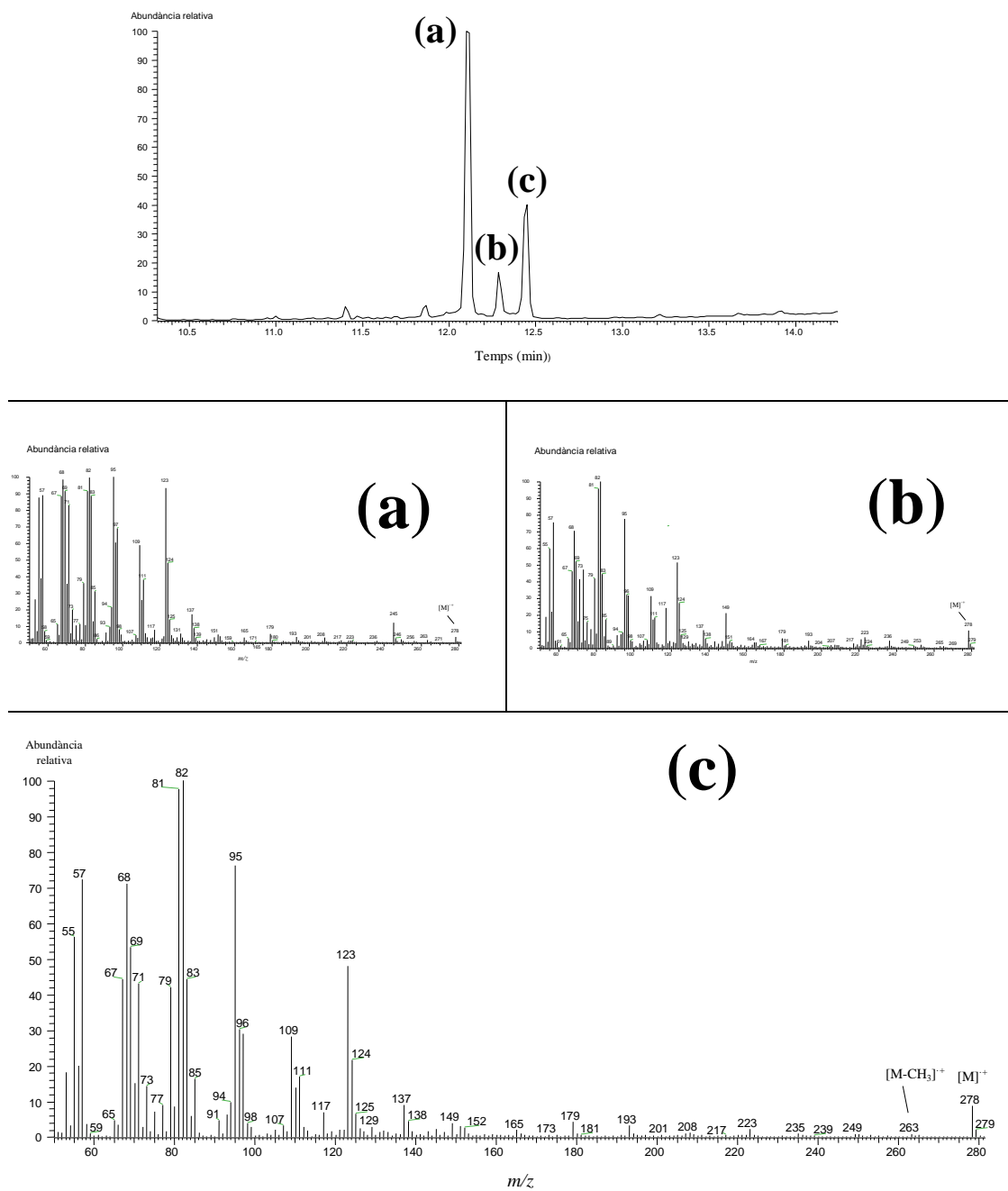


Figura 70. Cromatograma de gasos dels ions m/z 123+278 i espectre de masses dels tres fitadiens (a), (b) i (c) identificats en l'extracte total sililat de la tija del jonc marí (*Juncus maritimus*).

2.2.1.4. Triterpens

Els triterpens són compostos derivats de l'esqualè que contenen 30 àtoms de carboni (C_{30}). La major part han estat identificat en plantes i especialment en algunes de les seves secrecions com per exemple les resines. El terme triterpè fa referència al fet que resulten de la condensació de tres monoterpens corresponents a 6 unitats d'isoprè.

2.2.1.4.1. Esterols

Els esterols constitueixen un gran grup de terpens presents de manera ubiqua en quasi totes les plantes.

Consisteixen en un esquelet de naturalesa esteroïdal amb un grup hidroxil unit a l'àtom de carboni 3 de l'anell A (Figura 71) i una cadena alifàtica enllaçada a l'àtom C-17 de l'anell D. Tenen un doble enllaç situat típicament entre els àtoms C-5 i C-6. Quan aquest doble enllaç està saturat se'ls anomena, estanols. Sovint presenten grups metil en els àtoms de carboni C-10 i C-13. Aquests darrers representen, en les mostres de plantes estudiades, un petit percentatge del total.

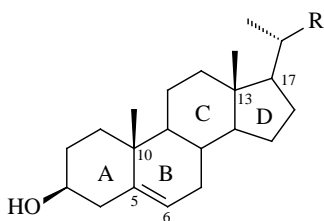


Figura 71. Estructura general dels esterols. R representa la cadena lateral enllaçada a l'àtom de carboni 17 i que és característica de cada esterol.

Els esterols de les plantes, que també s'anomenen fitosterols i dels quals se n'han descrit més de 200 en la literatura, existeixen en forma lliure i esterificada amb àcids grassos, compostos fenòlics o glicòsids. En aquesta tesi però, només considerem perquè només podem

reconèixer-los en el cromatograma, els que tenen un pes molecular inferior a 650 i que corresponen als que adopten una forma lliure.

Els esterols presents en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades són en la major part de les plantes estudiades i inclosos en la taula següent per ordre de major a menor abundància, els següents: β -sitosterol >> campesterol, stigmasterol >> β -sitostanol (Taula 34). Tots quatre són, 4-desmetilesterols.

Taula 34. Descripció dels esterols identificats en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie	Esterols	Concentració total (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors		
Angiospermes		
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits -	-
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles Estigmasterol i β-sitosterol [†]	78
<i>Ficus carica</i>	Fulles Colesterol, campesterol, estigmasterol, β-sitosterol , β -sitostanol	688
<i>Juncus maritimus</i>	Tija Colesterol, colestanol, brassicasterol, Δ^7 -colesterol = 5 α -cholest-7-en-3 β -ol, campesterol, campestanol, estigmasterol, Δ^7 -campesterol = 24-metil-5 α -cholest-7-en-3 β -ol, β-sitosterol , β -sitostanol, Δ^7 -sitosterol = 24-etil-5 α -cholest-7-en-3 β -ol, sitosterona	21559
	Fruits Colesterol, colestanol, brassicasterol, campesterol, campestanol, Δ^7 -campesterol = 24-metil-5 α -cholest-7-en-3 β -ol, β-sitosterol , β -sitostanol, Δ^7 -sitosterol = 24-etil-5 α -cholest-7-en-3 β -ol, sitosterona	55221 [‡]
<i>Olea europaea</i>	Fulles Colesterol, campesterol, β-sitosterol , β -sitostanol	289
<i>Phragmites australis</i>	Fulles Colesterol, colestanol, campesterol, campestanol, estigmasterol, β-sitosterol , β -sitostanol, Δ^5 -avenasterol	1090
	Inflorescències Colesterol, colestanol, campesterol, campestanol, estigmasterol, β-sitosterol , β -sitostanol, Δ^5 -avenasterol	1500
<i>Populus alba</i>	Fulles Campesterol, β-sitosterol , β -sitostanol	121
<i>Populus nigra</i>	Fulles β-Sitosterol , β -sitostanol	132
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles Colesterol, campesterol, estigmasterol, β-sitosterol , β -sitostanol, cicloartenol	1424
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles Colesterol, estigmasterol, β-sitosterol , β -sitostanol	508
<i>Rosa canina</i>	Fulles Campesterol, estigmasterol, β-sitosterol , β -sitostanol	892
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles Colesterol, campesterol, estigmasterol, β-sitosterol , β -sitostanol	114
	Inflorescències Colesterol, campesterol, estigmasterol, β-sitosterol , β -sitostanol	2992
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija Colesterol, campesterol, estigmasterol, β-sitosterol , β -sitostanol	455
	Inflorescències Colesterol, campesterol, estigmasterol, β-sitosterol , β -sitostanol	3359
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles β-Sitosterol , β -sitostanol	18306
<i>Ulmus minor</i>	Fulles Campesterol, estigmasterol, β-sitosterol , β -sitostanol	193
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles Campesterol, estigmasterol, β-sitosterol , β -sitostanol, Δ^5 -avenasterol, fucosterol	282

Taula 34. (Cont.)

Espècie	Esterols	Concentració total (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors		
Gimnospermes		
<i>xCupressocyparis leylandii</i>	Fulles β-sitosterol	14
<i>Juniperus communis</i>	Agulles Campesterol, β-sitosterol	426
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles Colesterol, campesterol, β-sitosterol , β-sitostanol,	27785
Plantes inferiors		
Pteridòfits ≡ Falgueres		
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes Colesterol, campesterol, β-sitosterol	8878
	Tijetes Colesterol, campesterol, estigmasterol, β-sitosterol	13806
Briófits ≡ Molses i hepàtiques		
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides Colesterol, campesterol, estigmasterol, β-sitosterol	33
Protists		
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus Colesterol, desmosterol, brasicasterol, campesterol, β-sitosterol, lanosterol , cicloartenol	401

En negreta, el triterpenoide més abundant[†] i la planta en què la concentració d'aquests compostos és més elevada[‡]

En la Figura 72 es mostra l'estructura molecular dels esterols identificats en els teixits de les plantes estudiades en aquesta tesi.

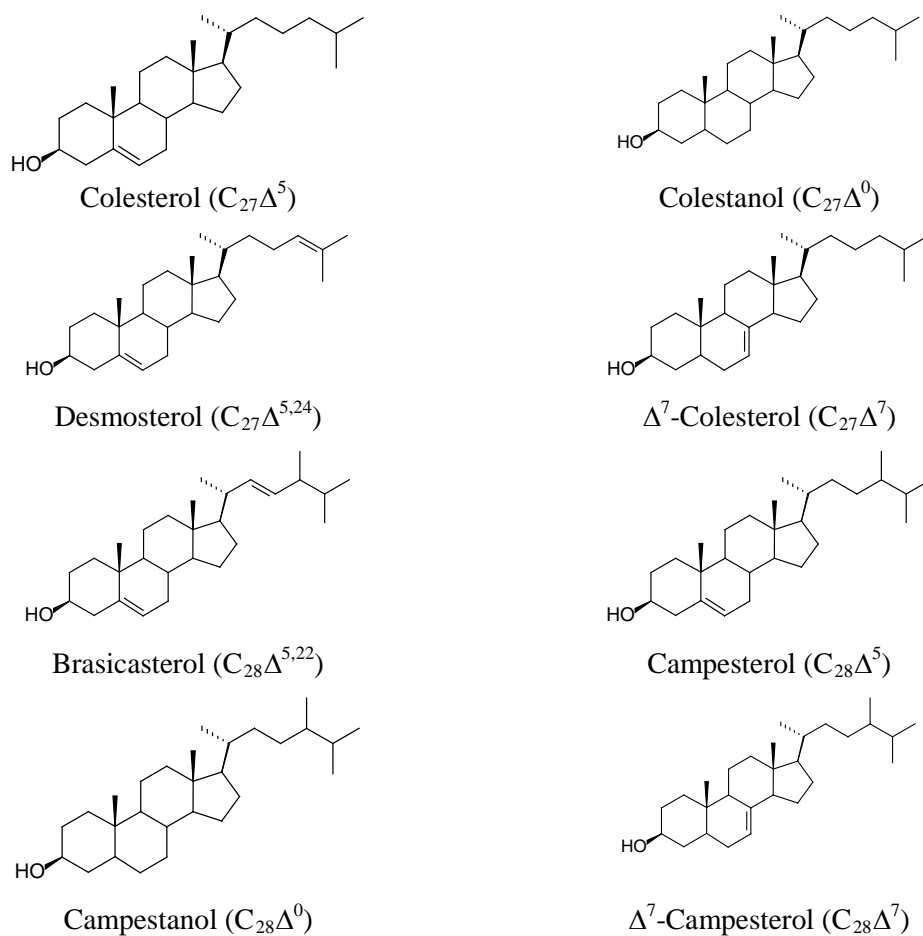


Figura 72. Estructures dels esterols identificats en les mostres de plantes estudiades.

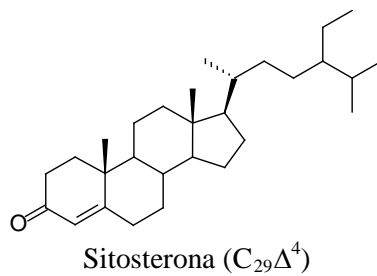
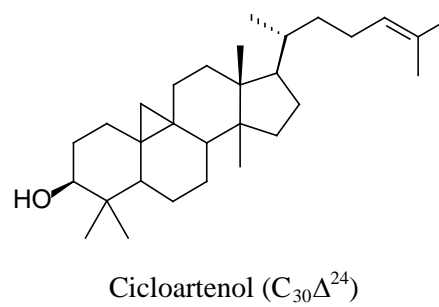
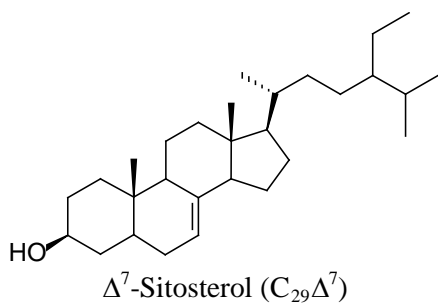
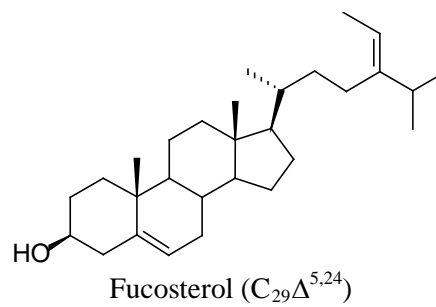
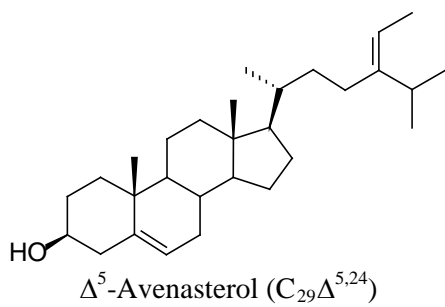
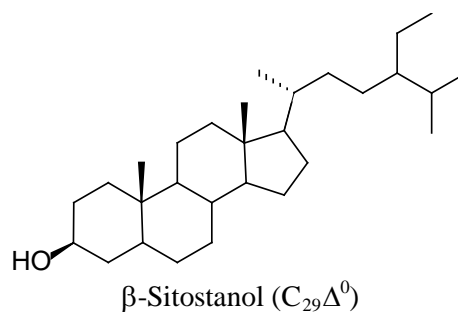
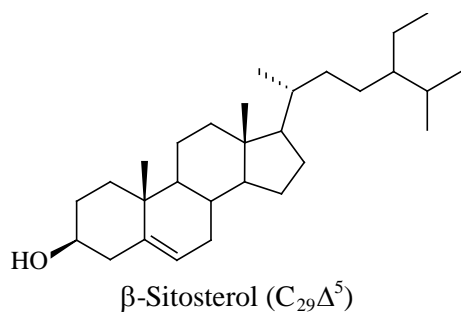
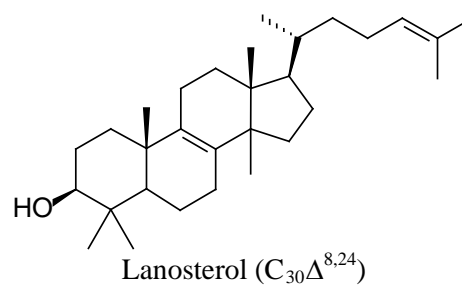
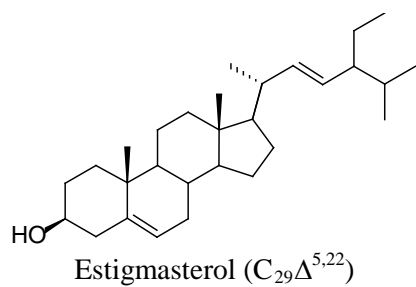
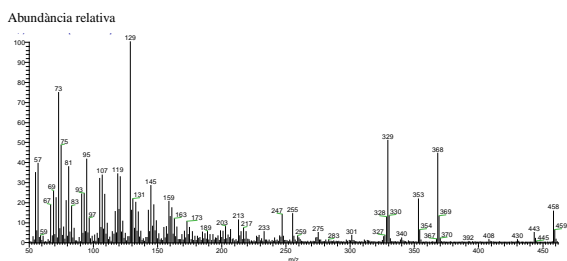
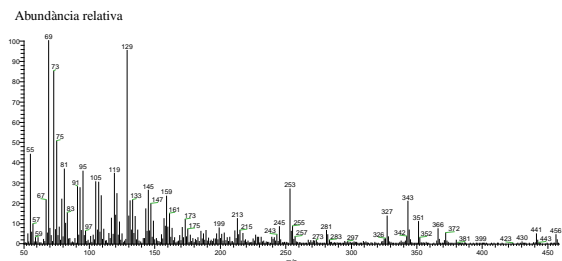


Figura 72. (Cont.)

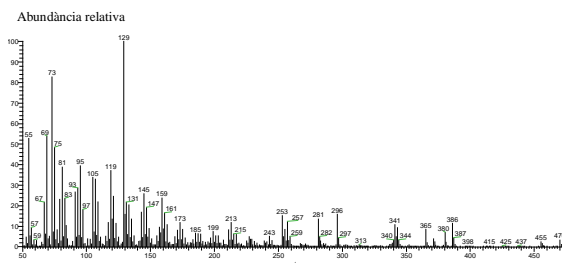
A continuació (Figura 73) es presenten els EM dels esterols identificats en les mostres de plantes estudiades.



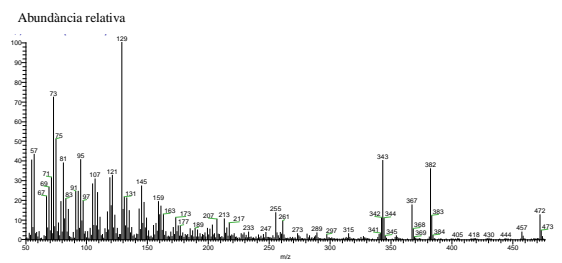
Cholesterol – scan 1945 – t.r. 38,420 min.
Tija del jonc marí (*Juncus maritimus*)



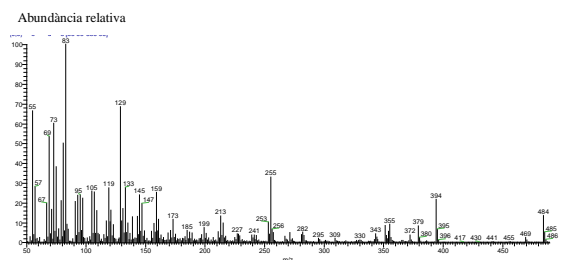
Desmosterol – scan 2008 – t.r. 39,474 min.
Tal·lus del cinell (*Cladophora glomerata*)



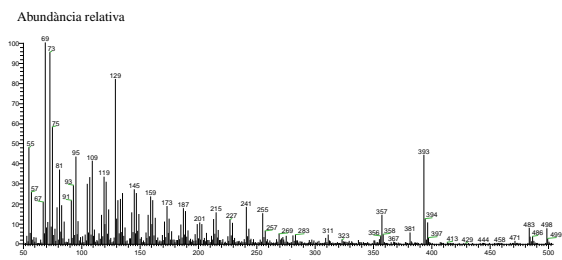
Brasicasterol – scan 2108 – t.r. 41,140 min.
Tal·lus del cinell (*Cladophora glomerata*)



Campesterol – scan 2111 – t.r. 41,186 min.
Fulles del canyís (*Phragmites australis*)

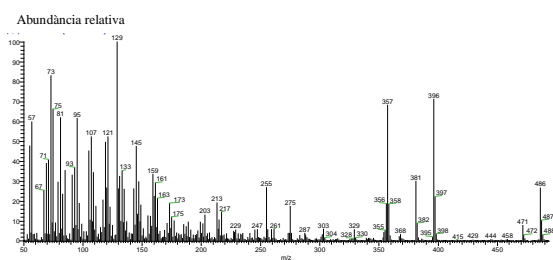


Stigmasterol – scan 2187 – t.r. 42,453 min.
Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)



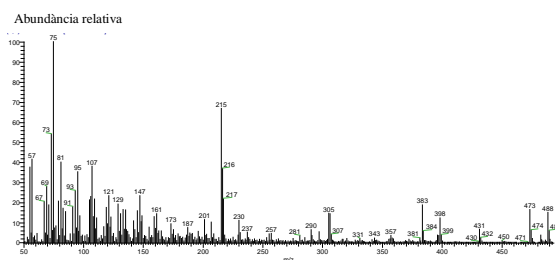
Lanosterol – scan 2266 – t.r. 43,774 min.
Tal·lus del cinell (*Cladophora glomerata*)

Figura 73. Espectres de masses d'impacte electrònic (GC-MS 70 eV) obtinguts en mode d'escombrat total dels derivats èters i èsters TMSi- dels esterols identificats en els extractes de les plantes estudiades. També s'hi indica el número de l'escombrat i el temps de retenció.



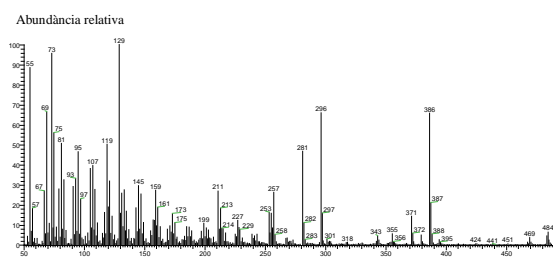
β -Sitosterol – scan 2291 – t.r. 44,187 min.

Tija del jonc marí (*Juncus maritimus*)



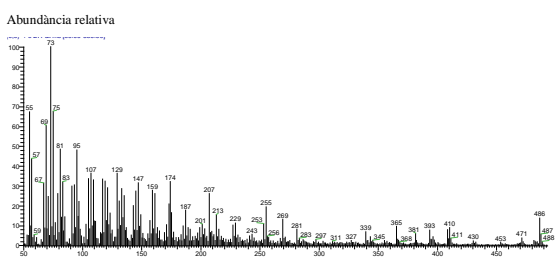
β -Sitostanol – scan 2299 – t.r. 44,320 min.

Tija del jonc marí (*Juncus maritimus*)



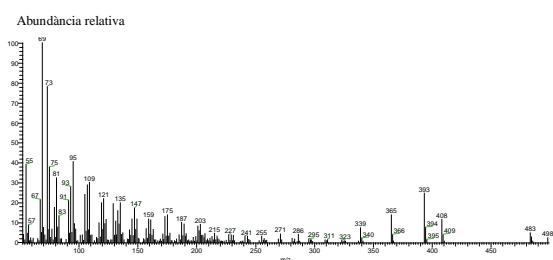
Fucosterol – scan 2323 – t.r. 44,720 min.

Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)



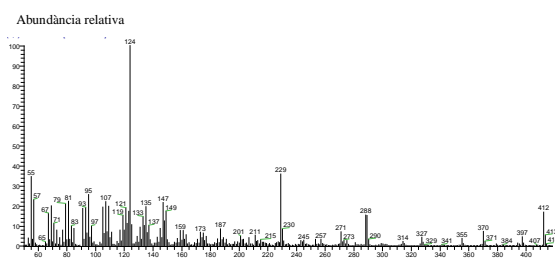
Δ^7 -Sitosterol – scan 2380 – t.r. 45,670 min.

Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)



Cicloartenol – scan 2406 – t.r. 46,103 min.

Fulles de l'albercoquer (*Prunus armeniaca*)



Sitosterona – scan 2455 – t.r. 46,921 min.

Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)

Figura 73. (Cont.)

L'EM del colestanol (M^+ 460; scan 1960 – t.r. 38,670 min., fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)) i el campestanol (M^+ 474; scan 2147 – t.r. 41,787 min., fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)), que han estat identificats en les fulles i les inflorescències del canyís (*Phragmites communis*) i en els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*) no s'han inclòs en aquesta col·lecció perquè en tots els casos la coelució i la poca abundància de l'analit, en distorsionava la lectura dels fragments característics. De la mateixa manera, el Δ^7 -colesterol (M^+ 458; scan 2042 – t.r. 40,036 min., fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)) i el Δ^7 -campesterol (M^+ 472; scan 2225 – t.r. 43,087 min., fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)), descrits en la tija i els fruits del jonc marí en ser poc abundants tenen associat un EM de poca qualitat.

2.2.1.4.2. Triterpens pentacíclics

Els triterpens pentacíclics són terpens que poden presentar 4 anells de 6 àtoms de carboni o bé 4 anells de sis àtoms de carboni i un de cinc àtoms de carboni. En tot cas les estructures identificades en els teixits de les plantes analitzades en aquesta tesi pertanyen al primer grup d'esquelets i tots tenen només anells de sis àtoms de carboni.

Presenten una gran diversitat d'esquelets d'àtoms de carboni però es considera que les estructures més importants des d'una perspectiva biològica són la que correspon a la classe dels oleanans, la dels ursans i la dels lupans (Figura 74) (Muffler *et al.*, 2011).

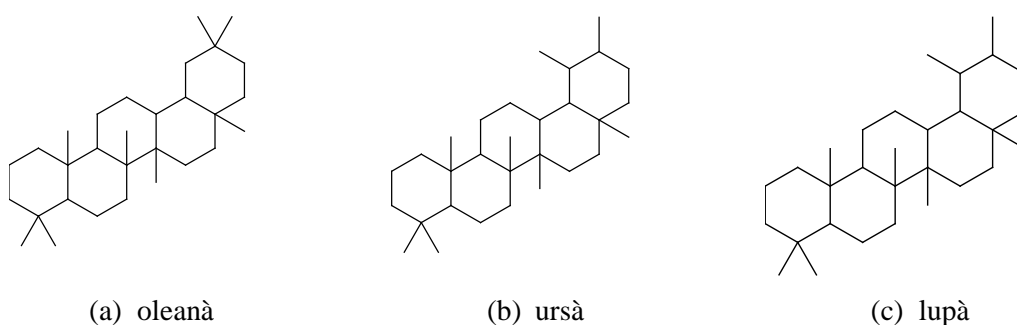


Figura 74. Esquelet estructural de les tres principals famílies de triterpens: (a) oleanà, (b) ursà i (c) lupà.

Totes aquestes estructures policícliques, a més a més, no només es presenten en la forma lliure, en les plantes, sinó també unides covalentment amb glúcids. L'elevat pes molecular de les formes glicosilades ha fet que no poguessin ser estudiades en aquesta tesi.

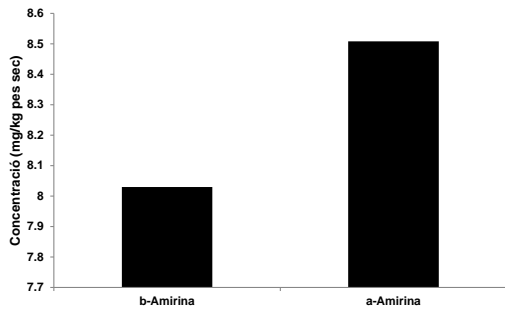
A continuació (Taula 35) es presenten els triterpens pentacíclics identificats en els teixits de les plantes analitzades en aquesta tesi.

Taula 35. Descripció dels triterpens pentacíclics identificats en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

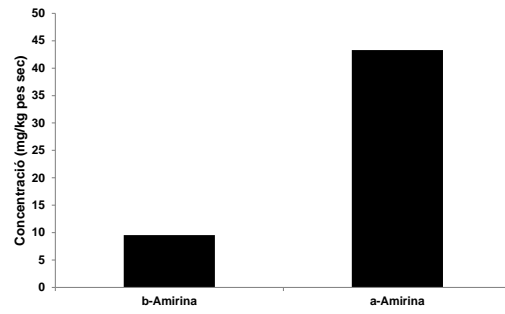
Espècie	Triterpenoides pentacíclics		Concentració total (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors			
Angiospermes			
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	β-amirina; α-amirina [†]	16
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	β-amirina; α-amirina	53
<i>Ficus carica</i>	Fulles	β-amirina; α-amirina; lupeol; Acetat desconegut; acetat de δ-amirina; acetat de β-amirina ; acetat de taraxerol; acetat d'α-amirina; acetat de lupeol isòmer (3)	76
<i>Juncus maritimus</i>	Tija	-	-
	Fruits	-	-
<i>Olea europaea</i>	Fulles	β-amirina; α-amirina; lupeol; eritrodol; uvaol ; àcid oleanòlic	1519
<i>Phragmites australis</i>	Fulles	-	-
	Inflorescències	Lupenona; lupeol	8
<i>Populus alba</i>	Fulles	β-amirina; β-amirina ; α-amirina; α-amirina; lupanol	105
<i>Populus nigra</i>	Fulles	β-amirina; α-amirina	7
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	β-amirina; α-amirina; eritrodol; uvaol; àcid oleanòlic; àcid betulínic; àcid ursòlic ;	871
		28-oxours-12-en-3-il acetat	
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	β-amirina; α-amirina; lupeol	18
<i>Rosa canina</i>	Fulles	β-amirina; lupenona; α-amirina; lupeol	35
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles	β-amirina; α-amirina; àcid betulínic; àcid ursòlic	389
	Inflorescències	β-amirina; α-amirina; àcid betulínic; àcid ursòlic	20921
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija	-	-
	Inflorescències	-	-
<i>Tamarix canariensis</i>		-	-
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	β-amirina ; α-amirina; àcid oleanòlic; àcid ursòlic	9
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	β-amirina; α-amirina; lupeol	66
Gimnospermes			
<i>xCupressocyparis leylandii</i>	Fulles	-	-
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	-	-
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	-	-
Plantes inferiors			
Pteridòfits ≡ Falgueres			
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes	C ₂₇ hopà; fern-9(11)-è; trisnorhopan-21-ona; fern-8-è; hopa desconegut; fern-7-è; 17αH-trisnorhopan-21-ona; C ₃₀ hopè; C ₂₉ hopè; C ₃₀ hopà; C ₃₀ hopà; C ₃₀ hopà; C ₃₁ hopà; 3 hopans desconeguts	54728 [‡]
	Tijetes	trisnorhopan-21-ona; C ₃₀ hopà; C₃₀ hopà ; C ₃₁ hopà; hopa desconegut	1809,4
Briòfits ≡ Molses i hepàtiques			
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	-	-
Protists			
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	-	-

En negreta, el triterpenoide més abundant[†] i la planta en què la concentració d'aquests compostos era més elevada[‡].

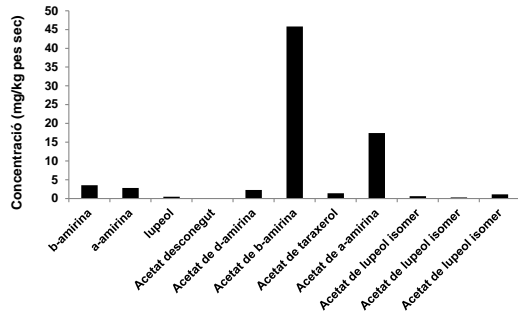
Els diagrames de barres de la concentració calculada per a cada triterpè pentacíclic identificat en les plantes es mostren en la Figura 75.



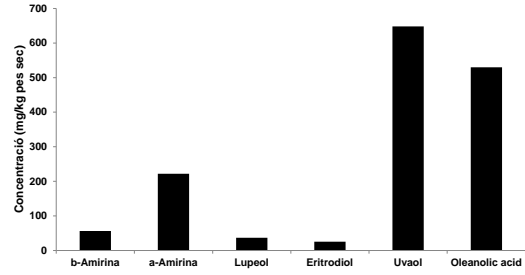
Fruits del cànem (*Cannabis sativa*)



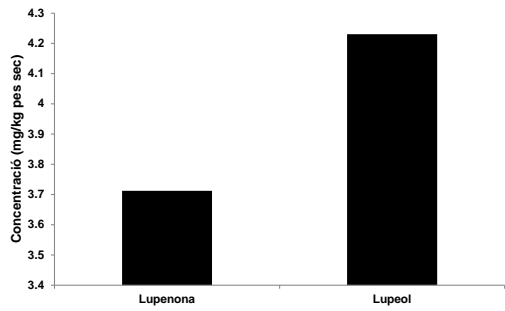
Fulles de la vidalba (*Clematis vitalba*)



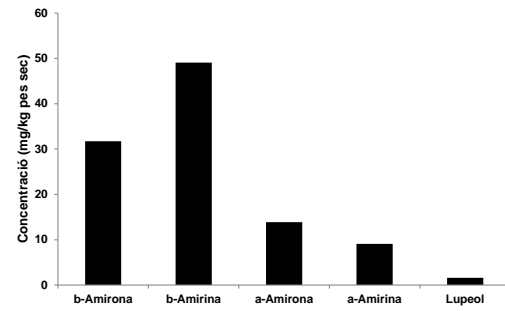
Fulles de la figuera (*Ficus carica*)



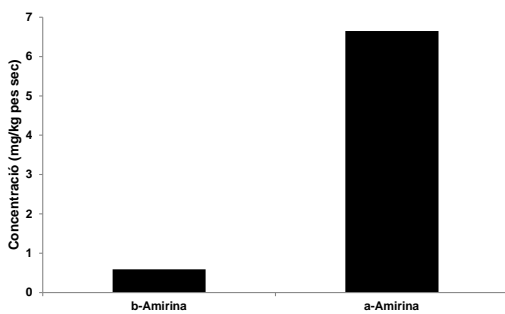
Fulles de l'olivera (*Olea europaea*)



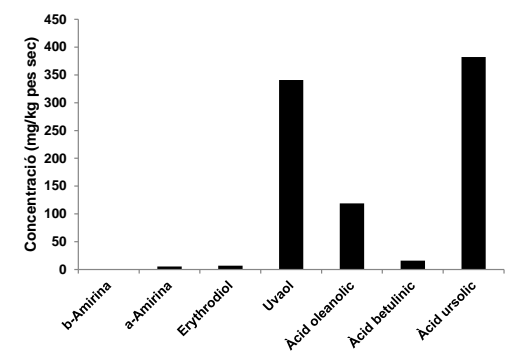
Inflorescències del canyís (*Phragmites australis*)



Fulles de l'àlber (*Populus alba*)

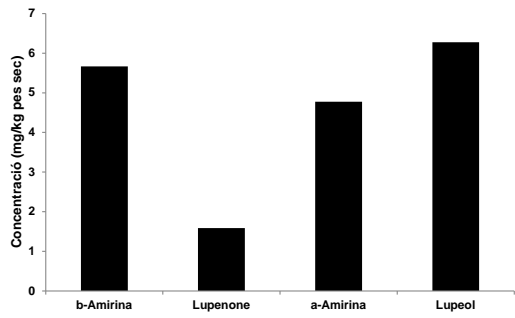


Fulles de la pollancre (*Populus nigra*)

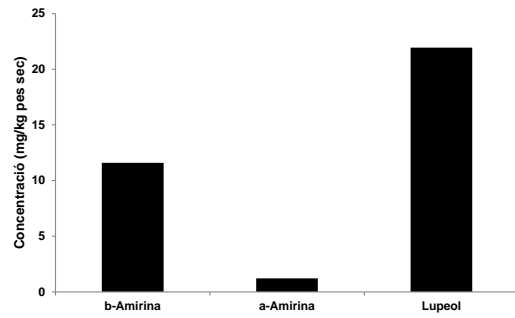


Fulles de l'albercoquer (*Prunus armeniaca*)

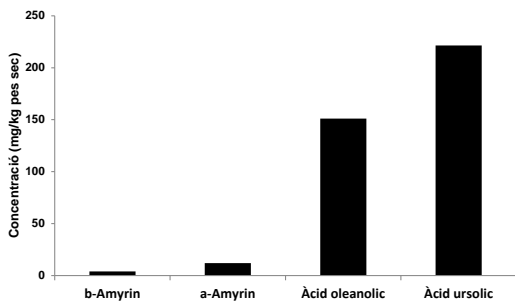
Figura 75. Distribucions dels triterpenoides pentacíclics en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades.



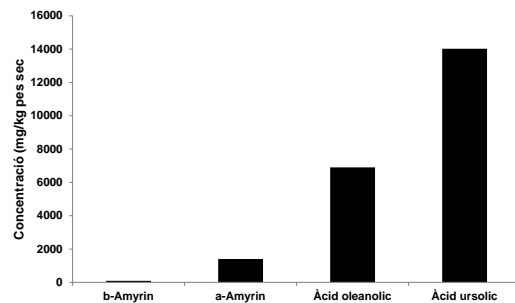
Fulles de la falsa acàcia (*Robinia pseudoacacia*)



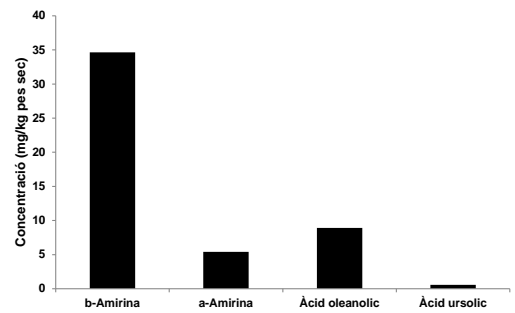
Fulles de la garrera (*Rosa canina*)



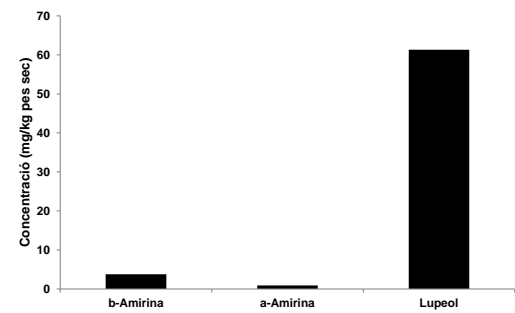
Fulles del saüc (*Sambucus nigra*)



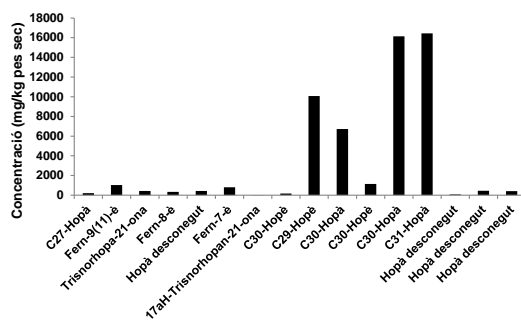
Inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*)



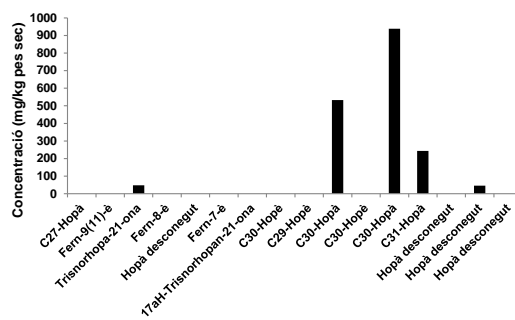
Fulles de l'om (*Ulmus minor*)



Fulles de la parra (*Vitis vinifera*)



Frondes de la capil·lera (*Adiantum capillus-veneris*)



Tijetes de la capil·lera (*Adiantum capillus-veneris*)

Figura 75. (Cont.)

A tall d'exemple es presenta a la Figura 76 un fragmentograma de triterpenoides pentacíclics obtingut a partir de l'extracte de les fulles de la figuera (*Ficus carica*) i en el que les formes acetilades d'aquests molècules són les més abundants.

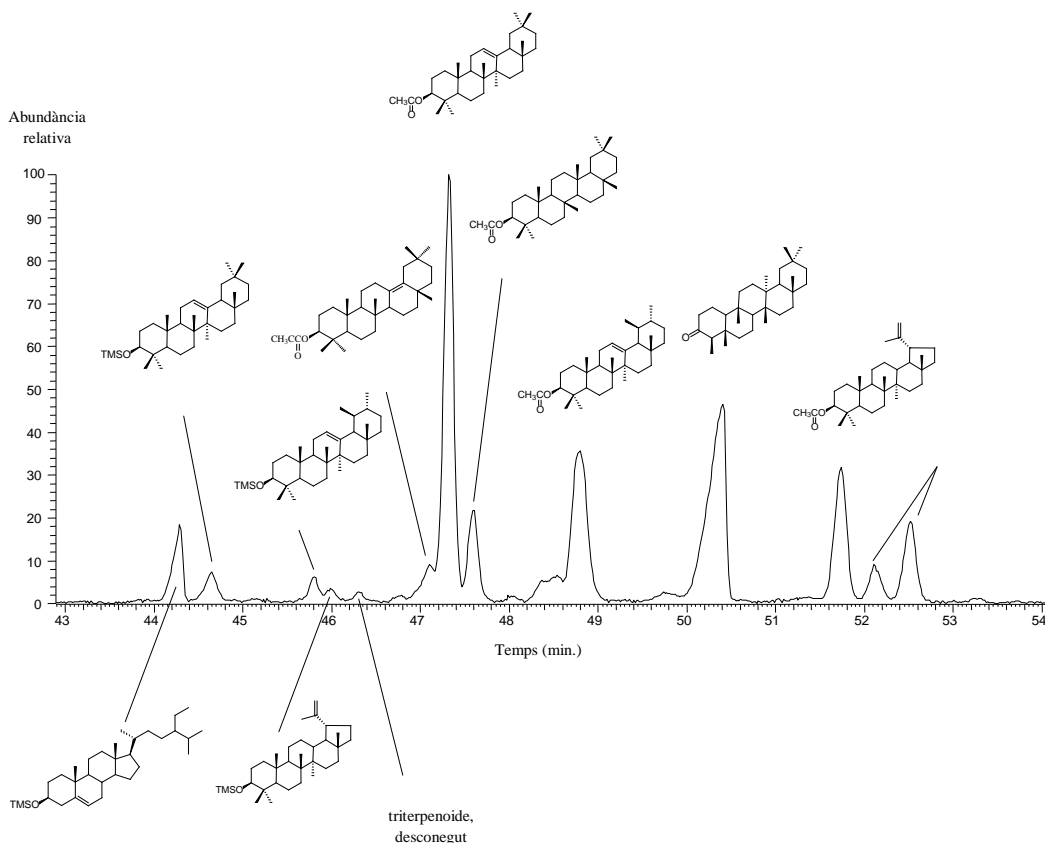


Figura 76. Fragmentograma dels triterpenoides pentacíclics identificats en les fulles de la figuera (*Ficus carica*).

En la Figura 77 es mostra l'espectre de masses (IE 70 eV) de l'àcid ursòlic, seleccionat com a representant de la família de compostos triterpens pentacíclics entre tots els identificats en els extractes de les plantes estudiades. Es caracteritza pels fragments m/z 482, 320, 203 i 189.

Els detalls de la interpretació dels ions més característics d'aquest compost i del seu isòmer posicional, l'àcid oleanòlic, també reconegut en algunes espècies de plantes en aquesta tesi com per exemple en l'olivera (*Olea europaea*), l'albercoquer (*Prunus armeniaca*) i l'om (*Ulmus*

minor) (Taula 35) han estat discutits per Razborsk et al. (2008) en mostres de plantes de la família de les Lamiàcies. Per exemple, l'ió m/z 320 és un senyal associat a una reacció de retro-Diels-Alder característica del trencament en l'anell C i que apareix en l'EM de la major part dels triterpens pentacíclics 12-oleanens i 12-ursens que contenen un grup carboxílic en els anells D o E. A més, en ambdós compostos, el pic base és a m/z 203 i és observable el pic molecular ($M^+ = 600$). El fragment m/z 393 resulta de la pèrdua del grup $[TMSOOCH]^+$ i el m/z 482 de l'eliminació del grup $[TMSOOCH]^+$.

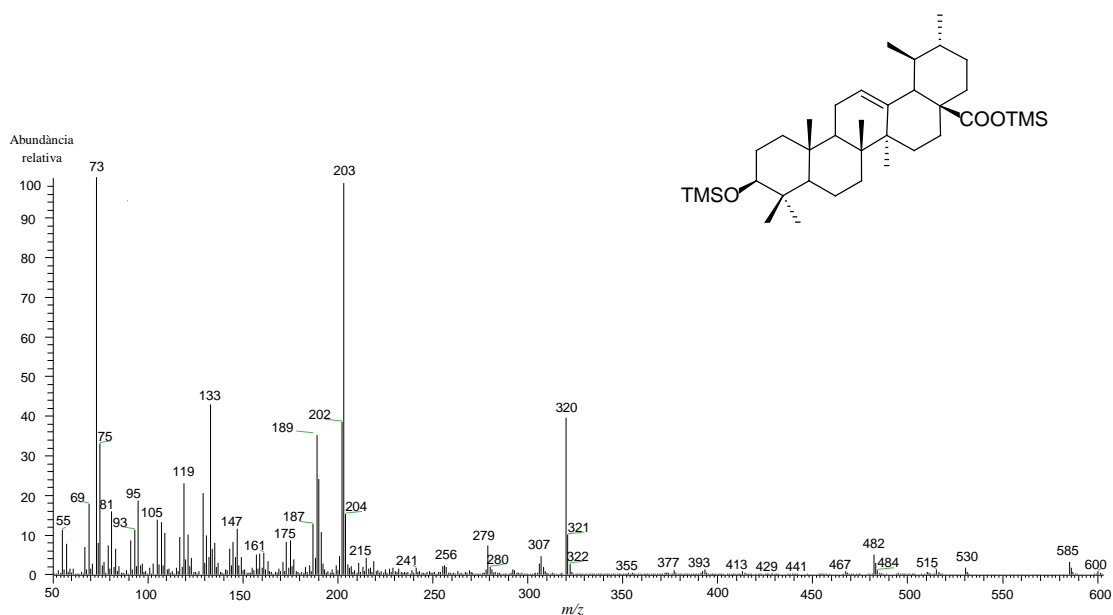


Figura 77. Espectre de masses de l'àcid ursòlic identificat en les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*).

2.2.1.4.3. Esqualè

El triterpenè esqualè (2,6,10,15,19,23-hexametil-2,6,10,14,18,22-tetracosahexà) (Figura 75) és un dels principals hidrocarburs presents en els extractes totals obtinguts a partir de les plantes estudiades.

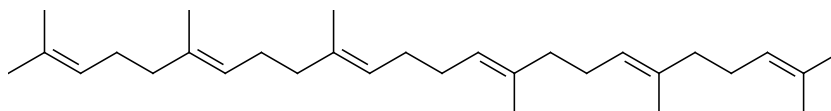


Figura 78. Estructura molecular de l'esqualè, un triterpè constituït 6 unitats d'isoprè.

Es considera el triterpè més senzill en relació amb la complexitat del seu esquelet d'àtoms de carboni. Resulta de la condensació cap-cap de dues unitats de farnesil difosfat (C₁₅).

Aquest compost és, a més a més, precursor dels triterpens pentacíclics, com per exemple la β-amirina i alhora, resulta de la síntesi a partir del precursor mevalonat (Capstack *et al.*, 1965 i les referències que conté).

Per exemple, en les fulles de l'olivera, la concentració ha resultat ser de 150 mg·kg⁻¹, inferior en un ordre de magnitud als valors observats en un altre estudi recent desenvolupat en l'oli d'oliva (Grigoriadou *et al.*, 2007) (2000-5100 mg·kg⁻¹).

La concentració total d'aquest terpè es recull en la taula següent (Taula 36). El valor més elevat s'ha trobat en les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*). La concentració en aquestes estructures (5988 mg·kg⁻¹ de pes sec) ha resultat ser 3 ordres de magnitud més gran que en les fulles de la mateixa planta (4,5 mg·kg⁻¹ de pes sec). No s'ha observat en les altres plantes estudiades una diferència de concentració tant elevada entre les estructures fotosintètiques i les que no ho són.

Taula 36. Descripció de les concentracions d'esqualè identificat en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie		Concentració total (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors		
Angiospermes		
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	2
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	100
<i>Ficus carica</i>	Fulles	223
<i>Juncus maritimus</i>	Tija	4164
	Fruits	-
<i>Olea europaea</i>	Fulles	150
<i>Phragmites australis</i>	Fulles	9
	Inflorescències	19
<i>Populus alba</i>	Fulles	4
<i>Populus nigra</i>	Fulles	3
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	63
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	4
<i>Rosa canina</i>	Fulles	604
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles	4
	Inflorescències	5988[†]
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija	11
	Inflorescències	49
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	285
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	68
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	69
Gimnospermes		
<i>xCupressocyparis leylandii</i>	Fulles	2
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	95
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	78
Plantes inferiors		
Pteridòfits = Falgueres		
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes	348
	Tijetes	282
Briòfits = Molses i hepàtiques		
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	81
Protists		
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	34

[†]En negreta, la planta en què la concentració d'aquest compost és més elevada

A continuació es mostra l'EM (IE 70 eV) d'aquest triterpè acíclic, tal i com ha estat identificat en l'extracte de les fulles de l'olivera (*Olea europaea*) (Figura 79). Es caracteritza per dos fragments molt abundants a m/z 69, que és el pic base, i m/z 81 i el pic molecular que és poc abundant.

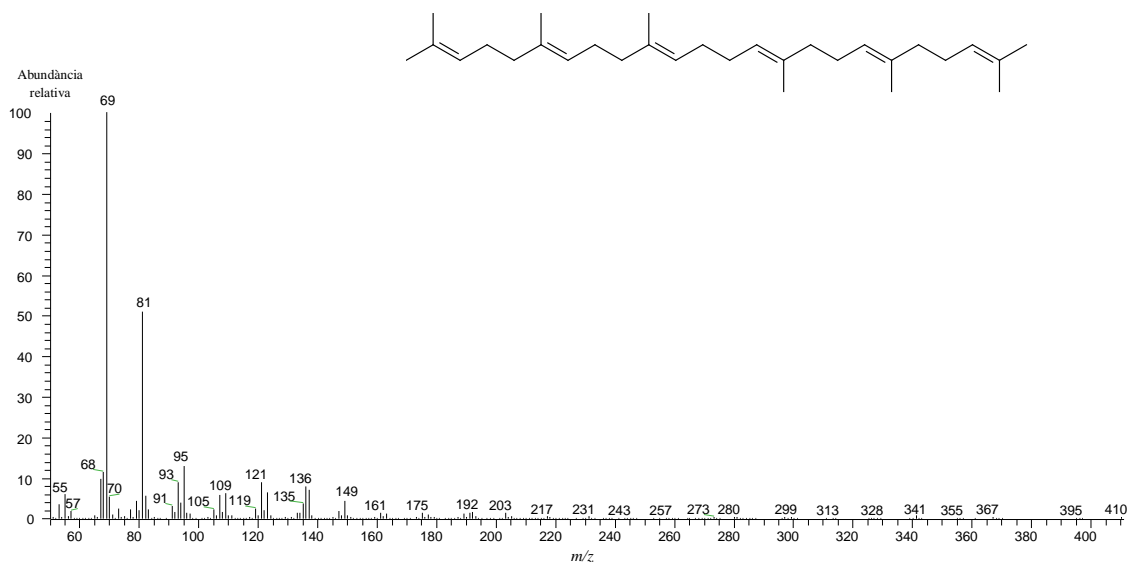


Figura 79. EM (IE 70 eV) de la molècula d'esqualè identificada en les fulles de l'olivera (*Olea europaea*).

2.2.1.5. Tetraterpens: Tocoferols

Els tocoferols constitueixen una sèrie de compostos benzopiranol de 40 àtoms de carboni que es presenten de manera ubiqua en les plantes en les que tenen un paper antioxidant. La cadena lateral de 16 àtoms de carboni d'aquestes molècules és una molècula hidrocarbonada saturada (Figura 80).

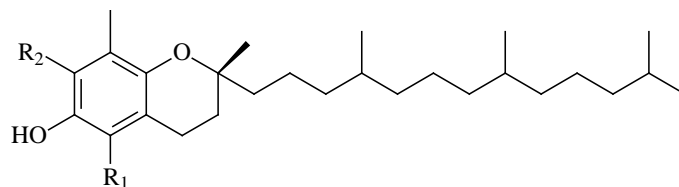


Figura 80. Estructura general dels tocoferols.

En els 4 isòmers identificats en la naturalesa, R₁ i R₂, poden ser un grup metil (-CH₃) o bé un àtom d'hidrogen (-H).

A continuació es presenten els resultats de l'anàlisi dels tocoferols en les mostres de plantes estudiades (Taula 37).

Taula 37. Concentració dels tocoferols identificats en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie		Tocoferols	Concentració (mg · kg ⁻¹)
Plantes superiors			
Angiospermes			
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	γ ₂ i α;	13
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	α;	105
<i>Ficus carica</i>	Fulles	δ, γ ₁ , γ ₂ i α;	193
<i>Juncus maritimus</i>	Tija	δ, γ ₁ i α;	2128
	Fruits	δ, γ ₁ i α;	68
<i>Olea europaea</i>	Fulles	γ ₁ , γ ₂ i α;	121
<i>Phragmites australis</i>	Fulles	δ, γ ₁ , γ ₂ i α;	479
	Inflorescències	δ, γ ₁ , γ ₂ i α;	82
<i>Populus alba</i>	Fulles	δ, γ ₁ , γ ₂ i α;	24
<i>Populus nigra</i>	Fulles	δ, γ ₁ , γ ₂ i α;	14
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	δ, γ ₁ , γ ₂ i α;	200
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	δ, γ ₁ , γ ₂ i α;	34
<i>Rosa canina</i>	Fulles	δ, γ ₁ , γ ₂ i α;	206
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles	γ ₁ , γ ₂ i α;	20
	Inflorescències	γ ₁ , γ ₂ i α;	807
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija	γ ₁ , γ ₂ i α;	50
	Inflorescències	γ ₁ , γ ₂ i α;	221
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	δ, γ ₁ , γ ₂ i α;	5584
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	δ, γ ₁ , γ ₂ i α;	41
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	δ, γ ₁ , γ ₂ i α;	1466
Gimnospermes			
<i>xCupressocyparis leylandii</i>	Fulles	γ ₂ i α	1
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	γ ₁ , γ ₂ i α	148
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	γ ₁ , γ ₂ i α	13756[†]
Plantes inferiors			
Pteridòfits ≡ Falgueres			
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes	δ, γ ₁ , γ ₂ i α	1121
	Tijetes	δ, γ ₁ , γ ₂ i α	2556
Briófits ≡ Molses i hepàtiques			
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	α	29
Protists			
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	γ ₂ i α	6

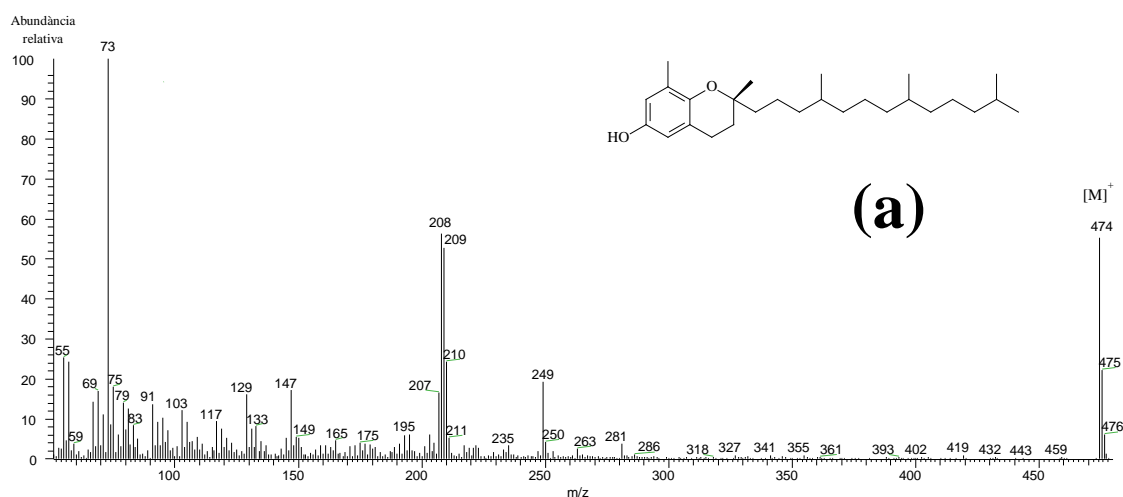
[†]En negreta, la planta en què la concentració d'aquest compost és més elevada

La concentració més elevada és a les agulles del pi blanc ($13756 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de pes sec). Hi ha poques plantes en les que domini el γ -tocoferol. En un estudi recent, Szymanska and Kruk (2008) observaren que aquest isòmer de la vitamina E era el més abundant en les fulles de *Phaseolus coccineus*.

Els EM d'aquests compostos, sililats, han estat publicats per varis autors. Per exemple, Melchert i Pabel (2000) n'han analitzat la seva presència en mostres de sèrum humà.

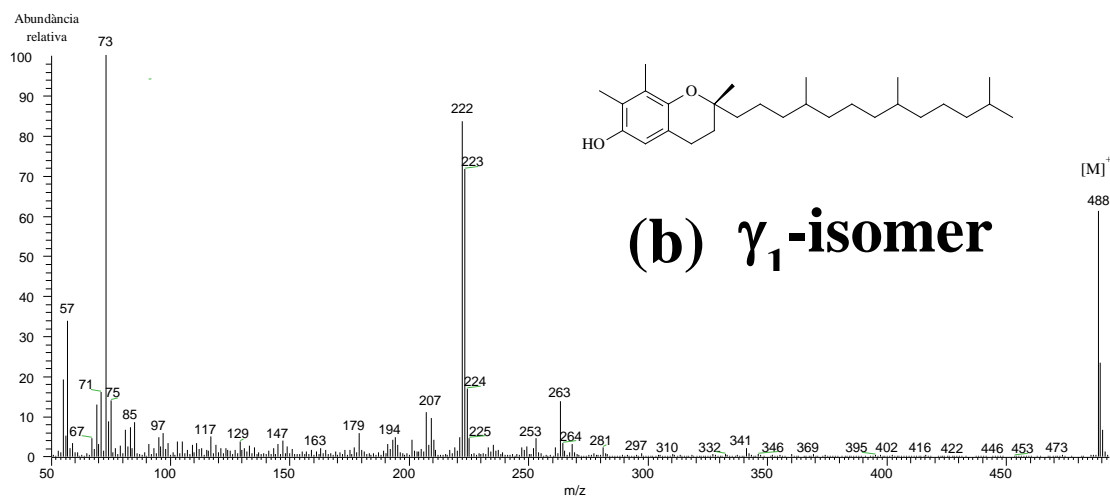
A sota s'inclou l'EM (IE 70 eV) dels 4 isòmers tocoferols identificats en les plantes estudiades en aquesta tesi (Figura 81). S'ha escollit aquell que no coelueix en el cromatograma i té una concentració elevada per tal que l'EM mostri tots els fragments característics del trencament de la molècula.

En la mateixa Figura 81 la posició dels grups metils dels dos isòmers del γ -tocoferol és desconeguda i per això les estructures dibuixades són iguals.

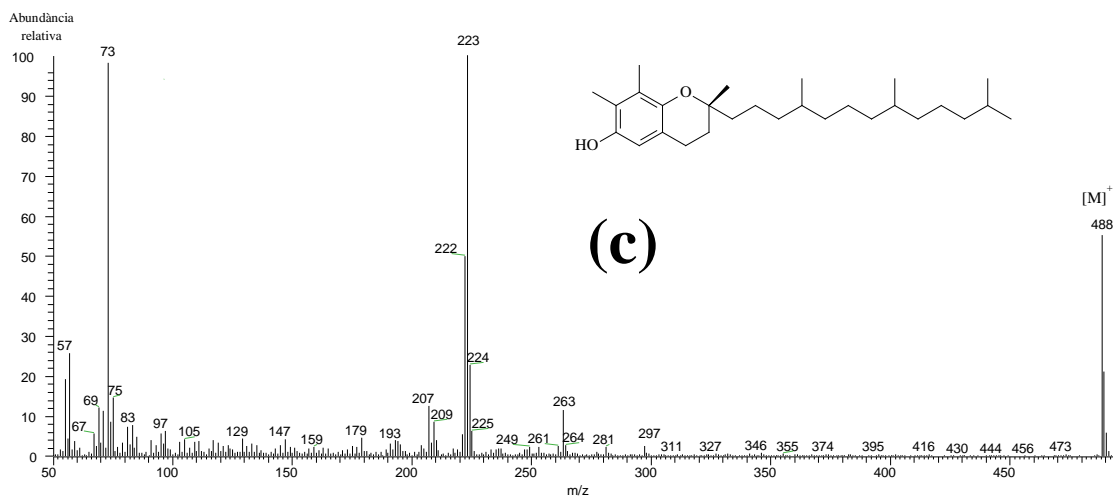


Identificat en les fulles del tamariu (*Tamarix canariensis*)

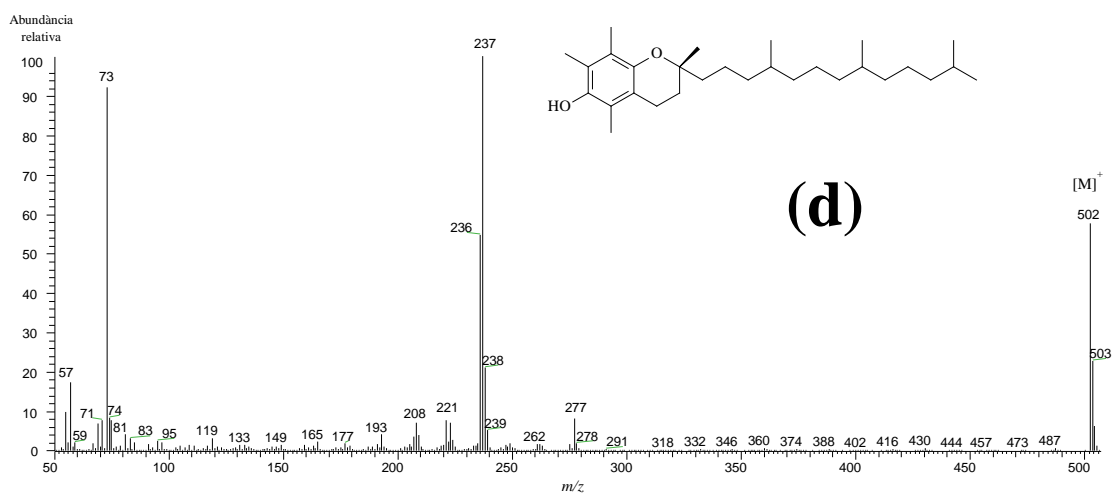
Figura 81. EM (IE 70 eV) dels 4 isòmers tocoferols identificats en els teixits de les parts aèries de les plantes estudiades: (a) δ -tocoferol, (b) γ_1 -tocoferol, (c) γ_2 -tocoferol, (d) α -tocoferol.



Identificat en les fulles del tamariu (*Tamarix canariensis*)



Identificat en les fulles del tamariu (*Tamarix canariensis*)



Identificat en les agulles del pi blanc (*Pinus halepensis*)

Figura 81. (Cont.)

2.2.2. Compostos fenòlics

Els compostos fenòlics són compostos fitoquímics que es troben en totes les plantes. Se n'han descrit uns 8000 (Stalikas, 2007). Són metabòlits secundaris perquè es considera que no són essencials per al creixement, el desenvolupament ni la reproducció de la planta però juguen papers clau com a antioxidants i en les interaccions entre la planta i el medi en què viu.

La característica estructural bàsica de tots aquests compostos és un anell aromàtic que duu un o més grups hidroxils. N'hi ha de molts tipus que s'inclouen en molts grups o famílies. Els més senzills són els fenols i els compostos derivats dels àcids benzoic i cinnàmic. Són estructures més complexes, les cumarines, els tanins, les lignines, els lignans i els flavonoides.

Hi ha varis treballs recents de revisió de la presència d'aquests compostos en les plantes (Khadem i Marles, 2010; Bondia-Pons *et al.*, 2009).

2.2.2.1. Àcids fenòlics i fenols

Els àcids fenòlics i els fenols són els compostos fenòlics més senzills i a partir dels quals es construeix l'estructura més complexa de molts dels altres, els anomenats polifenols no flavonoides (Figura 82).

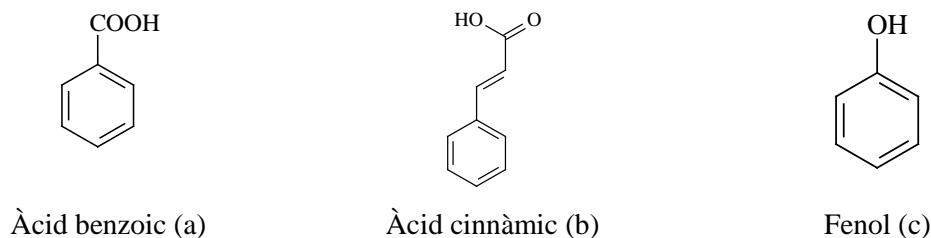


Figura 82. Estructura de l'àcid benzoic (a), l'àcid cinnàmic (b) i el fenol (c) l'esquelet estructural dels quals permet construir el de gairebé tota la resta de compostos fenòlics.

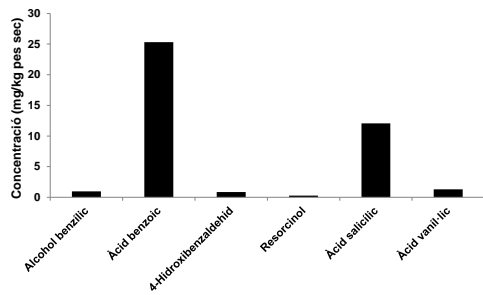
En la taula següent (Taula 38) s'indiquen els tres components més abundants i el valor de la concentració total dels àcids fenòlics i dels fenols identificats en els teixits de les plantes estudiades.

Taula 38. Descripció dels àcids fenòlics i fenols identificats en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

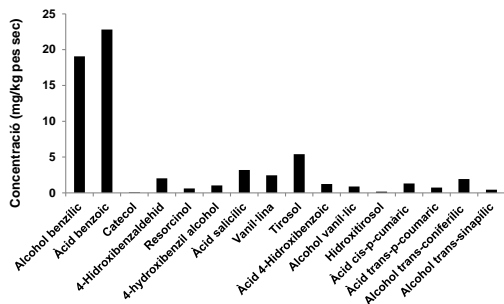
Espècie	Els 3 components més abundants		Concentració total (mg · kg ⁻¹ de pes sec)
Plantes superiors			
Angiospermes			
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	Àcid benzoic > àcid salicílic > àcid vanil·lic	41
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	Àcid benzoic > alcohol benzflic > àcid <i>trans</i> -ferúlic	166
<i>Ficus carica</i>	Fulles	Àcid benzoic > alcohol benzflic > tirosol	63
<i>Juncus maritimus</i>	Tija	Àcid <i>trans</i> -ferúlic > àcid siríngic > àcid vanil·lic	774
	Fruits	Àcid <i>trans</i> -ferúlic > àcid benzoic > àcid vanil·lic	1441
<i>Olea europaea</i>	Fulles	Hidroxitirosol > tirosol > àcid <i>trans</i> -ferúlic	318
<i>Phragmites australis</i>	Fulles	Catecol > àcid <i>cis</i> -ferúlic > àcid salicílic	145
	Inflorescències	Àcid benzoic > catecol > 4-hidroxibenzaldehid	292
<i>Populus alba</i>	Fulles	Catecol > 4-hidroxibenzil alcohol > àcid benzoic	165
<i>Populus nigra</i>	Fulles	4-Hidroxibenzil alcohol > catecol > eugenol	268
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	Àcid benzoic > alcohol benzflic > àcid salicílic	82
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	Àcid salicílic > àcid benzoic > alcohol benzflic	114
<i>Rosa canina</i>	Fulles	Àcid salicílic > alcohol benzflic > àcid benzoic	796
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles	Àcid benzoic > alcohol benzflic > 4-hidroxibenzaldehid	767
	Inflorescències	Alcohol benzflic > eugenol > alcohol <i>trans</i> -sinapflic	6813
<i>Scirpus holochoenus</i>	Tija	Alcohol <i>trans</i> -coniferflic > àcid benzoic > resorcinol	214
	Inflorescències	Àcid <i>trans</i> -ferúlic > àcid siríngic > àcid vanil·lic	521
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	Àcid <i>trans-p</i> -cumàric > àcid <i>trans</i> -ferúlic > àcid <i>cis-p</i> -cumàric	16823 [†]
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	Àcid salicílic > alcohol benzflic > àcid vanil·lic	3584
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	Àcid benzoic > àcid salicílic > alcohol benzflic	104
Gimnospermes			
<i>xCupressocyparis leylandii</i>	Fulles	Alcohol vanil·lic > àcid benzoic > alcohol benzflic	2
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	4-Hidroxibenzè propanol > 4-hidroxibenzaldehid > àcid <i>trans</i> -ferúlic	269
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	Àcid benzoic > àcid vanil·lic > alcohol benzflic	3079
Plantes inferiors			
Pteridòfits ≡ Falgueres			
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes	Àcid benzoic > àcid <i>trans</i> -cafeic > àcid <i>trans-p</i> -cumàric	731
	Tijetes	Àcid benzoic > 4-hidroxibenzaldehid > vanil·lina	251
Brïòfits ≡ Molses i hepàtiques			
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	Àcid benzoic > àcid <i>trans</i> -ferúlic > alcohol benzflic	2977
Protists			
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	Àcid benzoic > alcohol benzflic > àcid salicílic	98,9

En negreta, la planta en què la concentració d'aquests compostos era més elevada[†]

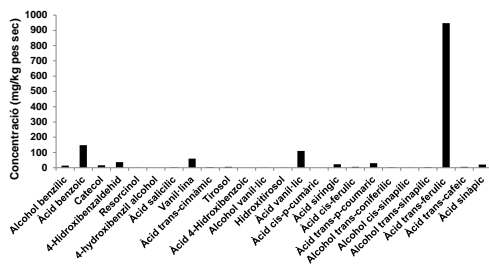
A continuació (Figura 83) es presenta la concentració de cadascun dels àcids fenòlics i dels fenols identificats en els teixits de les plantes estudiades.



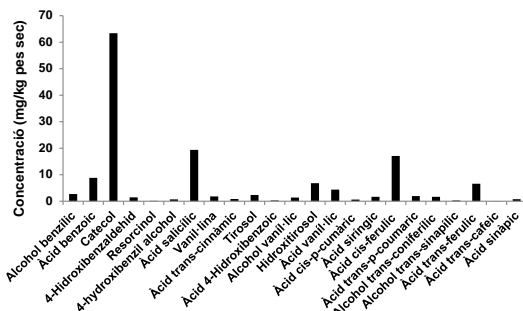
Fruits del cànem (*Cannabis sativa*)



Fulles de la figuera (*Ficus carica*)

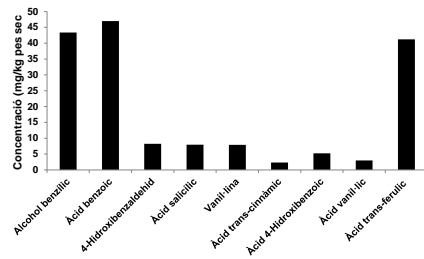


Fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)

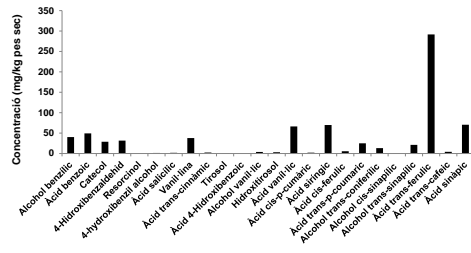


Fulles del canyís (*Phragmites australis*)

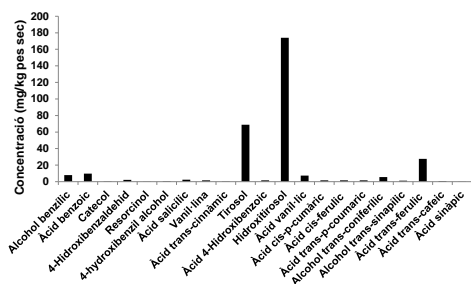
Figura 83. Histogrames dels àcids fenòlics i dels fenols identificats en els extractes dels teixits de les plantes estudiades.



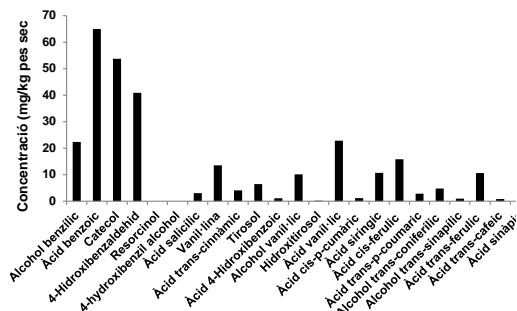
Fulles de la vidalba (*Clematis vitalba*)



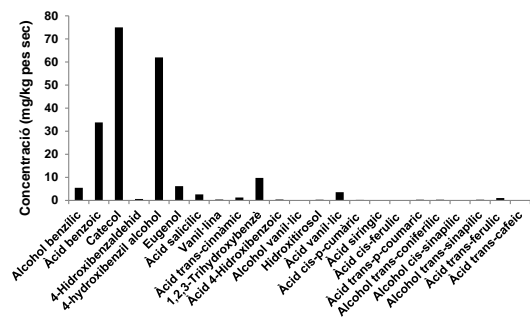
Tija del jonc marí (*Juncus maritimus*)



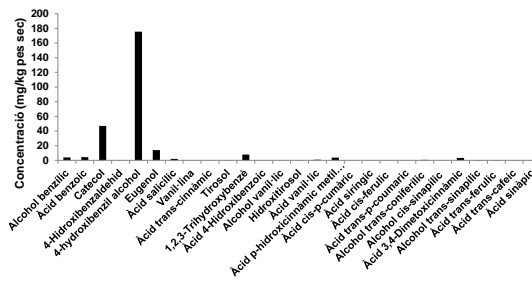
Fulles de l'olivera (*Olea europaea*)



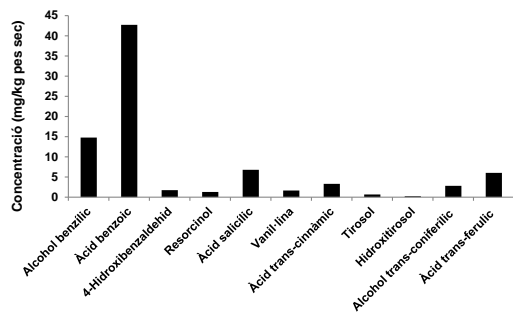
Inflorescències del canyís (*Phragmites australis*)



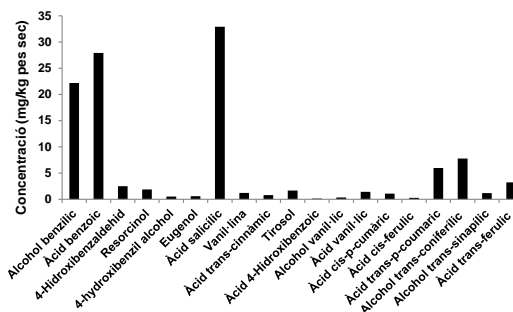
Fulles de l'àlber (*Populus alba*)



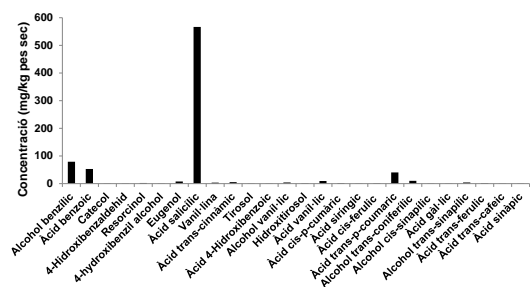
Fulles de la pollancre (*Populus nigra*)



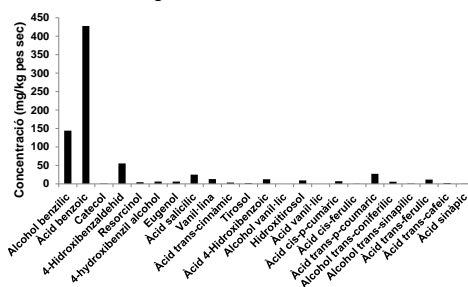
Fulles de l'albercoquer (*Prunus armeniaca*)



Fulles de la falsa acàcia (*Robinia pseudoacacia*)

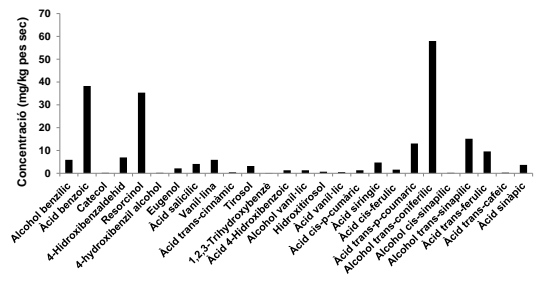
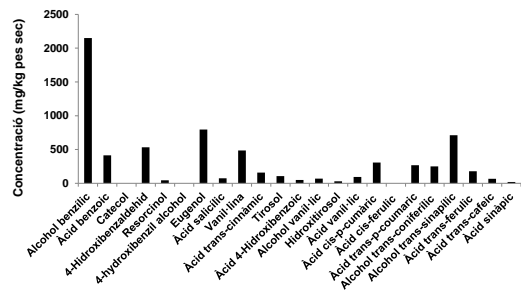


Fulles de la gavarrera (*Rosa canina*)



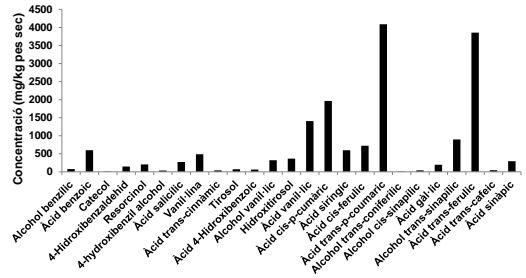
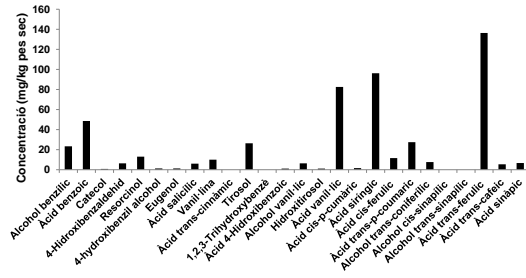
Fulles del saüc (*Sambucus nigra*)

Figura 83. (Cont.)



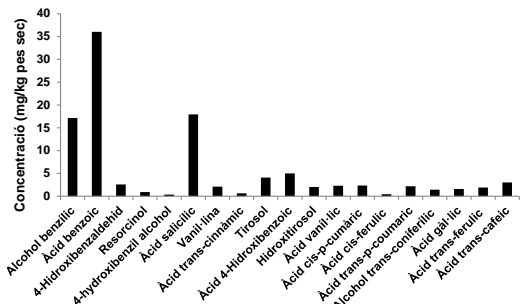
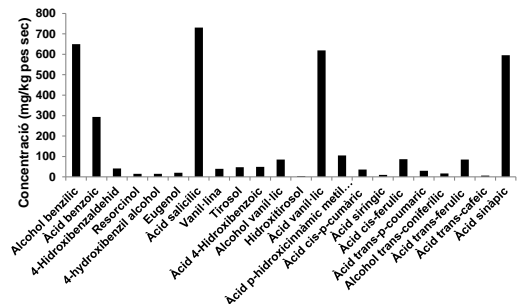
Inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*)

Tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



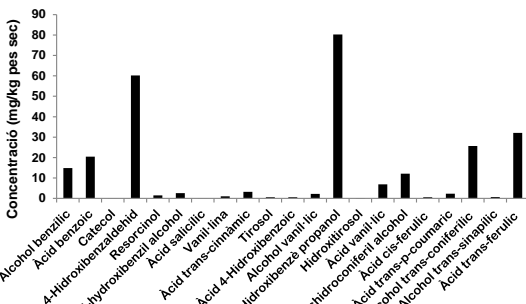
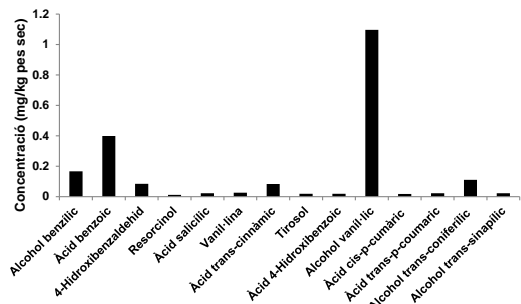
Fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)

Fulletes del tamarí (*Tamarix canariensis*)



Fulles de l'om (*Ulmus minor*)

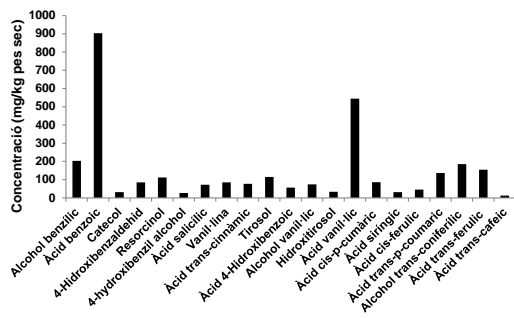
Fulles de la parra (*Vitis vinifera*)



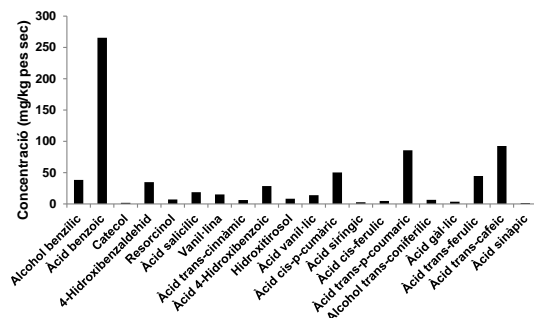
Fulles del xiprer de Leyland
(*Cupressocyparis leylandii*)

Agulles del ginebró (*Juniperus communis*)

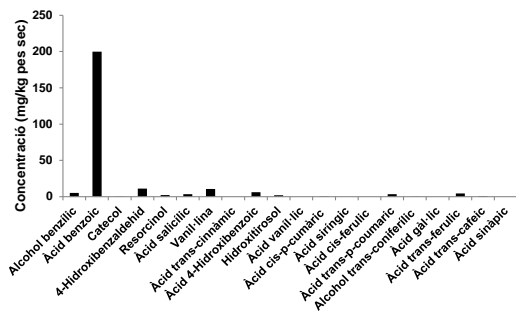
Figura 83. (Cont.)



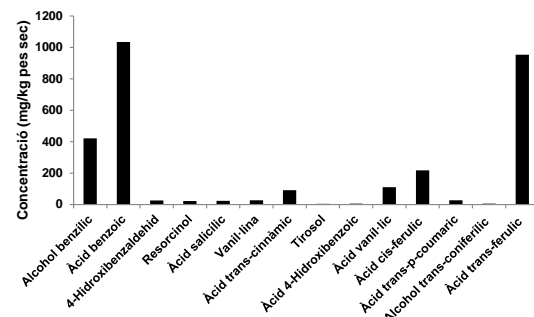
Agulles del pi blanc (*Pinus halepensis*)



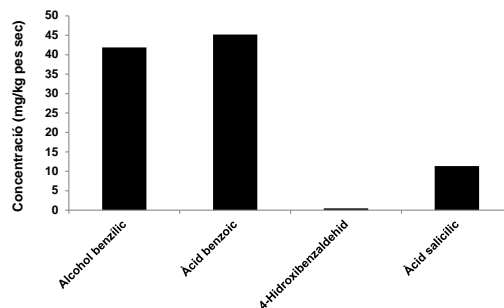
Frondes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)



Tigetes de la capil·lera
(*Adiantum capillus-veneris*)



Fil·loides de la molsa dels pessebres
(*Pseudoscleropodium purum*)



Tal·lus del cinell (*Cladophora glomerata*)

Figura 83. (Cont.)

L'anàlisi dels histogrames posa de manifest que la planta que conté menys compostos fenòlics és l'alga cinell (*Cladophora glomerata*).

En la Figura 84 es mostra l'estructura molecular dels àcids fenòlics i fenols identificats en els teixits de les plantes estudiades en aquesta tesi.

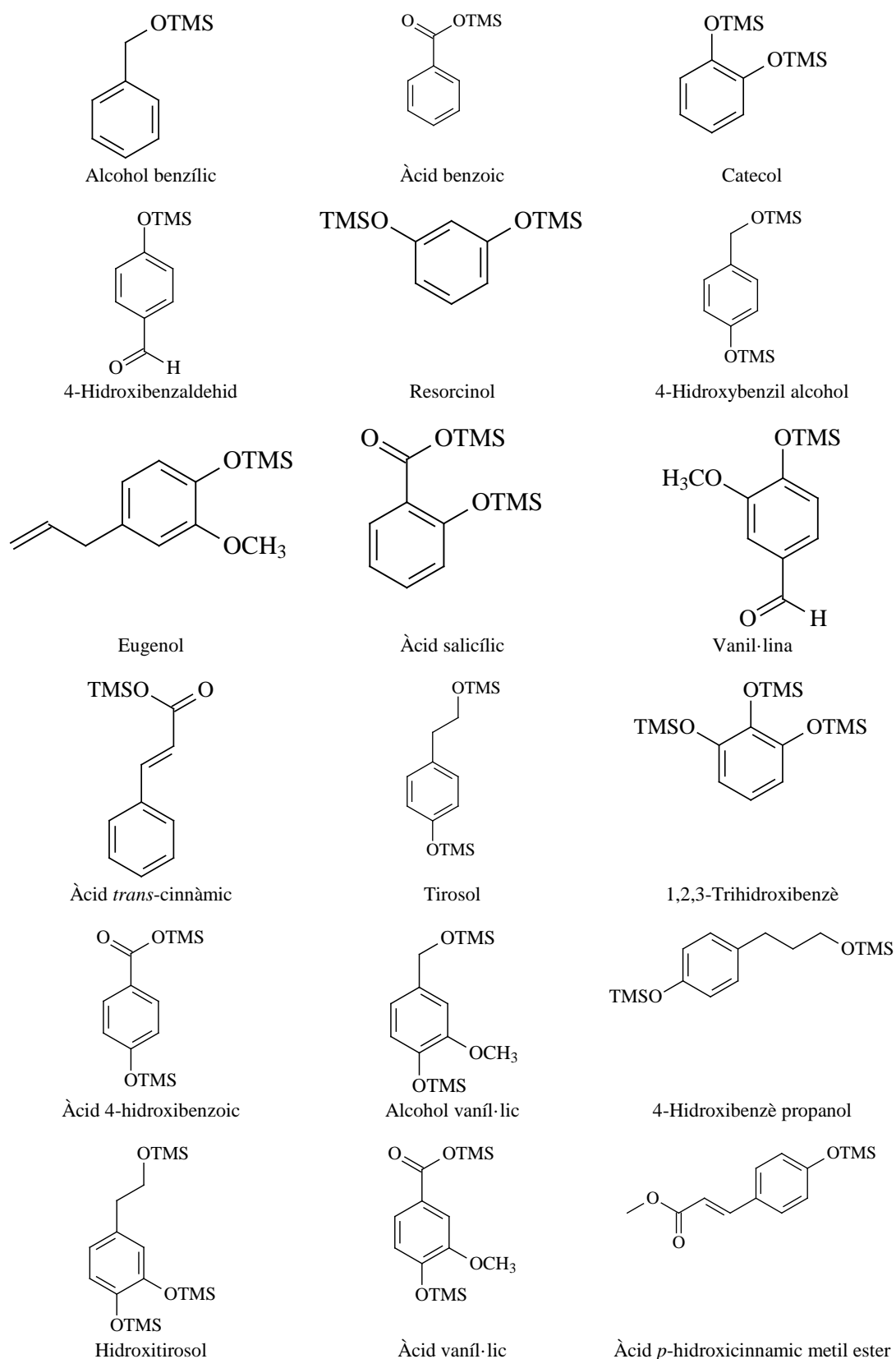


Figura 84. Estructura molecular dels àcids fenòlics i fenols identificats en els extractes de les plantes estudiades.

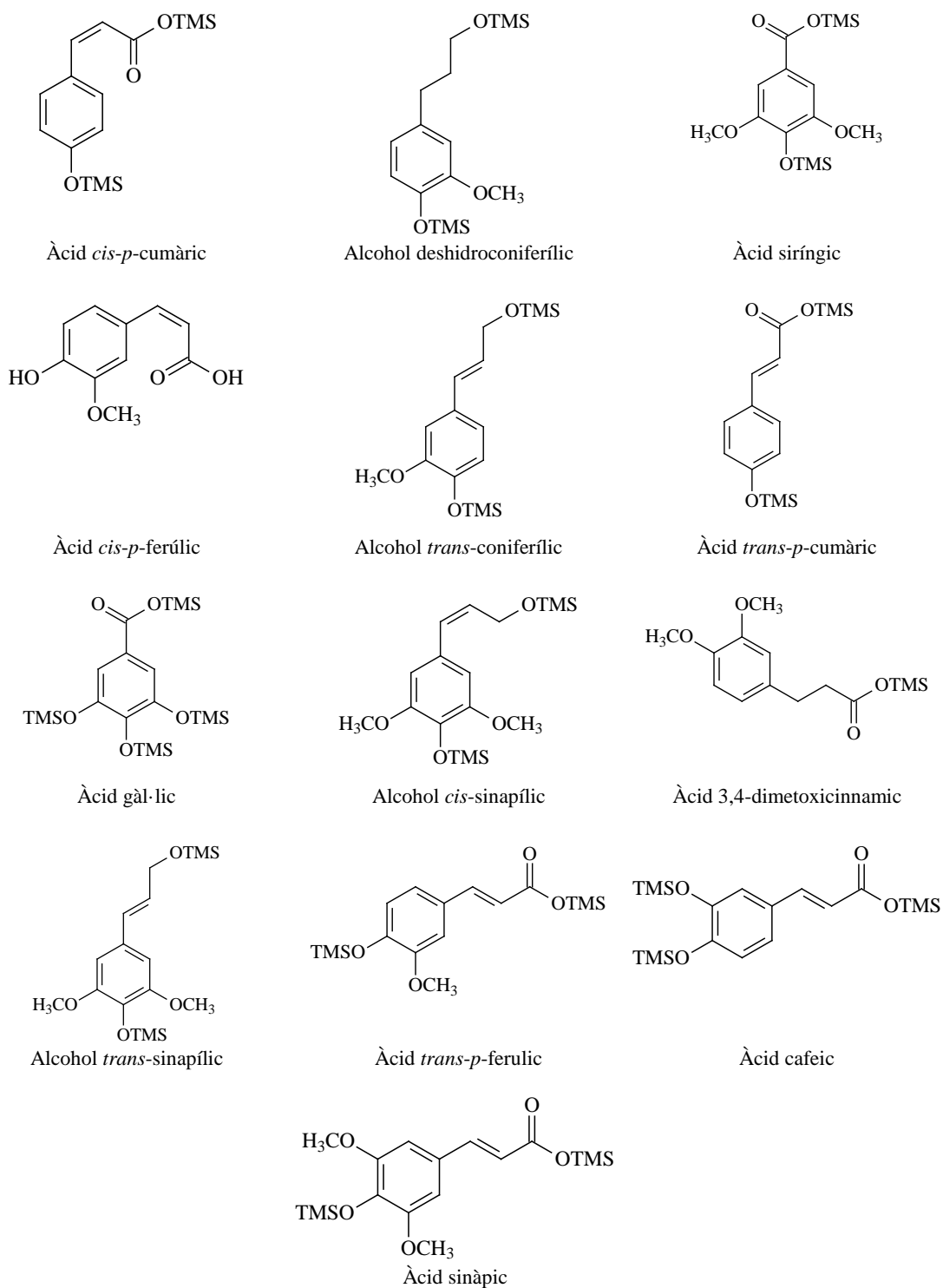
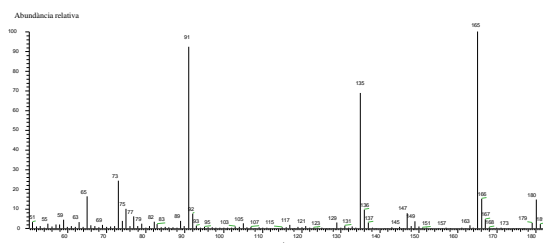


Figura 84. (Cont.)

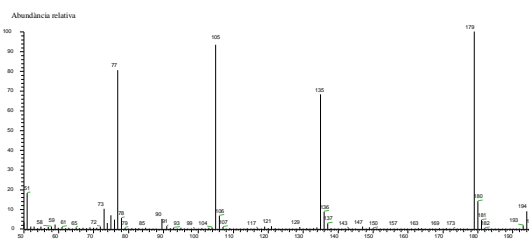
A continuació (Figura 85) es presenten els EM dels àcids fenòlics i dels fenols identificats en les mostres de plantes estudiades. Poden ser utilitzats per tothom per a poder identificar-los en

altres mostres. Han estat triats de manera que s'han escollit perquè no coel·liuen i eren abundants en els teixits de la planta.



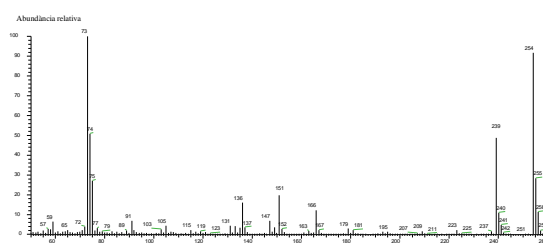
Alcohol benzílic – scan 65 – t.r. 7,084 min.

Fulles de l'àlber (*Populus alba*)



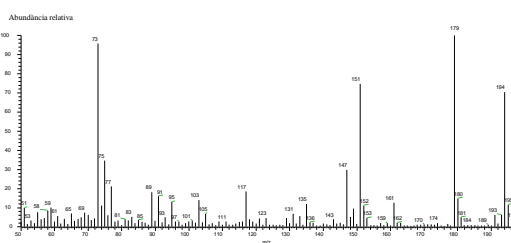
Àcid benzoic – scan 112 – t.r. 7,867 min.

Fulles de l'àlber (*Populus alba*)



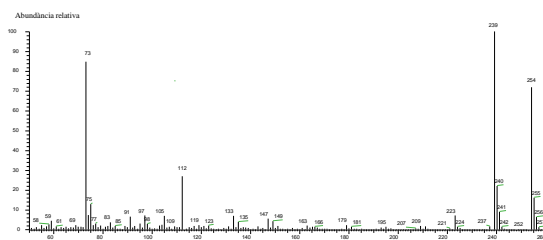
Catecol – scan 147 – t.r. 8,451 min.

Fulles de l'àlber (*Populus alba*)



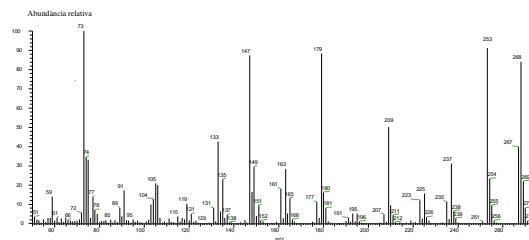
4-Hidroxibenzaldehid – scan 171 – t.r. 8,851 min.

Inflorescències del canyís (*Phragmites australis*)



Resorcinol – scan 183 – t.r. 9,051 min.

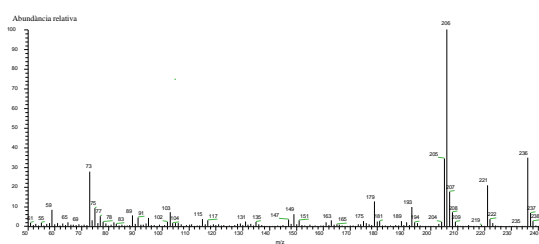
Fulles del canyís (*Phragmites australis*)



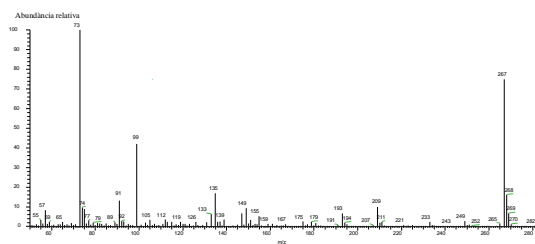
Alcohol 4-hidroxibenzílic – scan 199 – t.r. 9,317 min.

Fulles de l'àlber (*Populus alba*)

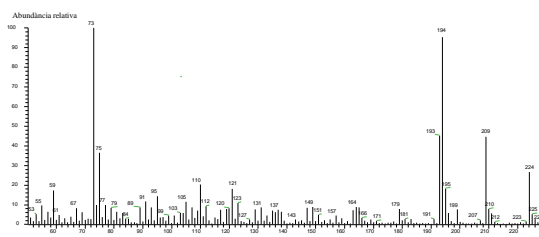
Figura 85. Espectres de masses d'impacte electrònic (GC-MS 70 eV) obtinguts en mode d'escombrat total dels derivats èters i èsters TMSi- dels compostos fenòlics identificats en els extractes de les plantes estudiades. També s'hi indica el número de l'escombrat i el temps de retenció.



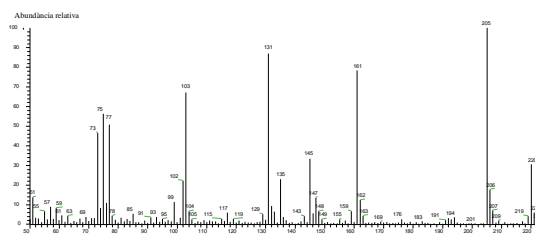
Eugenol – scan 214 – t.r. 9,567 min.
Fulles de l'álber (*Populus alba*)



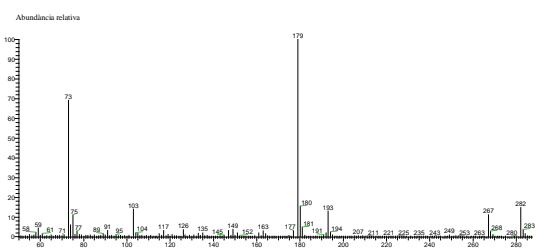
Àcid salicílic – scan 229 – t.r. 9,817 min.
Fulles de la garrera (*Rosa canina*)



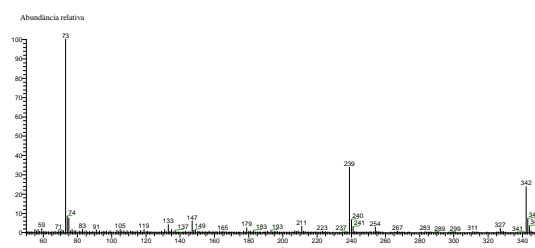
Vanil·lina – scan 244 – t.r. 10,068 min.
Tija del jonc marí (*Juncus maritimus*)



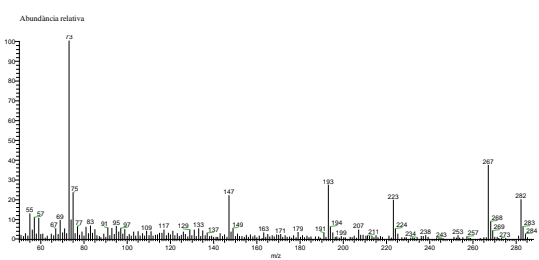
Àcid *trans*-cinnàmic – scan 245 – t.r. 10,084 min.
Fulles de l'álber (*Populus alba*)



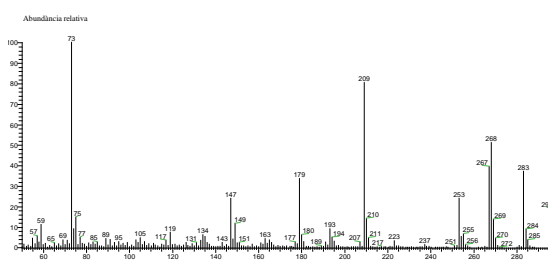
Tirosol – scan 254 – t.r. 10,234 min.
Fulles de l'olivera (*Olea europaea*)



1,2,3-Trihidroxibenzè – scan 269 – t.r. 10,484 min.
Fulles de l'álber (*Populus alba*)

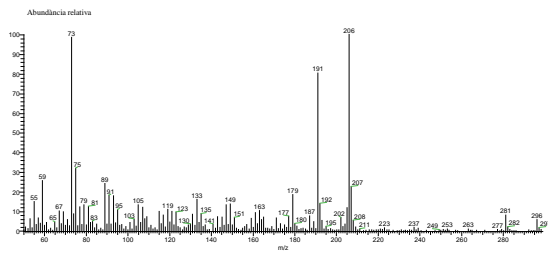


Àcid 4-hidroxibenzoic – scan 277 – t.r. 10,618 min.
Fulles de l'álber (*Populus alba*)



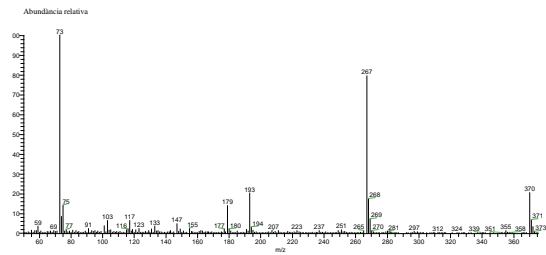
Alcohol vanílic – scan 282 – t.r. 10,701 min.
Tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)

Figura 85. (Cont.)



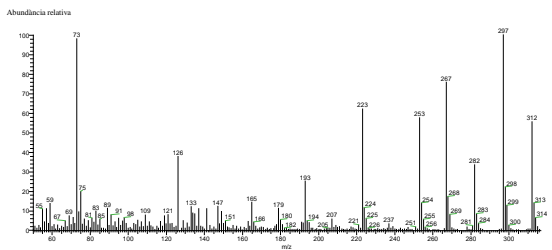
4-Hidroxibenzè propanol – scan 299 – t.r. 10,984 min.

Agulles del ginebró (*Juniperus communis*)



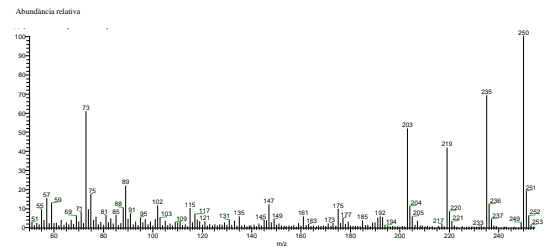
Hidroxytirosol – scan 333 – t.r. 11,551 min.

Fulles de l'olivera (*Olea europaea*)



Àcid vanílic – scan 333 – t.r. 11,551 min.

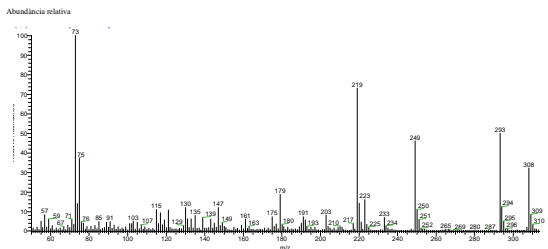
Fulles de l'àlber (*Populus alba*)



Àcid *p*-hidroxicinnàmic metil ester scan

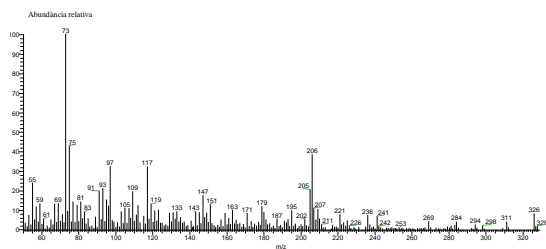
340 – t.r. 11,668 min.

Fulles de la pollancre (*Populus nigra*)



Àcid *cis-p*-cumàric – scan 346 – t.r. 11,768 min.

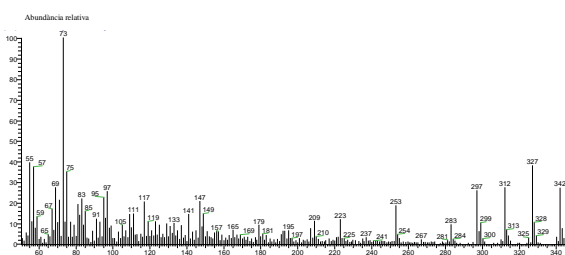
Fulletes del tamaríu (*Tamarix canariensis*)



Alcohol deshidroconiferòlic

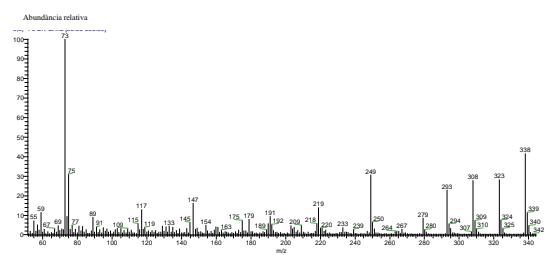
scan 357 – t.r. 11,951 min.

Agulles del ginebró (*Juniperus communis*)



Àcid siríngic – scan 396 – t.r. 12,601 min.

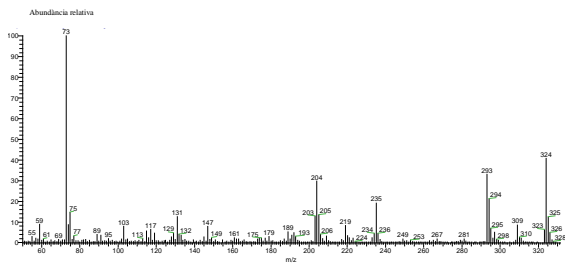
Fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



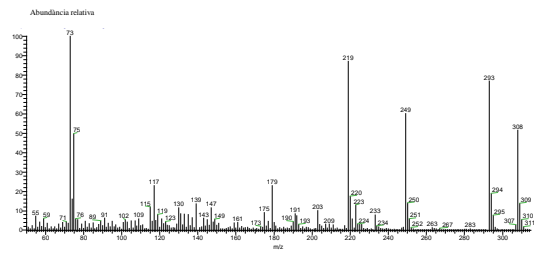
Àcid *cis-p*-ferúlic – scan 410 – t.r. 12,834 min.

Fulles del canyís (*Phragmites australis*)

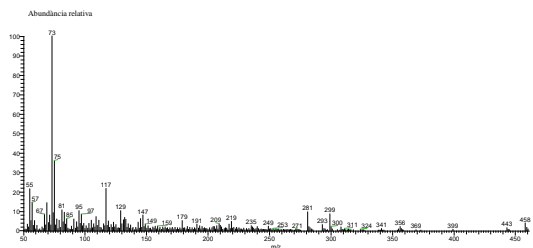
Figura 85. (Cont.)



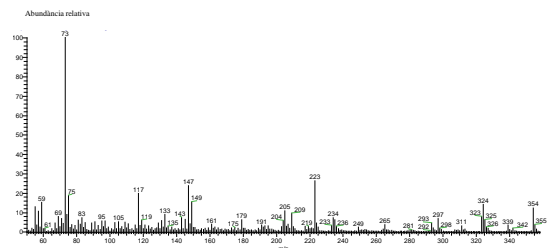
Alcohol *trans*-coniferic – scan 416 – t.r. 12,934 min.
Tija del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)



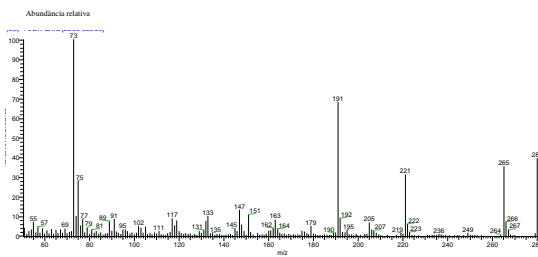
Àcid *trans*-*p*-Coumaric – scan 419 – t.r. 12,984 min.
Fulletes del tamaríu (*Tamarix canariensis*)



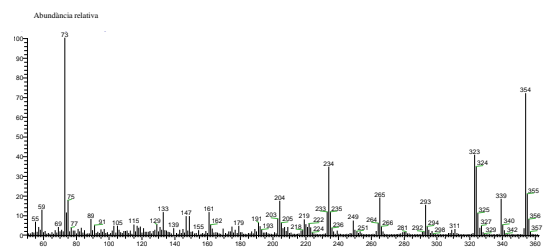
Àcid gàl·lic – scan – t.r. min.
Fulles de la garrera (*Rosa canina*)



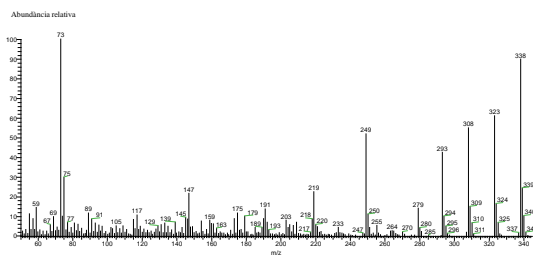
Alcohol *cis*-sinapfic – scan 434 – t.r. 13,234 min.
Fulletes del tamaríu (*Tamarix canariensis*)



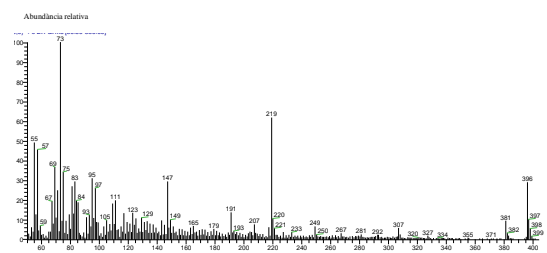
Àcid 3,4-dimetoxicinnamic – scan 459 – t.r. 13,651 min.
Fulles de la pollancre (*Populus nigra*)



Alcohol *trans*-sinapfic – scan 504 – t.r. 14,401 min.
Fulletes del tamaríu (*Tamarix canariensis*)

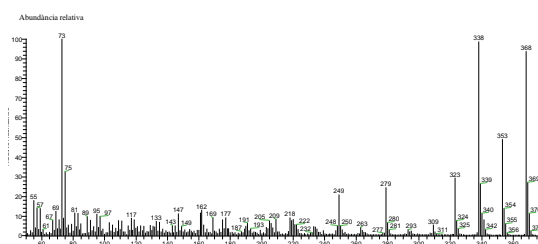


Àcid *trans*-*p*-ferúlic – scan 507 – t.r. 14,451 min.
Aglles del ginebró (*Juniperus communis*)



Àcid cafeic – scan 540 – t.r. 15,001 min.
Frondes de la capil·lera (*Adiantum capillus-veneris*)
396 (M^+), 381 ($[M-15]^+$), 307, 249, 219, 207, 191, 147,
123, 111, 95, 75, 73(100)

Figura 85. (Cont.)



Àcid sinàpic – scan 627 – t.r. 16,451 min.

Fulletes del tamarü (*Tamarix canariensis*)

Figura 85. (Cont.)

Els fragments (IE) dels àcids fenòlics i dels fenols identificats en les plantes estudiades es recullen en la taula següent (Taula 37). S'hi indica l'ió de quantificació i d'altres que són abundants o bé permeten fer-ne el diagnòstic.

Taula 39. Ió de quantificació i d'altres fragments característics dels àcids fenòlics i dels fenols identificats en els extractes de les plantes estudiades.

Àcids fenòlics i fenols	Ió de quantificació (<i>m/z</i>)	Altres ions abundants (<i>m/z</i>)
Alcohol benzílic	135	180 (M^+), 165 ($[M-15]^+$); 100, 147, 135, 91, 73, 65, 59
Àcid benzoic	135	194 (M^+), 179 ($[M-15]^+$); 100, 135, 105, 90, 77, 73, 51
Catecol	254	254 (M^+), 239 ($[M-15]^+$); 166, 151, 136, 105, 91, 73(100), 59
4-Hidroxibenzaldehid	151	194 (M^+), 179 ($[M-15]^+$); 100, 161, 151, 147, 117, 103, 91, 89, 75, 73
Resorcinol	254	254 (M^+), 239 ($[M-15]^+$); 100, 223, 147, 133, 112, 105, 97, 91, 75, 73
4-hidroxibenzil alcohol	253	268 (M^+), 253 ($[M-15]^+$); 237, 209, 179, 163, 133, 105, 91, 77, 73(100)
Eugenol	236	236 (M^+), 221 ($[M-15]^+$); 226(100), 193, 179, 149, 103, 91, 89, 73
Àcid salicílic	267	282 (M^+), 267 ($[M-15]^+$); 209, 193, 179, 149, 135, 99, 91, 73(100)
Vanil·lina	224	224 (M^+), 209 ($[M-15]^+$); 194, 193, 179, 164, 149, 121, 110, 95, 75, 73(100)
Àcid <i>trans</i> -cinnàmic	145	220 (M^+), 205 ($[M-15]^+$); 100, 161, 145, 135, 131, 103, 99, 77, 75, 73
Tirosol	282	282 (M^+), 267 ($[M-15]^+$); 193, 179(100), 163, 149, 126, 103, 91, 75, 73
1,2,3-Trihydroxybenzè	342	342 (M^+), 327 ($[M-15]^+$); 254, 239, 211, 179, 147, 133, 119, 105, 73(100)
Àcid 4-Hidroxibenzoic	282	282 (M^+), 277 ($[M-15]^+$); 223, 207, 193, 179, 147, 133, 95, 75, 73(100)
Alcohol vaníl·lic	283	298 (M^+), 283 ($[M-15]^+$); 268, 267, 255, 253, 223, 209(100), 179, 147, 119, 75, 73(100)
4-Hidroxibenzè propanol	191	296 (M^+), 281 ($[M-15]^+$); 206(100), 191, 179, 163, 149, 133, 119, 91, 89, 75, 73
Hidroxitirosol	370	370 (M^+), 365 ($[M-15]^+$); 267, 193, 179, 155, 147, 133, 117, 103, 75, 73
Àcid vaníl·lic	297	312 (M^+), 297 ($[M-15]^+$); 100, 282, 267, 253, 223, 193, 179, 165, 147, 133, 109, 75, 73
Àcid <i>p</i> -hidroxicinnàmic metil ester	235	250 (M^+); 100, 235 ($[M-15]^+$); 219, 203, 192, 175, 161, 147, 135, 115, 102, 89, 75, 73
Àcid <i>cis-p</i> -cumàric	249	308 (M^+), 293 ($[M-15]^+$); 249, 233, 223, 219, 191, 179, 147, 130, 115, 103, 75, 73(100)
Alcohol deshidroconiferílic	326	326 (M^+), 311 ($[M-15]^+$); 236, 221, 206, 195, 179, 147, 117, 97, 75, 73(100)

Taula 39. (Cont.)

Àcids fenòlics i fenols	Ió de quantificació (<i>m/z</i>)	Altres ions abundants (<i>m/z</i>)
Àcid siríngic	312	342 (M ⁺), 327 ([M-15] ⁺); 100), 312, 297, 283, 253, 223, 209, 147, 117, 97, 73(100)
Àcid <i>cis</i> -ferulic	323	338 (M ⁺), 323 ([M-15] ⁺), 308, 293, 279, 249, 219, 191, 179, 147, 117, 89, 75, 73(100)
Alcohol <i>trans</i> -coniferilic	235	324 (M ⁺), 309 ([M-15] ⁺), 293, 235, 219, 204, 147, 131, 117, 103, 75, 73(100)
Àcid <i>trans-p</i> -coumaric	249	308 (M ⁺), 293 ([M-15] ⁺), 249, 223, 219, 203, 191, 179, 139, 130, 117, 75, 73(100)
Alcohol <i>cis</i> -sinapflic	339	354 (M ⁺), 339 ([M-15] ⁺), 324, 297, 234, 223, 209, 205, 179, 149, 147, 133, 75, 73(100)
Àcid gàl·lic	281	458 (M ⁺), 443 ([M-15] ⁺), 356, 341, 299, 281, 219, 179, 147, 95, 81, 75, 73(100)
Àcid 3,4-dimetoxicinnàmic	265	280 (M ⁺), 265 ([M-15] ⁺), 221, 205, 191, 179, 163, 151, 147, 133, 117, 91, 75, 73(100)
Alcohol <i>trans</i> -sinapflic	323	354 (M ⁺), 339 ([M-15] ⁺), 324, 323, 293, 265, 249, 234, 204, 161, 147, 133, 75, 73(100)
Àcid <i>trans</i> -ferulic	323	338 (M ⁺), 323 ([M-15] ⁺), 308, 293, 279, 249, 219, 191, 179, 175, 159, 147, 75, 73(100)
Àcid <i>trans</i> -cafeic	219	396 (M ⁺), 381 ([M-15] ⁺), 307, 249, 219, 207, 191, 147, 123, 111, 95, 75, 73(100)
Àcid sinàpic	323	368 (M ⁺), 353 ([M-15] ⁺), 338, 223, 279, 249, 209, 177, 162, 147, 75, 73(100)

2.3. Altres metabòlits

En els teixits de les plantes hi ha, a més de tots els compostos químics comentats fins ara en aquesta tesi, glúcids com els monosacàrids, àcids orgànics, aminoàcids i els seus derivats, sucres alcohol, àcids inorgànics i poliols cíclics.

S'ha detectat, també, la presència de compostos químics, característics, a diferència dels estudiats anteriorment, del metabolisme primari, tot i que tres d'ells, l'àcid màlic, l'àcid tartàric i l'àcid 2,3-dihidroxipropilfosfòric, s'han identificat únicament en una de les mostres, la de les fulles de la planta del raïm (*V. vinifera*).

En la figura següent es mostra el dibuix molecular dels metabòlits identificats en els teixits de les plantes estudiades (Figura 86).

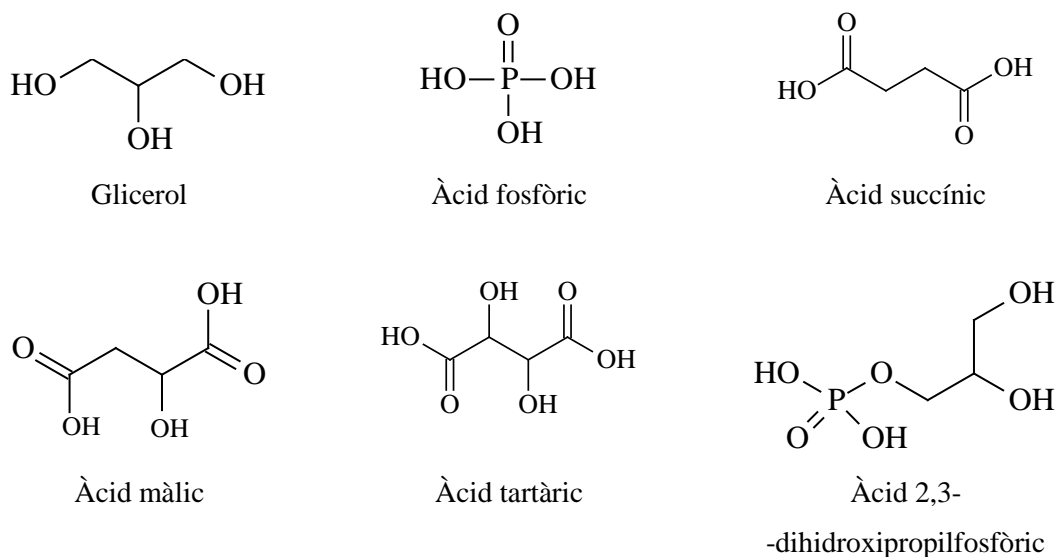


Figura 86. Metabòlits reconeguts en el cromatograma dels extractes de les parts aèries de les plantes estudiades en aquesta tesi.

El més abundant de tots ells i identificat en totes les plantes estudiades és un àcid inorgànic, l'àcid fosfòric (Taula 38). També s'ha trobat en totes les plantes l'àcid succínic, un àcid orgànic.

Taula 40. Concentració (mg·kg⁻¹ de pes sec) d'altres metabòlits en les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie	Compost químic	Glicerol	Àcid fosfòric	Àcid succínic	Àcid màlic	Àcid tartàric	Àcid 2,3-dihidroxipropilfosfòric	Concentració total
Plantes superiors								
Angiospermes								
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	17	12	11	-	-	-	40
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	99	113	24	-	-	-	236
<i>Ficus carica</i>	Fulles	24	156	10	-	-	-	190
<i>Juncus maritimus</i>								
	Tija	23	273	-	-	-	-	296
	Fruits	69	27	-	-	-	-	95
<i>Olea europaea</i>	Fulles	9	94	3	-	-	-	106
<i>Phragmites australis</i>								
	Fulles	87	426	17	-	-	-	530
	Inflorescències	13	33	-	-	-	-	46
<i>Populus alba</i>	Fulles	14	22	1	-	-	-	37
<i>Populus nigra</i>	Fulles	5	9	3	-	-	-	17
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	0,7	3	0,1	-	-	-	4
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	3	19	2	-	-	-	24
<i>Rosa canina</i>	Fulles	8	200	7	-	-	-	216
<i>Sambucus nigra</i>								
	Fulles	17	60	5	-	-	-	82
	Inflorescències	161	1835	-	-	-	-	1996
<i>Scirpus holochoenus</i>								
	Tija	12	120	5	-	-	-	137
	Inflorescències	9	141	-	-	-	-	150
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulletes	35	1610	-	-	-	-	1645
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	50	33	5	-	-	-	88
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	6	117	4	20	42	218	218
Gimnospermes								
<i>x Cupressocyparis leylandii</i>	Fulles	0,1	0,8	0,05	-	-	-	1
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	97	9	4	-	-	-	110
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	105	134	61	-	-	-	301
Plantes inferiors								
Pteridòfits ≡ Falgueres								
<i>Adiantum capillus-veneris</i>								
	Frondes	66	980	51	-	-	-	1098
	Tijetes	10	431	-	-	-	-	441
Briòfits ≡ Molses i hepàtiques								
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	683	98	459	-	-	-	1240
Protists								
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	1	2	1	-	-	-	4

En negreta s'indica la planta en què aquests compostos eren més abundants en el moment del mostreig

3. Determinació de la composició química de les espècies de plantes estudiades

En aquest capítol es descriu de manera global els teixits de les plantes analitzades a través de la tècnica de la CG-EM. Per a això, s'inclou en l'apartat que descriu cada planta individual, un cromatograma del Corrent Total de Ions (CTI), desdoblant, i s'hi assenyalen els compostos més abundants identificats i s'hi inclou el nom químic acompanyat de la seva fórmula molecular.

Al llarg d'aquest Capítol 3, es comenten, breument, per a cadascuna de les plantes estudiades, quins són els membres més abundants de cadascuna de les classes de compostos reconegudes i que han estat discutides de forma agrupada en el Capítol 2. Aquí, en aquest Capítol 3, es retorna a la individualitat de cada espècie de planta i s'hi destaca els compostos que s'han presentat en el cromatograma, amb un pic més gros. En alguns casos es tracta dels *n*-alcans, l'histograma dels quals s'havia mostrat en la Figura 2 de l'Apartat 2.1.1.1. i en d'altres, dels *n*-alquens, inclosos en la Figura 5 de l'Apartat 2.1.2., dels *n*-alcanols (Figura 10 de l'Apartat 2.1.3.2.), dels *n*-alcohols secundaris (a l'Apartat 2.1.3.2.), dels *n*-alcandriols (a l'Apartat 2.1.3.3.), dels àcids *n*-alcanoics (Figura 22 de l'Apartat 2.1.4.1.), dels àcids *n*-alquenoics (Figura 24 de l'Apartat 2.1.4.2.), dels èsters dels àcids grassos (a l'Apartat 2.1.5.), dels *n*-alcanals (Figura 32 de l'Apartat 2.1.6.) i dels seus artefactes enols resultants de la sililació (Figura 34 de l'Apartat 2.1.6.1.), dels àcids *n*- ω -hidroxiàcids (Figura 38 de l'Apartat 2.1.8.), de les *n*-metilcetones (Figura 43 de l'Apartat 2.1.9.), de les amides alifàtiques (a l'Apartat 2.1.3.2.), dels compostos derivats del glicerol (a l'Apartat 2.1.11.), dels monoterpens (Figura 63 de l'Apartat 2.2.1.1.), dels sesquiterpens (Figura 64 de l'Apartat 2.2.1.2.), dels diterpens (a l'Apartat 2.2.1.3.), dels triterpens (a l'Apartat 2.2.1.4.), dels tocoferols (a l'Apartat 2.2.1.5.), dels compostos fenòlics (a l'Apartat 2.2.2.) i en algun cas dels altres metabòlits (a l'Apartat 2.3.) quan aquests són molt abundants.

3.1. Plantes superiors

S'inclouen aquí, les espècies de plantes fanerògames, amb flors, moltes de les quals són espermatòfits perquè a més a més produeixen llavors. S'han inclòs en dues grans categories, les angiospermes i les gimnospermes.

3.1.1. Angiospermes

Les angiospermes constitueixen un grup de plantes que produeixen les llavors incloses dins d'un ovari clos, anomenat pistil, que pot madurar i transformar-se en un fruit. S'anomenen també, plantes amb flors.

3.1.1.1. Cànem (*Cannabis sativa* L.)

Regne Plantae (Plantae), Subregne Plantae vasculares (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Magnoliòfits o angiospermes, les plantes amb flors (Magnoliophyta), Classe Magnoliòpsids o dicotiledònies (Magnoliopsida), Subclasse Arquiclamidies, Ordre Urticals, Família Cannabinàcies (Cannabaceae), Gènere Cannabis, Espècie sativa, el cànem.

El cànnabis o cànem (*C. sativa*) és una planta herbàcia dioica anual de la família Cannabinàcies i originària d'Àsia on es cultiva des de fa 5000 anys. Fou una de les primeres plantes cultivades pels éssers humans per tal d'obtenir-ne fibres, aliment i oli (Figura 87).

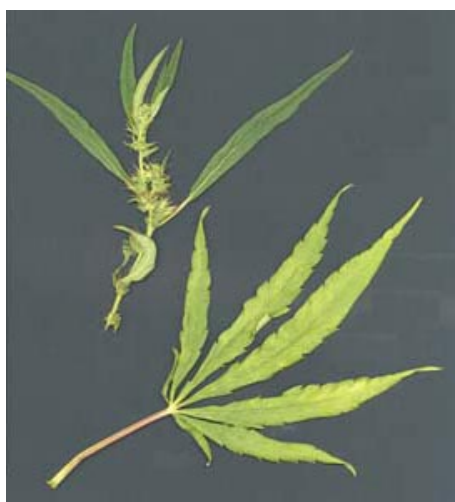


Figura 87. Aspecte de les fulles i les inflorescències de la planta del cànem (*C. sativa*) (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Ha estat utilitzada durant mil·lennis per a propòsits relacionats amb els efectes conductuals de tipus eufòric que es deriven del seu consum perquè conté moltes substàncies psicoactives i, en aquest sentit, és la droga il·lícita d'abús més utilitzada al món. Les inflorescències i les fulles són utilitzades de manera que se n'obtenen productes que reben el nom de marihuana i haixix. Els tricomes, especialment els anomenats pèls glandulars capitats, concentrats en zones específiques sobretot de la flor femenina, són els principals llocs de la planta de producció de cannabinoides i aquella els secreta inclosos en una solució de naturalesa resinosa (Hazekamp, 2007).

Des d'un altre punt de vista, produeix algunes de les millors i durables fibres d'origen natural i també se n'aprofita les llavors i el seu oli, en la indústria alimentària. En els darrers anys s'ha intensificat el seu ús medicinal degut al reconeixement d'un elevat potencial terapèutic per al tractament de nombroses malalties.

La planta és alta i pot arribar a tenir unes dimensions verticals de fins a 5 m. Està recoberta de pèls. Les fulles són alternes i palmades, amb varis folíols, dentats.

3.1.1.1.1. Flors i fruits

Les flors masculines i femenines es desenvolupen, durant els mesos de juliol i agost, en plantes diferents. Les inflorescències es troben en les axil·les de les fulles superiors o al final de les branques. El fruit, l'òrgan del cànem, que conjuntament amb les flors, és analitzat en aquesta tesi, és un aqueni que inclou una sola llavor.

S'hi han descrit varis centenars de compostos (Taula 41). És una de les plantes més analitzades des d'un punt de vista fitoquímic. S'hi han identificat més de 100 terpenoides, més de 70 cannabinoides, 50 hidrocarburs, 34 sucres i compostos relacionats amb aquests, 27 compostos nitrogenats, 25 fenols no cannabinoides, 23 flavonoides, 22 àcids greixosos, 21 àcids simples, 18 aminoàcids, 13 cetones, 13 èsters i lactones, 12 aldehids, 11 proteïnes, glicoproteïnes i enzims, 11 esteroides, 7 alcohols simples, 2 pigments i una vitamina.

Taula 41. Progrés en els darrers anys del coneixement fitoquímic de la planta *C. sativa*.

Nombre total de compostos	Cannabinoides	Referència
489	Més de 60	ElSohly and Slade, 2005
Més de 525	-	Radwan <i>et al.</i> , 2009
-	Més de 100	Happyana <i>et al.</i> , 2013
Més de 500	105	Husni <i>et al.</i> , 2014

Els compostos psicoactius es concentren especialment en els brots florits de les plantes femenines. Els fitocannabinoides són metabòlits secundaris terpenofenòlics de 21 àtoms de carboni (C₂₁) que inclouen grups alquilresorcinols i monoterpens en la seva estructura molecular. El coneixement consensuat actual assumeix que aquests constituents no estan gaire estesos en el regne de les plantes sinó que són únics del gènere *Cannabis* perquè fins ara han estat aïllats únicament en l'espècie *C. sativa*. Per aquesta raó es constitueixen per si sols en marcadors quimiotaxònics d'aquesta planta.

La biosíntesi d'aquestes substàncies té lloc a través de vies metabòliques que els produeixen quasi exclusivament en la forma d'àcids carboxílics (Shoyama *et al.*, 1975).

Aquestes formes acídiques dels cannabinoides poden ser convertides en els seus anàlegs descarboxilats per acció de la calor, la llum del sol o l'emmagatzematge alliberant el seu grup carboxílic en forma de CO₂ (Jung *et al.*, 2009).

S'ha identificat i quantificat un total de 50 compostos en l'extracte cru dels fruits de la planta del cànem. Els més abundants són els isòmers *trans*- del Δ^9 -tetrahydrocannabinol (Δ^9 -THC-C₅) i del seu derivat àcid, l'àcid Δ^9 -tetrahydrocannabinol (Δ^9 -THCA (A)-C₅). A continuació, també són abundants, i s'escriuen ordenats per ordre de concentració decreixent, l'àcid cannabigerol (Δ^8 -CBGA (A)-C₅), l'àcid cannabinol (Δ^8 -CBNA (A)-C₅), el cannabinol (CBN-C₅), el *n*-nonacosà (*n*-C₂₉), l'àcid palmític (*n*-C₁₆), el cannabigerol (CBG-C₅), l'àcid α -linolènic (àcid *n*- $\Delta^{9,12,15}$ -octadecatrienoic) i l'àcid linoleic (àcid *n*- $\Delta^{9,12}$ -octadecadienoic). En la Taula 42 s'hi llisten alguns dels compostos més abundants i se n'inclouen algunes dades cromatogràfiques.

Taula 42. Principals components dels fruits de la planta del cànem (*C. sativa*).

Compost	Temps de retenció	Pes molecular	Principals fragments <i>m/z</i>
Àcid <i>n</i> -tetradecanoic (<i>n</i> -C ₁₄)	12,201 - 372	300	285, 145, 132, 129, 117, 75, 73(100)
<i>trans</i>-Δ⁹-THC-C₅[†]	19,268 - 796	386	371(100), 343, 330, 315, 303, 73(100), 69, 67
CBG-C ₅	19,718 - 823	460	445, 418, 403, 391, 377, 351, 337, 321, 268, 73(100), 69
DHCBN-C ₅	20,001 - 840	384	369(100), 339, 325, 312, 297, 283, 267, 240, 207, 147, 75, 73, 69
Àcid <i>n</i> -eicosanoic (<i>n</i> -C ₂₀)	20,151 - 849	384	369, 145, 132, 129, 117, 75, 73(100)
CBN-C ₅	20,801 - 888	382	367(100), 310, 295, 251, 238, 73
CBDA-C ₅	21,468 - 928	574	559, 491, 453, 361, 147, 73(100)
Δ ⁹ -THCA (A)-C ₃	21,768 - 946	474	459(100), 391, 385, 147, 75, 73(100)
<i>trans</i> -Δ ⁹ -THC-C ₆	22,885 - 1013	400	385, 357, 344, 329, 317, 73(100), 67
Δ ⁹ -THCA (A)-C ₄	23,468 - 1048	488	473, 405, 399, 147, 75, 73(100), 69
Δ⁹-THCA (A)-C₅	25, 985 - 1199	502	487(100), 431, 419, 413, 385, 339, 313, 257, 147, 75, 73, 69
CBGA (A)-C ₅	26,335 - 1220	576	561, 487, 486, 453, 425, 417, 345, 291, 147, 75, 73(100), 69
<i>n</i> -Heptacosà (<i>n</i> -C ₂₇)	26,502 - 1230	380	197, 183, 169, 155, 141, 127, 113, 99, 85, 71, 57(100)
DHCBNA (A)-C ₅	27,119 - 1267	500	485, 414, 397, 323, 231, 207, 147, 133, 129, 75, 73(100), 69
CBNA (A)-C ₅	27,735 - 1304	498	483(100), 409, 395, 321, 147, 73
<i>cis</i> -Δ ⁹ -THC-C ₇	28,419 - 1345	414	399, 371, 358, 343, 331, 73(100), 67
<i>trans</i> -Δ ⁹ -THC-C ₇	28,802 - 1368	414	399(100), 371, 358, 343, 331, 73, 67
àcid <i>n</i> -tetracosanoic (<i>n</i> -C ₂₄)	30,035 - 1442	440	425, 145, 132, 129, 117, 75, 73(100)
<i>n</i> -Nonacosà (<i>n</i> -C ₂₉)	31,902 - 1554	408	197, 183, 169, 155, 141, 127, 113, 99, 85, 71, 57(100)
<i>n</i> -Triacotà (<i>n</i> -C ₃₀)	34,719 - 1723	422	197, 183, 169, 155, 141, 127, 113, 99, 85, 71, 57(100)
<i>n</i> -Hentriacotà (<i>n</i> -C ₃₁)	37,653 - 1899	436	197, 183, 169, 155, 141, 127, 113, 99, 85, 71, 57(100)

[†]en negreta, s'indiquen els compostos més abundants

Com que aquests compostos cannabinoides es classifiquen en acídics o neutres en funció de si duen o no un grup carboxílic, en les seccions següents s'ha distingit entre ambdues formes i s'han inclòs separatament en les taules descriptives tot i que pertanyin a la mateixa família. Així per exemple, el Δ⁹-THC s'inclou en la Taula 43 i el Δ⁹-THCA (A) en la Taula 44.

S'han aïllat dels fruits del cànem 9 isòmers del Δ⁹-tetrahydrocannabinol i el membre de la sèrie amb 5 àtoms de carboni en la cadena lateral és el més abundant. Els Δ⁹-THCs hexil i heptil han estat descrits per primera vegada com a compostos naturals. Els isòmers configuracionals *cis*- i *trans*- apareixen com a conseqüència de l'orientació en l'espai dels àtoms d'hidrogen localitzats en els àtoms 6a i 10a en el sistema basat en el nucli dibenzopirà (Figura 88).

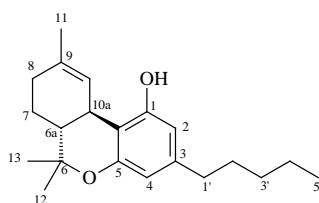


Figura 88. Estructura d'un cannabinoides, el Δ⁹-tetrahydrocannabinol, en la que s'hi ha indicat la posició dels àtoms utilitzat el sistema de nomenclatura basat en el nucli de dibenzopirà.

Quan ambdós isòmers estan presents, el *trans*- és sempre el més abundant i elueix després del *cis*-. És interessant que la distància entre ambdós isòmers dels compostos Δ^9 -tetrahydrocannabinol es va reduint al llarg de la columna (C4, 45 escans; C5, 34 escans; C7, 23 escans).

Taula 43. Compostos cannabinoides que pertanyen a la sèrie Δ^9 -tetrahydrocannabinol identificats en els fruits de *C. sativa*.

Compost	Temps de retenció (min)	Pes molecular	Ions principals <i>m/z</i>
<i>cis</i> - Δ^9 -THC-C ₁	<i>No detectat</i>	-	-
<i>trans</i> - Δ^9 -THC-C ₁	14,268	330(9)	315 ([M-15] ⁺ , 10), 287 ([M-43] ⁺ , 3), 274 ([M-56] ⁺ , -), 259 ([M-71] ⁺ , -), 247 ([M-83] ⁺ , 5), 73(71), 67(9)
<i>cis</i> - Δ^9 -THC-C ₂	<i>No trobat</i>	-	-
<i>trans</i> - Δ^9 -THC-C ₂	<i>No trobat</i>	-	-
<i>cis</i> - Δ^9 -THC-C ₃	<i>No trobat</i>	-	-
<i>trans</i> - Δ^9 -THC-C ₃	16,034	358(48)	343 ([M-15] ⁺ , 50), 315 ([M-43] ⁺ , 38), 301 ([M-57] ⁺ , 3) [§] , 287 ([M-71] ⁺ , 4), 275 ([M-83] ⁺ , 28), 73(100), 67(11)
<i>cis</i> - Δ^9 -THC-C ₄ [†]	16,668	372(-)	357 ([M-15]⁺, 8), 329 ([M-43]⁺, 4), 315 ([M-57]⁺, -), 301 ([M-71]⁺, -), 289 ([M-83]⁺, -), 73(100), 67(13)
<i>trans</i> - Δ^9 -THC-C ₄	17,418	372(36)	357 ([M-15] ⁺ , 39), 329 ([M-43] ⁺ , 15), 315 ([M-57] ⁺ , 28), 301 ([M-71] ⁺ , 289 ([M-83] ⁺ , 73(100), 67(12)
<i>cis</i> - Δ^9 -THC-C ₅	18,701	386(35)	371 ([M-15] ⁺ , 35), 343 ([M-43] ⁺ , 17), 330 ([M-56] ⁺ , 10), 315 ([M-71] ⁺ , 23), 303 ([M-83] ⁺ , 27), 73(100), 67(8)
<i>trans</i> - Δ^9 -THC-C ₅ [†]	19,268	386(97)	371 ([M-15] ⁺ , 100), 343 ([M-43] ⁺ , 30), 330 ([M-56] ⁺ , 18), 315 ([M-71] ⁺ , 67), 303 ([M-83] ⁺ , 48), 73(100), 67(7)
<i>cis</i> - Δ^9 -THC-C ₆	<i>No trobat</i>	-	-
<i>trans</i> - Δ^9 -THC-C ₆	22,885	400(11)	385 ([M-15] ⁺ , 12), 357 ([M-43] ⁺ , -), 344 ([M-56] ⁺ , 9), 329 ([M-71] ⁺ , -), 317 ([M-83] ⁺ , -), 73(100), 67(9)
<i>cis</i> - Δ^9 -THC-C ₇	28,419	414(7)	399 ([M-15]⁺, 12), 371 ([M-43]⁺, 3), 358 ([M-56]⁺, 3), 343 ([M-71]⁺, 2), 331 ([M-83]⁺, 5), 73(100), 67(8)
<i>trans</i> - Δ^9 -THC-C ₇	28,802	414(97)	399 ([M-15]⁺, 100), 371 ([M-43]⁺, 56), 358 ([M-56]⁺, 43), 343 ([M-71]⁺, 44), 331 ([M-83]⁺, 42), 73(45), 67(13)

[†]En negreta s'indiquen els cannabinoides identificats per primera vegada a *C. sativa*.

[†]El membre més abundant d'aquesta família de cannabinoides.

[§]En els compostos *trans*- Δ^9 -THC-C₃, *cis*- Δ^9 -THC-C₄ i *trans*- Δ^9 -THC-C₄ el fragment [M-56]⁺, apareix com [M-57]⁺ degut a raons que desconeixem.

En la taula següent es mostra la informació relacionada amb la fragmentació dels cannabinoides de la sèrie àcida dels Δ^9 -tetrahydrocannabinols (Taula 44). D'aquells en els que la cadena lateral té 4 i 5 àtoms de carboni, se n'han trobat tant els isòmers *cis*- com els *trans*-.

Taula 44. Compostos cannabinoides que pertanyen a la sèrie de l'àcid Δ^9 -tetrahydrocannabinol identificats en els fruits de *C. sativa*.

Compost	Temps de retenció (min)	Pes molecular	Ions principals <i>m/z</i>
<i>cis</i> - Δ^9 -THCA (A)-C ₁	<i>No trobat</i>	-	-
<i>trans</i> - Δ^9 -THCA (A)-C ₁	<i>No trobat</i>	-	-
<i>cis</i> - Δ^9 -THCA (A)-C ₂	<i>No trobat</i>	-	-
<i>trans</i> - Δ^9 -THCA (A)-C ₂	<i>No trobat</i>	-	-
<i>cis</i> - Δ^9 -THCA (A)-C ₃	<i>No trobat</i>	-	-
<i>trans</i> - Δ^9 -THCA (A)-C ₃	21,768	474(4)	459 ([M-15] ⁺ , 100), 403 ([M-71] ⁺ , 1), 391 ([M-83] ⁺ , 3), 385 ([M-89] ⁺ , 4), 357 ([M-117] ⁺ , 3), 147(12), 73(80), 69(5)
<i>cis</i> - Δ^9 -THCA (A)-C ₄	22,318	488(-)	473 ([M-15] ⁺ , 2), 417 ([M-71] ⁺ , 7), 405 ([M-83] ⁺ , -), 399 ([M-89] ⁺ , 1), 371 ([M-117] ⁺ , 2), 147(14), 73(100), 69(9)
<i>trans</i> - Δ^9 -THCA (A)-C ₄	23,468	488(3)	473 ([M-15] ⁺ , 83), 417 ([M-71] ⁺ , -), 405 ([M-83] ⁺ , 2), 399 ([M-89] ⁺ , 3), 371 ([M-117] ⁺ , 6), 147(20), 73(100), 69(8)
<i>cis</i> - Δ^9 -THCA (A)-C ₅	24,518	502(-)	487 ([M-15] ⁺ , 18), 431 ([M-71] ⁺ , -), 419 ([M-83] ⁺ , 2), 413 ([M-89] ⁺ , 1), 385 ([M-117] ⁺ , 4), 147(12), 73(100), 69(34)
<i>trans</i> - Δ^9 -THCA (A)-C ₅ [†]	25,985	502(5)	487 ([M-15]⁺, 100), 431 ([M-71]⁺, 3), 419 ([M-83]⁺, 18), 413 ([M-89]⁺, 4), 385 ([M-117]⁺, 4), 1487(13), 73(100), 69(3)
<i>cis</i> - Δ^9 -THCA (A)-C ₆	<i>No trobat</i>	-	-
<i>trans</i> - Δ^9 -THCA (A)-C ₆	<i>No trobat</i>	-	-
<i>cis</i> - Δ^9 -THCA (A)-C ₇	<i>No trobat</i>	-	-
<i>trans</i> - Δ^9 -THCA (A)-C ₇	<i>No trobat</i>	-	-

[†]En negreta s'indica el membre més abundant d'aquesta sèrie de cannabinoides identificats a *C. sativa*.

A continuació, es mostra l'EM (IE 70 eV) de l'àcid pentil Δ^9 -tetrahydrocannabinol A (Δ^9 -THCA (A)) a través del seu derivat TMS identificat en els fruits de *C. sativa* (Figura 89).

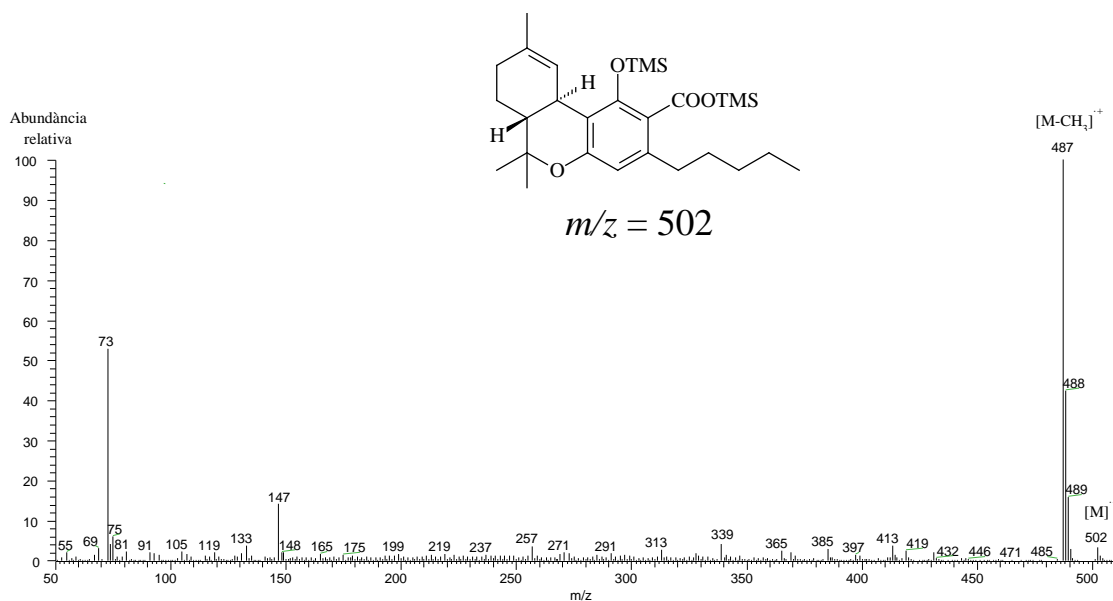


Figura 89. Espectre de masses de l'àcid pentil Δ^9 -tetrahydrocannabinol A (Δ^9 -THCA (A)) en forma del seu derivat TMS identificat en els fruits de *C. sativa*.

D'altra banda, la família del cannabinol (CBN) consisteix, en la mostra estudiada, en 4 isòmers sent el cannabinol (CBN-C5) el més abundant (Taula 45).

Taula 45. Compostos cannabinoides pertanyents a la sèrie del cannabinol identificada en els fruits de *C. sativa*.

Compost	Temps de retenció (min)	Pes molecular	Ions principals m/z
CBN-C ₁	No trobat	-	-
CBN-C ₂	No trobat	-	-
CBN-C ₃	17,268	354(7)	339 ([M-15] ⁺ , 57), 282 ([M-72] ⁺ , -), 267 ([M-87] ⁺ , -), 210 ([M-144] ⁺ , -), 181 ([M-173] ⁺ , -), 73(100), 69(44)
CBN-C ₄	18,901	368(-)	353 ([M-15] ⁺ , 12), 296 ([M-72] ⁺ , -), 281 ([M-87] ⁺ , 2), 224 ([M-144] ⁺ , -), 195 ([M-173] ⁺ , 2), 73(100), 69(9)
CBN-C₅[†]	20,801	382(11)	367 ([M-15] ⁺ , 100), 310 ([M-72] ⁺ , 8), 295 ([M-87] ⁺ , 5), 238 ([M-144] ⁺ , 6), 209 ([M-173] ⁺ , 2), 73(21), 69(1)
CBN-C ₆	No trobat	-	-
CBN-C ₇	29,002	410(4)	395 ([M-15] ⁺ , 48), 338 ([M-72] ⁺ , 2), 323 ([M-87] ⁺ , 9), 266 ([M-144] ⁺ , -), 237 ([M-173] ⁺ , 2), 73(100), 69(20)

[†]en negreta s'indica el cannabinoides més abundant de la família

A més, s'ha detectat la presència, en la mateixa mostra, de l'isòmer *trans*- de l'àcid pentil cannabinol (Taula 46).

Taula 46. Compostos cannabinoides pertanyents a la sèrie de l'àcid cannabinol identificada en els fruits de *C. sativa*.

Compost	Temps de retenció (min)	Pes molecular	Ions principals m/z
<i>trans</i> -CBNA-C ₁	No trobat	-	-
<i>trans</i> -CBNA-C ₂	No trobat	-	-
<i>trans</i> -CBNA-C ₃	No trobat	-	-
<i>trans</i> -CBNA-C ₄	No trobat	-	-
<i>trans</i>-CBNA-C₅[†]	27,735 - 1304	498(3)	483 ([M-15] ⁺ , 100), 425 ([M-73] ⁺ , 2), 409 ([M-89] ⁺ , 3), 395 ([M-103] ⁺ , 10), 335 ([M-163] ⁺ , 4), 321 ([M-177] ⁺ , 14), 147(14), 73(100), 69(1)
<i>trans</i> -CBNA-C ₆	No trobat	-	-
<i>trans</i> -CBNA-C ₇	No trobat	-	-

[†] en negreta s'indica el cannabinoides més abundant de la família

Els cannabinoides de tipus cannabicromè (CBC) (Taula 47) representen un grup de molècules molt diversa que solen ser el segon grup més abundant en la planta de *C. sativa*.

Taula 47. Compostos cannabinoides pertanyents a la sèrie del cannabicromè identificada en els fruits de *C. sativa*.

Compost	Temps de retenció (min)	Pes molecular	Ions principals m/z
<i>trans</i> -CBC-C ₁	No trobat	-	-
<i>trans</i> -CBC-C ₂	No trobat	-	-
<i>trans</i> -CBC-C ₃	15,634	-	-
<i>trans</i> -CBC-C ₄	No trobat	-	-
<i>trans</i>-CBC-C₅[†]	18,401	386 (4)	371 ([M-15] ⁺ , 6), 303 ([M-83] ⁺ , 100), 246 ([M-140] ⁺ , 10), 231 ([M-155] ⁺ , 3), 75(5), 73(20), 69(7), 55(7)
<i>trans</i> -CBC-C ₆	No trobat	-	-
<i>trans</i> -CBC-C ₇	26,602	-	-

[†] en negreta s'indica el cannabinoides més abundant de la família

L'EM de l'àcid cannabicromènic (CBCA (A)-C₅) en la forma del seu derivat trimetilsililat es mostra a sota (Figura 90). La ruta de fragmentació de la molècula s'ha deduït després d'un treball de comparació amb els EM dels derivats sililats presentats per Harvey (1987). L'ió molecular ([M = 502]⁺) i la pèrdua d'un grup metil ($m/z = 487$) són ions poc abundants. El fragment generat per la pèrdua del grup carboxílic ([M-COOTMS]⁺) és el pic base m/z 419. El grup TMSi també és un ió abundant.

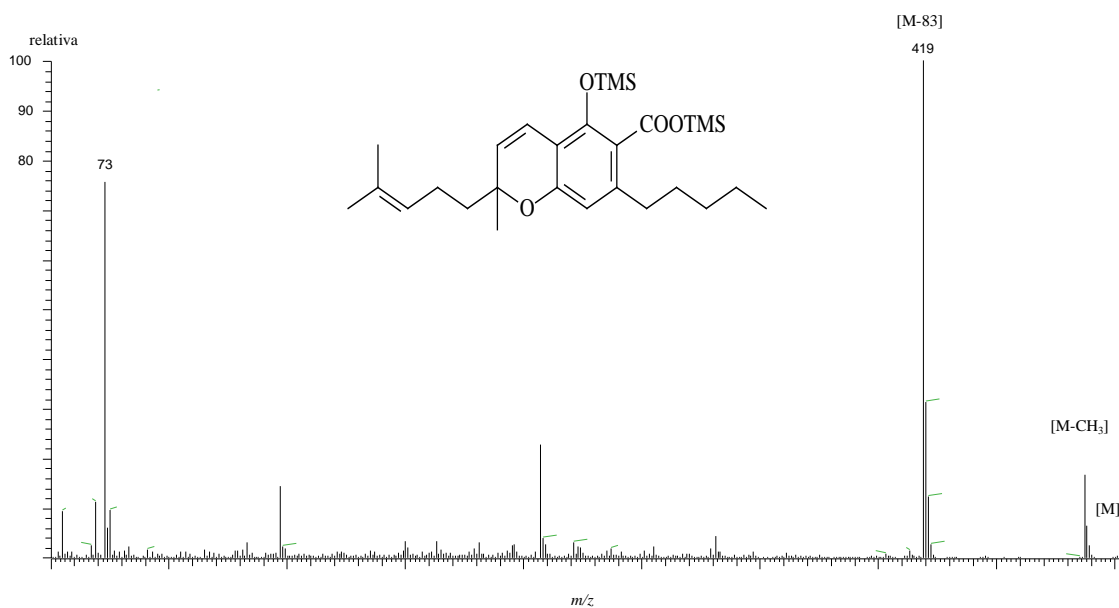


Figura 90. Espectre de masses (IE 70 eV) de l'àcid cannabicromènic (CBCA (A)-C₅) en la forma del seu derivat trimetilsililat.

Però a més a més d'aquest compost s'ha detectat en l'extracte la presència de tres isòmers addicionals del cannabicromè i de l'àcid cannabicromènic que elueixen abans (Fig. 91) i que tenen un EM molt similar.

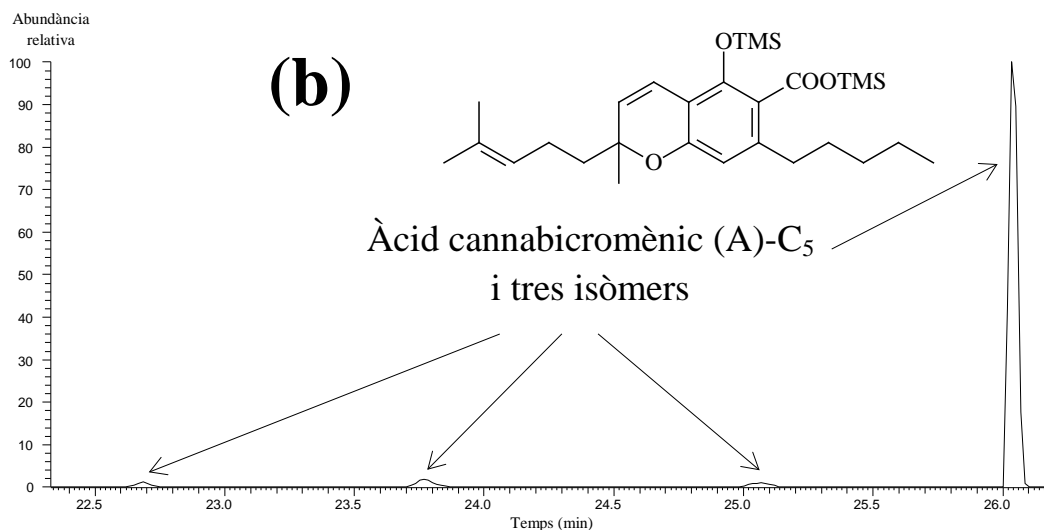
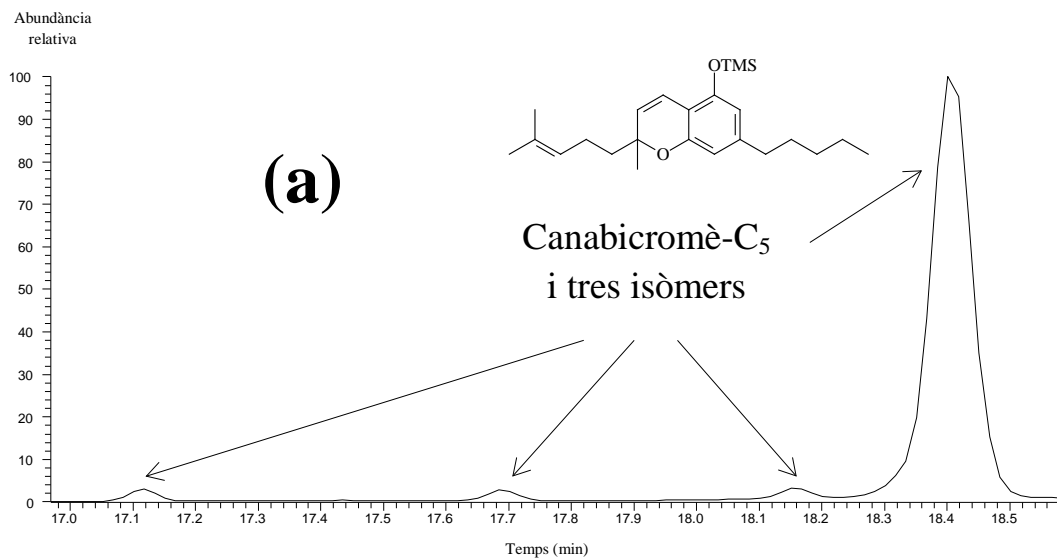
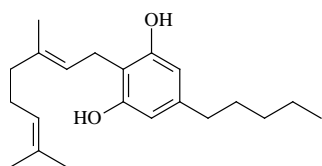
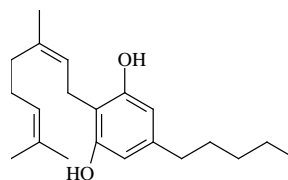


Figura 91. Fragmentogrames de les masses m/z 303 i 419 corresponents, respectivament, a tres isòmers del CBC (a) i de l'àcid cannabicromènic (CBCA) (A) (b) identificats en els fruits del cànem.

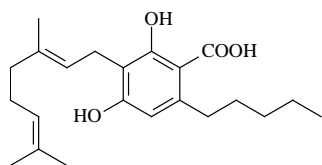
D'altra banda, s'han trobat cannabinoides del tipus cannabigerol (CBG) i una altra vegada, els homòlegs amb una cadena lateral de 5 àtoms de carboni són els més abundants. S'han detectat el canabigerol-C₅ i el cannabinerol-C₅. El primer que elueix és l'isòmer *cis*- (o *E*) i el segon el *trans*- (o *Z*-) degut a les seves estructures més tancada i més oberta, respectivament (Figura 92).



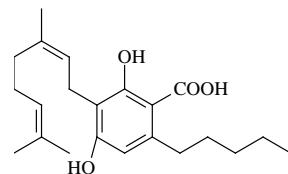
Cannabigerol-C5 (CBG-C5)



Cannabinerol-C5 (CBNR-C5)



Àcid cannabigerolic -C5 (CBGA-C5)



Àcid cannabinerolic acid-C5 (CBNRA-C5)

Figura 92. Estructura molecular dels derivats sililats del cannabigerol i del cannabinerol i de les seves respectives formes àcides.

La Taula 48 explica els fragments resultants del trencament dels dos isòmers *cis*- i *trans*- del cannabigerol identificats en l'extracte dels fruits de la planta *C. sativa*.

Taula 48. Compostos cannabinoides pertanyents a la sèrie cannabigerol identificats en els fruits de *C. sativa*.

Compost	Temps de retenció (min)	Pes molecular	Ions principals m/z
<i>trans</i> -CBG-C ₁	No trobat	-	-
<i>trans</i> -CBG-C ₂	No trobat	-	-
<i>trans</i> -CBG-C ₃	No trobat	-	-
<i>trans</i> -CBG-C ₄	No trobat	-	-
<i>cis</i> -CBG-C ₅	19,718	460 (5)	445 ([M-15] ⁺ , 2), 417 ([M-43] ⁺ , 2), 403 ([M-57] ⁺ , 4), 391 ([M-69] ⁺ , 17), 377([M-83] ⁺ , 10), 351([M-109] ⁺ , 3), 337([M-123] ⁺ , 58), 75(9), 73(100), 69(30), 67(3)
<i>trans</i> -CBG-C ₅ [†]	20,235	460 (10)	445 ([M-15] ⁺ , 3), 417 ([M-43] ⁺ , -), 403 ([M-57] ⁺ , 2), 391 ([M-69] ⁺ , 12), 377([M-83] ⁺ , 8), 351([M-109] ⁺ , 1), 337([M-123] ⁺ , 35), 75(32), 73(100), 69(40), 67(6)
<i>trans</i> -CBG-C ₆	No trobat	-	-
<i>trans</i> -CBG-C ₇	No trobat	-	-

La Figura 93 correspon a l'espectre de masses dels derivats trimetilsililats del CBG i CBNR. El mecanisme de fragmentació produeix un ió abundant a m/z 337 ([M-123]⁺).

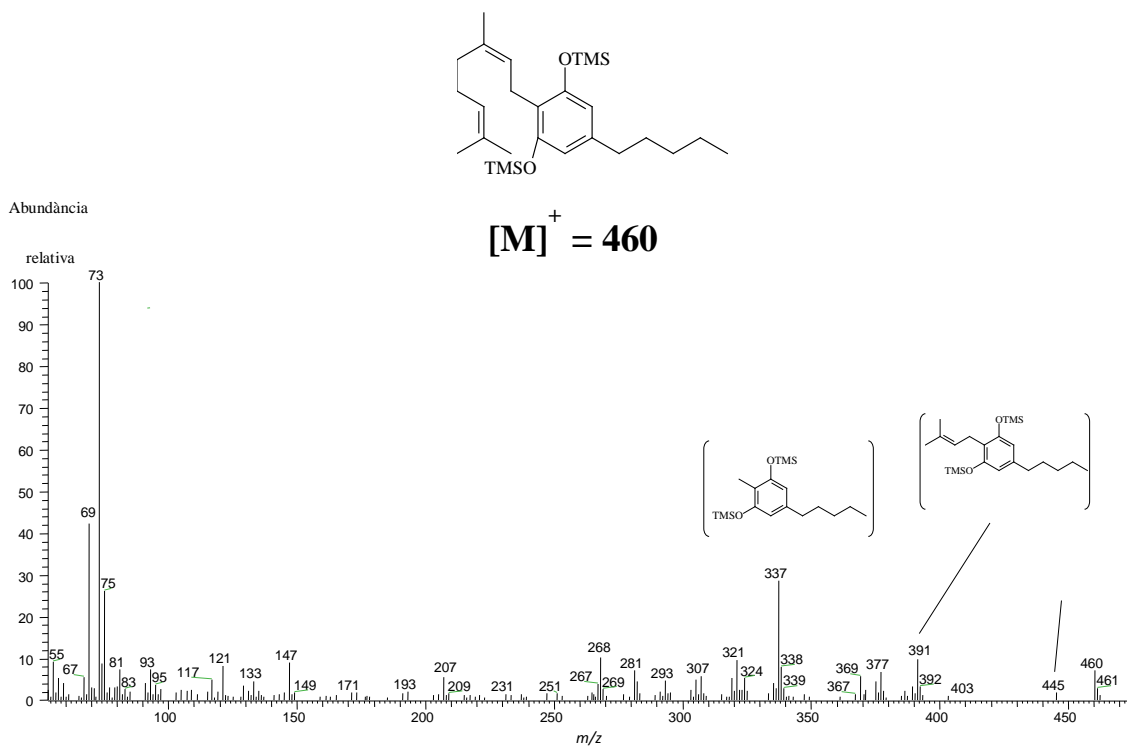
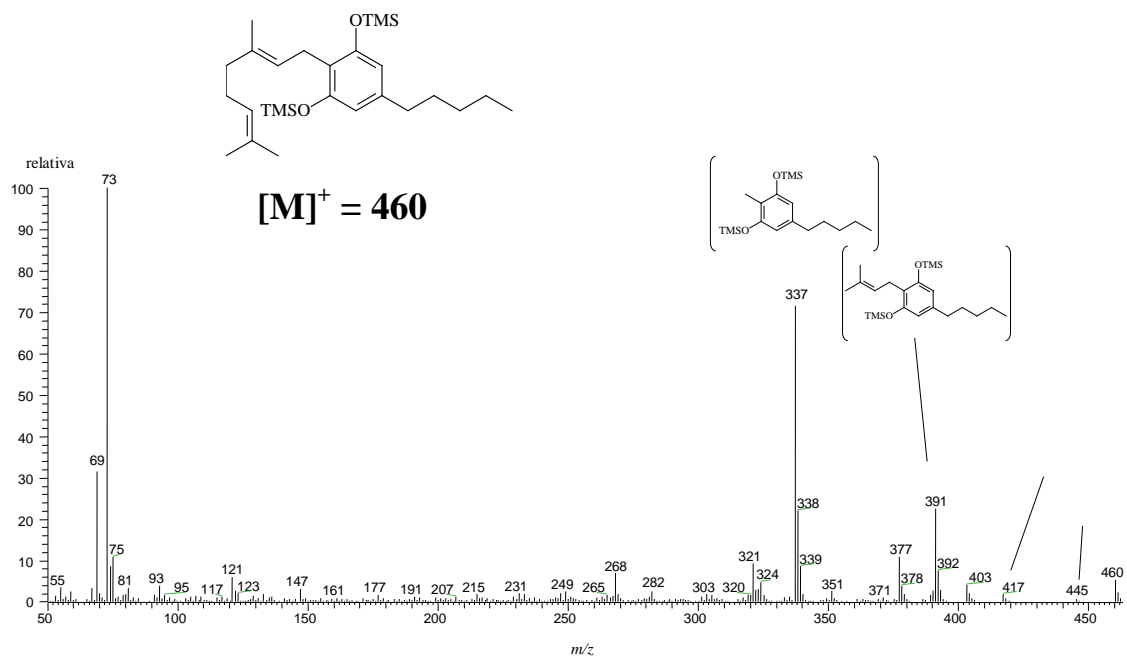


Figura 93. Espectres de masses dels isòmers cannabinoides (*E*)-cannabigerol (a) i (*Z*)-cannabinerol (b) identificats en l'extracte total sililat dels fruits de la *C. sativa*.

Finalment s'han identificat també, en els fruits del cànem, dos cannabinoides del tipus cannabidiol. Es tracta dels isòmers *trans*- del cannabidiol pròpiament dit (M^+ 458, *trans*-CBD-C5) (443 ($[M-15]^+$, 3), 390 ($[M-68]^+$, 30), 375 ($[M-83]^+$, 4), 351 ($[M-107]^+$, 7), 337 ($[M-121]^+$,

17), 324 ([M-134]⁺, 7), 319 ([M-139]⁺, 8), 301 ([M-157]⁺, 11)) i de l'àcid cannabidiòlic (M⁺ 574, *trans*-CBDA-C5) (559 ([M-15]⁺, 17), 491 ([M-83]⁺, 29), 453 ([M-121]⁺, 5), 361 ([M-107]⁺, 5), 147 (13), 85(8), 75(18), 73(100), 57(18)).

L'EM (EI 70 eV) de l'àcid cannabidiòlic trimetilsililat es mostra a continuació (Figura 94).

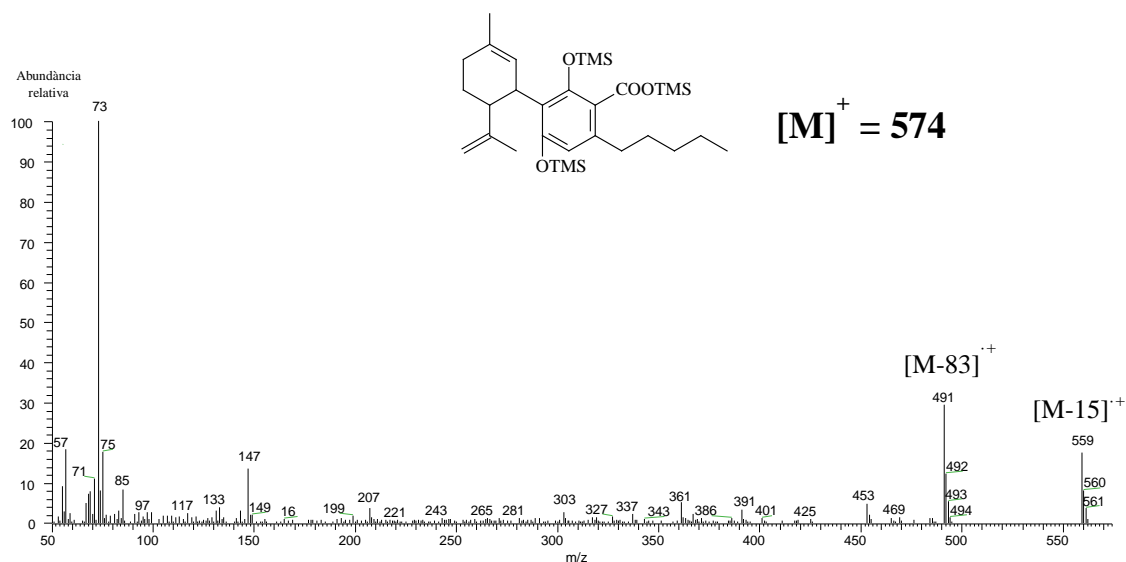


Figura 94. EM del cannabinoide àcid canabidiòlic (CBDA) identificat en l'extracte sililat total dels fruits de la *C. sativa*.

A més a més dels cannabinoides, també s'ha detectat i quantificat una sèrie de 9 *n*-alcans (*n*-C₂₅ - *n*-C₃₃) que maximitza en el nonacosà (*n*-C₂₉) (55%), presenta un clar predomini dels homòlegs de nombre senar d'àtoms de carboni i és minoritària (687 mg/kg de pes sec) si la comparem amb els cannabinoides. El segon homòleg més abundant és l'heptacosà (*n*-C₂₇) (19%) i el tercer l'hentriacontà (*n*-C₃₁) (16%). Aquest patró de distribució s'assembla molt al descrit per Hendricks *et al.* (1977) en un extracte de les fulles de la mateixa planta i en el que els principals *n*-alcans (*n*-C₂₅-*n*-C₃₃) eren el nonacosà (*n*-C₂₉; 56%), l'heptacosà (*n*-C₂₇; 12%) i l'hentriacontà (*n*-C₃₁; 10%).

S'ha descrit també una sèrie homòloga poc abundant (76 mg/kg de pes sec) d'alcohols lineals primaris (*n*-C₈ - *n*-C₂₈) amb un perfil complex en la que almenys s'hi poden veure 3 màxims, el dodecanol (*n*-C₁₂) (3%), l'hexadecanol (*n*-C₁₆) (16%) i el tetracosanol (*n*-C₂₄) (19%). Els

homòlegs de nombre parell d'àtoms de carboni eren majoritaris tot i que en la regió baixa de l'histograma s'hi va identificar algun homòleg relativament abundant d'*n*-alcanols de cadena curta com per exemple el nonanol (*n*-C₉) (3,3%). Aquest patró difereix del que és característic de les plantes superiors perquè en aquestes s'hi sol descriure els alcohols d'elevat pes molecular de 28 i 30 àtoms de carboni com els més abundants.

Els àcids greixosos saturats (*n*-C₇ – *n*-C₂₅) es presenten de manera bimodal amb una distribució en la que els dos màxims se situen en els àcids palmítics (*n*-C₁₆) (54%) i docosanoic (*n*-C₂₂) (10%). La concentració total d'aquests compostos (433 mg/kg de pes sec) fou més gran que la dels *n*-alcanols però més petita que la dels *n*-alcans. La Figura 95 mostra, desdoblada, el Corrent Total de Ions (CTI) corresponent a l'extracte total de lípids dels fruits i les flors de la planta del cànem. S'hi inclou el nom i la fórmula molecular dels compostos més abundants la naturalesa química dels quals és cannabinoides.

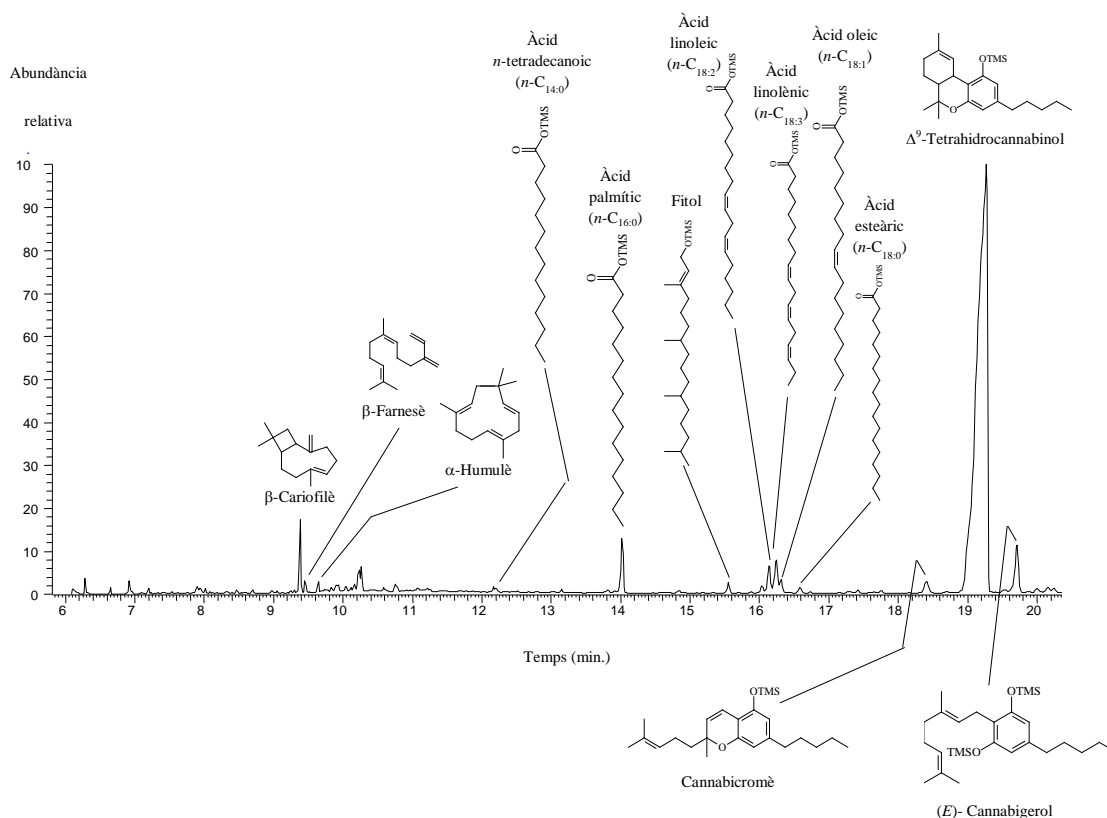


Figura 95. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte dels fruits i les flors de la planta del cànem (*C. sativa* L.). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

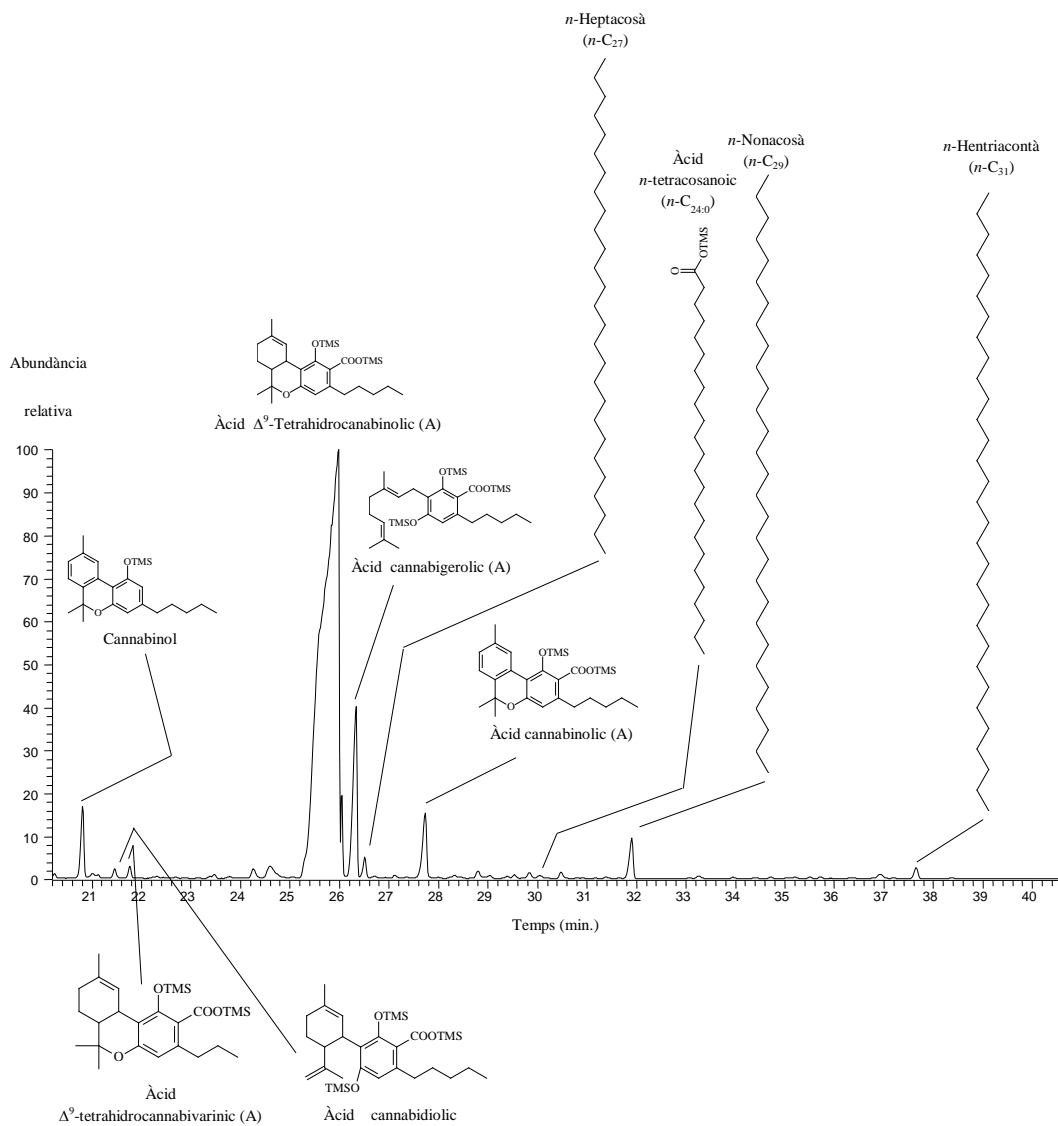


Figura 95. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte dels fruits i les flors de la planta del cànem (*C. sativa*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

A continuació es presenta de manera resumida a través d'una taula (Taula 49) i d'un histograma (Figura 96), la composició del cànem (*C. sativa*).

Taula 49. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en els fruits del cànem (*C. sativa*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	687	2.5
<i>n</i> -Alcanols	76	0.3
Àcids <i>n</i> -alcanoics	433	1.6
Àcids <i>n</i> -alquenoics	612	2.2
<i>n</i> - ω -Hidroxiacids	6	0.02
2-Monoglicèrids	4	0.01
Fitol	52	0.2
Fitadiens	39	0.1
Triterpenoides pentacíclics	16	0.1
Esqualè	2	0.01
Tocoferols	13	0.05
Cannabinoids	25533	93
Àcids fenòlics i fenols	41	0.1
Altres metabòlits	40	0.1
Total	27553	100

Més del 90% de la massa total dels compostos identificats en aquesta planta són cannabinoides. Es tracta d'una gran classe de molècules psicoactives que s'acumulen en unes estructures anomenades tricomes que consisteixen en una mena d'expansions piloses concentrades en llocs específics de la inflorescència femenina i que són vehiculades cap a l'exterior de la planta a través d'una secreció de naturalesa resinosa (Hazekamp, 2007). Aquests compostos són metabòlits secundaris terpenofenòlics que inclouen un grup alquilresorcinol i un monoterpè en la seva estructura molecular. Aquests fitocannabinoides són marcadors quimiotaxomètics d'aquesta planta perquè fins ara únicament s'han descrit en els seus teixits.

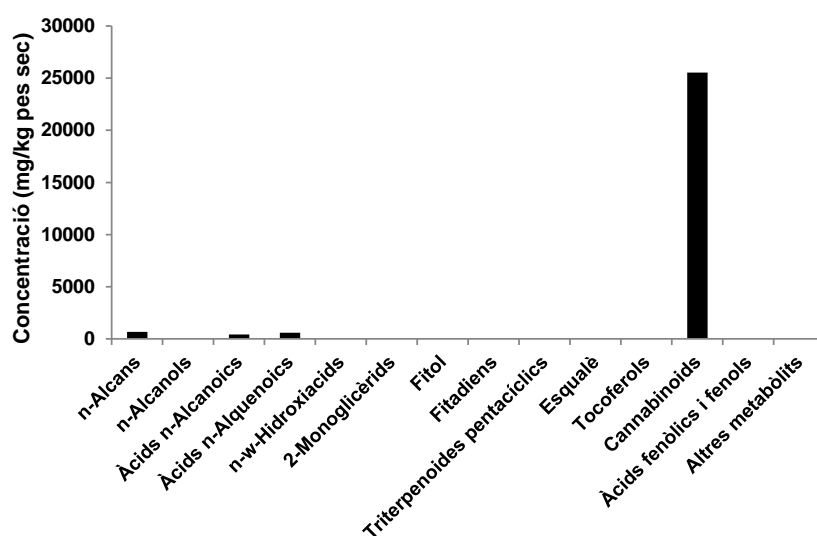


Figura 96. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en els fruits del cànem (*C. sativa*).

3.1.1.2. Vidalba (*Clematis vitalba* L.)

Regne Plantes (Plantae), Subregne Plantes vasculars (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Angiospermes Magnoliòfits, les plantes amb flors (Magnoliophyta), Classe Dicotiledònies Magnoliòpsids (Magnoliopsida), Subclasse Hamamelidae, Ordre Ranunculals; Família Ranunculàcies (Ranunculaceae); Subfamília: Ranunculoideae, Tribu Anemoneae, Gènere Clematis, Espècie Clematis vitalba, la vidalba

La vidalba (*C. vitalba*) és una planta enfiladissa, una liana, decidua i perenne, inclosa en la família de les Ranunculàcies i nativa de l'Europa central (Bungard, 1996).

Viu als boscos relativament humits d'alzinars i rouredes i en bardisses i torrents, enfilant-se sovint damunt d'altra vegetació que l'envolta. Les tiges poden arribar a fer 10 m de llarg i floreix a l'estiu i les flors són de color blanc verdós (Figura 97). Els fruits estan dissenyats de manera que inclouen llargs plomalls que en faciliten la dispersió pel vent.

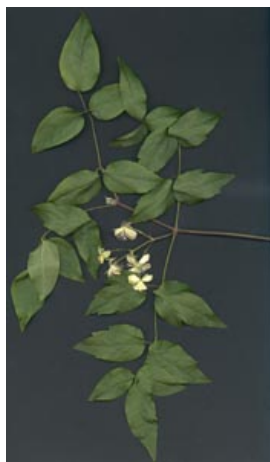


Figura 97. Aspecte de les fulles i les flors de la vidalba (*C. vitalba*). (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Les espècies del gènere *Clematis* han estat utilitzades en la medicina tradicional a tot el món perquè està distribuïda biogeogràficament per tot l'hemisferi nord. Les parts aèries d'aquesta planta s'han usat com a remei per a reduir el dolor i la febre, les infeccions oculars, la gota i altres patologies.

3.1.1.2.1. Fulles

La fulla, l'òrgan de la vidalba investigat en aquesta tesi, és composta, imparipinnada i els folíols tenen el marge dentat. pot distingir-se de la vidiella (*C. flàmula*) perquè les fulles, que en ambdós casos són compostes, en la vidalba són més grosses i en realitat bicompostes amb els folíols compostos per folíols més petits i els folíols són dentats mentre que en la *C. flamula* no, hi són dentats. A més a més, en la vidiella, les fulles són perennes mentre que en la vidalba, són caduques.

El compost més abundant de l'extracte de les fulles de la vidalba és l'àcid triinsaturat de 18 àtoms de carboni (àcid linolènic; àcid (Z,Z,Z)-9,12,15-Octadecatrienoic). L'àcid palmític també hi és molt present. També hi ha tres compostos força abundants a l'inici del cromatograma però han resultat ser desconeguts.

Els hidrocarburs lineals ($n\text{-C}_{23}$ – $n\text{-C}_{33}$) es distribueixen de manera unimodal amb un màxim situat en el nonacosà ($n\text{-C}_{29}$) (45%). La concentració d'aquests compostos és de 640 mg/kg de pes sec. La sèrie presenta un clar predomini dels homòlegs de nombre senar d'àtoms de carboni. Un dels pocs autors que han estudiat prèviament els constituents d'aquesta planta fou Ulubelen (1970). Extragué de les fulles i tiges, dos alcans, el nonacosà i el triacontà.

Els alcohols primaris ($n\text{-C}_9$ – $n\text{-C}_{32}$) generen una distribució bimodal en la que els modes se situen en el dodecanol (6%) i l'hexacosanol (33%) tot i que aquest darrer és més abundant que el primer i els homòlegs que el flanquegen, el $n\text{-C}_{22}$ (18%), el $n\text{-C}_{24}$ (24%) i el $n\text{-C}_{28}$ (10%) també ho són. Els n -alcanols de nombre parell d'àtoms de carboni, predominen.

La sèrie d'àcids greixosos saturats ($n\text{-C}_{14}$ – $n\text{-C}_{26}$) és també bimodal i els dos màxims són els àcids palmític ($n\text{-C}_{16}$) i tetracosanoic ($n\text{-C}_{24}$) tot i que el primer és molt més abundant que l'altre, 71% i 4%, respectivament. Els homòlegs de nombre parell d'àtoms de carboni són molt més abundants que els altres. La concentració d'aquests compostos fou semblant a la dels n -alcans (531 mg/kg de pes sec).

Els àcids *n*-alquenoics (*n*-C_{16:3} – *n*-C_{18:3}) resultaren ser més abundants (1207) que els seus homòlegs saturats. El predomini fou també aquí, dels membres de nombre parell d'àtoms de carboni. El més abundant fou un àcid greixós poliinsaturat de 18 àtoms de carboni, l'àcid linolènic (*n*-C_{18:3}).

Només un ω -hidroxiàcid estava present en l'extracte de les fulles de la vidalba, l'àcid 22-hidroxidocosanoic (*n*-C₂₂) tot i que la seva concentració és molt petita (14,5 mg/kg de pes sec). Únicament també un sol monoglicèrid, la 1-monopalmitina, s'ha identificat en el cromatograma TIC de les fulles de la vidalba. La seva concentració és de 95,9 mg/kg de pes sec.

El fitol era, en termes relatius, abundant (221 mg/kg de pes sec), tot i que no tant com en altres plantes. Es detecta també 3 fitadiens. Només hi ha un isòmer de la vitamina E, l' α -tocoferol tot i que resulta ser una mica més abundant que altres famílies de compostos (105 mg/kg de pes sec).

S'hi detecta, a més a més, dos esterols de 29 àtoms de carboni, l'estigmasterol (52%) i el β -sitosterol (48%) tot i que eren molt poc abundants (78 mg/kg de pes sec). Finalment, en la part inicial del cromatograma s'hi detecta la presència de l'àcid fosfòric, un metabòlit que també ha estat reconegut en els teixits de les altres plantes.

El cromatograma del Corrent Total de Ions (CTI) es desglossa a continuació en dues parts per tal de facilitar la seva interpretació (Fig. 98).

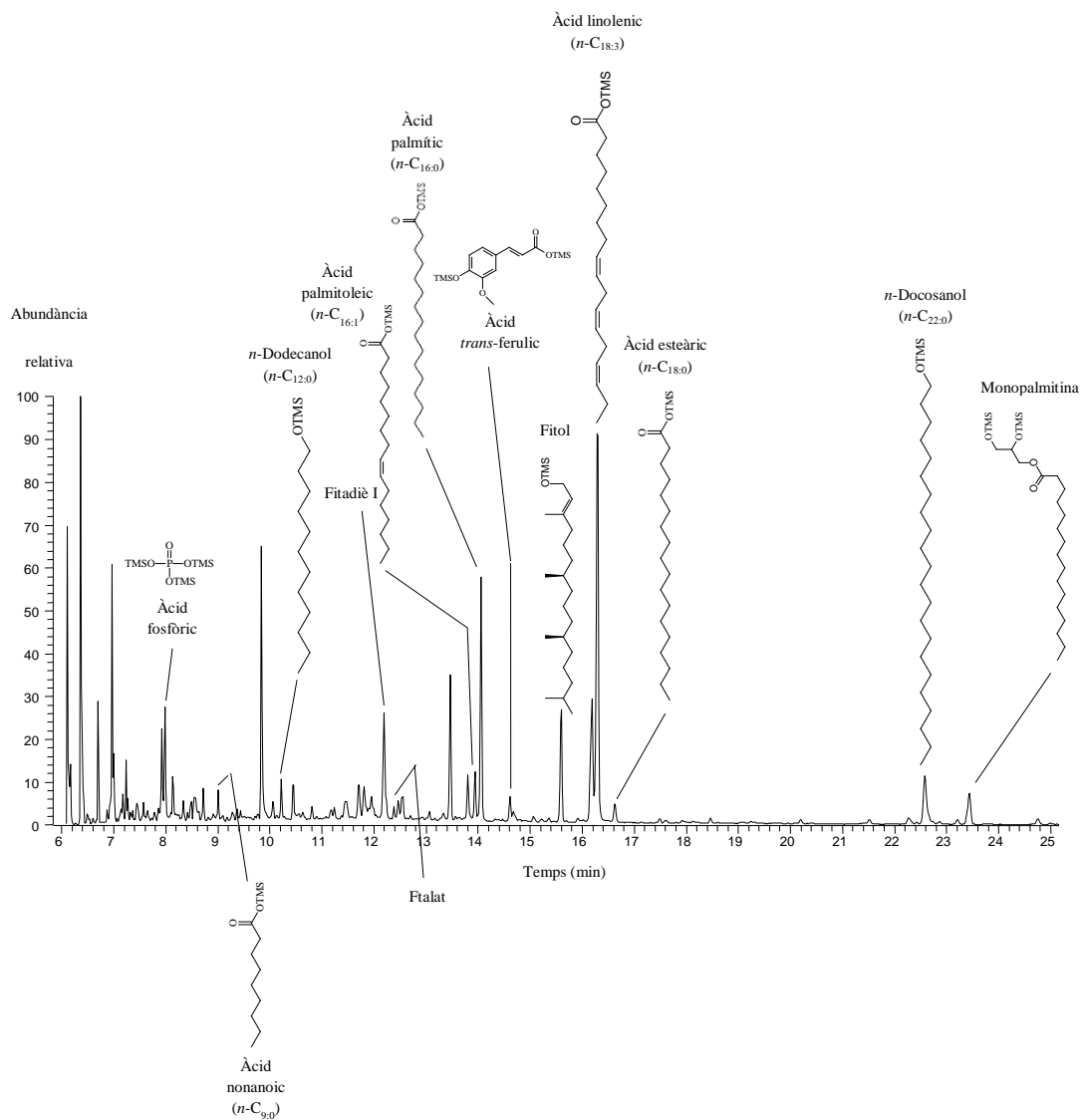


Figura 98. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de la vidalba (*C. vidalba*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

L'àcid *trans*-ferúlic també fou identificat en l'extracte de les parts aèries d'una altres espècie d'aquest mateix gènere de plantes, la *C. delavagi* en un treball realitzat per Li *et al.* (2009).

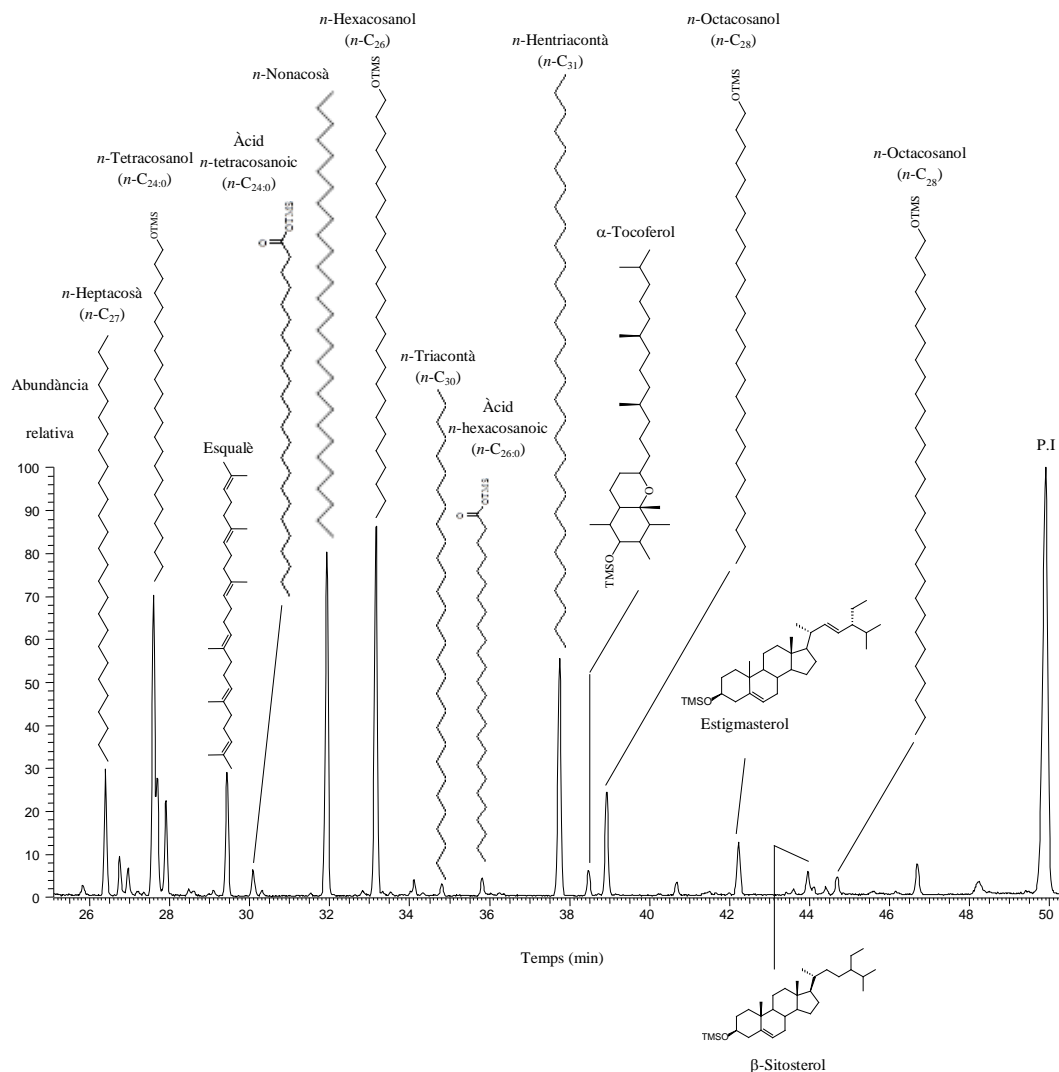


Figura 98. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de la vidalba (*C. vidalba*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patrò intern.

Finalment es resumeix a continuació, la composició química de les fulles de la vidalba (*C. vidalba*) (Taula 50 i Figura 99).

Taula 50. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles de la vidalba (*C. vidalba*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	640	13.4
<i>n</i> -Alcanols	964	20.1
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	0.4	0.01
Àcids <i>n</i> -alcanoics	531	11.1
Àcids <i>n</i>-alquenoics	1206	25.2
Èsters metílics dels àcids grassos	9	0.2
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	14	0.3
1-Monoglicerols saturats	95	2.0
1-Monoglicerols insaturats	77	1.6
2-Monoglicerols saturats	18	0.4
2-Monoglicerols insaturats	22	0.4
Fitol	221	4.6
Fitadiens	249	5.2
Esterols	78	1.6
Triterpenoides pentacíclics	53	1.1
Esqualè	100	2.1
Tocoferols	105	2.2
Àcids fenòlics i fenols	166	3.5
Altres metabòlits	236	4.9
Total	4786	100

Els àcids grassos insaturats són els compostos més abundants identificats en l'extracte de les fulles de la vidalba (*C. vidalba*). Representen el 25% de totes les molècules identificades (1206 mg/kg de pes sec). Els *n*-alcanols, també són molt abundants (964 mg/kg de pes sec) (20%).

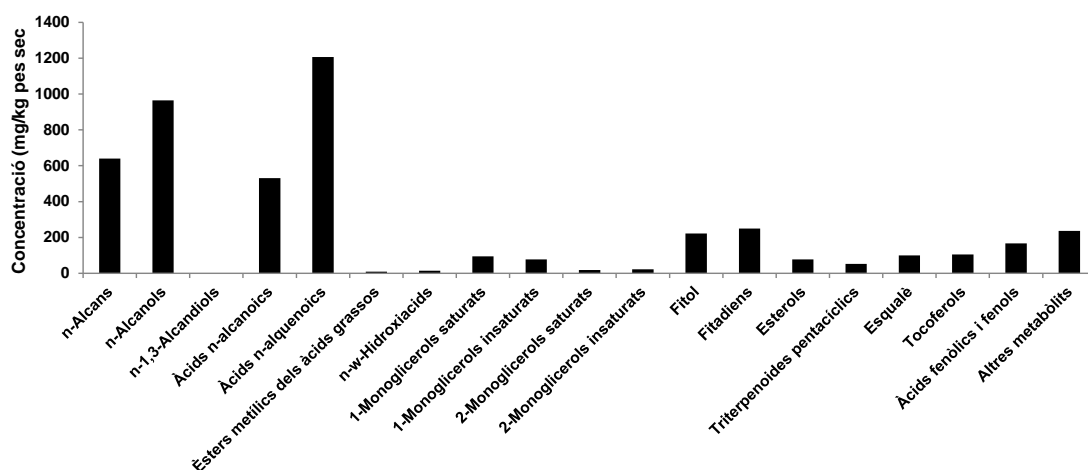


Figura 99. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles de la vidalba (*C. vidalba*).

3.1.1.3. Figuera (*Ficus carica* L.)

Regne Plantes (Plantae), Subregne Plantes vasculars (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Magnoliòfits, les plantes amb flors (Magnoliophyta), Classe Magnoliòpsids (Magnoliopsida), Subclasse Hamamelidae, Ordre Rosales, Família Moraceae, Tribu Ficeae, Gènere Ficus, Espècie Ficus carica, la figuera.

La figuera és un arbre decidu i caducifoli que pertany a la família de les Moràcies i un dels primers que es va cultivar com a arbre fruiter les collites del qual permeteren des de fa segles, el consum dels seus fruits, en les seves formes fresca i assecada, les figues. Els països mediterranis en són els principals productors.

Viu naturalitzat en esclotxes de penya-segats i marges de camins i molt resistent a manca d'humitat i a la salinitat. Precisament l'exemplar mostrejat en aquesta tesi, ho fou a la vora de la carretera que uneix la població de Manresa i el barri del Xup situat a pocs kilòmetres en direcció oest.

És un arbre de 5 a 10 metres d'alçada, dioic quan és conreat però monoic quan és silvestre, de capçada ampla i escorça grisenca.

Floreix de febrer a abril i produeix un fruit carnós de tipus siconi, la figa, que madura a l'estiu i fins a l'octubre.

3.1.1.3.1. Fulles

Les fulles d'aquest arbre, caduques i de contorn palmatipartit, estan més o menys profundament lobulades de manera que presenten entre 3 i 5 lòbuls i tenen una forma ovada o bé gairebé orbiculars (Figura 100).

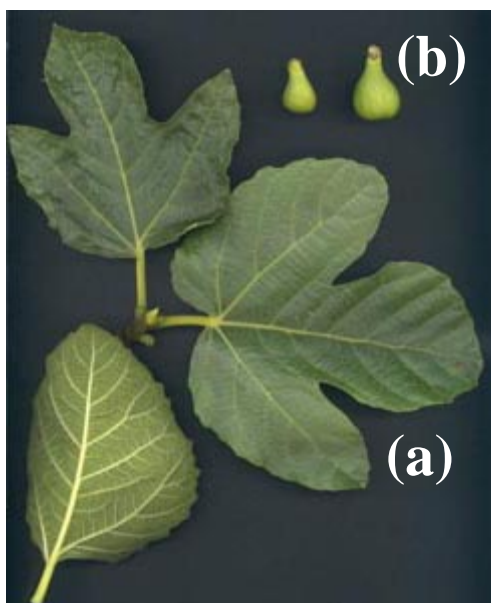


Figura 100. Fulles palmades (a) de la figuera (*F. carica*), característicament amb un contorn lobulat, i fruits, les figues (b). (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Els teixits de la planta i també els de les fulles, inclouen una solució anomenada làtex de color blanquinós al que s'atribueixen propietats medicinals reconegudes des de fa mil·lennis que permeten, per exemple, el tractament tòpic de les berrugues o bé l'eliminació de cucs helmints intestinals. Aquest producte, que és irritant, l'allibera la planta, a més a més, quan pateix una ferida o bé quan s'esquinça una de les seves fulles.

A continuació, es descriu la composició química lipídica dels teixits de la fulla de la figuera (*F. carica*) a través de la identificació damunt del cromatograma (CG-EM) TIC desdoblada en dues parts, dels compostos químics que en formen part en forma dels seus derivats TMS (Figura 101).

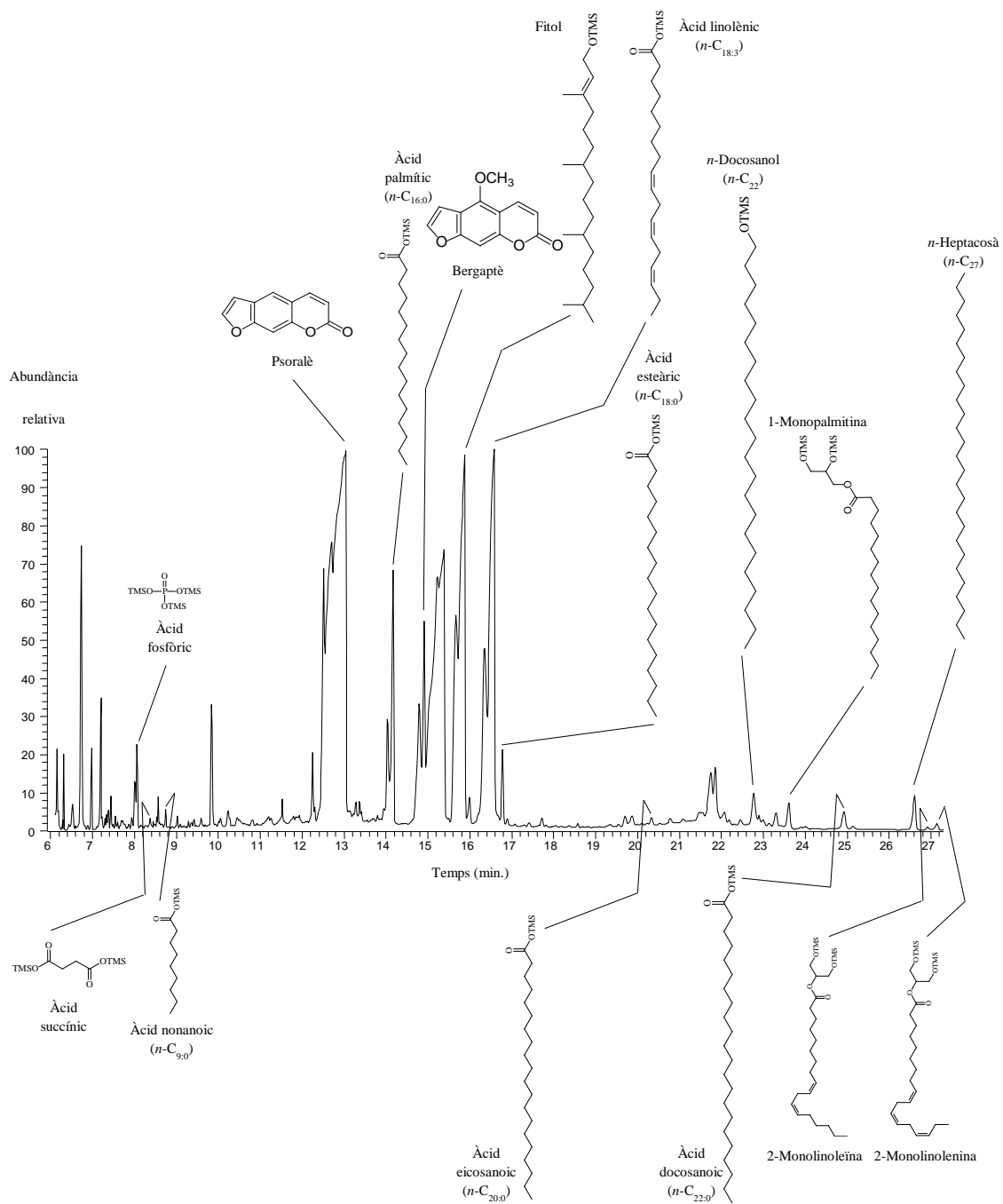


Figura 101. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de la figuera (*F. carica*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

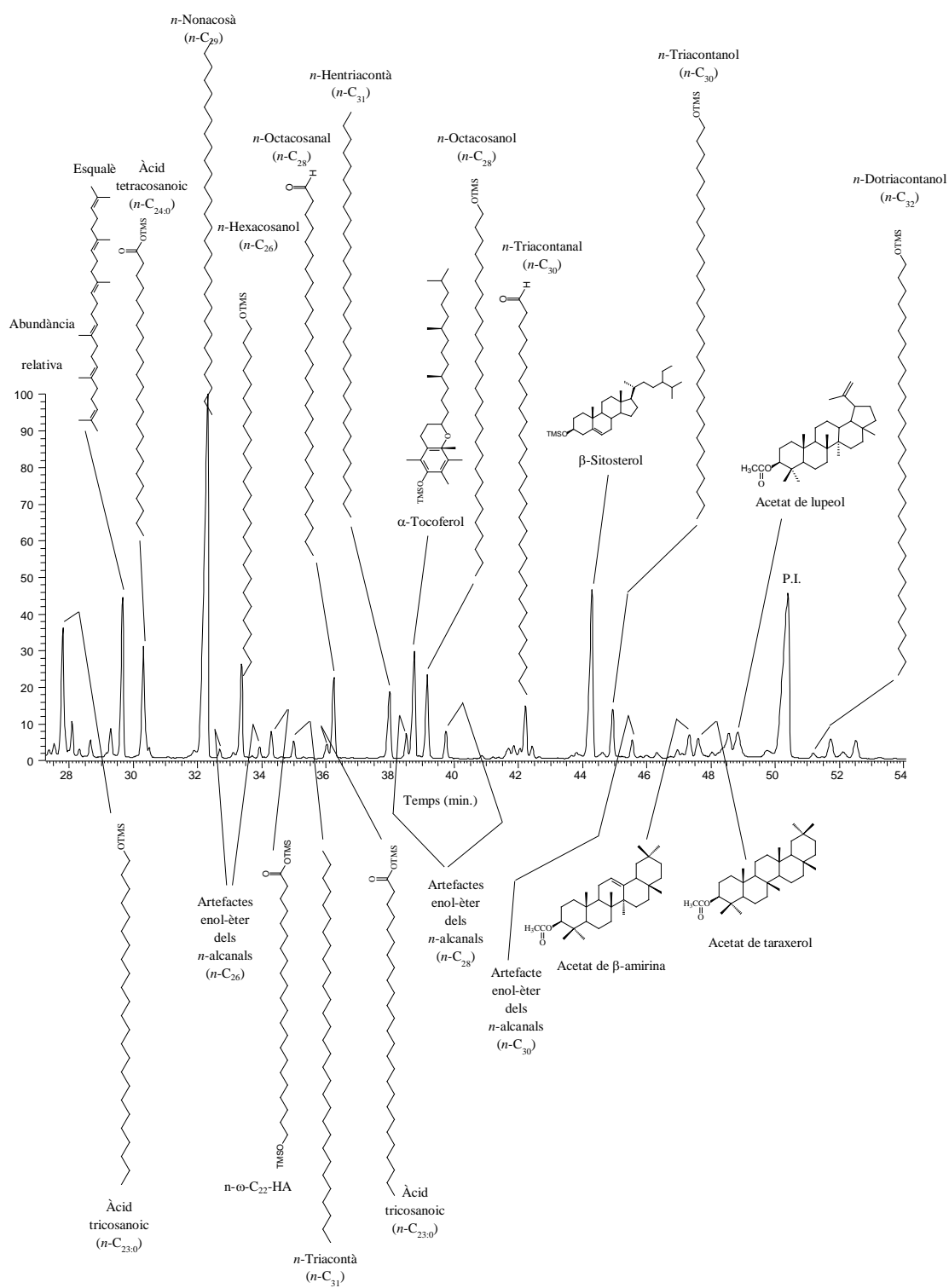


Figura 101. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de la figuera (*F. carica*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

En les fulles de la figuera (*F. carica*), les cumarines, que inclouen el psoralè i el bergaptè, hi són els compostos més abundants. Per a una anàlisi més detallada de la composició dels teixits d'aquesta planta en aquests compostos vegeu l'Annex d'aquesta tesi que inclou l'article "Chemical composition of leaves from *Ficus carica* used in Mediterranean food" (Basas-Jaumandreu *et al.*, enviat).

En un estudi recent (Marrelli *et al.*, 2012) identificaren també les cumarines psoralè (23%), bergaptè (15%) i pimpinelina (2%) en els fruits de *F. carica*. El contingut composicional de les fulles de la figuera (*F. carica*) es mostra a continuació de manera abreujada (Taula 51 i Figura 102). Els detalls que descriuen cada família de compostos ja s'han explicat en els capítols 2 i 3 d'aquesta tesi.

Taula 51. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles de la figuera (*F. carica*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	1310	5.2
<i>n</i> -Alquens	5	0.02
<i>n</i> -Alcanols	933	3.7
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	13	0.05
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	1957	7.8
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	2825	11.2
<i>n</i> -Alcanals	371	1.5
Artefactes enòlics dels <i>n</i> -alcanals	210	0.8
<i>n</i> - ω -Hidroxiacids	50.8	0.2
<i>n</i> - ω -Hidroxiacil èsters del glicerol	4.4	0.02
1-Monoglicerols saturats	147	0.6
1-Monoglicerols insaturats	51	0.2
2-Monoglicerols saturats	41	0.2
2-Monoglicerols insaturats	14	0.06
Fitol	1206	4.8
Fitadiens	252	1.0
Esterols	688	2.7
Triterpens pentacíclics	76	0.3
Esqualè	223	0.9
Tocoferols	193	0.8
Àcids fenòlics i fenols	63	0.2
Furanocumarines	14393	57.1
Altres metabòlits	189.8	0.7
Total	25216	100

Els compostos més abundants que representen un 57% de tots els descrits són les furanocumarines.

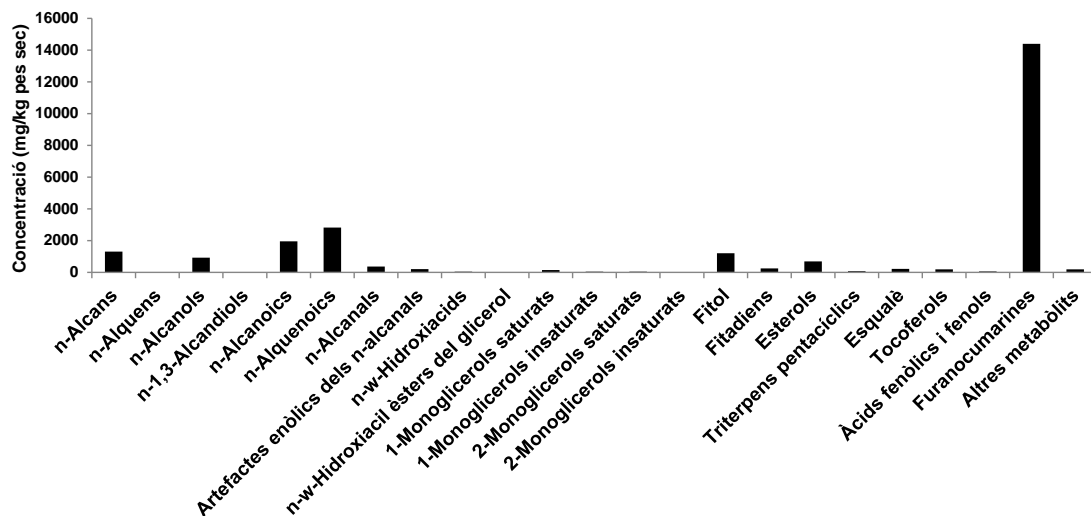


Figura 102. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles de la figuera (*F. carica*).

Les cumarines descrites en aquest treball es mostren a continuació en un histograma que presenta la concentració de cadascuna d'elles (Figura 110). El psoralè és la furanocumarina més abundant en les fulles de la figuera

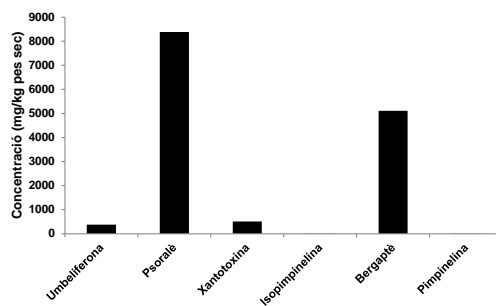


Figura 103. Concentració de les cumarines identificades en les fulles de la figuera (*F. carica*).

En l'Annex d'aquesta tesi, s'hi inclou el contingut de l'article “Chemical composition of leaves from *F. carica* used in Mediterranean food” tal i com ha estat enviat.

3.1.1.4. Jonc marí (*Juncus maritimus* Lam.)

Regne Plantae (Plantae), Subregne Plantes vasculars (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Magnoliòfits, les plantes amb flors (Magnoliophyta), Classe Liliòpsids, les plantes monocotiledònies (Liliopsida), Subclasse Commelinidae (Commelinidae), Ordre Juncals o Poals (Juncales o Poales), Família Juncàcies (Juncaceae), Gènere Juncus, (Juncus) i l'espècie Juncus maritimus, el jonc marí.

El jonc marí és una planta aquàtica perenne i de color verd (Figura 104), de la família de les Juncàcies, que habita sòls humits i salobrosos, de vegades embassats, com els dels pantans, estuaris i maresmes, on hi sol ser abundant i és, en general, àmpliament distribuït en els ambients costers marins però també en l'interior continental i llavors és a conques endorreiques per exemple de la Depressió geològica de l'Ebre o bé en surgències salades. Les mostres avaluades en aquesta tesi procedeixen d'una jonquera del Torrent Salat d'Horta d'Avinyó, un sistema d'aigua dolça els sediments i l'aigua del qual s'avaluen en l'Apartat 4.1. del Capítol 4 d'aquesta tesi.

En morir, és substituït de seguida per un altre individu en el mateix substrat físic. La seva forma vital principal és la de geòfit. En ser rizomatós pot formar gespes extenses tot i que també se'l pot trobar aïllat. Floreix entre els mesos de juny i setembre.



Figura 104. Aspecte de la tija i de la inflorescència del jonc marí (*J. maritimus*) (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

3.1.1.4.1. Tija

La tija del jonc marí, de fins a 1 m i 2 mm de diàmetre, és cilíndrica, d'uns dos mil·límetres de diàmetre i finalitzada en una punxa. Els seus components fitoquímics majoritaris s'identifiquen en la figura següent (Fig. 105) en la que es presenta desdoblada, el cromatograma del Corrent Total de Ions (CTI) tot i que la identitat d'algun compost abundant no ha pogut ser establerta.

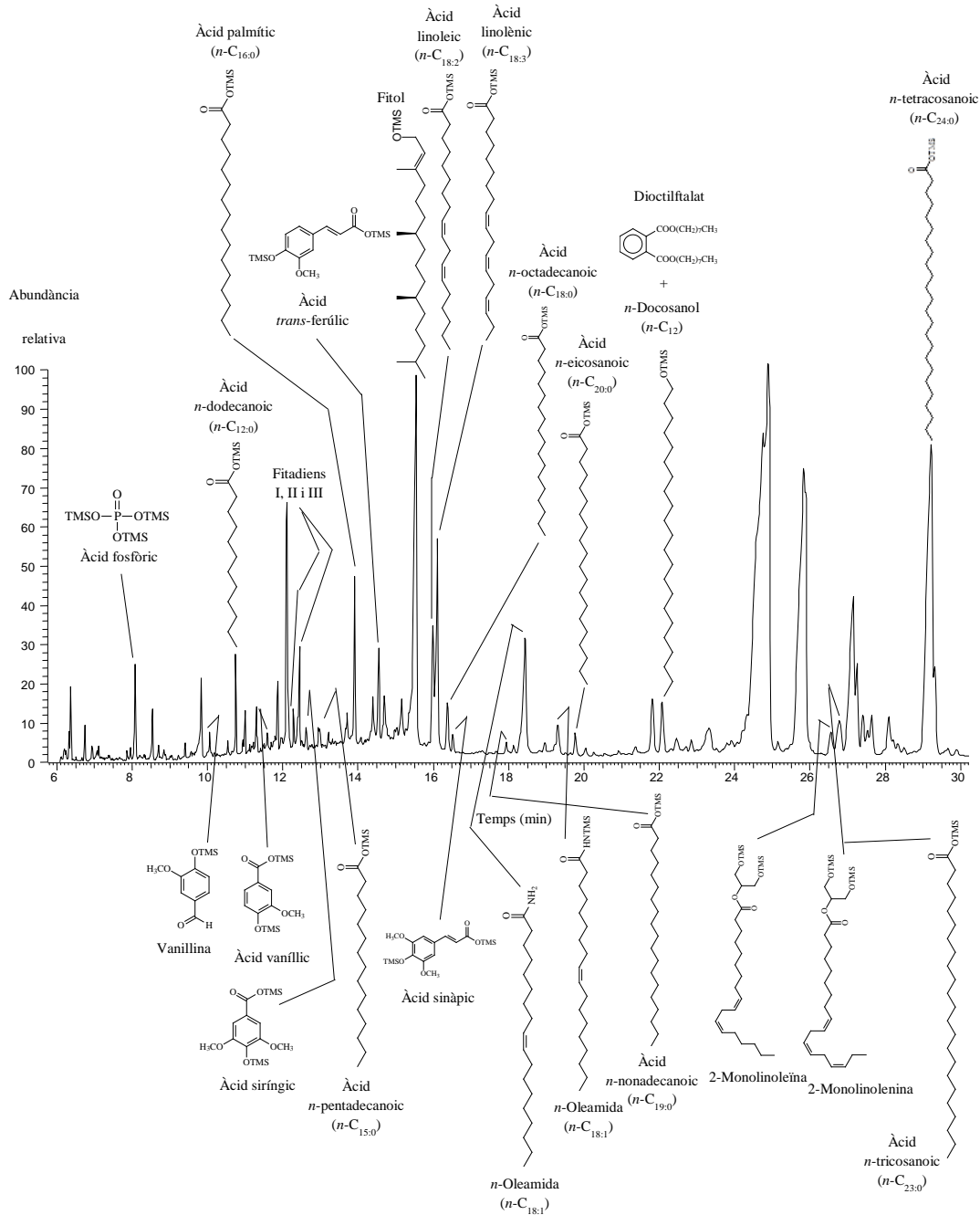


Figura 105. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de la tija del jonc marí (*J. maritimus*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

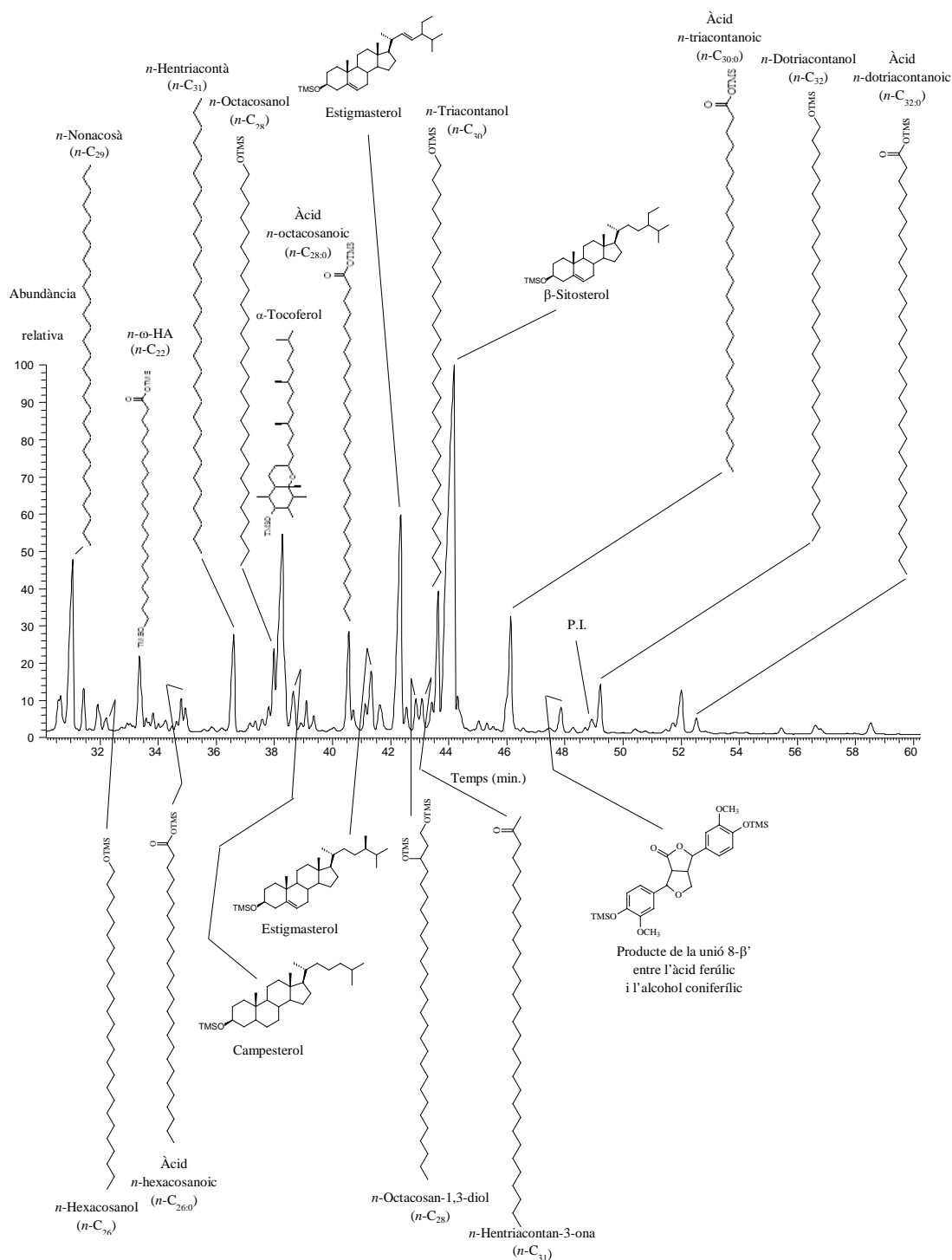


Figura 105. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de la tija del jonc marí (*J. maritimus*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

La composició química de la tija del jonc marí (*J. maritimus*) es mostra a continuació de forma resumida (Taula 52 i Figura 106).

Taula 52. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en la tija del jonc marí (*J. maritimus*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	3548	7.1
<i>n</i> -Alcanols	2940	5.8
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	412	0.8
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	5618	11.2
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	759	1.5
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	964	1.9
Àcids <i>n</i> -dicarboxílics	29	0.1
<i>n</i> -Metilcetones	423	0.8
<i>n</i> -Alcanamides	193	0.4
<i>n</i> -Alquenamides	2045	4.1
<i>n</i> - ω -Hidroxiacil èsters del glicerol	276	0.5
1-Monoglicerols saturats	706	1.4
1-Monoglicerols insaturats	238	0.5
2-Monoglicerols saturats	493	1.0
2-Monoglicerols insaturats	133	0.3
Fitol	1013	2.0
Fitadiens	1509	3.0
Esterols	21559	42.9
Esqualè	4164	8.3
Tocoferols	2128	4.2
Àcids fenòlics i fenols	774	1.5
Altres metabòlits	296	0.6
Total	50221	100

Els esterols són els compostos més abundants de la tija del jonc marí (*J. maritimus*) (21559 mg/kg de pes sec) (43%). Els àcids *n*-alcanoics també hi són quantitativament força importants (5618 mg/kg de pes sec) (11%).

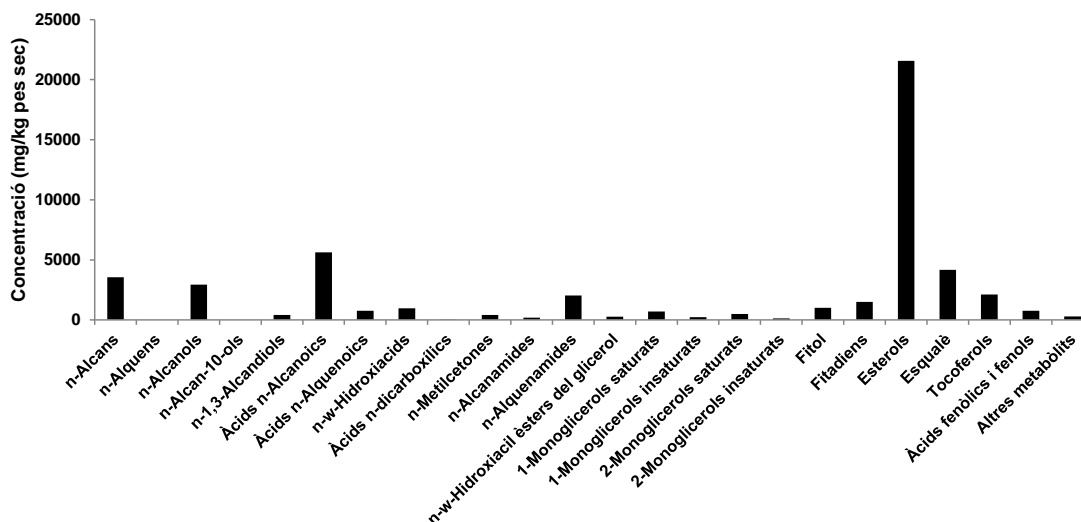


Figura 106. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en la tija del jonc marí (*J. maritimus*).

3.1.1.4.2. Fruits

La inflorescència, que adopta una posició apical, es disposa propera a l'apex de la tija de manera més o menys perpendicular. Els fruits, esfèrics, resulten de la transformació de les inflorescències.

La figura següent mostra la fórmula molecular i el nom de les molècules identificades en el cromatograma de l'extracte dels fruits del jonc marí (*J. maritimus*) (Figura 107).



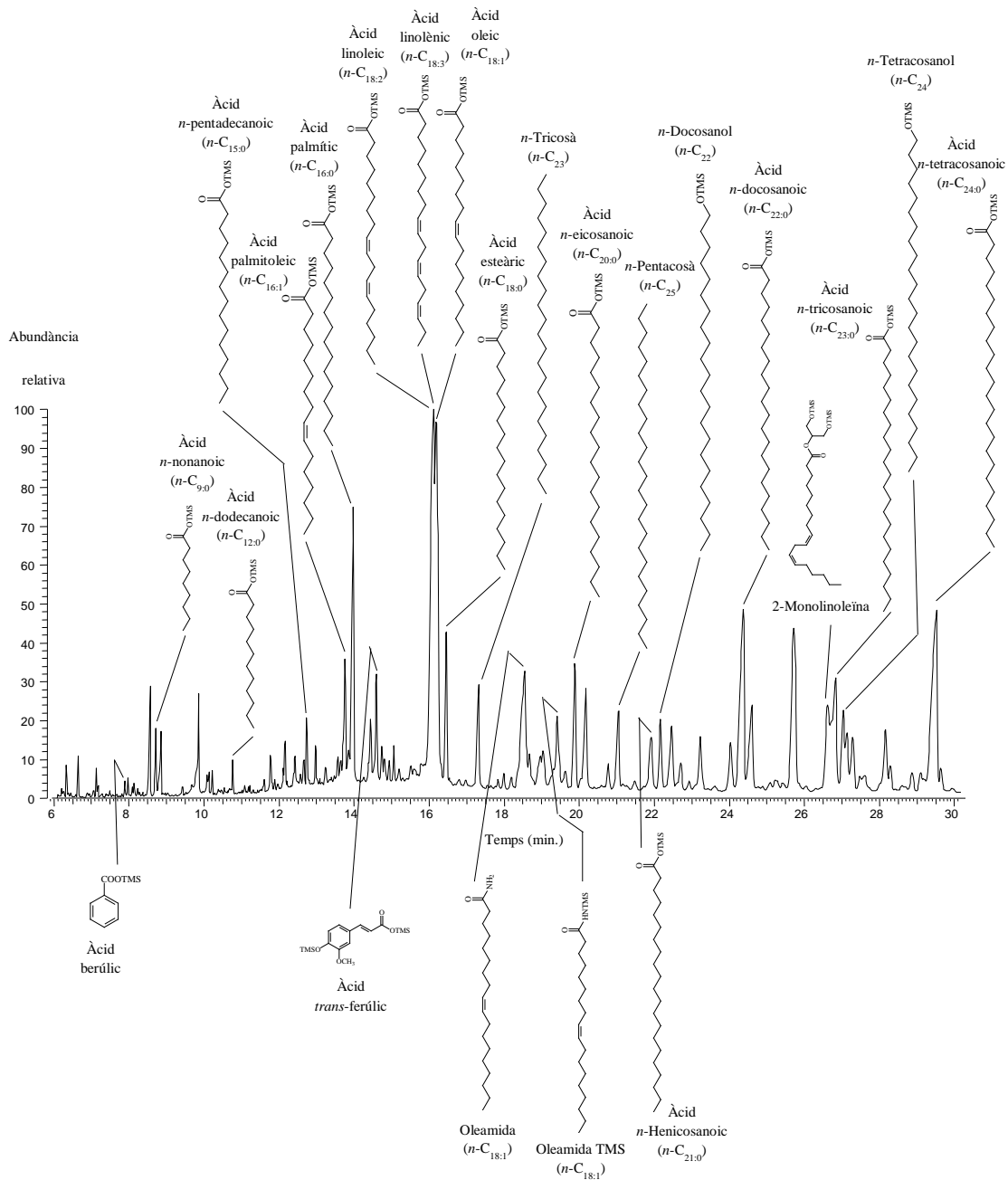


Figura 107. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte dels fruits del jonc marí (*J. maritimus*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

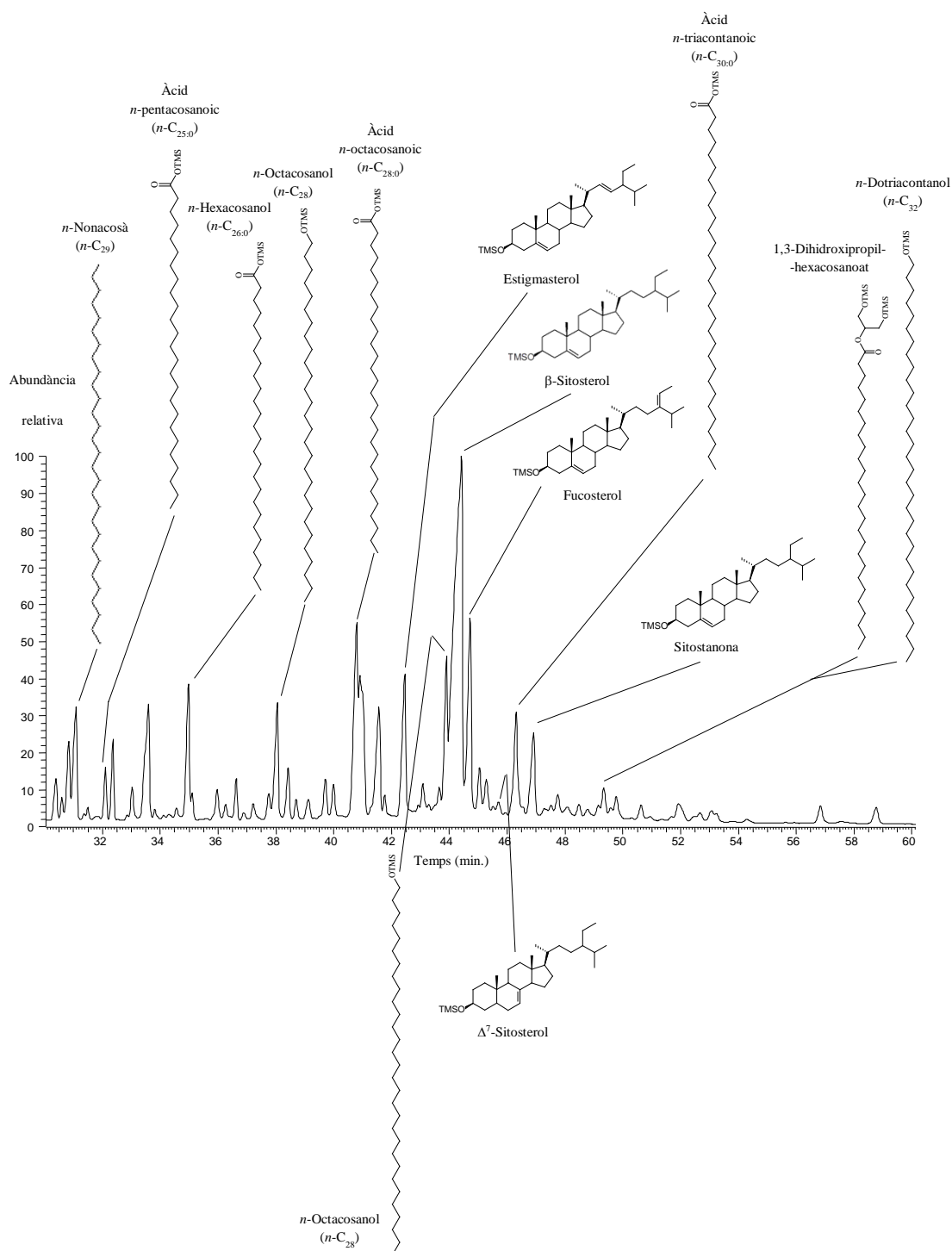


Figura 107. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte dels fruits del jonc marí (*J. maritimus*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

Tota la informació derivada de l'estudi qualitatiu i quantitatiu d'aquesta planta es presenta a continuació de manera resumida a través d'una taula i un histograma (Taula 53 i Figura 108).

Taula 53. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en els fruits del jonc marí (*J. maritimus*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	9990	5.9
<i>n</i> -Alquens	4351	2.6
<i>n</i> -Alcanols	11836	7.0
<i>n</i> -Alcan-10-ols	40	0.02
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	788	0.5
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	51301	30.2
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	18876	11.1
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	3197	1.9
Àcids <i>n</i> -dicarboxílics	275	0.2
<i>n</i> -Metilcetones	181	0.1
<i>n</i> -Alcanamides	632	0.4
<i>n</i> -Alquenamides	3635	2.1
<i>n</i> - ω -Hidroxiacil èsters del glicerol	2633	1.5
1-Monoglicerols saturats	1349	0.8
1-Monoglicerols insaturats	94	0.05
2-Monoglicerols saturats	2292	1.3
2-Monoglicerols insaturats	1511	0.9
Fitol	34	0.02
Fitadiens	179	0.1
Esterols	55221	32.5
Tocoferols	68	0.04
Àcids fenòlics i fenols	1441	0.8
Total	170020	100

Els compostos més abundants en els fruits del jonc marí (*J. maritimus*) són els esterols (55221 mg/kg de pes sec) (32%) però els àcids grassos saturats també ho són molt (51301 mg/kg de pes sec) (30%) (Taula 50).

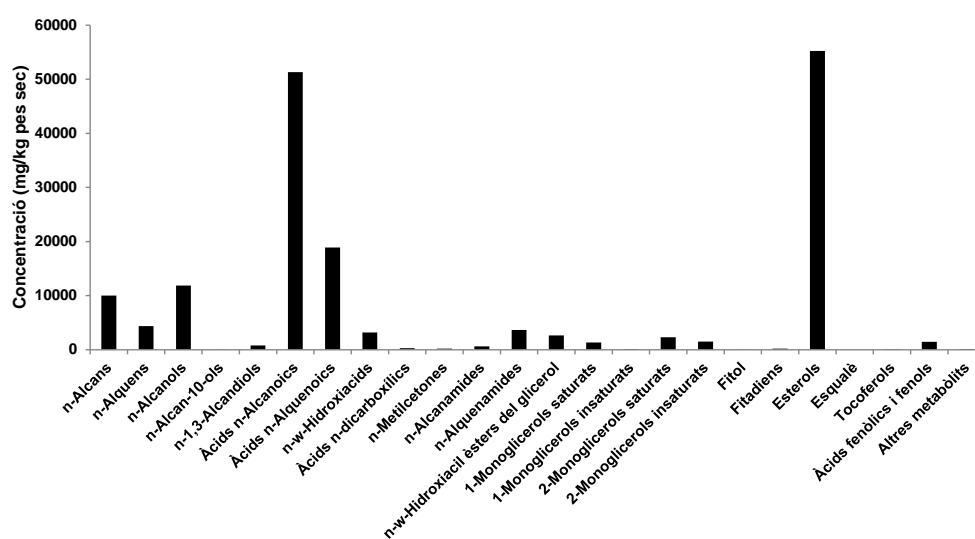


Figura 108. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en els fruits del jonc marí (*J. maritimus*).

3.1.1.5. Olivera (*Olea europaea* L.)

Regne Plantes (Plantae), Subregne Plantes vasculars (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Magnoliòfits, les plantes amb flors (Magnoliophyta), Classe Magnoliòpsids (Magnoliopsida), Ordre Lamiales, Família Oleaceae, Gènere Olea, Espècie Olea europaea, l'olivera.

L'olivera (*O. europaea*) és un arbre perenne de la família Oleàcies originari de l'Àsia Menor que es conrea al Mediterrani des de fa mil·lennis i que pot viure en qualsevol altra zona del planeta en la que el clima sigui semblant al d'aquella àrea d'Europa, càlid i sec. És una de les espècies vegetals del planeta que pot viure més anys, milers. Sol tenir una alçada compresa entre els 2 i els 10 metres. El fruit, l'oliva, de tipus drupa, en ser premsat allibera un líquid que s'anomena oli i és comestible i ric en nutrients (Figura 109). Per aquesta raó, ha esdevingut un dels principals arbres fruiters dels països mediterranis.



Figura 109. Aspecte que presenten les fulles i els fruits, les olives, de l'olivera (*O. europaea*). (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

S'ha utilitzat en fitoteràpia per a tractar i prevenir, per exemple, l'aparició de la hipertensió arterial i per tant de les malalties cardiovasculars.

3.1.1.5.1. Fulles

Hi ha lleugeres diferències entre les fulles de l'olivera i les de l'anomenat ullastre, la varietat silvestre d'aquella però ambdues, les tenen simples, coriàcies i lanceolades, amb la vora entera i

l'apex agut, oposades, i que presenten un costat, l'anvers, verd, amb una cutícula impermeable que evita la pèrdua d'aigua per aquest costat i per això la planta es pot dir que és xeròfila i una altre, el revers, gris i pilós, recobert de pèls que es diuen tricomes, a prop dels estomes, i que dificulten també la pèrdua d'aigua per evaporació. La longitud d'aquest òrgan de la planta se situa entre 3 i 8 cm. i l'amplada entre 1 i 2 cm.

La identitat dels compostos reconeguts en l'extracte de les fulles de l'olivera es mostra a continuació en el cromatograma del Corrent Total de Ions (CTI), dividit en dos trossos (Figura 110).

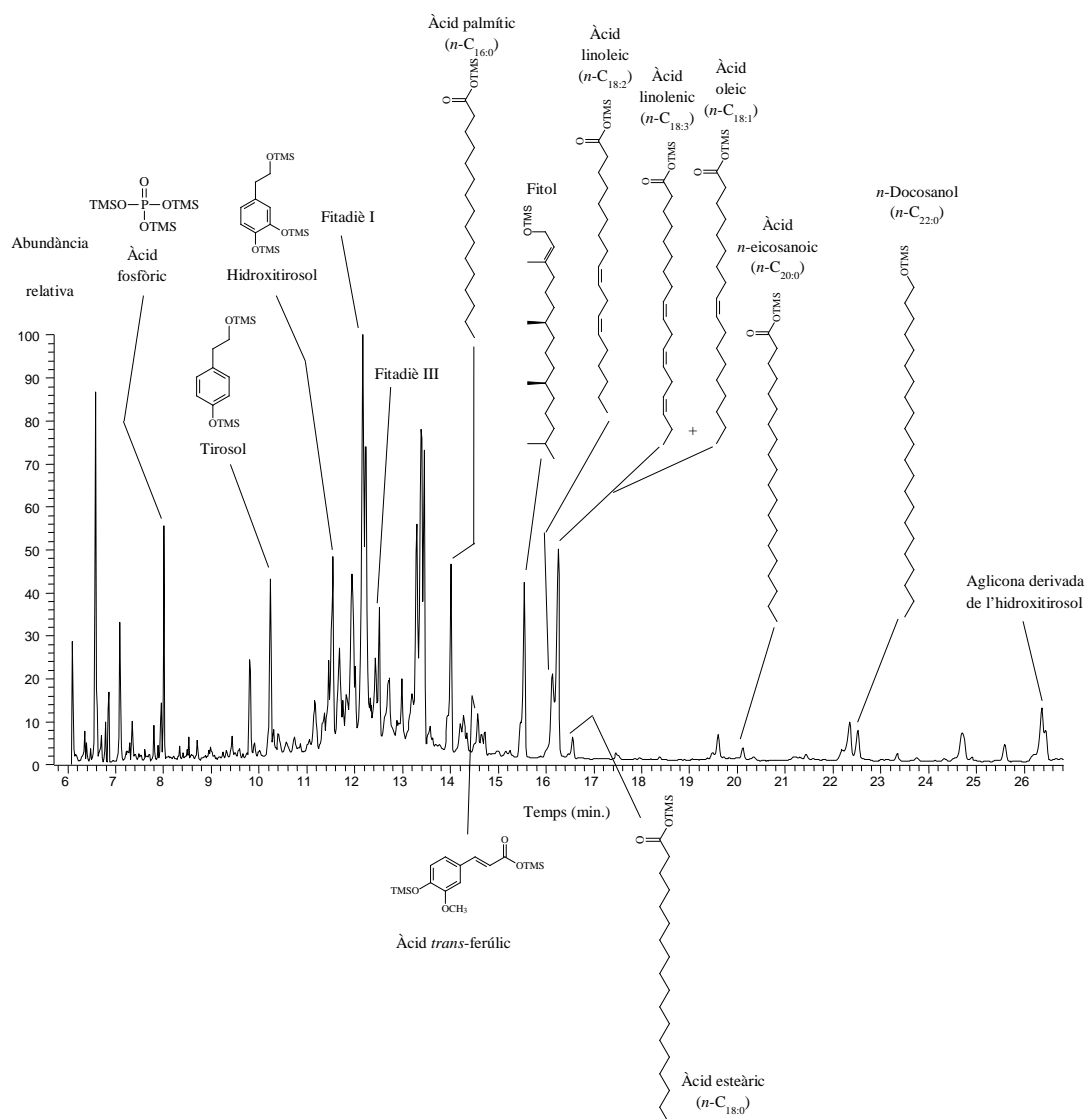


Figura 110. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de l'olivera (*O. europaea*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

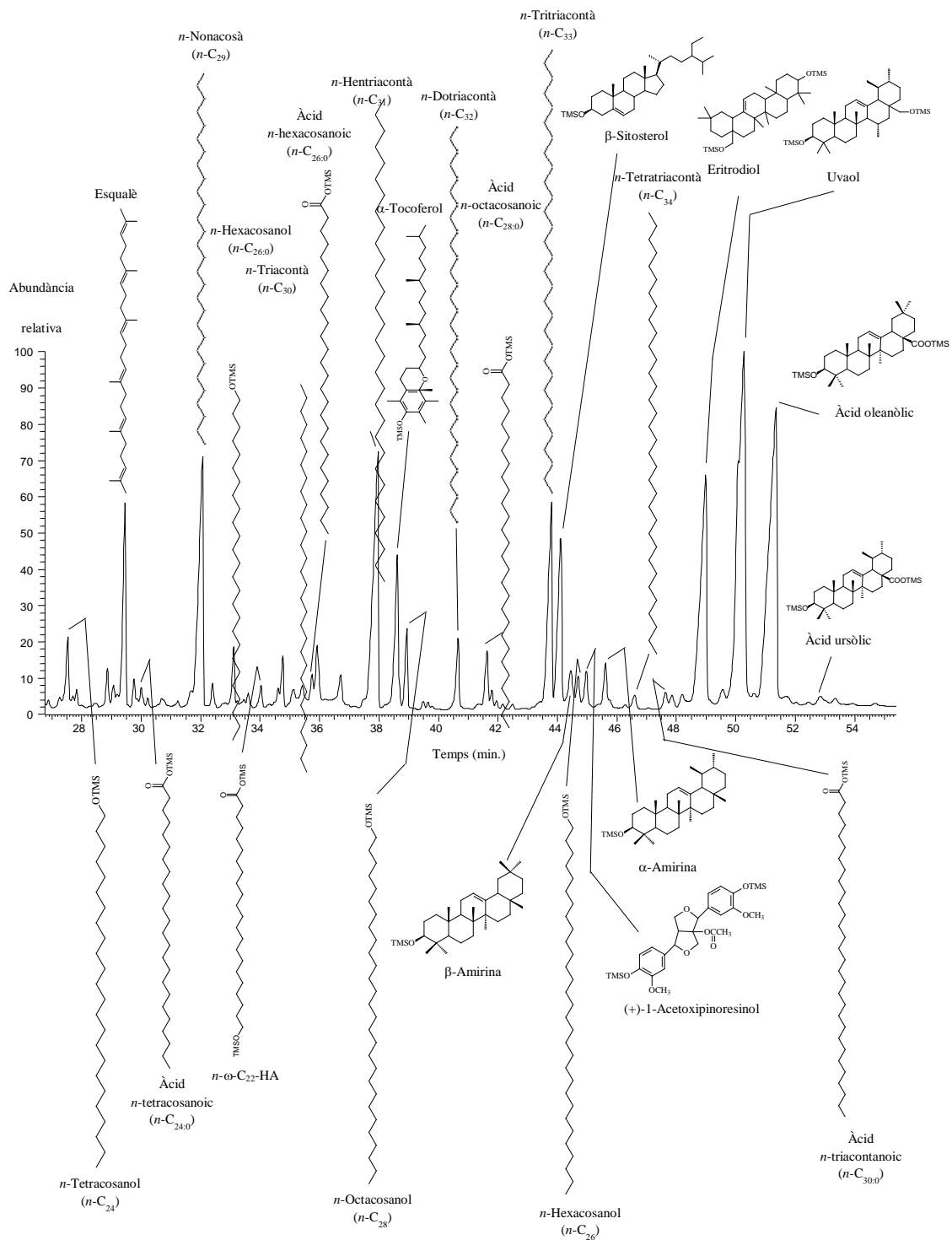


Figura 110. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de l'olivera (*O. europaea*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

A més a més dels àcids fenòlics i fenols senzills, els més abundants dels quals s'ón, en les fulles de l'olivera, el tirosol i l'hidroxitirosol, hi ha altres compostos fenòlics més complexos derivats d'aquests dos i que s'anomenen aglicones. A continuació es mostra un intent de descripció seguint la nomenclatura proposada per Angerosa *et al.* (1996) (Figura 111). Quan les aglicones deriven del tirosol presenten un pic molt abundant a m/z 192 mentre que quan deriven de l'hidroxitirosol el fragment més abundant és a m/z 280.

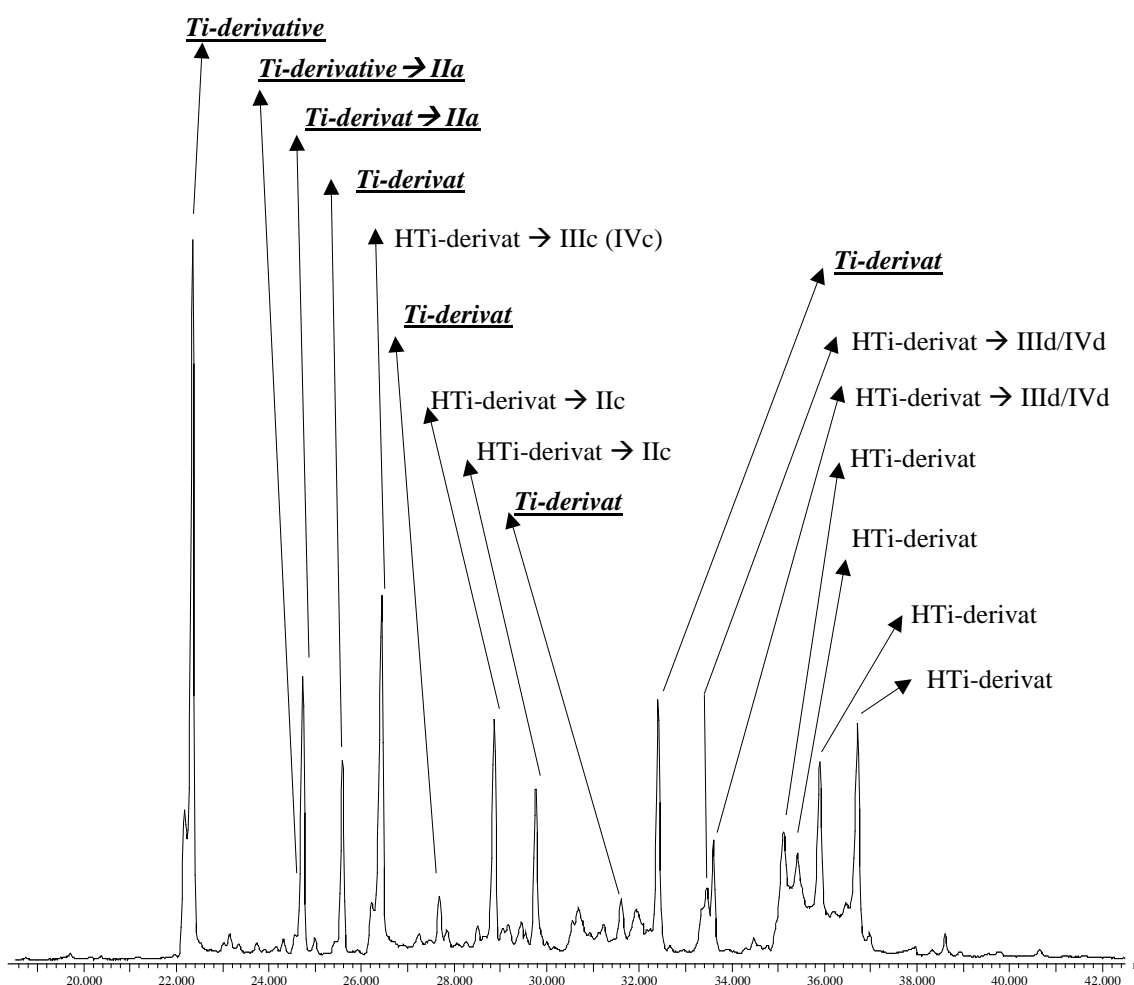


Figura 111. Fragmentograma m/z 179 + 192 + 280 que localitza les aglicones derivades del tirosol, en negreta, i de l'hidroxitirosol, nomenades temptativament per transposició del treball d'Angerosa *et al.* (1996). S'han significat els aglicons derivats del tirosol (Ti) i de l'hidroxitirosol (HTi).

S'han identificat 3 lignans en les fulles de l'olivera. El més abundant és el (+)-1-acetoxipinoresinol. També hi estan presents, en menor quantitat, el (+)-pinoresinol i l'hidroxi-pinoresinol (Figura 112). Aquests compostos fenòlics també han estat trobats recentment per Owen (2000) en l'oli d'oliva.

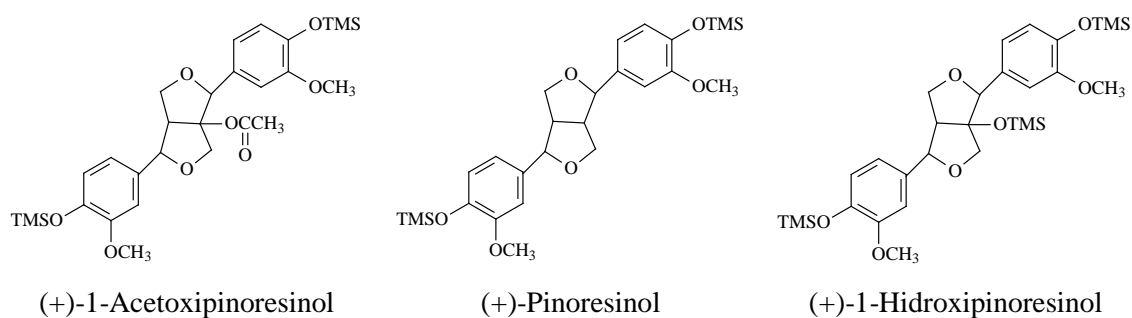


Figura 112. Lignans identificats en l'extracte cromatogràfic de les fulles de l'olivera (*O. europaea*).

Es mostra a sota d'aquestes línies, l'EM del lignà (+)-1-Acetoxipinoresinol, el més abundant dels trobats en les fulles de l'olivera (*O. europaea*) (Figura 113).

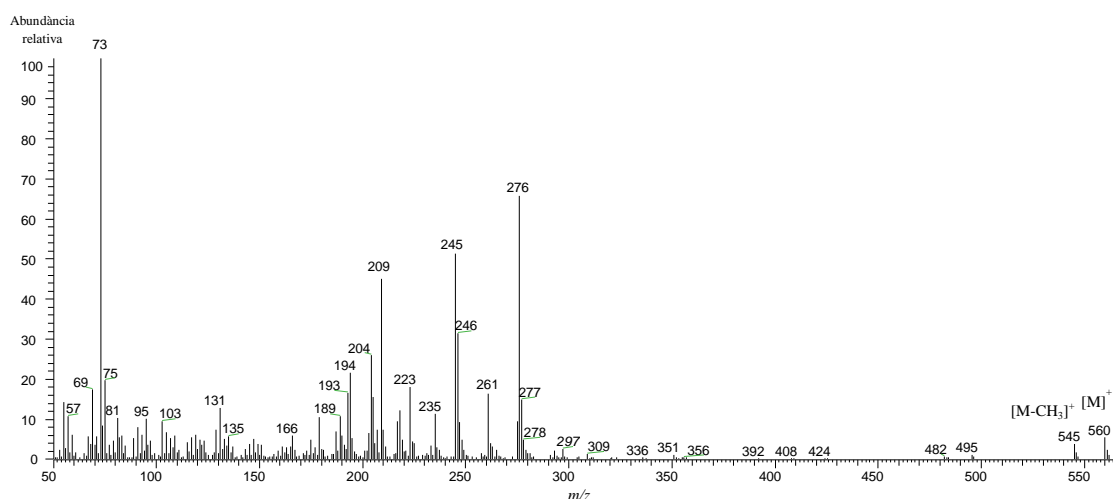


Figura 113. EM (70 eV IE) del lignà (+)-1-acetoxipinoresinol identificat en l'extracte de les fulles de l'olivera (*O. europaea*).

En la Taula 54 i la Figura 114 es mostren els valors de les concentracions dels compostos descrits en l'extracte de les fulles de la planta de l'olivera.

Taula 54. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles de l'olivera (*O. europaea*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	937	20.2
<i>n</i> -Alcanols	217	4.7
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	280	6.1
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	276	6.0
Èsters metílics dels àcids grassos	21	0.4
<i>n</i> -Alcanals	28	0.6
Artefactes enòlics dels <i>n</i> -alcanals	1	0.03
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	17	0.4
Àcids <i>n</i> -dicarboxílics	1	0.03
<i>n</i> - ω -Hidroxiacil èsters del glicerol	7	0.1
1-Monoglicèrols saturats	15	0.3
1-Monoglicèrols insaturats	10	0.2
2-Monoglicèrols saturats	7	0.1
2-Monoglicèrols insaturats	4	0.1
Fitol	23	0.5
Fitadiens	280	6.0
Esterols	289	6.2
Triterpens pentacíclics	1519	32.8
Esqualè	150	3.2
Tocoferols	121	2.6
Àcids fenòlics i fenols	318	6.9
Altres metabòlits	106	2.3
Total	4627	100

De totes aquelles famílies de compostos identificades en les fulles de l'olivera, la més abundant correspon a la dels triterpens pentacíclics (1519 mg/kg de pes sec) que inclouen aquí, sobretot, l'eritrodíol, l'uvaol i l'àcid oleanòlic. Els *n*-alcans també són molt abundants (937 mg/kg de pes sec). És possible que els compostos fenòlics complexos aglicones siguin, en conjunt, tant o més abundant que aquests però de moment i fins que la seva identificació definitiva s'hagi realitzat, no s'han quantificat.

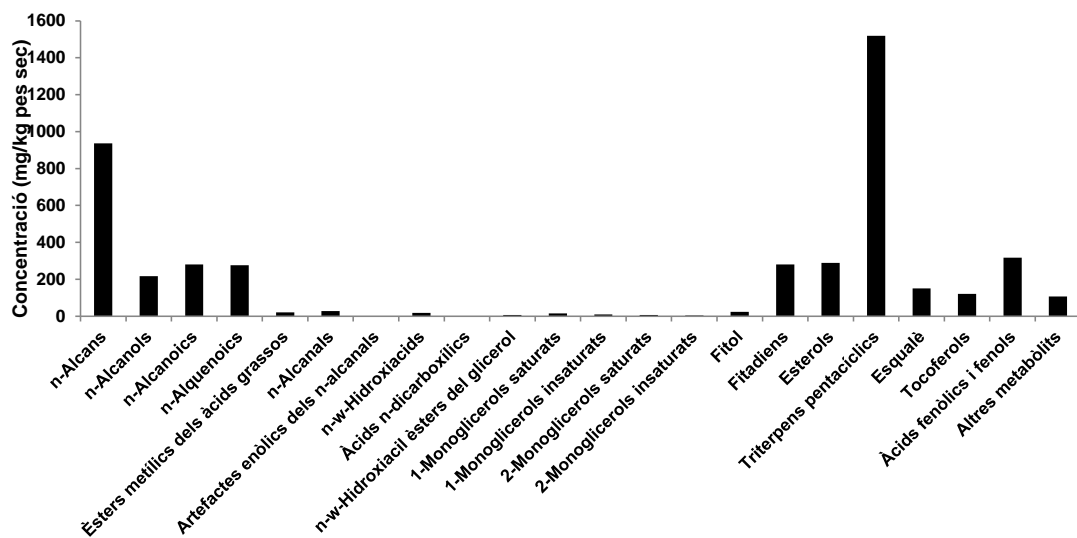


Figura 114. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles de l'olivera (*O. europaea*).

3.1.1.6. Canyís (*Phragmites australis* Cav. \equiv *Phragmites communis* Trin.)

Regne Plantae, divisió Magnoliòfita (plantes amb flor), és una monocotiledònia, superdivisió (espermatòfits, plantes amb llavors) subregne plantes vasculars (Traqueobionta), classe Liliòpsida (monocotiledònies), subclasse Liliidae (commelinidae), Ordre Poals (Ciperals), Família Gramineae o Poaceae, Subfamília Arundinoideae, Tribu Arundineae, Gènere *Phragmites*, Espècie *Phragmites australis* (Cav.)

El canyís (*P. australis*) és una planta perenne de tipus macròfit emergit de la família de les gramínies, rizomatosos, i de distribució mediterrània i cosmopolita. Representa la població de plantes naturals més productiva de la biosfera (Wetzel, 2001). És l'espècie de planta dominant en molts sistemes aquàtics de regions temperades i sovint forma canyissars monoespecífics al llarg de molts llacs d'aigües poc profundes (Hollis i Jones, 1991). Té un caràcter invasiu i és freqüent i colonitza àrees amb una capa freàtica alta, zones humides, canals i basses, creix a les vores o dins dels estanys i basses d'aigua on l'aigua és superficial tal i com passa en alguns dels sistemes que han estat estudiats en aquesta tesi doctoral com el llac de laminació de Castelldefels i l'estany de la Bòbila de Santpedor. Precisament en els marges d'aquest darrer hi va ser recollida la mostra que permeté el seu estudi. En aquests ambients constitueix una comunitat vegetal de tipus higròfil, que només es desenvolupa en ambients molt humits, anomenada canyissar.

Té l'aspecte d'una canya amb una tija alta i esvelta i per això pot assolir grans dimensions. Pot tenir una alçada de fins a 8 metres i un gruix de 2,5 cm. floreix entre els mesos de juny i desembre.

Pertany al tipus de vegetació que hom anomena helofítica perquè té les arrels i part de la tija submergides o cobertes d'aigua mentre que la part superior, les fulles i les flors, aèries, situades per damunt de l'aigua. És, d'altra banda, un geòfit perquè les seves gemmes passen l'hivern sota terra (Figura 115).



Figura 115. Aspecte de la zona terminal superior de la tija del canyís (*P. australis*) envoltada de fulles i finalitzada en una inflorescència plomosa. (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Aquesta planta fou estudiada per tal de provar de reflectir la seva contribució, en termes d'aportació de matèria orgànica, als sediments i l'aigua dels ambients humits d'aigua dolça com el que també s'estudia en aquesta tesi, el Llac de laminació del campus de la Mediterrània de Castelldefels (Apartat 4.3. Capítol 4) perquè hi fou prèviament reconeguda tant en el voral, com en el seu interior, emergida (Figura 116).



Figura 116. Zona de mostreig de l'estany de laminació de Castelldefels en la que es pot observar la vegetació macrofítica que inclou les espècies boga (*Typha* spp.) i canyís (*P. communis*).

3.1.1.6.1. Fulles

Les fulles són relativament grosses, d'entre 20 i 50 cm de longitud i d'1 a 2 cm. d'amplada.

El compost més abundant del cromatograma és l'alcohol alifàtic triacontanol ($n\text{-C}_{30}$). Els n -alcanols ($n\text{-C}_{26} - n\text{-C}_{32}$) constitueixen una sèrie homòloga i unimodal de compostos i és la més abundant de totes les descrites (3934 mg/kg de pes sec). Els n -alcanals, són la segona sèrie homòloga més abundant (857 mg/kg de pes sec) i també unimodal, consistent en 7 aldehids normals ($n\text{-C}_{26} - n\text{-C}_{32}$) en la que el membre que representa el màxim és el triacontanal ($n\text{-C}_{30}$), molt més abundant que tots els altres.

Una sèrie homòloga de 1,3-alcandiols constituïda per tres membres de nombre parell d'àtoms de carboni representen els compostos que s'ha considerat que són els biomarcadors que es podria esperar trobar en l'aigua i els sediments dels sistemes aquàtics en els que cresqués aquesta planta.

Els àcids grassos foren menys abundants que les dues sèries anteriors. L'àcid n -alcanoic amb una concentració més elevada fou el palmític ($n\text{-C}_{16}$) però la sèrie, força complexa quan n'estudiem el perfil de l'histograma, era, com a mínim, bimodal amb un màxim molt clar establert en aquell i un segon màxim en l'àcid triacontanoic ($n\text{-C}_{30}$).

L'alcà normal més abundant fou el nonacosà ($n\text{-C}_{29}$) i conjuntament amb la resta d'hidrocarburs alifàtics, constituïa una sèrie homòloga unimodal ($n\text{-C}_{21} - n\text{-C}_{31}$) amb un clar predomini dels membres de nombre senar d'àtoms de carboni. Aquesta distribució és gairebé idèntica a la publicada per Wöstmann *et al.* (2003).

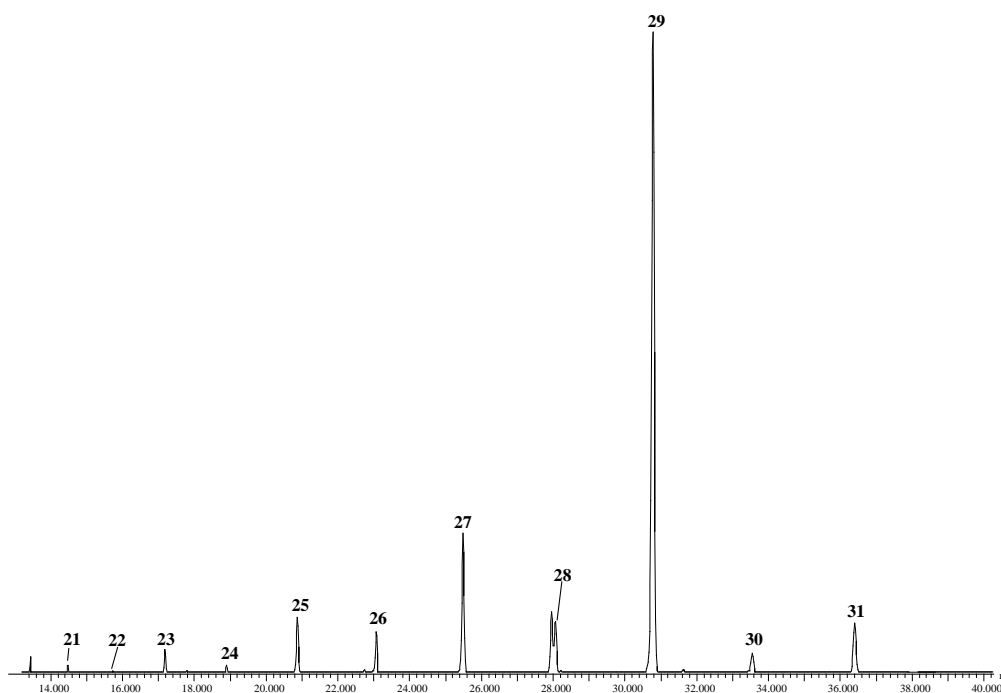


Figura 117. Fragmentograma m/z 57 dels n -alcans continguts en les fulles del canyís (*P. australis*).

Foren detectats 11 hidroxiàcids (n -C₁₈ – n -C₂₈) i l'àcid 22-hidroxicosanoic (n -C₂₂) era molt clarament el màxim de la distribució.

El fitol és, en les fulles d'aquesta planta un compost amb una concentració elevada (857 mg/kg de pes sec). Foren extrets també, 4 isòmers de la vitamina E, sent l' α -tocoferol el més abundant. Com en gairebé totes les plantes estudiades en aquesta tesi es trobaren 3 fitadiens que, en aquest macròfit foren més abundants.

S'hi han detectat també, 4 esterols: el colesterol, el campesterol, l'estigmasterol i el β -sitosterol, i els seus respectius estanols: colestanol, campestanol i β -sitostanol. El més abundant fou el β -sitosterol, que representa, el 67% dels esterols totals en les fulles i en segon lloc s'hi situaren el colesterol i el campesterol. Els membres de 29 àtoms de carboni (estigmasterol, β -sitosterol i β -sitostanol) són majoritaris en relació amb els de 27 àtoms de carboni (colesterol i colestanol).

Quan es comparen aquestes dades amb les d'altres macròfits com el jonc boval (*Scirpus holoschoenus*) la composició global és molt similar, quasi idèntica, si exceptuem el fet que hi ha molt menys colesterol en la tija del jonc, la part aèria fotosintetitzadora, que en les fulles del canyís i que alhora hi ha molt més β -sitosterol en les inflorescències del jonc que no pas en les del canyís.

Finalment, 8 monoglicèrids (amb els AG esterificats al glicerol que es distribuïen de manera que el rang el delimitaven els següents: $n\text{-C}_{14} - n\text{-C}_{24}$) formaven també una sèrie i la monopalmitina ($n\text{-C}_{16}$) era molt més abundant que els altres, amb un comportament molt similar al de l'hidroxiàcid de 22 àtoms de carboni. Aquests compostos

Els tres compostos més abundants són, en les fulles d'aquesta planta i, de més a menys concentració, l'alcohol de 30 àtoms de carboni, *n*-triacontanol ($n\text{-C}_{30}$) (2683 mg/kg de pes sec), l'aldehid alifàtic *n*-triacontanal ($n\text{-C}_{30}$) (917 mg/kg de pes sec) i el *n*-octacosanol ($n\text{-C}_{28}$) (719 mg/kg de pes sec). També tenen una concentració elevada, l'esterol β -sitosterol, el fitol, l'àcid linoleic ($n\text{-C}_{18:2}$) i els fitadiens.

A continuació, es descriuen les principals característiques fitoquímiques d'aquesta planta. El perfil cromatogràfic desdoblant del Corrent Total de Ions (CTI) en el que s'hi inclou la fórmula molecular i el nom dels compostos més abundants es mostra en la Figura 118.

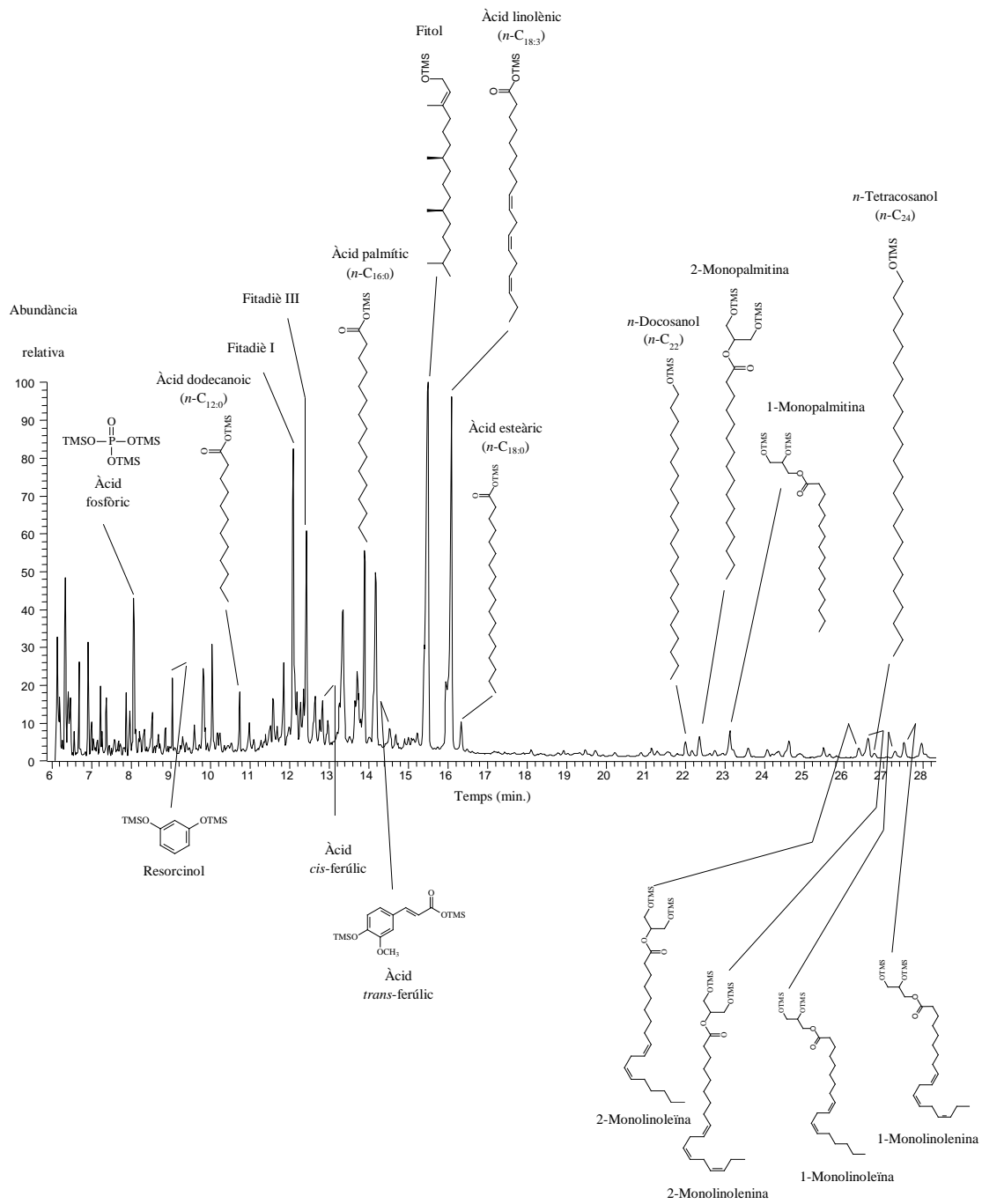


Figura 118. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles del canyís (*P. communis*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

A continuació (Taula 55 i Figura 119) es resumeix la informació quantitativa que a través de la concentració total de les classes de compostos identificades.

Taula 55. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles del canyís (*P. communis*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	142	1.5
<i>n</i>-Alcanols	3934	40.6
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	11	0.1
<i>n</i> -Alcanoics	720	7.4
<i>n</i> -Alquenoics	284	2.9
<i>n</i> -Alcanals	857	8.8
Artefactes enòlics dels <i>n</i> -alcanals	180	1.9
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	44	0.4
Àcids <i>n</i> -dicarboxílics	1.5	0.01
<i>n</i> -Alcanamides	1.5	0.01
<i>n</i> -Alquenamides	5	0.05
1-Monoglicerols saturats	76	0.8
1-Monoglicerols insaturats	44	0.4
2-Monoglicerols saturats	30	0.3
2-Monoglicerols insaturats	41	0.4
Fitol	213	2.2
Fitadiens	420	4.3
Esterols	1044	10.8
Esqualè	9	0.1
Tocoferols	479	4.9
Àcids fenòlics i fenols	145	1.5
Altres metabòlits	530	5.5
Total	9693	100

La concentració total d'alquil-lípids (*n*-alcans, *n*-alcanols, *n*-alcanals, *n*-alcanodiols i *n*-alcanoics i *n*-alquenoics) és, en les fulles d'aquesta planta, elevada (6396 mg/kg de pes sec) i la família més abundant de lípids és la dels alcohols alifàtics, que representen un 41% dels lípids identificats.

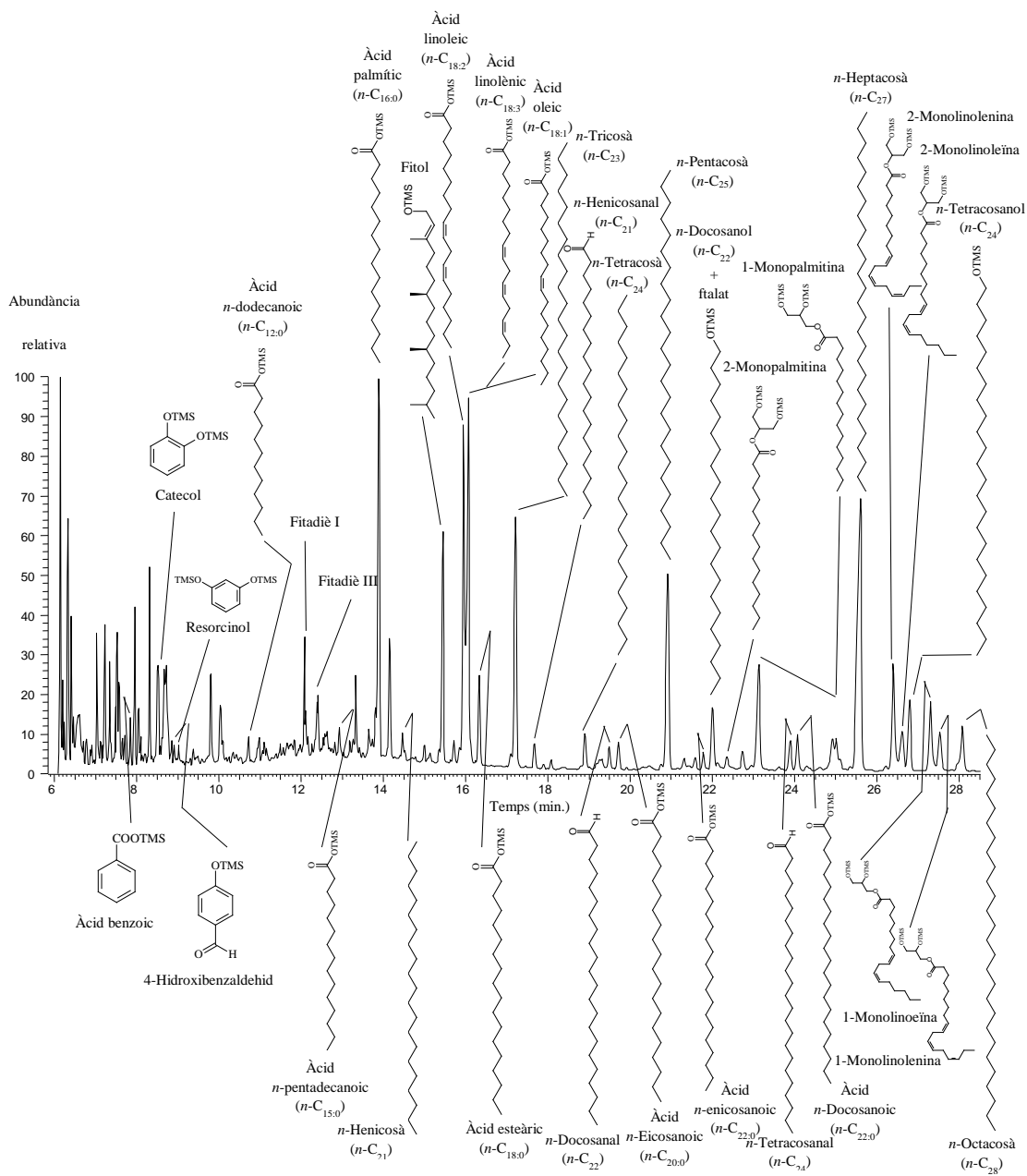


Figura 120. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les inflorescències del canyís (*P. communis*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

Els tres compostos més abundants són, en les inflorescències d'aquesta planta, i, per ordre de més a menys concentració, l'alcohol de 30 àtoms de carboni, *n*-triacontanol (*n*-C₃₀) (2683 mg/kg de pes sec), com passava també en les fulles, l'esterol β-sitosterol (1126 mg/kg de pes sec) i l'alcohol *n*-octacosanol (*n*-C₂₈) (528 mg/kg de pes sec). També tenen una concentració elevada, l'alquè *n*-nonacosè (*n*-C_{29:1}), l'aldehid alifàtic *n*-triacontanal (*n*-C₃₀) i l'alcà de 27 àtoms de carboni, *n*-heptacosà (*n*-C₂₇), que a diferència del que succeïa en les fulles, on el nonacosà era el mode de la distribució, n'és aquí, el màxim.

A sota es mostra el perfil cromatogràfic dels *n*-alcans (*m/z* 85) (Figura 121) en les inflorescències del canyís (*P. communis*) amb els homòlegs de 23, 25, 27 i 29 àtoms de carboni, els més abundants.

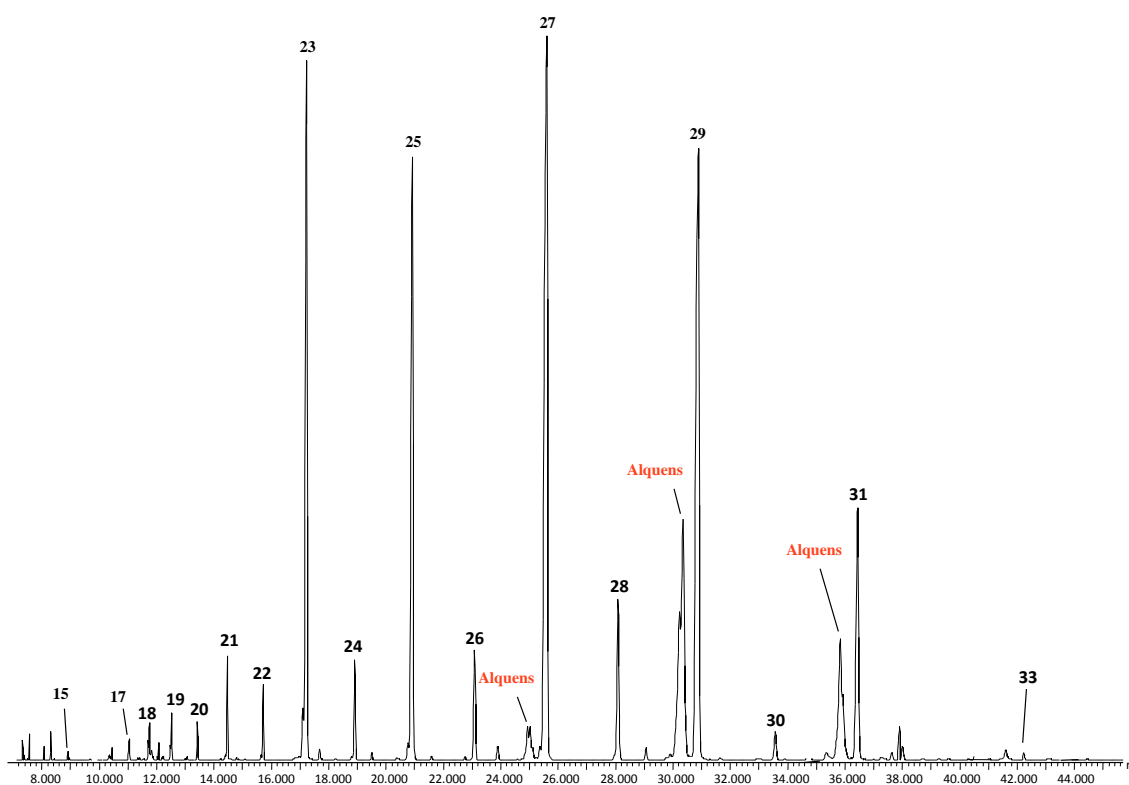


Figura 121. Fragmentograma *m/z* 85 per tal de facilitar la identificació dels *n*-alcans en les inflorescències del canyís (*P. communis*).

El valor de l'índex de preferència de carboni d'aquesta sèrie de compostos és elevat (8,5) i indica l'abundància dels homòlegs de nombre senar d'àtoms de carboni respecte dels parells.

$$CPI = \frac{1}{2} \frac{nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}}{nC_{24} + nC_{26} + nC_{28} + nC_{30}} + \frac{nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}}{nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32}} = 8,50$$

En la Taula 56 i en la Figura 122 es mostra un resum de les concentracions de les famílies de compostos identificades en l'extracte de les inflorescències del canyís.

Taula 56. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les inflorescències del canyís (*P. communis*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	915	1.5
<i>n</i> -Alquens	956	12.1
<i>n</i>-Alcanols	2721	41
<i>n</i> -Alcan-10-ols	1	0.01
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	5	0.1
<i>n</i> -Alcanoics	368	7.4
<i>n</i> -Alquenoics	255	3.0
<i>n</i> -Alcanals	437	9.0
Artefactes enòlics dels <i>n</i> -alcanals	59	2.0
<i>n</i> -ω-Hidroxiàcids	19	0.4
Àcids <i>n</i> -dicarboxílics	0.4	0.01
<i>n</i> -Alquenamides	4	0.05
<i>n</i> -ω-Hidroxiacil èsters del glicerol	11	0
1-Monoglicerols saturats	80	0.8
1-Monoglicerols insaturats	40	0.4
2-Monoglicerols saturats	11	0.3
2-Monoglicerols insaturats	50	0.4
Fitol	35	2.2
Fitadiens	47	4.3
Esterols	1453	10.8
Triterpens pentacíclics	8	0.1
Esqualè	19	0.1
Tocoferols	82	5.0
Àcids fenòlics i fenols	292	1.5
Altres metabòlits	46	5.5
Total	915	100

En les inflorescències del canyís (*P. communis*) els *n*-alcanols són els compostos més abundants (2721 mg/kg de pes sec) (41%) i els esterols tenen la segona concentració més elevada (1452 mg/kg de pes sec) (11%) (Taula 53).

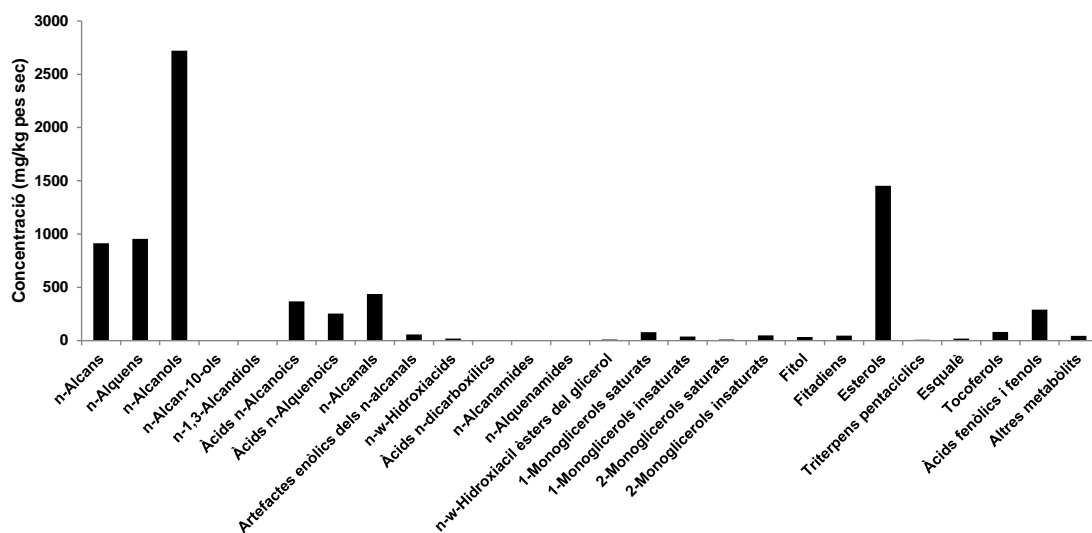


Figura 122. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les inflorescències del canyís (*P. communis*).

3.1.1.7. Àlber (*Populus alba* L.)

Regne Plantes (Plantae), Subregne Plantes vasculars (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Magnoliòfits, les plantes amb flors (Magnoliophyta), Classe Magnoliòpsids (Magnoliopsida), Subclasse Hamamelidae, Ordre Malpighiales, Família Salicaceae, Gènere Populus, Espècie Populus alba, l'àlber.

L'àlber és un arbre caducifoli de la família de les Salicàcies (Figura 123), amb una capçada ovoïdal i irregular i que assoleix alçàries de fins a 30 m i sol viure en els boscos de ribera i a prop de les rieres. És una espècie dioica que floreix de febrer a abril, abans que surtin les fulles noves. Les flors se solen agrupar en aments penjants. Els masculins són de color marró vermellós i els femenins verdosos. El fruit és una càpsula.



Figura 123. Aspecte de les fulles i dels aments de l'àlber (*P. alba*) (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

3.1.1.7.1. Fulles

Les fulles són simples, ovades i fan entre 3 i 9 cm de llarg. En l'arbre adult, són de color verd fosc a l'anvers i de color verd blanquinós al revers.

Els hidrocarburs alifàtics lineals identificats en les fulles d'aquest arbre ($n\text{-C}_{17}$ - $n\text{-C}_{31}$) (228 mg/kg de pes sec) constitueixen una sèrie unimodal que maximitza en el n -heptacosà ($n\text{-C}_{27}$). En les plantes superiors els homòlegs $n\text{-C}_{29}$ i $n\text{-C}_{31}$ són gairebé sempre els més abundants. L'àlber és doncs, en aquest sentit, diferent. Els homòlegs de nombre senar d'àtoms de carboni són molt més abundants que els de nombre parell.

S'han descrit també, 17 alcohols greixosos ($n\text{-C}_{16}$ - $n\text{-C}_{34}$) que generen un histograma bimodal amb un màxim en el docosanol ($n\text{-C}_{22}$), més abundant, i un altre en l'octacosanol ($n\text{-C}_{28}$). La concentració total d'aquests n -alcanols (167 mg/kg pes sec) és inferior a la dels alcans tot i que en la major part de les espècies de plantes superiors és a l'inrevés. Predominen els membres de cadena parell d'àtoms de carboni.

Els àcids greixosos saturats ($n\text{-C}_7$ - $n\text{-C}_{30}$) formen una sèrie amb tres màxims als àcids palmític ($n\text{-C}_{16}$), docosanoic ($n\text{-C}_{22}$) i octacosanoic ($n\text{-C}_{28}$). Són molt poc abundants (82 mg/kg pes sec) i presenten un clar predomini parell. La representació dels àcids greixosos insaturats es concreta en 6 compostos el més abundant dels quals fou l'àcid α -linolènic ($n\text{-C}_{18:3}$) tot i que en conjunt és una de les sèries menys abundants de les descrites (43 mg/kg pes sec).

S'hi reconeixen també, 6 aldehyds greixosos ($n\text{-C}_{22}$ - $n\text{-C}_{30}$) i el més abundant és l' n -octacosanal ($n\text{-C}_{28}$), que tampoc no són gaire abundants (32 mg/kg pes sec) i tenien un clar predomini parell.

Els n - ω -hidroxiàcids ($n\text{-C}_{20}$ - $n\text{-C}_{24}$), molt poc abundants, tenien, tal i com era d'esperar, l'àcid 22-hidroxidocosanoic ($n\text{-C}_{22}$) com a màxim de la sèrie i el predomini era també clarament parell.

Els 1-monoglicèrids formaven una sèrie en la que els àcids greixosos saturats tenien un nombre d'àtoms de carboni comprès entre 12 i 26. El màxim fou la 1-monopalmitina però la funció era bimodal i en presentava un altre en la que l'àcid greixós era l'àcid *n*-docosanoic.

4 isòmers de la vitamina E, el δ -tocoferol, dos γ -tocoferols i l' α -tocoferol, sent aquest darrer el més abundant, però sent en conjunt minoritaris en l'extracte de les fulles. S'han identificat 2 esterols, el campesterol i el β -sitosterol, aquest darrer molt més abundant, i un estanol, el β -sitostanol. La concentració fou semblant a la de les altres famílies de compostos (121 mg/kg pes sec).

Dels tres fitadiens que se sol identificar, el que hem anomenat II fou el més abundant (86%). El fitol és, en termes relatius, també molt abundant. Però la família de compostos que inclou el compost més abundant de tots els que estaven presents en l'extracte és la dels àcids fenòlics i fenols. El compost en qüestió és el 4-hidroxibenzil alcohol. També eren molt abundants, el catecol, l'àcid benzoic i el 2-metoxi-4-propenil fenol.

La identitat dels compostos reconeguts en l'extracte de les fulles de l'àlber es mostra a continuació en el cromatograma del Corrent Total de Ions (CTI), dividit en dos trossos (Figura 124).

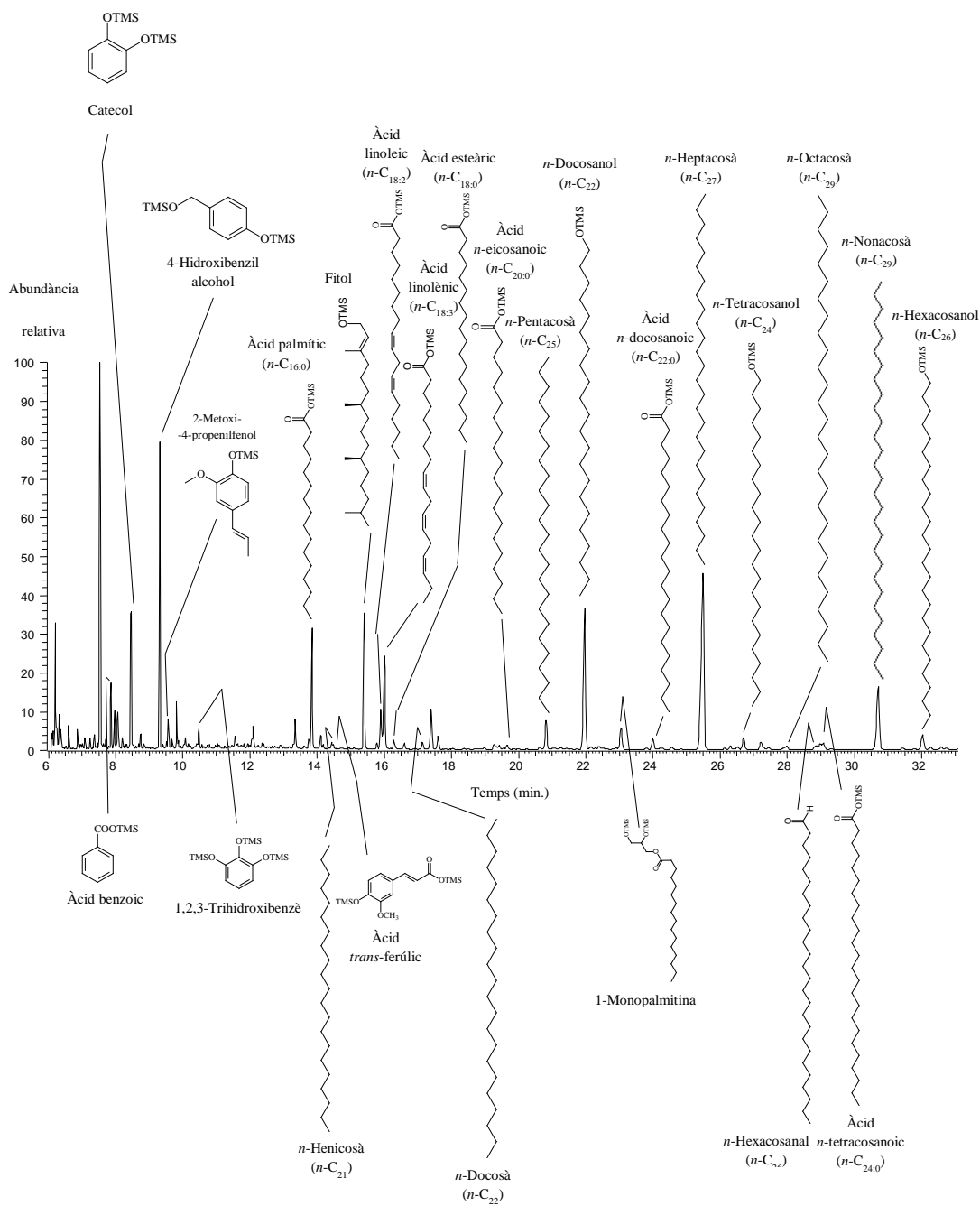


Figura 124. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de l'álber (*P. alba*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

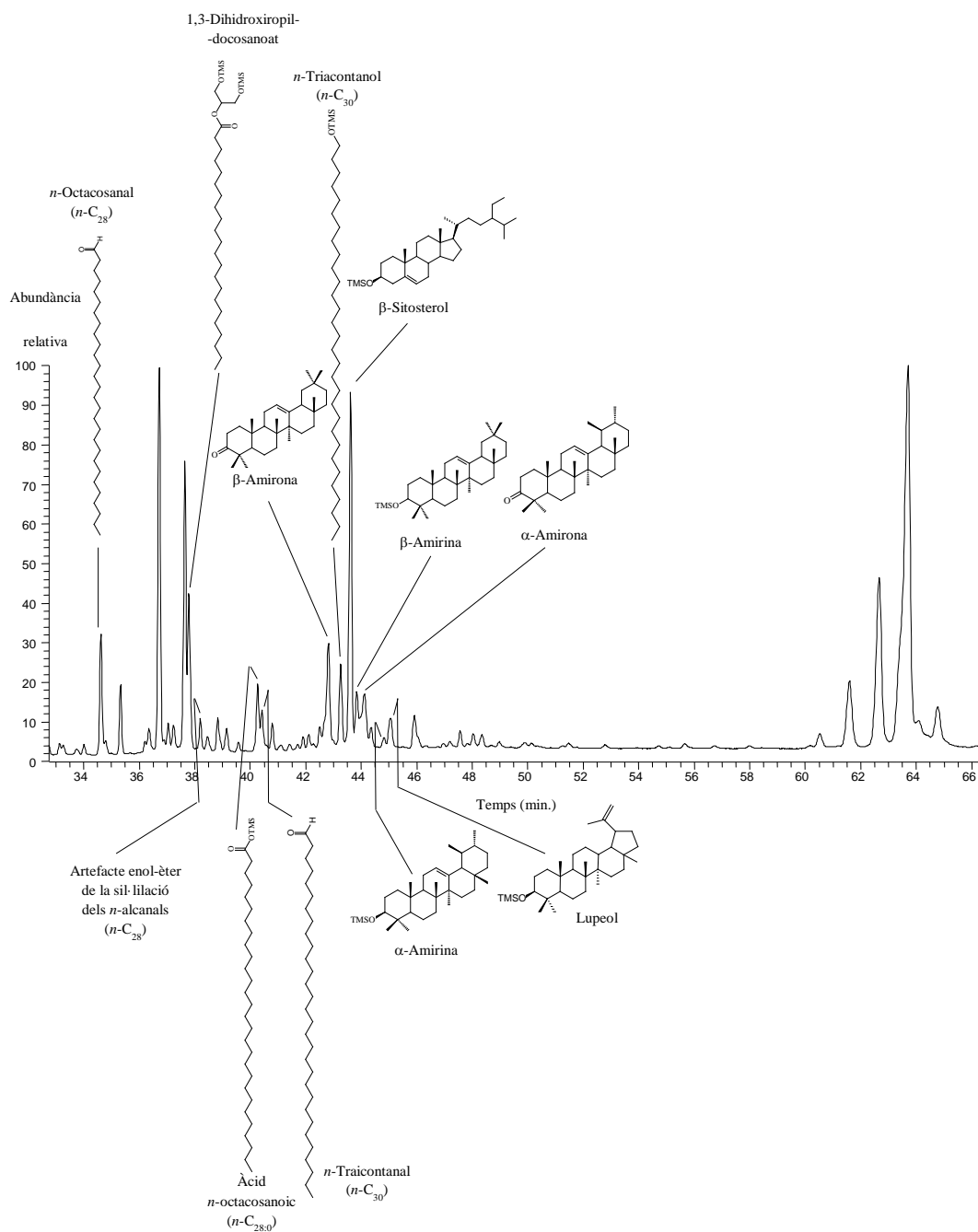


Figura 124. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de l'àlber (*P. alba*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

A continuació, es presenta la informació quantitativa relacionada amb la concentració de cada família de compostos d'aquest arbre extrets de les seves fulles (Taula 57 i Fig. 125).

Taula 57. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles de l'álber (*P. alba*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i>-Alcans	278	21,3
<i>n</i> -Alquens	0,3	0,02
<i>n</i> -Alcanols	167	12,8
<i>n</i> -Alcan-10-ols	43	3,3
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	32	2,5
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	82	6,3
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	43	3,3
<i>n</i> -Alcanals	32	2,5
Artefactes enòlics dels <i>n</i> -alcanals	27	2,0
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	3,0	0,2
<i>n</i> - ω -Hidroxiacil èsters del glicerol	10	0,8
1-Monoglicèrols saturats	22	1,7
1-Monoglicèrols insaturats	0,5	0,04
2-Monoglicèrols saturats	19	1,4
2-Monoglicèrols insaturats	3	0,2
Fitol	53	4,1
Fitadiens	32	2,4
Esterols	121	9,3
Triterpens pentacíclics	105	8,1
Esqualè	4	0,3
Tocoferols	24	1,9
Àcids fenòlics i fenols	165	12,7
Altres metabòlits	37	2,9
Total	1302	100

Els compostos més abundants són els *n*-alcans (278 mg/kg de pes sec) (21%). També ho són força, els *n*-alcanols (167 mg/kg de pes sec) (13%) i els àcids fenòlics i els fenols (165 mg/kg de pes sec) (13%).

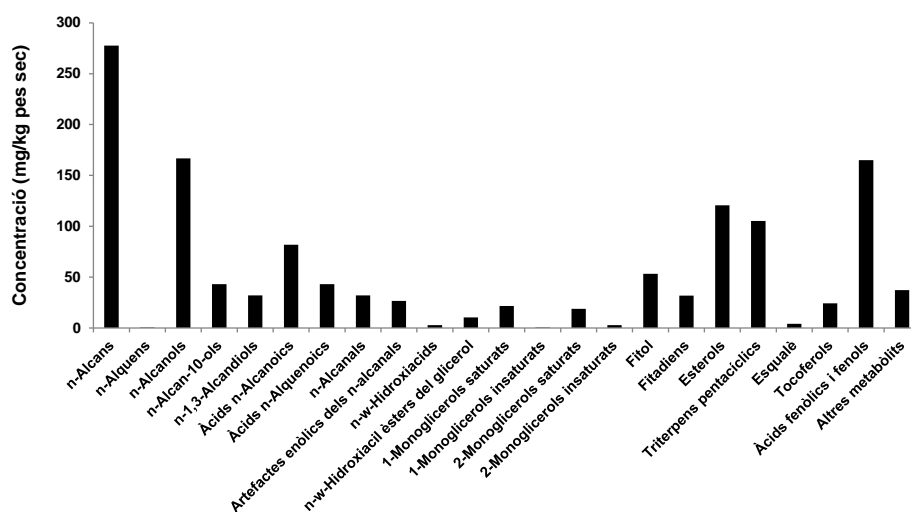


Figura 125. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles de l'álber (*P. alba*).

3.1.1.8. Pollancre (*Populus nigra* L.)

Regne Plantes (Plantae), Subregne Plantes vasculars (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Magnoliòfits, les plantes amb flors (Magnoliophyta), Classe Magnoliòpsids (Magnoliopsida), Subclasse Hamamelidae, Ordre Malpighiales, Família Salicaceae, Gènere Populus, Espècie Populus nigra, la pollancre.

El pollancre és un arbre caducifoli de la família de les Salicàcies, com l'álber (Apartat 3.1.1.7.). Creix a tot Europa, al nord d'Àfrica i al sud-oest d'Àsia. Viu als boscos de ribera i als llocs humits. Pot arribar a fer una alçada de 40 m. L'escorça és característicament grisa i llisa.

És un arbre dioic, amb individus masculins i d'altres de femenins. En ambdós casos i com a l'álber, les flors es disposen en aments (Fig. 126) i apareixen entre febrer i març, abans que surtin les primeres fulles. Les llavors, incloses en el fruit, també estan dissenyades de manera que tenen uns pèls cotonosos que en faciliten la dispersió



Figura 126. Aspecte de les fulles i dels aments del pollancre (*P. nigra*) (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

3.1.1.8.1. Fulles

Les fulles tenen una forma triangular o romboïdal i mesuren fins a 8 cm de llargada i 8 cm d'ample i són verdes tant en el costat de l'anvers com del revers, a diferència de l'àlber.

El compost més abundant del TIC de l'extracte de les fulles d'aquest arbre és el 4-hidroxibenzil alcohol. La seva concentració és molt més gran que la de la resta de compostos extrets i identificats (175 mg/kg de pes sec). A més a més, entre els 7 compostos més abundants hi ha dos compostos fenòlics més, el catecol i el 2-Metoxi-4-propenil fenol (Fig. 127).

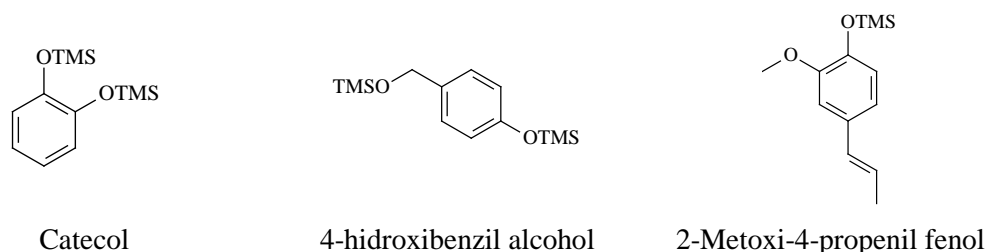


Figura 127. Estructura dels 3 compostos fenòlics més abundants de l'extracte de les fulles de la pollancre (*P. nigra*).

Una de les poques sèries més o menys ben constituïda de compostos alifàtics detectada en les fulles d'aquesta planta és la dels *n*-alcans. S'han identificat 10 homòlegs (*n*-C₂₃ – *n*-C₃₃) i el que representa el màxim d'aquesta distribució unimodal és l'heptacosà (*n*-C₂₇). Aquests compostos són molt poc abundants. Cameron *et al.* (2002) trobaren en individus híbrids de pollancre amb altres espècies del gènere *Populus*, alcans representant un percentatge més gran del total lipídic extret, que en el nostre treball i en comptes de ser l'*n*-heptacosà (*n*-C₂₇) el més abundant, ho era el *n*-nonacosà (*n*-C₂₉).

Els alcohols greixosos, són molt poc abundants aquí quan els comparem amb els de les parts aèries d'altres plantes estudiades com per exemple la falsa acàcia (*Robinia pseudoacacia*), formen també una sèrie homòloga (*n*-C₁₂ – *n*-C₃₀) bimodal amb màxims en els alcanols

n-dodecanol (*n*-C₁₂) i *n*-octacosanol (*n*-C₂₈) tot i que el primer és molt menys abundants que el segon.

Els àcids *n*-alcanoics (*n*-C₇ – *n*-C₃₀) es distribueixen també bimodalment amb un màxim en l'àcid palmític (*n*-C₁₆), i un altre en l'àcid tetracosanoic (*n*-C₂₄). És una sèrie molt poc abundant. El mateix succeeix amb la dels àcids grassos insaturats en la que només s'han detectat tres homòlegs. El més abundant és l'àcid linoleic (*n*-C_{18:2}). Els resultats del treball comentat més amunt (Cameron *et al.*, 2002) són similars als nostres amb el relativament poc freqüent en plantes superiors àcid gras *n*-tetracosanoic (*n*-C₂₄) com a més abundant conjuntament amb l'àcid palmític.

Els *n*-alcanals, aldehids lineals sovint molt abundants en moltes espècies de plantes superiors aquí formen una sèrie de només 5 homòlegs (*n*-C₂₄ – *n*-C₃₀) poc abundants i en la que el màxim és l'octacosanal (*n*-C₂₈). Traces dels *n*- ω -hidroxiàcids amb l'homòleg de 22 àtoms de carboni com el més important també hi són reconegudes.

4 Tocoferols dels que l' α -tocoferol és el més abundant també formen part dels constituents químics de les fulles d'aquesta planta. Només hi ha un esterol, el β -sitosterol, tot i que el seu derivat estanol també hi és però en quantitats molt menors.

Finalment també s'hi ha descrit el fitol, el més abundant dels compostos isoprenoides, els tres fitadiens que se solen trobar en els teixits de totes les plantes superiors estudiades en aquest treball, i l'esqualè, però tots aquests darrers, molt poc abundants.

La identitat dels compostos reconeguts en l'extracte de les fulles de la pollancre es mostra a continuació en el cromatograma del Corrent Total de Ions (CTI), dividit en dos trossos (Figura 128).

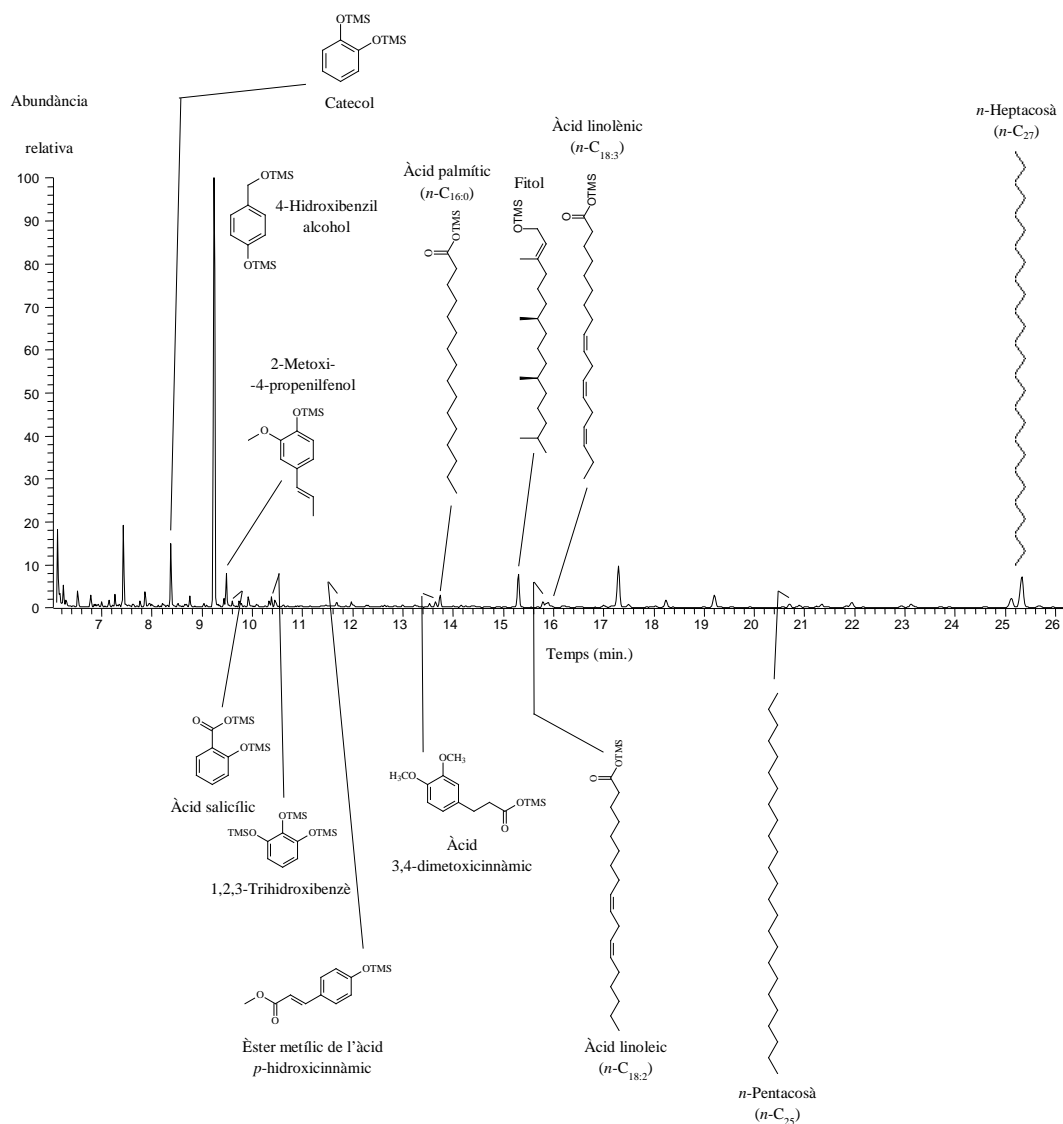


Figura 128. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de la pollancre (*P. nigra*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

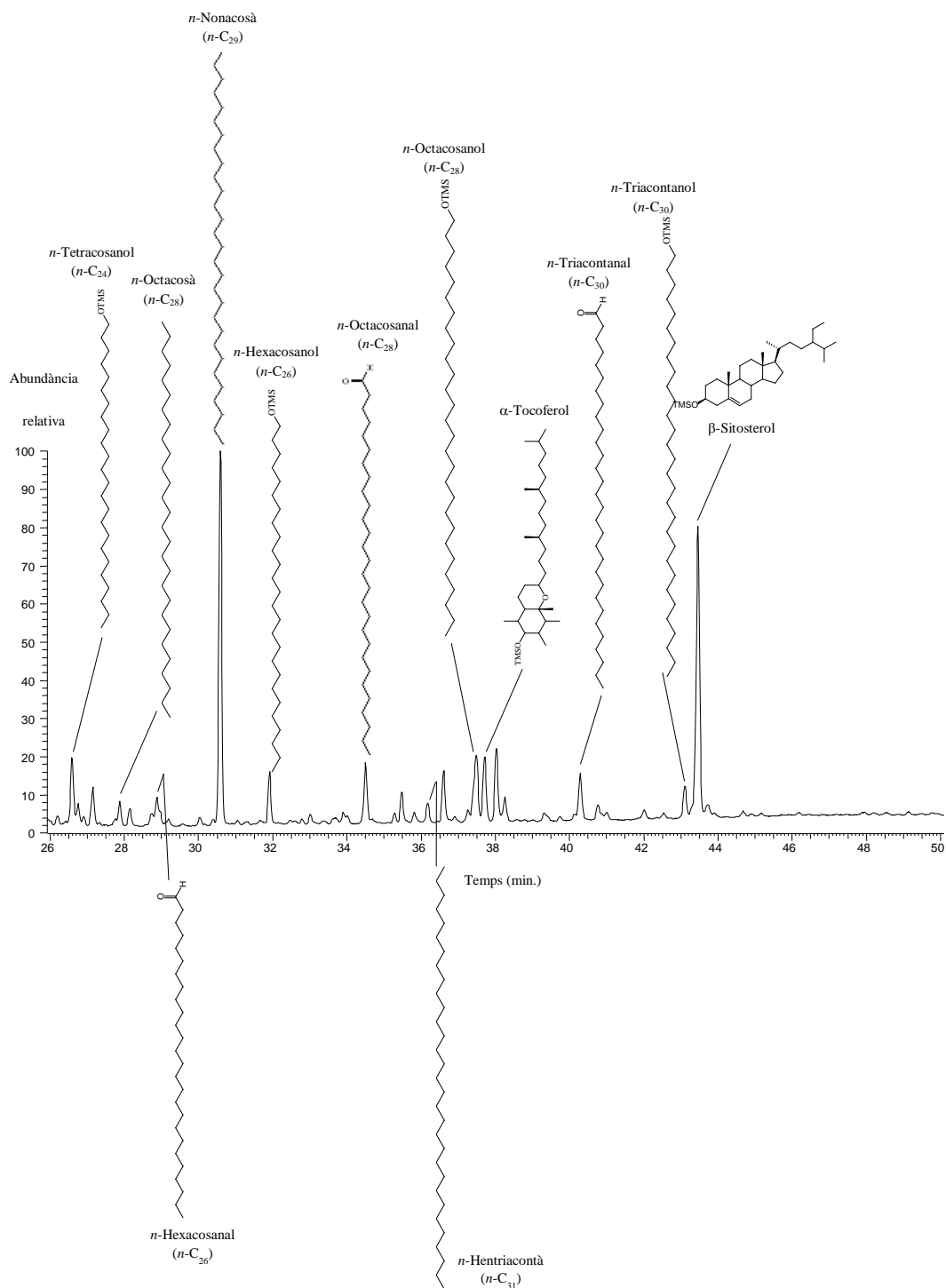


Figura 128. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de la pollancre (*P. nigra*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

A sota es mostra de manera resumida la informació quantitativa de la concentració de cada família de compostos d'aquest arbre extrets de les seves fulles (Taula 58 i Fig. 129).

Taula 58. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles del pollancre (*P. nigra*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	180	23.0
<i>n</i> -Alcanols	55	7.0
<i>n</i> -Alcan-10-ols	0.2	0.02
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	1	0.1
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	13	1.6
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	22	2.7
<i>n</i> -Alcanals	32	4.0
Artefactes enòlics dels <i>n</i> -alcanals	13	1.7
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	2	0.3
<i>n</i> - ω -Hidroxiacil èsters del glicerol	6	0.7
1-Monoglicerols saturats	3	0.4
1-Monoglicerols insaturats	2	0.2
2-Monoglicerols saturats	1	0.1
Fitol	13	1.6
Fitadiens	11	1.4
Esterols	132	17.0
Triterpens pentacíclics	7	0.9
Esqualè	3	0.4
Tocoferols	14	1.7
Àcids fenòlics i fenols	268	34.0
Altres metabòlits	17	2.2
Total	796	100

Els compostos més abundants són els àcids fenòlics i els fenols (268 mg/kg de pes sec) (34%). També ho són, força, els *n*-alcans (180 mg/kg de pes sec) (23%) i els esterols (132 mg/kg de pes sec) (17%).

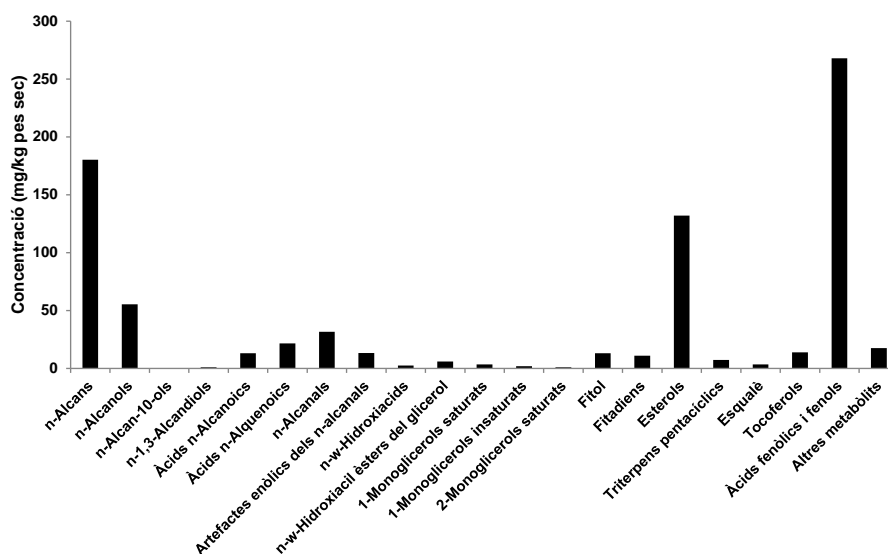


Figura 129. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles del pollancre (*P. nigra*).

3.1.1.9. Albercoquer (*Prunus armeniaca* L.)

Regne Plantes (Plantae), Subregne Plantes vasculars (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Magnoliòfits, les plantes amb flors (Magnoliophyta), Classe Magnoliòpsids, Subclasse Rosidae, Ordre Rosales, Família Rosaceae, Subfamília Amygdaloideae, Tribu Amygdaleae, Gènere Prunus, Espècie Prunus armenicaca, l'albercoquer.

L'albercoquer és un arbre de la família de les Rosàcies originari de l'Àsia Central que pot viure a qualsevol lloc amb un clima temperat o mediterrani. És un arbre caducifoli de mida mitjana, de fins a 8 metres d'alçada.

Els mesos de febrer i març obre les flors, que són de color blanc o rosat. El seu fruit, de tipus drupa, l'albercoc (Figura 130), és molt apreciat i per aquesta raó l'arbre és conreat. L'albercoc madura a partir del mes de maig.



Figura 130. Fulles i fruit de l'albercoquer (*P. armeniaca*). (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

3.1.1.9.1. Fulles

Les fulles, que es desenvolupen inicialment cargolades, estenen el pecíol després. Són simples i tenen una llargada d'entre 5 i 10 cm, tenen forma ovalada i estan lleugerament dentades.

L'anvers és verd fosc i lluent i el revers presenta pèls en les zones de les nervacions. Les fulles, apareixen després de les flors.

Els compostos abundants de les fulles d'aquesta planta han resultat ser dues classes de compostos de naturalesa triterpenoide, els esterols i els triterpens pentacíclics, i, els *n*-alcanols. El β -sitosterol és l'esterol més abundant. Un resultat semblant es va obtenir en un estudi de la composició de l'oli de la llavor de l'albercoquer (Turan *et al.*, 2007) amb el sitosterol com l'esterol més abundant.

Els *n*-alcans (*n*-C₂₃ – *n*-C₃₃) (137 mg/kg de pes sec) generen una distribució unimodal amb un molt clar predomini dels membres de nombre senar d'àtoms de carboni i un gairebé doble màxim situat en els homòlegs nonacosà (*n*-C₂₉) i hetriacontà (*n*-C₃₁). Els *n*-alcanols, molt abundants en aquesta planta (1192,4 mg/kg de pes sec) constitueixen una sèrie homòloga (*n*-C₉ – *n*-C₃₆), molt ampla, amb un únic màxim situat en el hexacosà (*n*-C₂₆) i caracteritzada per un predomini dels homòlegs de nombre parell d'àtoms de carboni. Ul'chenko *et al.* (2009) trobaren en l'oli de la llavor que l'àcid oleic era més abundant (61%) que l'àcid linoleic (27%). Kislichenko *et al.* (2007) contràriament, trobaren que l'àcid palmític (*n*-C_{16:0}) era el majoritari en les fulles d'aquest arbre (47%) i a continuació ho era l'àcid linolènic (17%). Turan *et al.* (2007) descriuen en l'oli de les llavors de l'albercoquer l'àcid oleic com a majoritari (71%) i després l'àcid linoleic (22%)

Els àcids greixosos saturats (*n*-C₆ – *n*-C₃₀), distribuïts de manera bimodal i amb modes situats en l'àcid palmític (*n*-C₁₆) i l'àcid *n*-hexacosanoic (*n*-C₂₆) presenten també un clar predomini parell i eren poc abundants (81 mg/kg de pes sec). L'àcid gras més abundant és el linoleic (*n*-C_{18:2}) mentre que els àcids linolènic (*n*-C_{18:3}) i oleic (*n*-C_{18:1}) ho eren menys. En un estudi recent (Bacchetti *et al.*, 2012) es va trobar que l'oli de la llavor d'albercoquer, l'àcid oleic era el més abundant (74%) mentre que el linoleic representava un percentatge menor (19%).

S'han identificat en les fulles d'aquest arbre, quatre tocoferols i a diferència del que succeeix en la major part de les plantes estudiades en aquesta tesi, el γ -tocoferol és el més abundant. Aquest resultat és el mateix que l'obtingut en el treball citat abans (Turan *et al.*, 2007).

La identitat dels compostos reconeguts en l'extracte de les fulles de l'albercoquer es mostra a continuació en el cromatograma del Corrent Total de Ions (CTI), dividit en dos trossos (Figura 131).

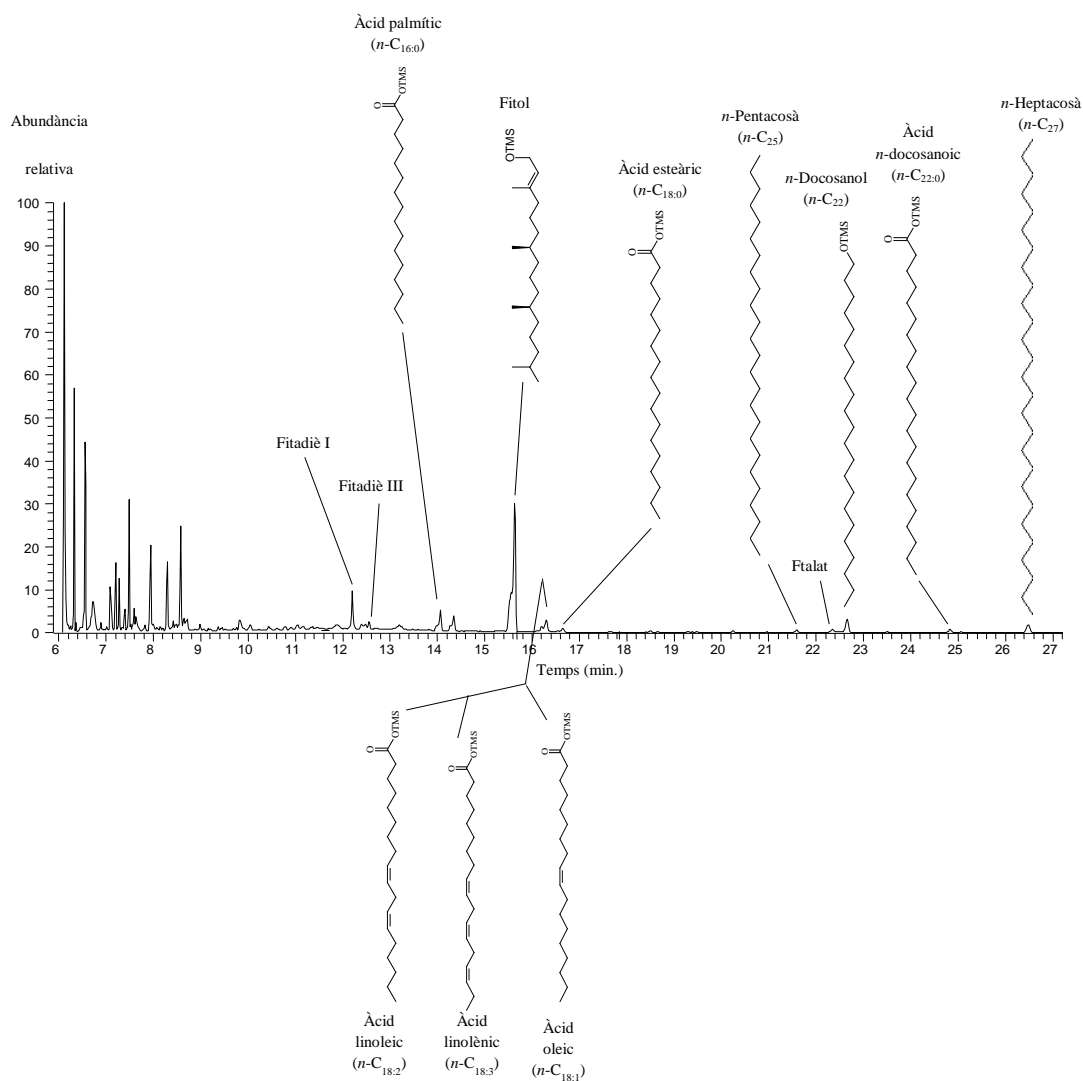


Figura 131. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de l'albercoquer (*P. armeniaca*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

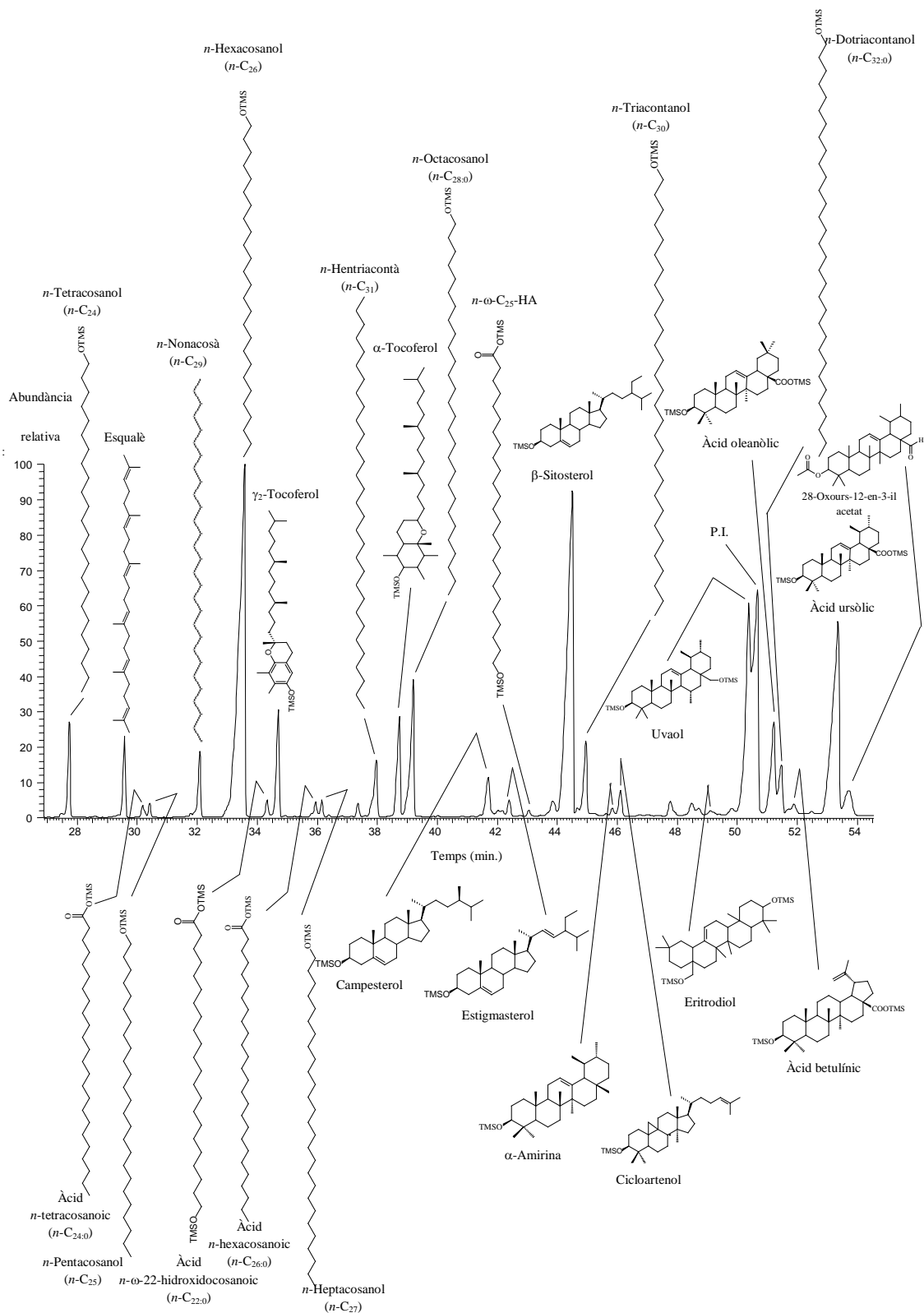


Figura 131. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de l'albarcoquer (*P. armeniaca*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

A sota es mostra, de manera resumida l'abundància de cada família de compostos identificada en l'extracte de les fulles d'aquesta planta (Taula 59 i Figura 132).

Taula 59. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles de l'albercoquer (*P. armeniaca*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	138	3.3
<i>n</i> -Alquens	18	0.4
<i>n</i> -Alcanols	1192	28.4
<i>n</i> -Alcan-10-ols	1	0.02
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	3	0.1
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	81	1.9
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	10	0.2
Èsters metílics dels àcids grassos	4	0.1
<i>n</i> -Alcanals	15	0.4
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	21	0.5
Àcids <i>n</i> -dicarboxílics	0.4	0.01
1-Monoglicerols saturats	2	0.05
2-Monoglicerols saturats	0.2	0.005
Fitol	40	0.9
Fitadiens	30	0.7
Esterols	1424	33.9
Triterpens pentacíclics	871	20.7
Esqualè	63	1.5
Tocoferols	200	4.7
Àcids fenòlics i fenols	82	1.9
Total	4203	100

Els compostos més abundants són els esterols (1424 mg/kg de pes sec) (34%) i també ho són molt els *n*-alcanols (1192 mg/kg de pes sec) (28%). La tercera classe de compostos més present en les fulles de l'albercoquer són els triterpens pentacíclics (871 mg/kg de pes sec) (21%).

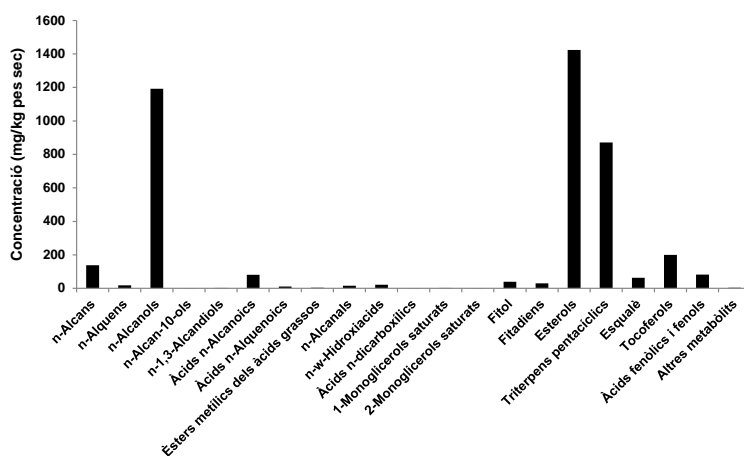


Figura 132. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles de l'albercoquer (*P. armeniaca*).

3.1.1.10. Falsa acàcia (*Robinia pseudoacacia* L.)

Regne Plantes (Plantae), Subregne Plantes vasculars (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Magnoliòfits, les plantes amb flors (Magnoliophyta), Classe Magnoliòpsids, Subclasse Rosidae, Ordre Fabales, Família Fabàcies (Fabaceae) o bé Lleguminoses (Leguminosae), Subfamília Faboidae, Tribu Robinieae, Gènere Robinia, Espècie Robinia pseudoacacia, la robinia o bé, falsa acàcia.

La falsa acàcia (*R. pseudoacacia*) és un arbre caducifoli de creixement ràpid i originari d'Amèrica del nord però introduït a Europa el segle XVII on ara està naturalitzat. Com totes les plantes lleguminoses fixa el nitrogen atmosfèric a través dels bacteris associats en simbiosi amb les arrels de l'arbre.

Pot arribar a fer fins a 25 m d'altura i creix a jardins i marges de carretera. Floreix entre l'abril i el juny i desenvolupa unes flors blanques que s'agrupen en raïms que pengen (Figura 133). El fruit és una llegum de color marró que inclou les llavors.



Figura 133. Aspecte de les fulles i les flors de la falsa acàcia (*R. pseudoacacia*). (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

És una planta lleguminosa fixadora del nitrogen atmosfèric altament productiva en termes de biomassa. Tolera bé la manca d'aigua i un ventall ample de condicions del sòl. Per tot plegat s'utilitza per a consolidar sòls i evitar-ne l'erosió. Creix en els terrenys que han estat remoguts, als marges dels camins i als boscos. Tolera bé el fred i sobreviu els períodes de sequera. Se la considera una espècie invasiva a escala global i una amenaça per a les comunitats vegetals naturals que pot posar-ne en risc la biodiversitat i les xarxes tròfiques i energètiques. Dispersa

les llavors, produïdes en grans quantitats, a grans distàncies. D'altra banda, se n'obté fusta i permet elaborar mel a partir de les seves flors.

3.1.1.10.1. Fulles

Les fulles són decidües, alternades, compostes, pinnades i inclouen entre 7 i 21 folíols, que són ovalats i es presenten en parells. Tenen el marge llis, no dentat. Al cap de munt de la fulla i ha un folíol tot sol. A la base de cada fulla hi ha dues espines

El dos compostos més abundants del cromatograma són els alcohols alifàtics hexacosanol ($n\text{-C}_{26}$) i octacosanol ($n\text{-C}_{28}$). En realitat és tota la sèrie unimodal de n -alcanols ($n\text{-C}_{10} - n\text{-C}_{32}$) la que constitueix el conjunt de components més contribuïdors a la construcció de les estructures tissulars de les fulles de la falsa acàcia (*R. pseudoacacia*). Una altra sèrie homòloga abundant, unimodal, és la consistent en 10 aldehyds normals ($n\text{-C}_{20} - n\text{-C}_{30}$) i en la que el membre que representa el màxim és l'octacosanal ($n\text{-C}_{28}$) i el segon component més present, és l'hexacosanal ($n\text{-C}_{26}$).

L'àcid greixós saturat més abundant és el palmític ($n\text{-C}_{16}$) però la sèrie és bimodal ($n\text{-C}_9 - n\text{-C}_{18}$) ($n\text{-C}_{20} - n\text{-C}_{28}$) i revela un segon màxim a C-24. D'altra banda, l'àcid linoleic ($n\text{-C}_{18:3}$), un àcid greixós poliinsaturat, és el representant dels àcids alquenoics amb una concentració més elevada. L'alca normal més abundant és l'heptacosà ($n\text{-C}_{27}$) i conjuntament amb la resta d'hidrocarburs alifàtics, constitueix una sèrie homòloga unimodal ($n\text{-C}_{23} - n\text{-C}_{33}$) amb un clar predomini dels membres de nombre senar d'àtoms de carboni.

Només s'ha detectat 4 hidroxiaïcids ($n\text{-C}_{20} - n\text{-C}_{24}$) i l'àcid 22-hidroxicosanoic ($n\text{-C}_{22}$) era el màxim. El fitol és el cinquè compost més abundant de l'extracte de les fulles d'aquest arbre. S'han identificat també, 4 isòmers de la vitamina E, sent l' α -tocoferol el més abundant. Com en tots els estudis d'aquesta tesi desenvolupats en les parts aèries de les plantes es trobaren 3 fitadiens relativament, aquí, poc abundants.

S'han troba dos esterols, el β -sitosterol, més abundant ($n\text{-C}_{29}$), i l'estigmasterol ($n\text{-C}_{29}$). L'esqualè és un constituent químic molt poc abundant en aquesta planta. Finalment, hi ha 7 monoglicèrids, amb un AG esterificat al glicerol, i que es distribueixen de manera que el rang el delimiten els següents: $n\text{-C}_{16} - n\text{-C}_{24}$. Formen també una sèrie i la monopalmitina ($n\text{-C}_{16}$) és el més abundant. Meszaros *et al.* (2007) avaluen la composició dels extractes de les branques d'un any d'aquest arbre a través de la piròlisi dels seus teixits i hi identificaren l'àcid n -docosanoic com el més abundant de manera que el perfil derivat de la combustió d'aquesta planta és diferent del que resulta de l'extracció dels seus teixits frescos. Trobaren però, a més a més dels esterols típicament derivats dels processos pirolítics, l'estigmasterol i el β -sitosterol, com aquí. D'altra banda, Hosseinihashemi i Kanani (2012) descriuen la composició química de l'escorça d'aquest arbre i els compostos més abundants són el β -sitosterol quan l'extracció es fa amb etanol i el resorcinol quan es fa amb n -hexà. Aquest darrer compost només s'ha detectat en quantitats molt petites en el nostre extracte. També troben que són abundants, l'estigmasterol, la lupenona, l'àcid palmític ($n\text{-C}_{16:0}$) i els àcids grassos insaturats linoleic ($n\text{-C}_{18:2}$) i linolènic ($n\text{-C}_{18:3}$).

La figura següent, correspon al cromatograma total, dividit en dues meitats, de l'extracte total de les fulles d'aquesta planta, en què s'hi inscriuen les fórmules moleculars i els noms dels compostos que s'hi han identificat (Figura 134).

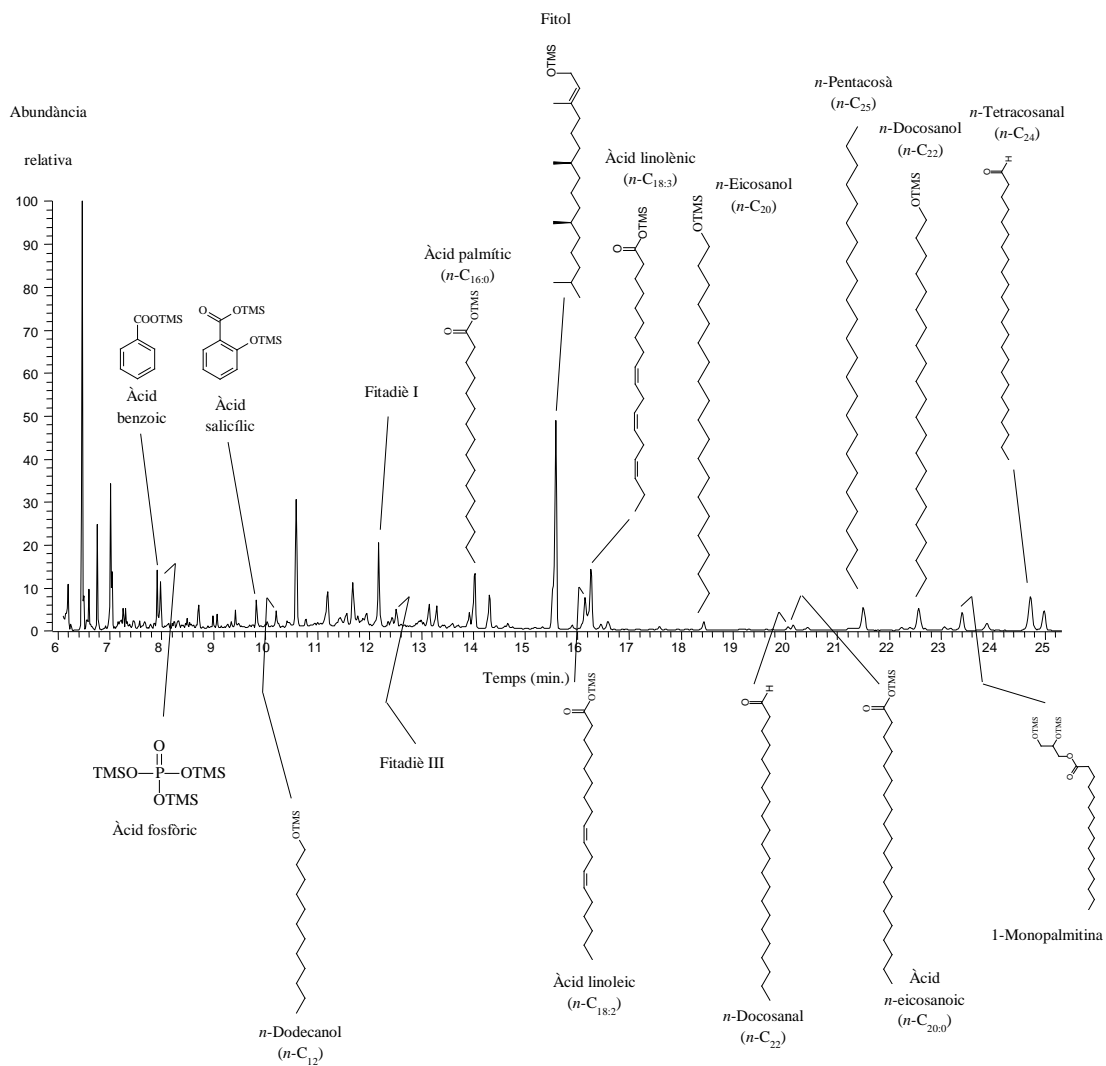


Figura 134. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de la falsa acàcia (*R. pseudoacacia*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

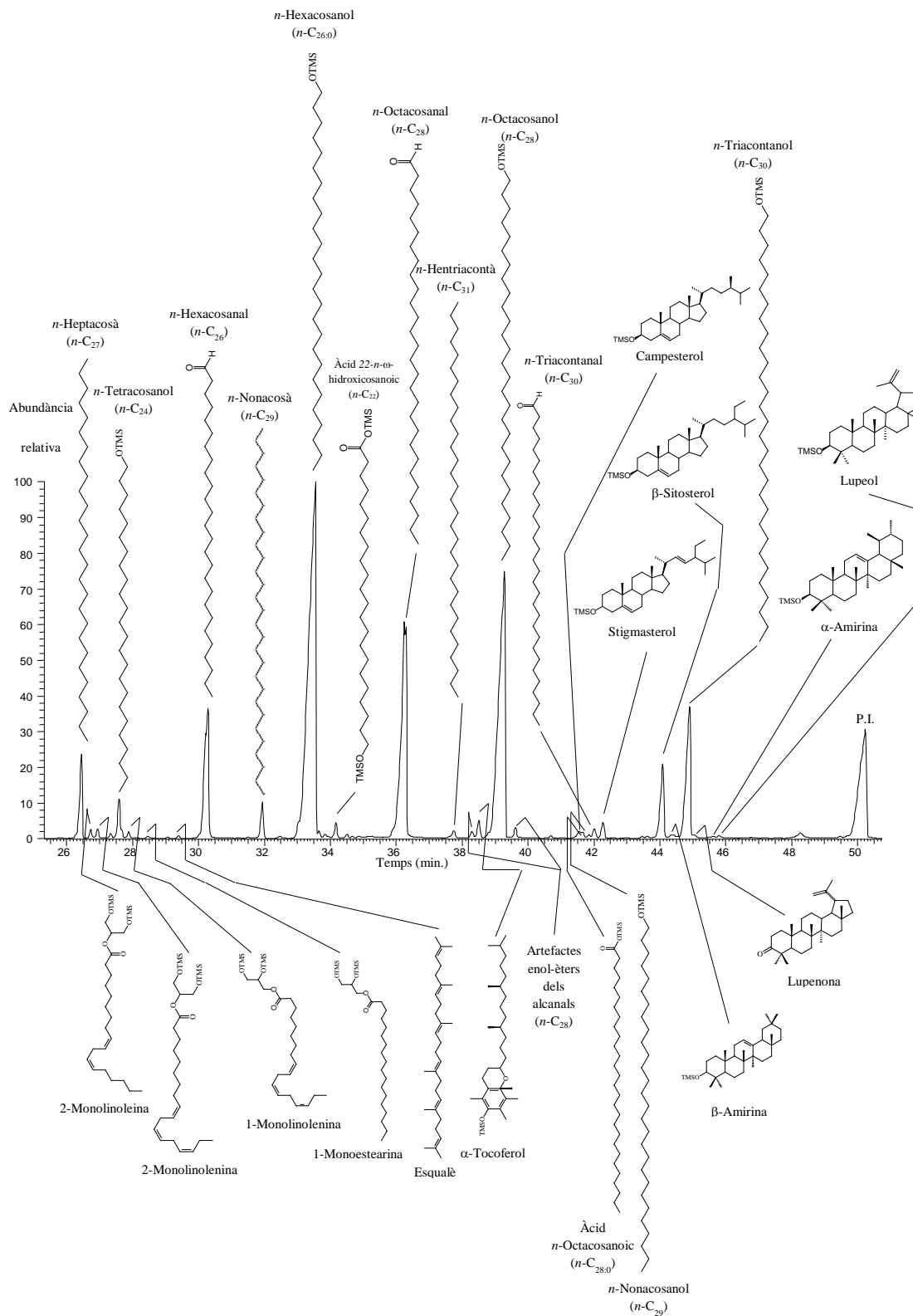


Figura 134. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de la falsa acàcia (*R. pseudoacacia*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

A continuació es presenta, de manera resumida, la composició química dels teixits de les fulles de la falsa acàcia (*R. pseudoacacia*) a través de la concentració de cadascuna de les famílies identificades. No s'han identificat totes les classes de molècules d'aquesta planta, això representa una limitació, però en termes relatius, l'abundància de cadascuna de les descrites, permet comparar-la amb la de les altres. L'objectiu ideal en aquesta mena d'estudis és la resolució completa de tot el metaboloma de la planta (Taula 60 i Figura 135).

Taula 60. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles de la falsa acàcia (*R. pseudoacacia*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	250	4.2
<i>n</i>-Alcanols	3038	50.8
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	3	0.05
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	87	1.5
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	99	1.6
<i>n</i> -Alcanals	1380	23.1
Artefactes enòlics dels <i>n</i> -alcanals	64	1.1
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	26	0.4
Àcids <i>n</i> -dicarboxílics	1	0.02
<i>n</i> - ω -Hidroxiacil èsters del glicerol	5	0.1
1-Monoglicerols saturats	26	0.4
1-Monoglicerols insaturats	14	0.2
2-Monoglicerols saturats	17	0.3
2-Monoglicerols insaturats	13	0.2
Fitol	186	3.1
Fitadiens	69	1.1
Esterols	508	8.5
Triterpens pentacíclics	18	0.3
Esqualè	4	0.1
Tocoferols	34	0.6
Total	5982	100

En aquesta planta, com s'ha dit més amunt, els compostos més abundants són els *n*-alcanols (3038 mg/kg de pes sec) (51%) i després, els aldehids primaris, els *n*-alcanals (1380 mg/kg de pes sec) (23%).

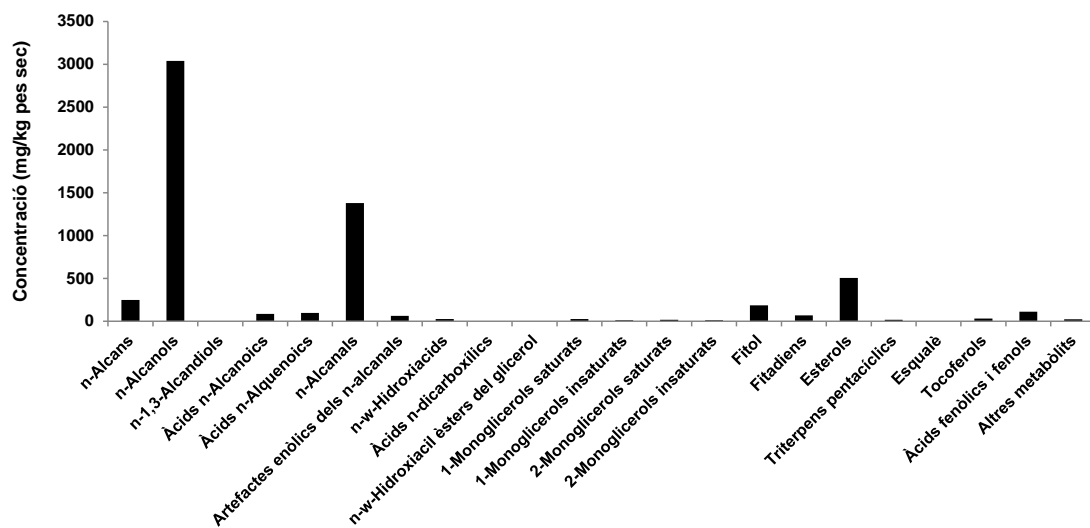


Figura 135. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles de la falsa acàcia (*R. pseudoacacia*).

3.1.1.11. Gavarrera (*Rosa canina* L.)

Regne Plantes (Plantae), Subregne Plantes vasculars (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Angiospermes Magnoliòfits, les plantes amb flors (Magnoliophyta), Classe Dicotiledònies Magnoliòpsids (Magnoliopsida), Subclasse Rosidae, Superordre Rosanae, Ordre Rosales, Família Rosaceae, Subfamília: Rosoideae, Tribu Roseae, Subtribu Rosinae, Gènere Rosa, Subgènere Eurosa, Secció Caninae, Grup específic Caninae, Espècie, Rosa canina, la gavarrera

El roser silvestre o gavarrera (Figura 136), és un arbust caducifoli de la família de les Rosàcies que es distribueix per tot arreu a Catalunya on el clima sigui temperat com per exemple a les terres baixes i les zones poc muntanyoses, a boscos, camins, bardisses i ribes de rius.

Mesura de 1 a 4 metres d'altura i presenta un tija llenyosa d'un color entre verd i marró i està recoberta d'agullons. Floreix al maig. Les flors són grosses, hermafrodites i de color blanc o rosa, amb 5 pètals. El fruit, una úrnula esfèrica o el·lipsoïdal, de color vermell fosc, madura a finals d'estiu i a la tardor. És utilitzat en fitoteràpia per a tractar problemes digestius, del tracte urinari, el reumatisme, la gota i d'altres.



Figura 136. Aspecte del roser silvestre o gavarrera (*R. canina*) mostrant les fulles, la tija i la flor. (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

3.1.1.11.1. Fulles

Les fulles són pinnaticompostes, alternes, amb pecíol i tenen entre 5 i 7 folíols ovats i de color verd fosc. El marge és sencer i serrat, la nervadura pennada. Es disposen esparsament en la tija.

Els *n*-alcans (*n*-C₂₃ – *n*-C₃₅) en les fulles d'aquesta planta generen una distribució de freqüències amb un sol mode situat en el *n*-hentriacontà (*n*-C₃₁) (51%). Constitueixen la sèrie de compostos alifàtics més abundant (946 mg/kg de pes sec).

Els alcohols primaris (*n*-C₈ – *n*-C₃₄) es distribueixen bimodalment (*n*-C₁₂) i (*n*-C₂₈) però el *n*-dodecanol és un compost poc abundant (1,6%) si el comparem amb el *n*-octacosanol (44%). L'*n*-hexacosanol també era molt abundant. Aquests *n*-alcanols representen la tercera classe més abundant (850 mg/kg de pes sec) de l'extracte després dels esterols i els *n*-alcans.

Els àcids greixosos saturats (*n*-C₆ – *n*-C₃₂) presenten una distribució bimodal amb els màxims en els àcids palmític (*n*-C₁₆) (25%) i octacosanoic (*n*-C₂₈) (16%). Els àcids *n*-alcanoics (321 mg/kg de pes sec) són aquí, una classe de compostos alifàtics, menys abundant que la resta de les sèries que solem trobar en les estructures aèries de les plantes, els *n*-alcans, *n*-alcanols i *n*-alcanals.

S'ha identificat també, 7 homòlegs àcids greixosos insaturats el més abundant dels quals és l'àcid linolènic (*n*-C_{18:3}). En un treball recent, Barros *et al.* (2011) va trobar en diverses parts d'aquesta planta que incloïen les llavors, els pètals i les flors senceres, que l'àcid linoleic (*n*-C_{18:2}) era el més abundant en gairebé totes les estructures i en segon lloc ho era l'àcid linolènic (*n*-C_{18:3}).

Els *n*-alcanals formen una sèrie amb un perfil unimodal i centrat en el *n*-octacosanal (*n*-C₂₈) (42,0%) tot i que el *n*-triacontanal (*n*-C₂₈) (29,7%) també fou molt abundant. S'observa la presència també de 5 *n*- ω -hidroxiàcids (*n*-C₂₀ – *n*-C₂₄) el més abundant dels quals fou l'àcid 22-hidroxicosanoic (*n*-C₂₂) (81%)

7 monoglicèrids en els que els àcids greixosos esterificats en posició 1 a la molècula de glicerol, formaven una sèrie homòloga ($n\text{-C}_{14}$ – $n\text{-C}_{20}$) que maximitzava en el 2,3-dihidroxiopropil hexadecanoat (1-monopalmitina) ($n\text{-C}_{16}$) (68%) però en termes absoluts són poc abundants.

Hi fou reconeguda també la presència de 4 tocoferols (δ -tocoferol, γ 1- i γ 2-tocoferol i l' α -tocoferol), força abundants, en termes relatius (206 mg/kg de pes sec). Com en el cas de la major part de les plantes estudiades, l'isomer α - fou el més abundant (95%). En el treball citat més amunt (Barros *et al.*, 2011) el perfil dels tocoferols era molt semblant al nostre tot i que els isòmers α - i γ - s'alternaven com a més abundants en unes i altres estructures de la planta en funció del seu grau de maduració.

També com en la major part de les plantes estudiades s'hi ha descrit la presència de 3 fitadiens (97 mg/kg de pes sec) el més abundant dels quals és el que hem anomenat I (82%). El fitol és, en aquesta planta, el compost aparentment més abundant (318 mg/kg de pes sec) de les fulles d'aquesta planta i el seu pic és el més alt en el cromatograma TIC.

L'esqualè aquí, també és molt abundant i representa el 12% de tots els compostos identificats en l'extracte i en qualsevol cas també mostra un pic molt alt en el centre del cromatograma que sobresurt per damunt dels de la resta de les altres sèries de compostos, la major part d'ells, alifàtics.

Els esterols identificats, en un nombre de 4, eren, excepte en el cas del β -sitosterol (877 mg/kg de pes sec), molt poc abundants (campesterol, estigmasterol i β -sitostanol). S'han identificat finalment també, 3 triterpenoides pentacíclics, poc abundants, la β -amirina, l' α -amirina i el lupeol, sent aquest darrer, el més abundant (63%).

Els compostos més abundants identificats en l'extracte de les fulles d'aquesta planta es mostren a continuació en el cromatograma del Corrent Total de Ions (CTI) en el que s'hi ha inscrit el seu nom i s'acompanyen del dibuix de la seva estructura molecular (Figura 137).

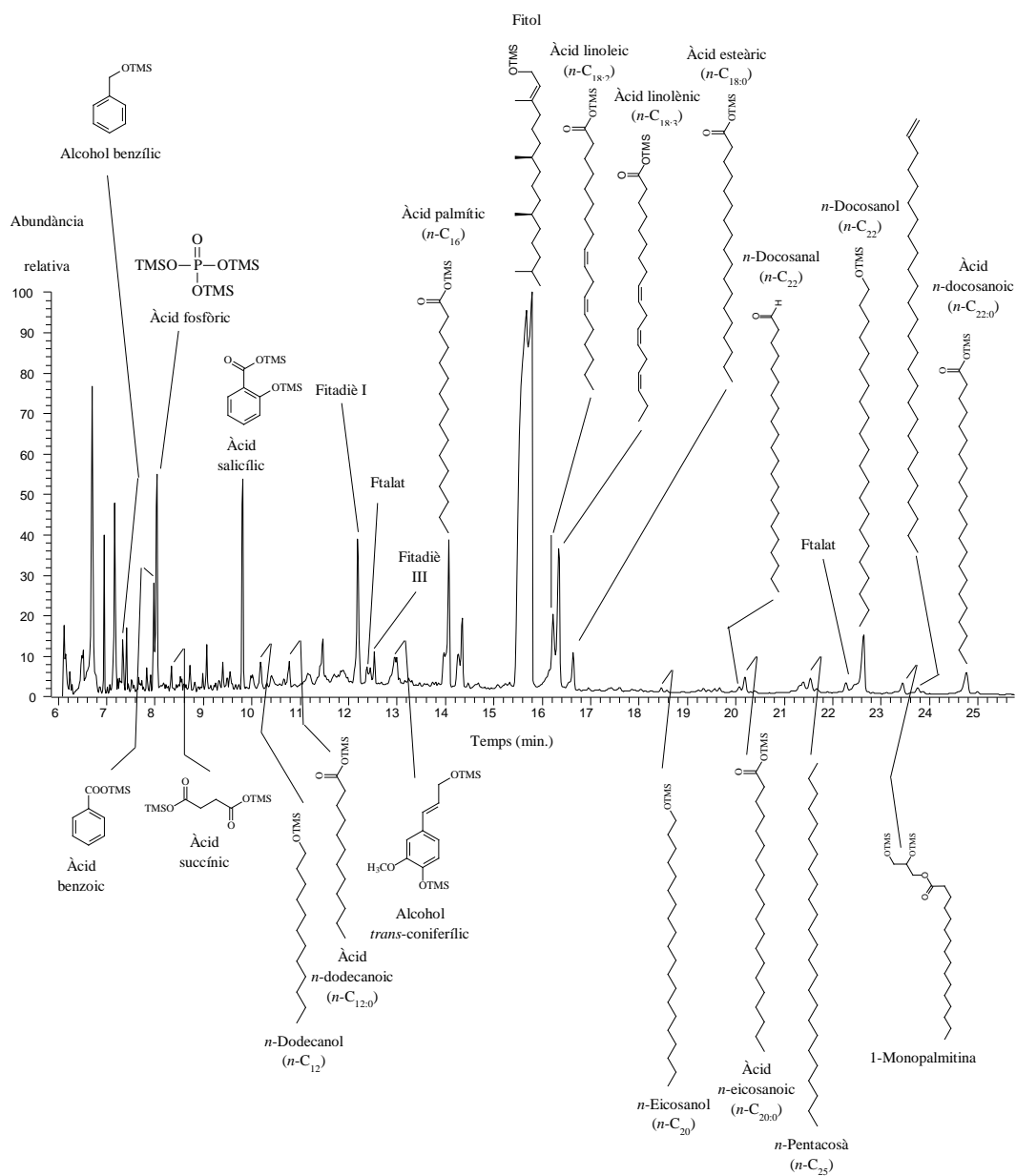


Figura 137. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de la gavarrera (*R. canina*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

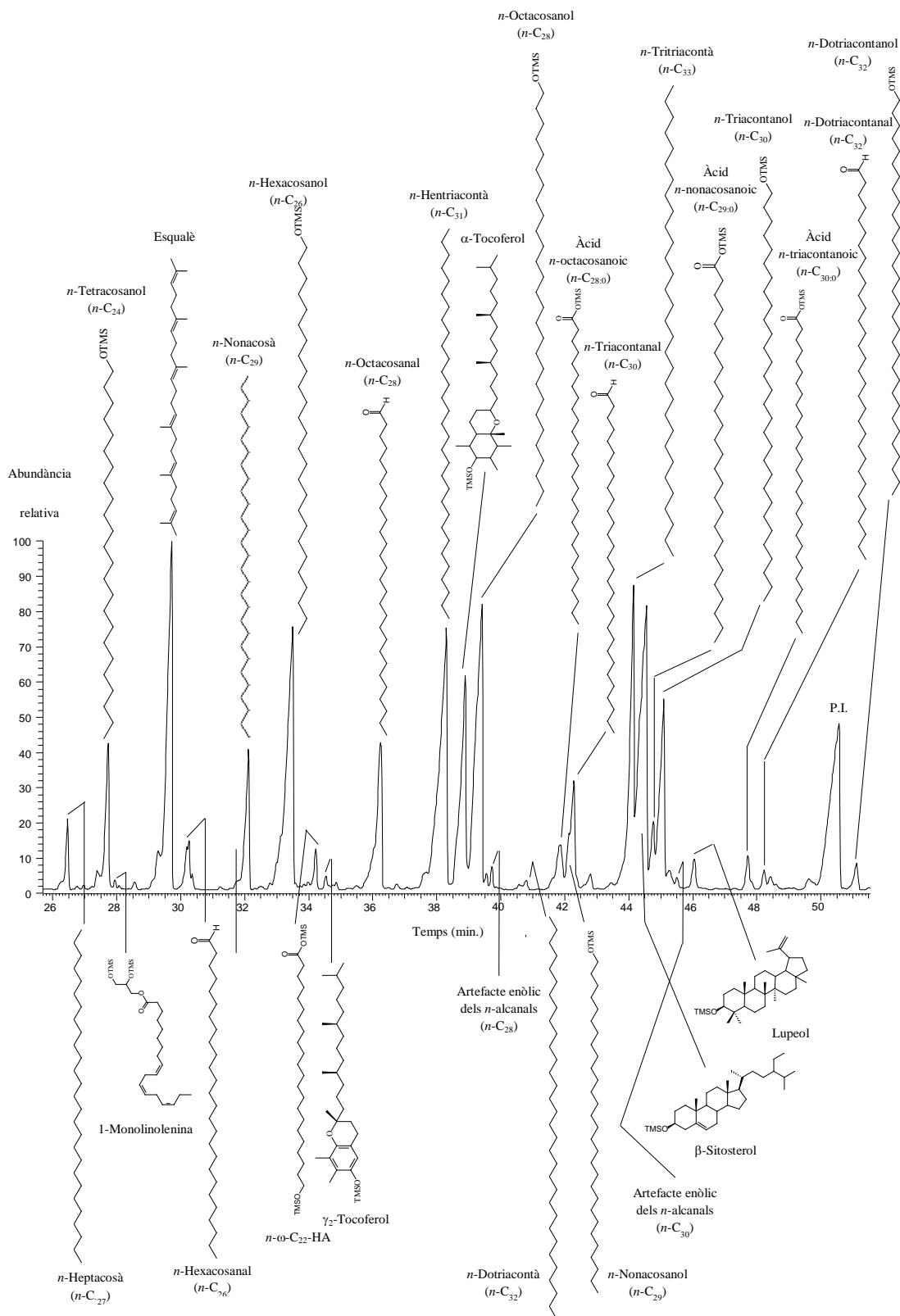


Figura 137. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de la gavrera (*R. canina*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patrò intern.

La taula i la figura següents resumeixen la composició química de les fulles de la garrera (*Rosa canina*) (Taula 61 i figura 138).

Taula 61. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles de la garrera (*R. canina*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i>-Alcans	946	15.8
<i>n</i> -Alquens	17	0.3
<i>n</i> -Alcanols	850	14.1
<i>n</i> -Alcan-10-ols	4	0.06
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	4	0.07
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	321	5.3
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	160	2.7
<i>n</i> -Alcanals	43	7.2
Artefactes enòlics dels <i>n</i> -alcanals	42	0.7
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	29	0.5
Àcids <i>n</i> -dicarboxílics	1	0.02
<i>n</i> -Metilcetones	1.5	0.02
<i>n</i> - ω -Hidroxiacil èsters del glicerol	1	0.02
1-Monoglicèrols saturats	18	0.3
1-Monoglicèrols insaturats	9	0.2
2-Monoglicèrols saturats	2	0.04
2-Monoglicèrols insaturats	0.9	0.01
Fitol	318	5.3
Fitadiens	97	1.6
Esterols	892	14.8
Triterpens pentacíclics	35	0.6
Esqualè	604	10.1
Tocoferols	206	3.4
Àcids fenòlics i fenols	796	13.2
Altres metabòlits	216	3.6
Total	6005	100

En aquesta planta, els compostos més abundants són els *n*-alcans (946 mg/kg de pes sec) (16%) i després ho són els esterols (892 mg/kg de pes sec) (16%) i els *n*-alcanols (850 mg/kg de pes sec) (14%). Aquí, els àcids grassos, tant els saturats com els insaturats, són relativament poc abundants. Aquests resultats són molt semblants als que va obtenir Buschhaus *et al.* (2007) en un estudi molt interessant que aconseguí determinar separatament la composició química dels extractes sililats de les capes de ceres epicuticulars i intracuticulars de les fulles d'aquesta planta. Trobaren que els *n*-alcans eren els compostos més abundants (36%), seguits dels *n*-alcanols (11%), dels èsters alquílics (11%) i dels triterpenoides (7%). Com en el nostre treball

observaren que el lupeol era el triterpè pentacíclic més abundant seguit pels isòmers α - i β - de l'amirina. La composició dels *n*-alcanols diferia lleugerament del nostre treball perquè mentre que en el nostre cas el màxim de la distribució situa l'*n*-octacosanol (*n*-C₂₈) lleugerament per damunt de l'*n*-hexacosanol (*n*-C₂₆) en el seu cas era aquest darrer alcohol primari el més abundant.

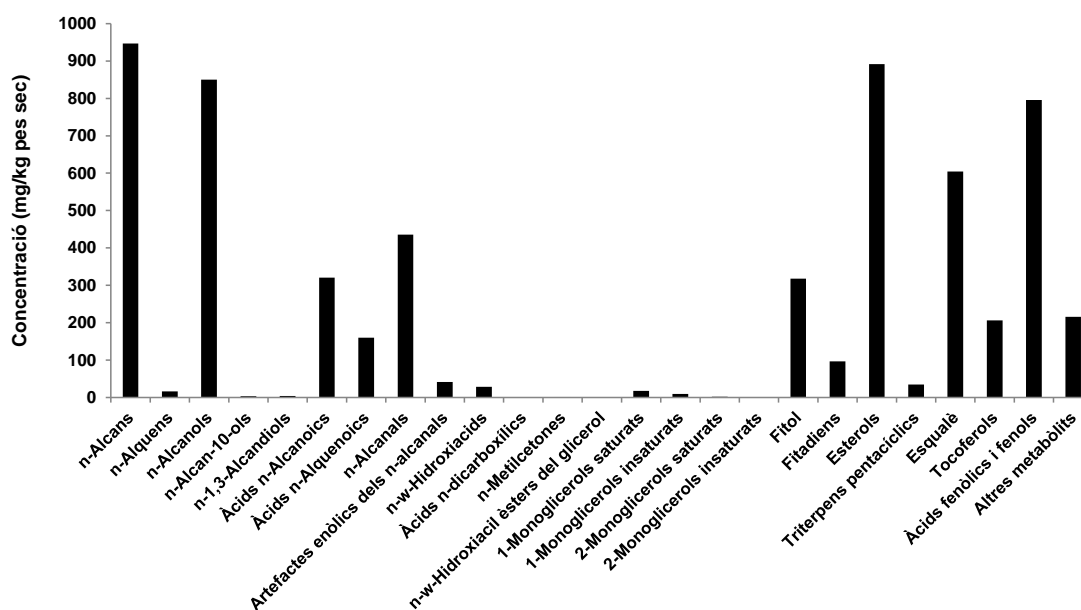


Figura 138. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles de la gavarrera (*R. canina*).

3.1.1.12. Saüc (*Sambucus nigra* L.)

Regne Plantes (Plantae), Subregne Plantes vasculars (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Magnoliòfits, les plantes amb flors (Magnoliophyta), Classe Magnoliòpsids, Subclasse Asteridae, Ordre Dipsacales, Família Adoxàcies (Adoxaceae), Gènere Sambucus, Espècie Sambucus nigra, el saüc.

El saüc (*S. nigra*) és un arbust caducifoli que formava part fins fa poc de la família Caprifoliàcies però que en l'actualitat s'ha inclòs en una altra, la de les Adoxàcies. És un arbust força comú d'Europa, sobretot en les zones mediterrànies, que creix en llocs assolellats i de les muntanyes mitjanes en boscos de roures, en boscos de ribera i bardisses i fins a una alçada d'uns 1500 m sobre el nivell del mar. S'utilitza en la medicina tradicional com a diaforètic i per a tractar els costipats comuns i altres condicions que impliquin l'aparició de febre. En la fotografia següent correspon a les fulles i les inflorescències d'aquesta planta (Figura 139).

La planta pot assolir una altura de fins a 10 m. La capçada és densa i arrodonida. La tija està recoberta d'una escorça d'un color marró-grisenc i conté molts canals lactífers



Figura 139. Aspecte de les fulles i les inflorescències del saüc (*S. nigra*). (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

3.1.1.12.1. Fulles

Les fulles són pinnaticompostes i contenen entre 5 i 7 folíols el·líptics amb un àpex agut i un marge serrat. Desprenen una olor molt intensa que pot utilitzar-se per a repel·lir els insectes.

Els *n*-alcans de les fulles d'aquesta planta compresos dins de l'interval d'homòlegs *n*-C₂₃ – *n*-C₃₃ es distribueixen de manera que l'hentriacontà (*n*-C₃₁) n'és el més abundant. Els homòlegs situats a la seva esquerra, com a la resta de la sèrie, essencialment també de nombre imparell d'àtoms de carboni, el nonacosà (*n*-C₂₉) i l'heptacosà (*n*-C₂₇) també són molt abundants. Tots tres representen el 88% d'aquesta classe de compostos alifàtics. De fet, els homòlegs dominants s'ha observat en l'estudi de diverses plantes en aquest treball que sempre és $\geq C_{20}$. La concentració total d'aquests hidrocarburs fou, en termes relatius, petita en aquesta planta (46 mg/kg de pes sec).

Els alcohols lineals (*n*-C₈ – *n*-C₃₂) descriuen un perfil complex, com a mínim trimodal. Almenys el dodecanol (*n*-C₁₂), el docosanol (*n*-C₂₂) i l'hexacosanol (*n*-C₂₆) són aquí, màxims de la distribució. A més a més són també, com els *n*-alcans, poc abundants (42,8 mg/kg de pes sec). Els components majoritaris tenen un nombre parell d'àtoms de carboni. Aquest predomini és característic de les plantes.

La probable bimodalitat de la distribució dels àcids greixosos saturats (*n*-C₇ – *n*-C₃₀), que desdibuixada pel fet que l'àcid palmític (*n*-C₁₆) és molt més abundant (87%) que els altres. Aquest àcid normal sempre és i a més a més molt abundantment, en les plantes. Alhora, la concentració total d'aquests *n*-alcanoics és aproximadament 10 vegades més abundant (412 mg/kg de pes sec) que la dels *n*-alcans i els *n*-alcanols.

Dels 10 àcids greixosos lliures i insaturats quantificats, el C_{màx.} fou l'àcid linolènic (*n*-C_{18:3}) (39%). La contribució majoritària a aquesta sèrie de compostos la realitzen els isòmers de 18 àtoms de carboni. Els àcids *n*-alquenoics són 2 més abundants (801 mg/kg de pes sec) que els àcids *n*-alcanoics. El predomini fort dels parells respecte dels senars es correspon també amb

allò que s'espera dels àcids greixosos continguts en les estructures tissulars i de les ceres epicuticulars de les parts aèries de les plantes superiors.

Aquesta planta sintetitza també 6 homòlegs ($n\text{-C}_{22}$ – $n\text{-C}_{28}$) d'una sèrie d'àcids greixosos metilats a través d'un enllaç de tipus èster. El predominant fou l'àcid tetracosanoic metil ester ($n\text{-C}_{24}$) i conjuntament amb el $n\text{-C}_{26}$ representaren el 90% de la massa d'aquesta família de compostos. En tot cas, aquests compostos resultaren ser tant poc abundants com els n -alcans i els n -alcanols.

D'ω-hidroxiàcids se n'han detectat només tres, en conjunt molt poc abundants i sent l'àcid 22-hidroxiàlcanoic, el que té una concentració més elevada ($n\text{-C}_{22}$).

La darrera sèrie de compostos de naturalesa alifàtica detectada en les fulles d'aquesta planta consisteix en un conjunt petit de tres n -alquilèsters el més abundant dels quals és el de 22 àtoms de carboni.

Dels 1-monoglicèrids identificats ($n\text{-C}_{14}$ – $n\text{-C}_{20}$), el 2,3-dihidroxiopropil hexadecanoat és molt més abundant que els altres en aquesta sèrie unimodal (97%). en conjunt però, són molt poc abundants (14 mg/kg de pes sec). Però aquí, s'han identificat varis monoglicèrids menys habituals en les altres plantes estudiades en aquesta tesi. La 2-monopalmitina, en la que l'àcid palmític s'esterifica en la molècula de glicerol en el segon grup hidroxílic, hi és tant abundant com la 1-monopalmitina. Però els homòlegs di- i triinsaturats derivats de l'àcid esteàric esterificat, els de 18 àtoms de carboni foren però, més abundants que aquells dos comentats de 16 àtoms de carboni.

El fitol era poc abundant (45 mg/kg de pes sec) i dels tres fitadiens característics, poc importants des del punt de vista quantitatiu (52 mg/kg de pes sec), l'isòmer I fou el més present. Es varen identificar també tres tocoferols, el γ1-, el γ2- i l'α-tocoferol i aquest darrer era molt més abundant (97%).

L'esqualè aquí, en les fulles del saüc, és molt poc abundant (4,5 mg/kg de pes sec). S'hi han reconegut 3 esterols, el campesterol, l'estigmasterol i el β -sitosterol i un estanol, el β -sitostanol que es conjunt representaren 114 mg/kg de pes sec. El β -sitosterol és el més abundant de tots quatre (82%). De fet, aquells tres primers esteroides són els fitosterols més comuns de les plantes superiors (Hartmann, 1998).

Finalment s'han identificat i quantificat 4 triterpenoides pentacíclics, la β - i l' α -amirina, l'àcid oleanòlic i l'àcid ursòlic, sent aquests dos darrers molt més abundants (96%) que aquelles dues. Els esquelets d'aquests compostos pertanyen al de tipus ursà (β -amirina) i oleà (α -amirina)

Així doncs, les sèries alifàtiques de lípids dominants són els àcids *n*-alquenoics i *n*-alcanoics mentre que els ω -hidroxiàcids i els monoglicèrids eren sèries minoritàries. Els metil *n*-alcanoats, els *n*-alcans i els *n*-alcanols tampoc eren gaire abundants.

En els cromatogrames següents s'assenyala i identifica els principals compostos químics que formen part dels teixits de les fulles (Figura 140) i les inflorescències del saüc (Figura 142).

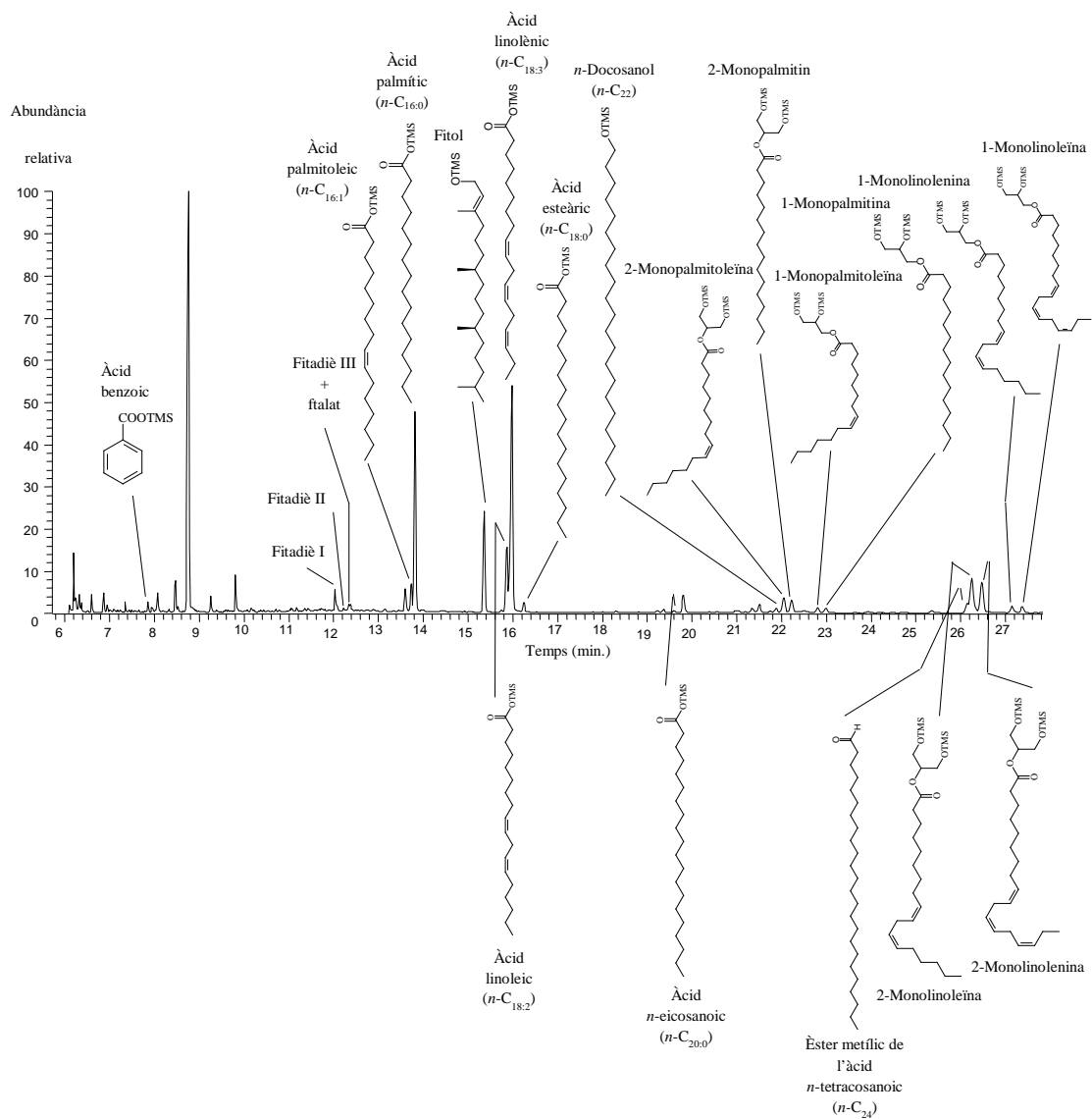


Figura 140. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles del saüc (*S. nigra*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

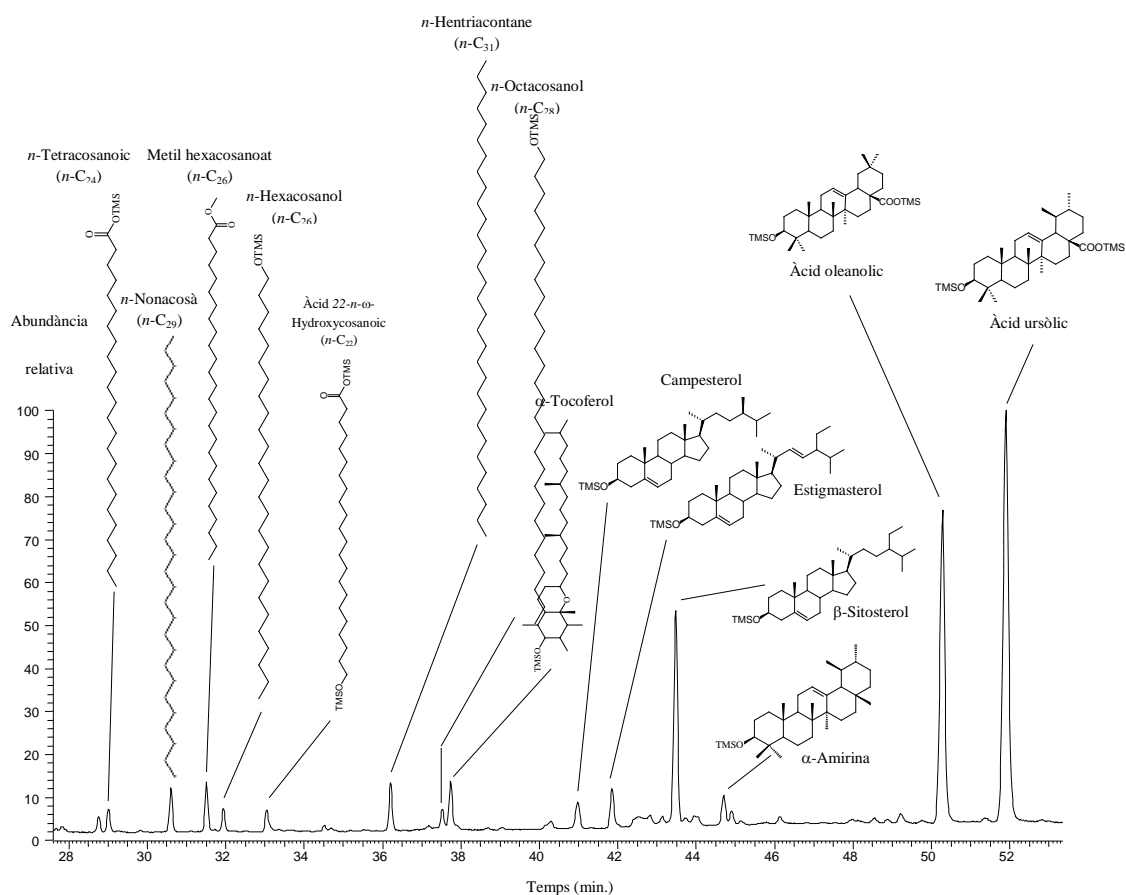


Figura 140. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles del saüc (*S. nigra*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

A continuació es mostra de manera resumida els valors de les concentracions de cada família de compostos mesurada en les fulles del saüc (*S. nigra*) (Taula 62 i figura 141).

Taula 62. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles del saüc (*S. nigra*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	46	1.5
<i>n</i> -Alcanols	43	1.4
<i>n</i> -Alcan-10-ols	0.5	0.02
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	6.5	0.2
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	412	13.4
Àcids <i>n</i>-Alquenoics	801	26.0
Èsters metílics dels àcids grassos	55	1.8
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	9	0.3
1-Monoglicerols saturats	14	0.5
1-Monoglicerols insaturats	41	1.3
2-Monoglicerols saturats	35	1.1
2-Monoglicerols insaturats	138	4.5
Fitol	45	1.5
Fitadiens	52	1.7
Esterols	114	3.7
Triterpens pentacíclics	389	12.6
Esqualè	4.5	0.1
Tocoferols	20	0.6
Àcids fenòlics i fenols	767	24.9
Altres metabòlits	82	2.7
Total	3075	100

Els compostos més abundants de les fulles del saüc són els àcids *n*-alquenoics (801 mg/kg de pes sec) (26%) i els àcids fenòlics i fenols (767 mg/kg de pes sec) (25%), seguits dels àcids *n*-alcanoics (412 mg/kg de pes sec) (13%) i dels triterpens pentacíclics (389 mg/kg de pes sec) (13%) (Taula 59).

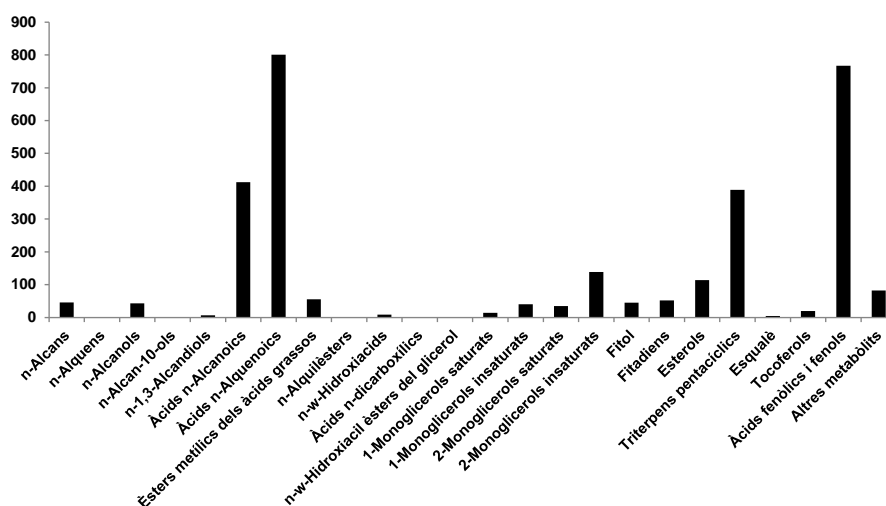


Figura 141. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles del saüc (*S. nigra*).

3.1.1.12.2. Inflorescències

Les flors presenten, alhora, gineceu i androceu, i s'agrupen en inflorescències que n'inclouen fins a 500. Són blanques i molt olioses, apareixen entre els mesos de febrer i juny i s'han usat com a remei diürètic i els fruits com a laxant. El fruit és una drupa rodona de color vermell inicialment i negre-violeta quan ha madurat, moment en què és no tòxic i comestible.

En les inflorescències del saüc, s'ha identificat una sèrie homòloga de hidrocarburs lineals ($n\text{-C}_{15} - n\text{-C}_{31}$) que es distribueixen de manera unimodal i de manera que el màxim se situa en el tricosà ($n\text{-C}_{23}$) (22%) tot i que els membres henicosa ($n\text{-C}_{21}$) (21%) i heptacosà ($n\text{-C}_{27}$) (17%) també eren molt abundants. El predomini dels components de nombre senar d'àtoms de carboni és molt evident. En les flors d'aquesta planta hi dominen els n -alcans de nombre mig d'àtoms de carboni. La concentració total d'aquests compostos és molt abundant (22290 mg/kg de pes sec).

Els alcohols primaris ($n\text{-C}_6 - n\text{-C}_{29}$) de les inflorescències d'aquesta planta és força irregular. L' n -alcohol més abundant és el tetracosanol ($n\text{-C}_{24}$) (22%) i els homòlegs que el flanquegen també ho eren però en altres regions de l'histograma també hi havia alguns components més o menys aïllats com per exemple el nonanol ($n\text{-C}_9$) amb un nombre senar d'àtoms de carboni tot i el predomini global dels membres de nombre parell d'àtoms de carboni. La concentració total d'aquesta família de compostos alifàtics és unes 10 vegades menys abundant que la dels n -alcans.

Els àcids greixosos saturats ($n\text{-C}_6 - n\text{-C}_{32}$) mostren un perfil essencialment bimodal en el que els modes se situen en els àcids palmític ($n\text{-C}_{16}$) (65%) i tetracosanoic ($n\text{-C}_{24}$) (11%) tot i que el primer ho era molt més. Els membres de nombre parell d'àtoms de carboni també dominaven en relació amb els de nombre no parell d'àtoms de carboni. Aquests compostos foren més abundants que els n -alcanols però menys abundants que els n -alcans perquè tenien una concentració total de 7274 mg/kg de pes sec.

Es detectà també la presència de 10 àcids insaturats i els més abundants foren els de 18 àtoms de carboni amb una insaturació, l'àcid oleic ($n\text{-C}_{18:1}$) (30%) i amb dues, l'àcid linoleic ($n\text{-C}_{18:2}$)

(30%). La contribució d'aquests dos compostos fou tant important que la concentració d'aquesta sèrie de compostos homòlegs resultà ser més abundant, en termes relatius, que les de les altres 3 de naturalesa alifàtics comentades fins ara (12650 mg/kg de pes sec).

Els àcids greixosos també es presenten com una sèrie d'èsters metílics ($n\text{-C}_{22} - n\text{-C}_{28}$) i el més abundant era, l'àcid tetracosanoic ($n\text{-C}_{24}$) (63%). La concentració total d'aquests compostos fou no menyspreable (2959 mg/kg de pes sec) i comparable amb la de sèries com la dels n -alcanols. Com en gairebé totes les sèries, el predomini dels membres de nombre parell d'àtoms de carboni, és aquí també, molt evident.

Només 3 ω -hidroxiàcids ($n\text{-C}_{20} - n\text{-C}_{22}$) foren identificables i de la mateixa manera que s'ha observat en totes les altres plantes estudiades en aquest treball, l'àcid 22-hidroxidocosanoic és el més abundant ($n\text{-C}_{22}$) (88%). D'aquesta manera els membres de nombre parell d'àtoms de carboni, també foren molt més abundants que els homòlegs senars, en realitat només un, el de 21 àtoms de carboni.

La darrera sèrie de compostos alifàtics reconeguts en el TIC són els 1-monoglicèrids, en els que un àcid greixós, s'esterificà en posició 1, a la molècula del glicerol. Els membres de la sèrie inclouen àcids n -alcanoics amb un nombre d'àtoms de carboni comprès entre 14 i 24. El més abundant és el 2,3-dihidroxiopropil palmitat (96%).

Així, es té que, d'una banda, un dels dos màxims de la sèrie dels n -alcanoics, l'àcid tetracosanoic ($n\text{-C}_{24}$) s'esterifica i passa a ser el mode de la distribució dels èsters metílics dels àcids greixosos i de l'altra, l'altre màxim de la sèrie dels n -alcanoics, l'àcid hexadecanoic ($n\text{-C}_{16:0}$), s'esterifica a la molècula de glicerol i esdevé el monoglicèrid més abundant. Altres estudis podrien confirmar aquestes relacions metabòliques en la síntesi de totes tres sèries de compostos.

El fitol (3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecen-1-ol) és molt poc abundant (6 mg/kg de pes sec) i no es detectà la presència dels tres fitadiens abundants que s'ha descrit en els teixits fotosintètics de la major part de les plantes estudiades.

S'han descrit també tres isòmers de la vitamina E, el parell γ_1 - i γ_2 -tocoferol i l' α -tocoferol i aquest darrer, gairebé com en totes les plantes estudiades, fou el més abundant (99%). La concentració d'aquests compostos fou de 806 mg/kg de pes sec.

L'esqualè resulta ser molt abundant (5988,2 mg/kg de pes sec). S'identificaren 4 esterols en les inflorescències del saüc, el colesterol, el campesterol, l'estigmasterol i el β -sitosterol. aquest darrer és el més abundant (87%). La concentració d'aquests compostos fou de 2992 mg/kg de pes sec. També s'identificaren 4 triterpenoides pentacíclics: la β -amirina, l' α -amirina, l'àcid oleanòlic i l'àcid ursòlic. Aquest darrer és el compost més abundant (14020 mg/kg de pes sec) de tots els identificats en l'extracte de les inflorescències del saüc tal i com es pot deduir de l'estudi del cromatograma TIC i la sèrie sencera, la que contribuí més al total de la matèria extreta (20921 mg/kg de pes sec). Aquests resultats són molt semblants als obtinguts per Inoue i Sato (1975) en les fulles del saüc.

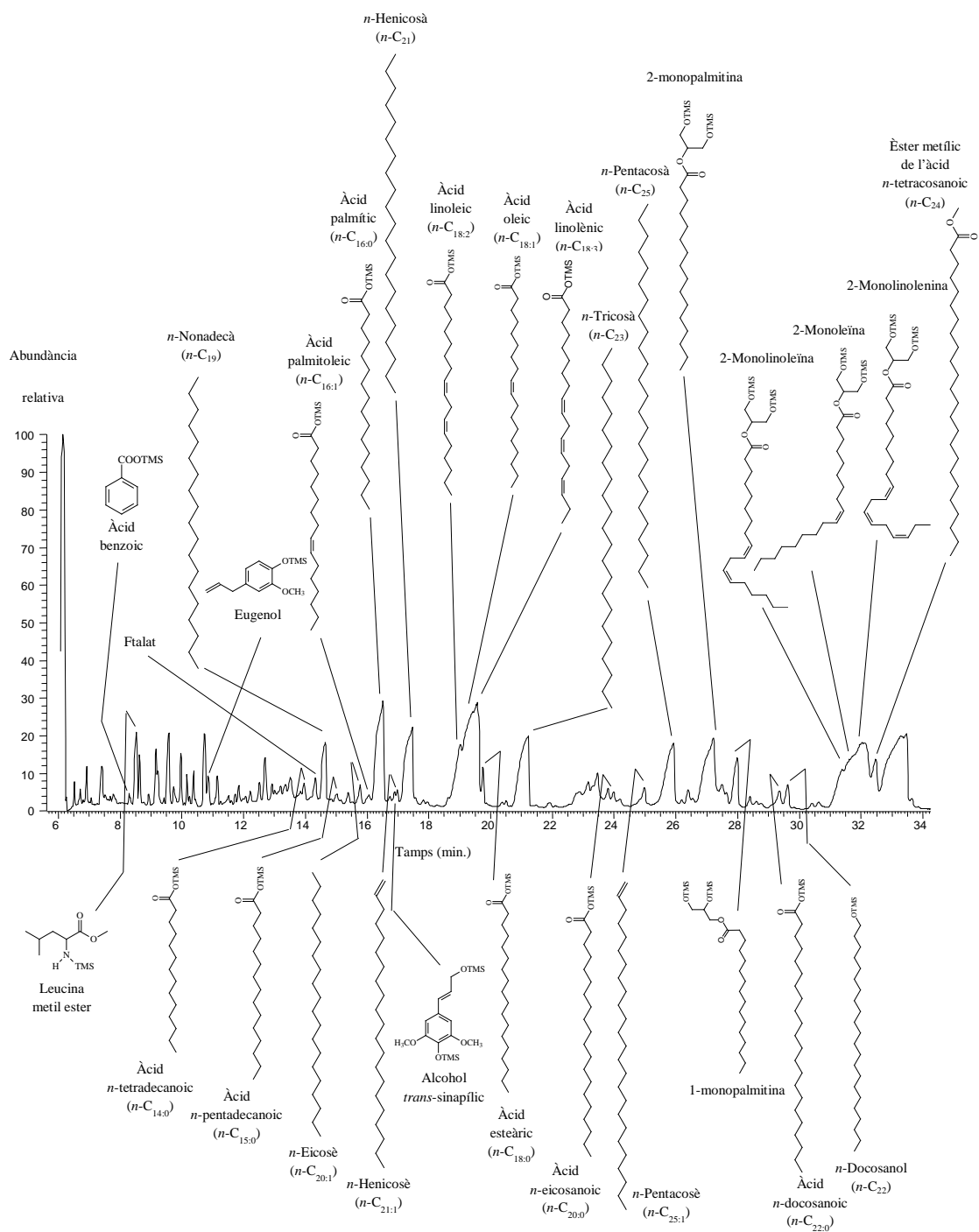


Figura 142. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les inflorescències del saüc (*S. nigra*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

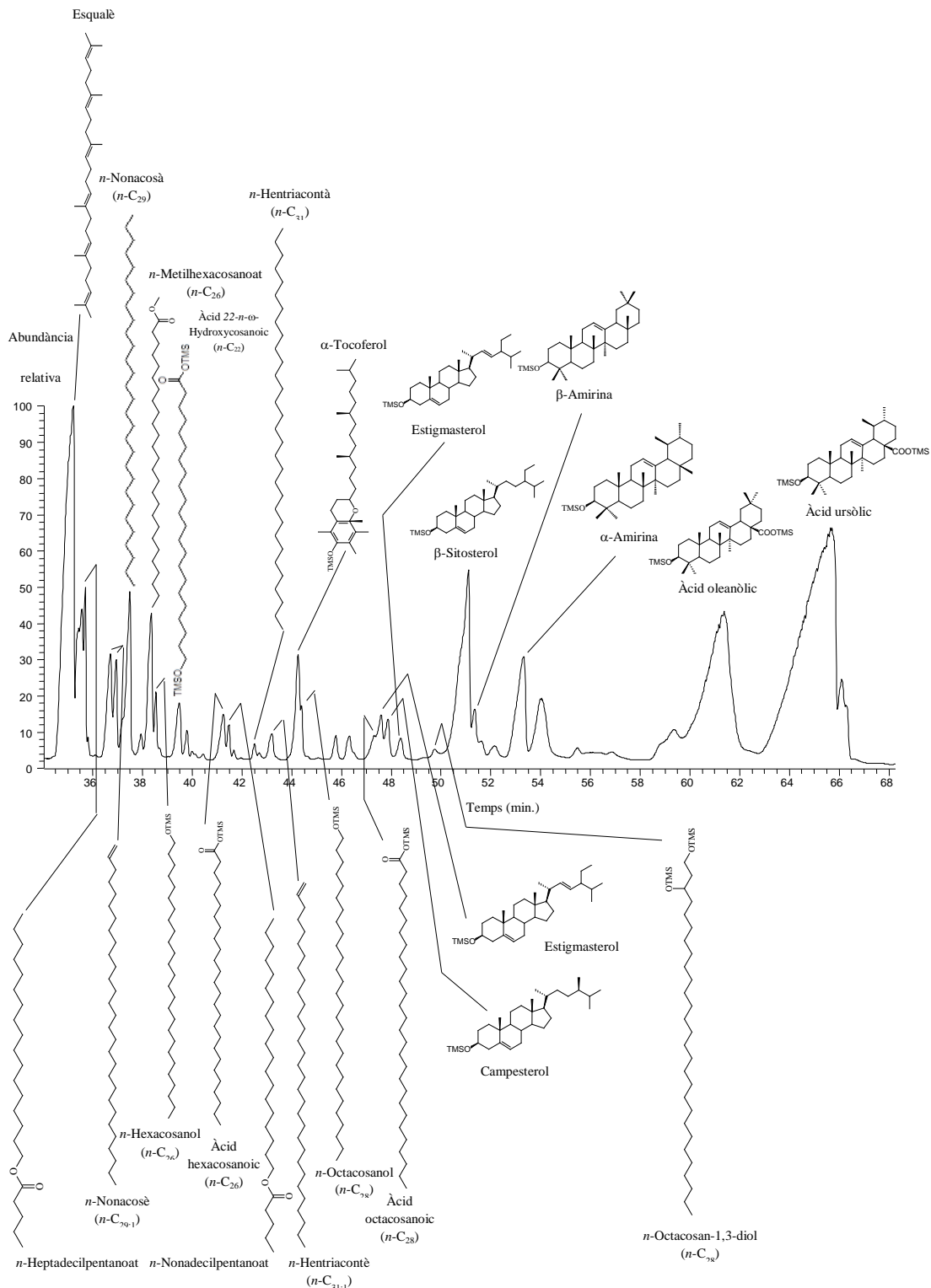


Figura 142. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les inflorescències del saüc (*S. nigra*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

A continuació es mostra de manera resumida els valors de les concentracions de cada família de compostos mesurada en les inflorescències del saüc (*S. nigra*) (Taula 63 i Figura 143).

Taula 63. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les inflorescències del saüc (*S. nigra*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i>-Alcans	22289	22.8
<i>n</i> -Alquens	2654	2.7
<i>n</i> -Alcanols	2640	2.7
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	125	0.1
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	7274	7.4
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	12650	13.0
Èsters metílics dels àcids grassos	2959	3.0
<i>n</i> -Alquilèsters	1096	1.1
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	484	0.5
Àcids <i>n</i> -dicarboxílics	16	0.02
<i>n</i> - ω -Hidroxiacil èsters del glicerol	12	0.01
1-Monoglicèrols saturats	1496	1.5
1-Monoglicèrols insaturats	3400	3.5
2-Monoglicèrols saturats	904	0.9
2-Monoglicèrols insaturats	63	0.08
Fitol	5.5	0.07
Esterols	2992	3.1
Triterpens pentacíclics	20921	21.4
Esqualè	5988	6.1
Tocoferols	807	0.8
Àcids fenòlics i fenols	6813	7.0
Altres metabòlits	1996	2.0
Total	77585	100

Els compostos més abundants de les inflorescències del saüc són els *n*-alcans (22289 mg/kg de pes sec) (23%), seguits dels triterpens pentacíclics (20921 mg/kg de pes sec) (21%), els àcids *n*-alquenoics (12650 mg/kg de pes sec) (13%), els àcids *n*-alcanoics (7274 mg/kg de pes sec) (7%) i els àcids fenòlics i fenols (6813 mg/kg de pes sec) (7%) (Taula 60).

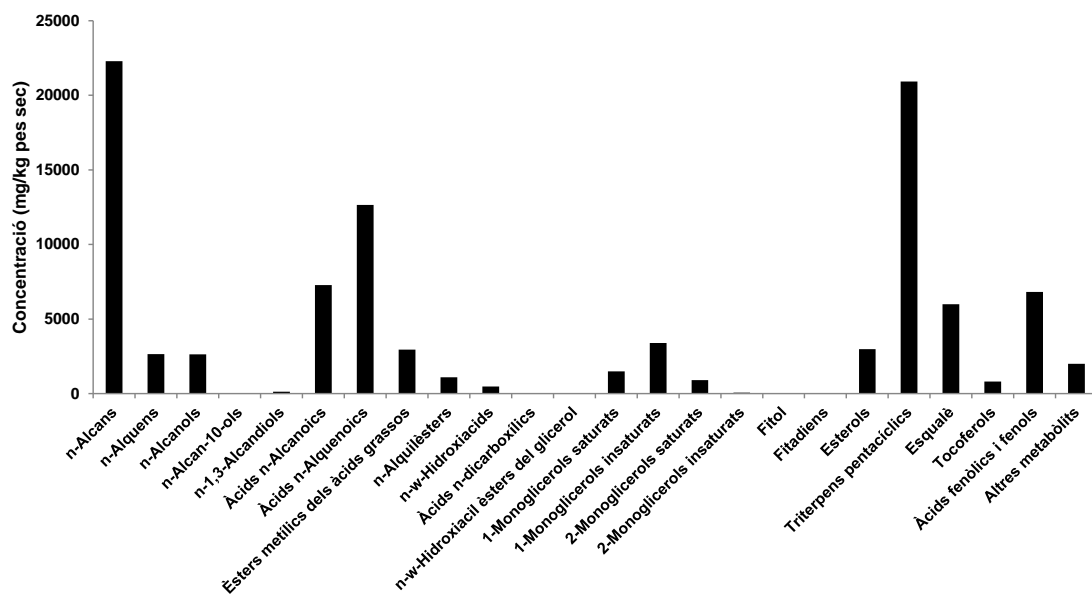


Figura 143. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les inflorescències del saüc (*S. nigra*).

3.1.1.13. Jonc boval (*Scirpus holoschoenus* L.)

Regne Plantes (Plantae), Subregne Plantes vasculars (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Magnoliòfits, les plantes amb flors (Magnoliophyta), Classe Liliòpsids (Liliopsida), Subclasse Hamamelidae, Ordre Poals (Poales), Família Ciperàcies (Cyperaceae), Gènere Scirpus, Espècie Scirpus holoschoenus, el jonc boval.

El jonc boval és una planta macròfita perenne de la família de les Ciperàcies que assoleix una alçada d'1 metre aproximadament (Figura 144).

Pot viure i constitueix una jonquera, en ambients salobres com els aiguamolls litorals i els pantans, i a prop de torrents, rierols, fonts i maresmes, en general també, sobre sòls humits però no inundats.



Figura 144. Aspecte de la tija i la inflorescència del jonc boval (*S. holoschoenus*). (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Morfològicament pot ser fàcilment confós amb els joncs com el jonc marí (*Juncus maritimus*), també estudiat en aquesta tesi, i amb altres joncs, tot i que la tija en el jonc boval és cilíndrica i

buida, i tova, mentre que la dels altres joncs és dura i plena. S'ha estudiat per a fabricar mobiliari i eines, i en la construcció d'habitatges.

Aquesta planta és estudiada perquè des d'un punt de vista fitoquímic ha estat analitzada prèviament molt poques vegades per tal de mirar de demostrar la seva aportació autòctona de matèria orgànica, als sediments i l'aigua dels ambients humits d'aigua dolça com el que també s'estudia en aquesta tesi, el Llac de laminació del campus de la Mediterrània de Castelldefels (Apartat 4.3 del Capítol 4) perquè hi fou prèviament reconeguda tant en el voral com en el seu interior, emergida.

3.1.1.13.1. Tija

la tija del jonc boval és cilíndrica i buida, tova, de manera que es pot esclafir amb els dits.

Els hidrocarburs alifàtics lineals reconeguts en el cromatograma de l'extracte de la tija del jonc boval formen una sèrie homòloga d'onze membres ($n\text{-C}_{21}$ – $n\text{-C}_{33}$) i unimodal que en conjunt és relativament poc abundant (110 mg/kg pes sec) i maximitza en el hentriacontà ($n\text{-C}_{31}$). Els homòlegs de nombre senar d'àtoms de carboni dominaven clarament.

Els alcohols primaris ($n\text{-C}_8$ – $n\text{-C}_{34}$), amb una concentració total de 131 mg/kg pes sec generen una distribució trimodal complexa que maximitza en els n -alcanols $n\text{-C}_{12}$, $n\text{-C}_{22}$ i $n\text{-C}_{32}$.

Els àcids greixosos saturats (131 mg/kg de pes sec) en el rang comprès entre els homòlegs $n\text{-C}_6$ i $n\text{-C}_{32}$ i amb un fort predomini dels homòlegs parells sobre els de nombre senar d'àtoms de carboni són màxims de manera bimodal a $n\text{-C}_{16}$ i $n\text{-C}_{24}$.

Els àcids ω -hidroxialcanoics (n -C₂₀ – n -C₂₆) s'han de considerar minoritaris en la tija d'aquesta planta (14.5 mg/kg de pes sec) i el C_{màx} se situà en l'àcid 22-hidroxidocosanoic.

Els 5 triterpenoides de naturalesa esteroidal identificats en l'extracte de la tija d'aquesta planta foren més abundants (454 mg/kg pes sec) que les sèries de naturalesa alifàtica descrites. Aquests esterols inclogueren els següents: colesterol, campesterol, estigmasterol, β -sitosterol, que fou el C_{màx}, i el corresponent estanol d'aquest darrer (β -sitostanol).

Després dels esterols, els àcids fenòlics i els fenols foren els compostos predominants (348 mg/kg de pes sec) identificats en la tija del jonc boval. Se n'hi reconegueren 25 i el més abundant va ser l'alcohol *trans*-coniferílic seguit de l'àcid benzoic i el resorcinol.

Els compostos més abundants identificats en l'extracte de la tija d'aquesta planta es mostren a continuació en el cromatograma del Corrent Total de Ions (CTI) en el que s'hi ha inscrit el seu nom i s'acompanyen del dibuix de la seva estructura molecular (Figura 145).

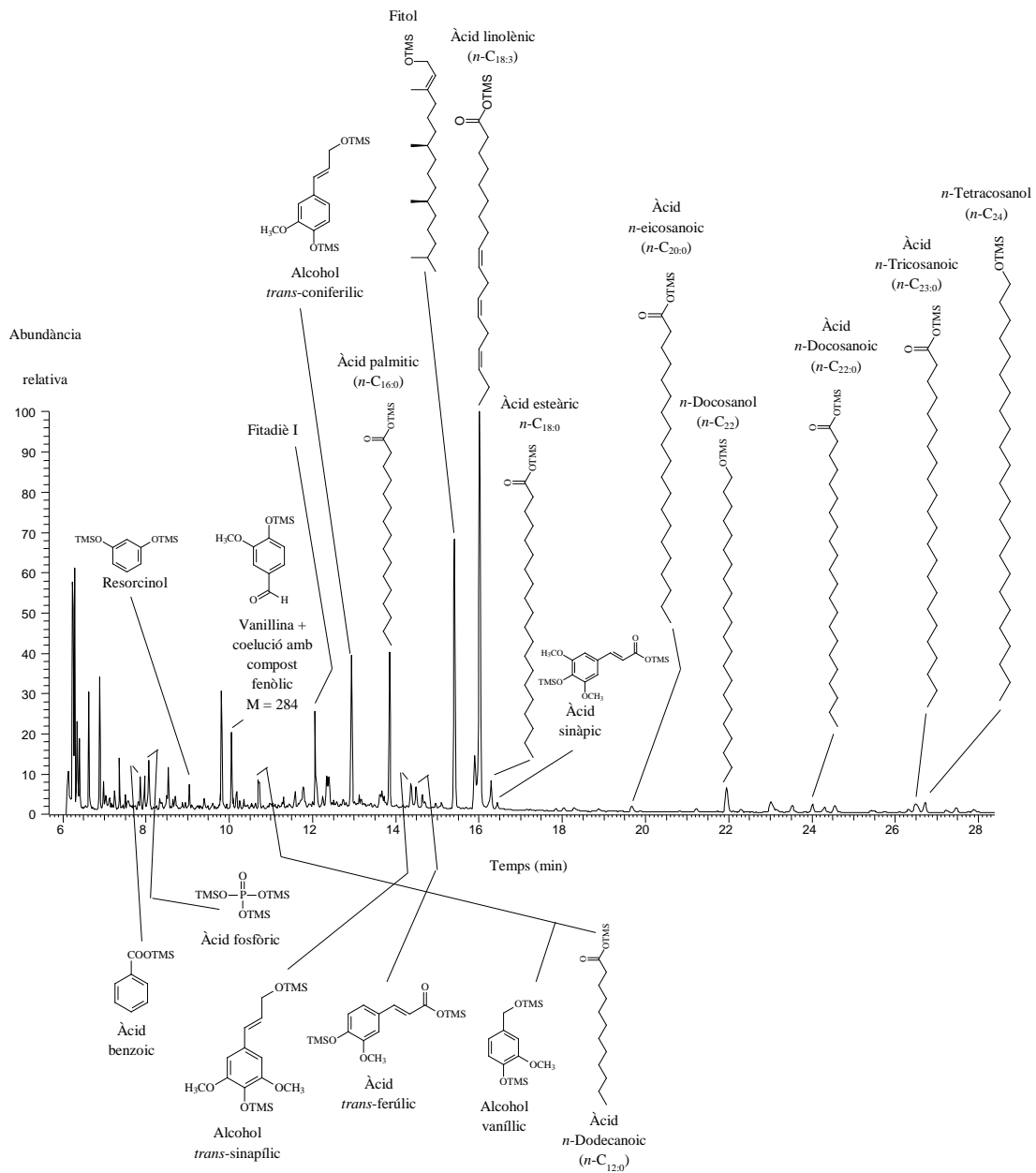


Figura 145. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les de la tija del jonc boval (*S. holoschoenus*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

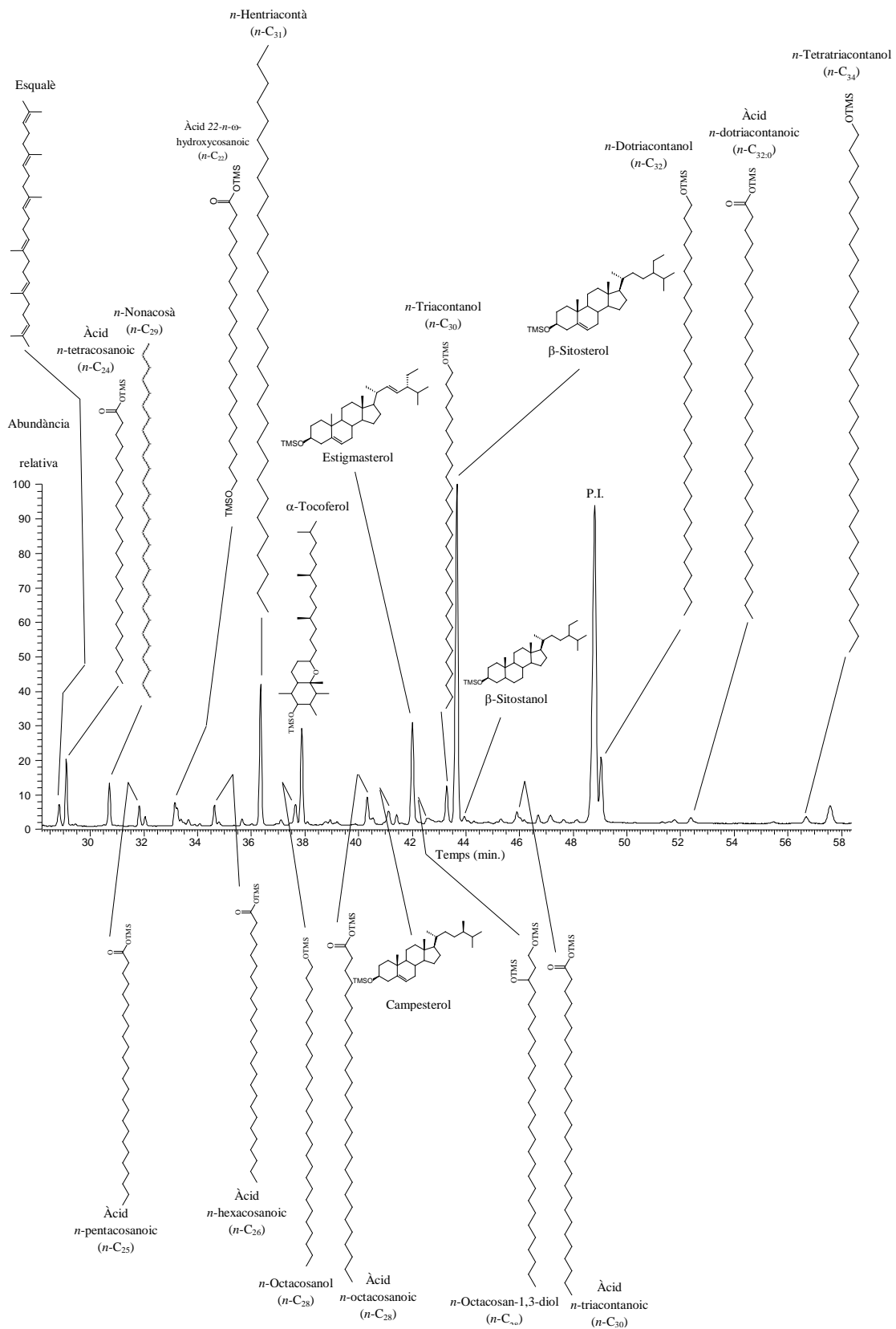


Figura 145. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les de la tija del jonc boval (*S. holoschoenus*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. La

concentració de cadascuna de les classes de compostos identificada es presenta a continuació a través d'una taula i un histograma de freqüències (Taula 64 i Figura 146).

Taula 64. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en la tija del jonc boval (*S. holoschoenus*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	110	6.5
<i>n</i> -Alcanols	131	7.7
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	11	0.6
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	182	10.8
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	254	15.0
<i>n</i> -Alcanals	3.8	0.2
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	14	0.8
Àcids <i>n</i> -dicarboxílics	0.8	0.05
<i>n</i> -Metilcetones	4.6	0.3
<i>n</i> -Alcanamides	0.6	0.03
<i>n</i> -Alquenamides	5.9	0.3
<i>n</i> - ω -Hidroxiacil èsters del glicerol	1	0.1
1-Monoglicèrols saturats	9	0.6
1-Monoglicèrols insaturats	9	0.5
2-Monoglicèrols saturats	7	0.4
2-Monoglicèrols insaturats	3	0.2
Fitol	33	1.9
Fitadiens	44	2.6
Esterols	455	26.9
Esqualè	11	0.6
Tocoferols	50	2.9
Àcids fenòlics i fenols	214	12.7
Altres metabòlits	137	8.1
Total	1692	100

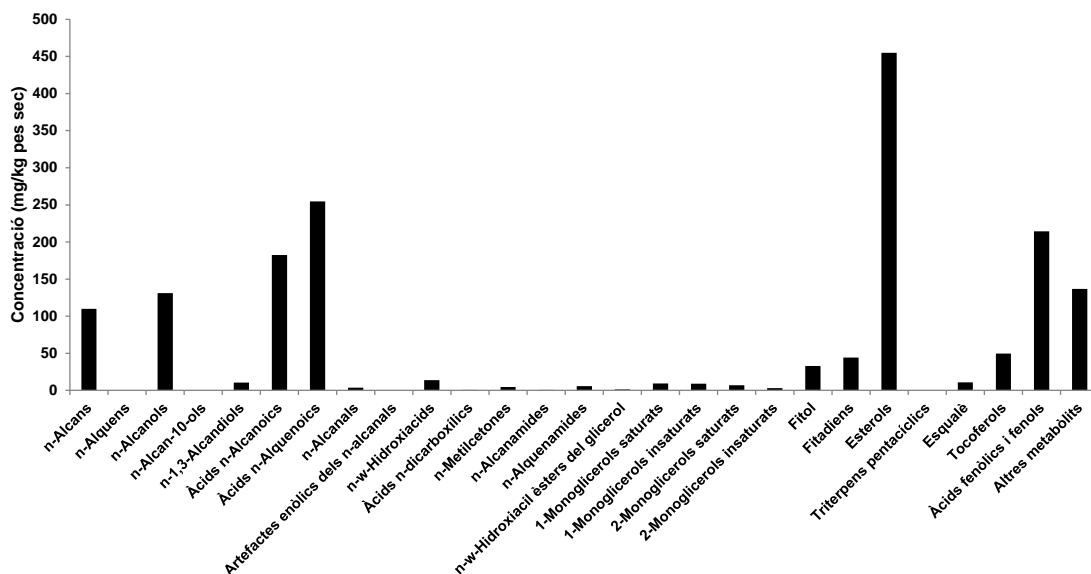


Figura 146. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en la tija del jonc boval (*S. holoschoenus*).

3.1.1.13.2. Inflorescències

Les inflorescències consisteixen en espiguetes reunides en glomèruls que són esfèrics i de color marró i es desenvolupen molt característicament al capdamunt de peduncles.

Els compostos més abundants identificats en l'extracte de les inflorescències del jonc boval es mostren a continuació en el cromatograma del Corrent Total de Ions (CTI) (Figura 147).

Les infructescències del jonc boval contenen 17 hidrocarburs lineals ($n-C_{17}$ – $n-C_{33}$) que es distribuïen de manera unimodal de manera que el màxim de la distribució se situava en el nonacosà ($n-C_{29}$) (28%). La concentració d'aquests compostos en aquests estructures de la planta fou molt gran 3667 mg/kg de pes sec. El predomini de la sèrie correspon als membres de nombre senar d'àtoms de carboni tot i que l'octacosà ($n-C_{28}$) i el triacontà ($n-C_{30}$) són també, molt abundants.

A més a més dels *n*-alcans, s'ha reconegut, en els fruits del jonc boval, una sèrie de *n*-alquens ($n\text{-C}_{15:1} - n\text{-C}_{33:1}$) en la que el màxim de la sèrie està desplaçat cap a la dreta quan el comparem amb el d'aquella i situat en el tritriacontè ($n\text{-C}_{33:1}$) (22%). En realitat hi ha 4 isòmers d'aquest alquè monoinsaturat de 33 àtoms de carboni i tres d'ells són els homòlegs més abundants. Tots ells en conjunt també eren força abundants (1569 mg/kg de pes sec). Com en el cas dels *n*-alcans, el predomini, en la distribució, era dels membres de nombre senar d'àtoms de carboni. De fet, no es pot identificar cap alquè de nombre parell d'àtoms de carboni. Aquesta circumstància obre interessants possibilitats relacionades amb la síntesi metabòlica d'aquests compostos perquè d'alguna manera evita la formació d'aquests homòlegs parells.

La sèrie alifàtica dels *n*-alcanols ($n\text{-C}_7 - n\text{-C}_{34}$) és menys abundant (1303 mg/kg de pes sec) que la dels *n*-alcans i la dels *n*-alquens però més complexa en el sentit que mostrava, com en el cas de la tija d'aquesta planta, 3 màxims situats en el dodecanol ($n\text{-C}_{12}$), el docosanol ($n\text{-C}_{22}$) i el octacosanol ($n\text{-C}_{28}$) sent però, alhora, aquest darrer, més abundant (28%). En realitat, és la regió del perfil dominada pels homòlegs que flanquegen l'octacosanol, la que inclou els més abundants.

Els àcids greixosos saturats ($n\text{-C}_6 - n\text{-C}_{30}$) generen una distribució aparentment encara més complexa que la dels *n*-alcanols. En la regió baixa de l'histograma s'hi detecta la presència d'homòlegs de cadena curta amb una concentració no menyspreable i el més abundant dels quals, de cadena amb un nombre senar d'àtoms de carboni, és l'àcid undecanoic ($n\text{-C}_{11}$). A meitat de la distribució els homòlegs àcids pentadecanoic ($n\text{-C}_{15}$) i hexadecanoic ($n\text{-C}_{16}$), també destaquen. De tota manera, és, més amunt, on s'acumulen els membres més abundants de la sèrie i aquí hi trobem el màxim global de la distribució, l'àcid tetracosanoic ($n\text{-C}_{24}$) (18,6%). El predomini dels membres de cadena parell d'àtoms de carboni és, quan estudiem la distribució en el seu conjunt, clar, però petites distorsions en aquest sentit s'observen, com s'ha dit, en la zona on hi ha els àcids *n*-alcanoics de cadena més curta. La concentració total d'aquests compostos és més gran que la de les altres sèries comentades fins ara. Aquesta sèrie es constituïu com la família més abundant de compostos continguts en els teixits de les infructescències del jonc boval (5440 mg/kg de pes sec).

Els *n*- ω -hidroxiàcids (*n*-C₄ – *n*-C₂₈), poc abundants (250,7 mg/kg de pes sec) es distribueixen de manera que el màxim és l'àcid 22-hidroxidocosanoic (*n*-C₂₂) (53%). el predomini dels homòlegs de nombre parell d'àtoms de carboni, també és intens.

5 membres (*n*-C₂₆ – *n*-C₃₀) d'una sèrie poc abundant (97 mg/kg de pes sec) de *n*-1,3-diols el més present dels quals era de de 28 àtoms de carboni (*n*-C₂₈) (65%). Els homòlegs amb un nombre d'àtoms de carboni parell, també eren més abundants en aquesta sèrie.

La darrera sèrie de compostos alifàtics reconeguda en el cromatograma TIC de l'extracte dels fruits del jonc boval consistia en un conjunt d'èsters d'àcids greixosos saturats amb la molècula de glicerol en posició 1 (*n*-C₁₄ – *n*-C₂₈). És interessant que la distribució era bimodal amb dos màxims situats en els homòlegs 1-monopalmitina (*n*-C₁₆) (53%) i aquell que té un àcid *n*-alcanoic de 22 àtoms de carboni esterificat al glicerol (12%) tot i que el que tenia l'àcid tetracosanoic (*n*-C₂₄) també és força abundant (11%). La concentració total de la sèrie és inferior a la de les altres (204 mg/kg de pes sec).

El fitol és aquí, menys abundant (14 mg/kg de pes sec) que en la tija. S'han identificat tres fitadiens i l'isòmer que hem anomenat I, és el més abundant.

Es detecta la presència de 3 isòmers de la vitamina E, els isòmers γ_1 -, γ_2 - i α -tocoferol i aquest darrer és el més abundant (96%). La concentració suma de la de tots tres és de 221 mg/kg de pes sec.

S'han identificat 5 esterols, el colesterol, el campesterol, l'estigmasterol, el β -sitosterol i el Δ^5 -avenasterol. El més abundant és el β -sitosterol (84%) de la mateixa manera que s'ha observat en l'extracte de la tija d'aquesta mateixa planta.

A continuació es resumeix la informació quantitativa que ha permès caracteritzar des d'un punt de vista composicional les inflorescències de la planta del saüc a través d'una taula que mostra la concentració total de cadascuna de les famílies de compostos identificades i el percentatge que representa (Taula 65 i Figura 148).

Taula 65. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les inflorescències del jonc boval (*S. holoschoenus*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	3667	19.1
<i>n</i> -Alquens	1600	8.3
<i>n</i> -Alcanols	1304	6.8
<i>n</i> -Alcan-10-ols	30	0.2
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	97	0.5
Àcids <i>n</i>-Alcanoics	5220	27.2
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	103	0.5
<i>n</i> -Alcanals	1539	8.0
Artefactes enòlics dels <i>n</i> -alcanals	103	0.5
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	216	1.1
Àcids <i>n</i> -dicarboxílics	54	0.3
<i>n</i> -Metilcetones	32	0.2
<i>n</i> - ω -Hidroxiacil èsters del glicerol	38	0.2
1-Monoglicèrols saturats	204	1.1
1-Monoglicèrols insaturats	90	0.5
2-Monoglicèrols saturats	179	0.9
2-Monoglicèrols insaturats	37	0.2
Fitol	14	0.1
Fitadiens	22	0.1
Esterols	3359	17.5
Triterpens pentacíclics	327	1.7
Esqualè	49	0.3
Tocoferols	221	1.1
Àcids fenòlics i fenols	521	2.7
Altres metabòlits	150	0.8
Total	77585	100

La classe de compostos més abundant en les inflorescències del jonc boval (*S. holoschoenus*) són els àcids *n*-alcanoics (5220 mg/kg de pes sec) (27%) i després els *n*-alcans (3667 mg/kg de pes sec) (19%) i els esterols (3359 mg/kg de pes sec) (17%).

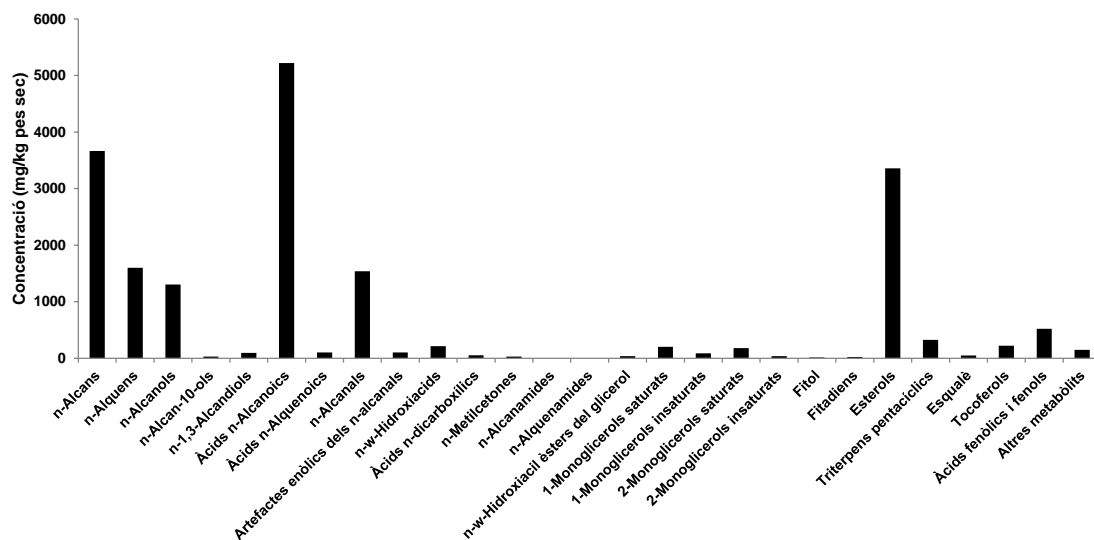


Figura 148. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les inflorescències en la tija del jonc boval (*S. holoschoenus*).

3.1.1.14. Tamariu o gatell (*Tamarix canariensis* Willd.)

Regne Plantes (Plantae), Subregne Plantes vasculars (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Magnoliòfits, les plantes amb flors (Magnoliophyta), Classe Magnoliòpsids, Subclasse Hamamelidae, Ordre Caryophyllales, Família Tamaricaceae, Gènere Tamarix, Espècie Tamarix canariensis, el gatell o tamariu

El tamariu és un petit arbre de la família de les Tamaricàcies que viu en àrees mediterrànies occidentals i a les Illes Canàries. Es desenvolupa bé en sòls salins del litoral i de l'interior, a prop de llocs humits.

Té unes branques de color porpra o vermellós. Floreix entre els mesos de març i maig (Figura 149). Les flors tenen un color rosa i es desenvolupen en les parts joves de la planta.



Figura 149. Aspecte dels branquillons i les inflorescències del gatell (*T. canariensis*). (Fotografia: Herbari de la universitat de les Illes Balears).

Aquesta planta fou estudiada per tal de provar de reflectir la seva contribució en termes d'aportació de matèria orgànica, als sediments i l'aigua dels ambients humits salins com el que també s'estudia en aquesta tesi, el Torrent Salat d'Horta d'Avinyó (Apartat 4.1. del Capítol 4).

Les fotografies següents corresponen a l'individu d'aquesta planta del qual es van recollir les mostres (Figura 150).



Figura 150. Detall de les branques de l'individu de gatell (*T. canariensis*) mostrejat en el Torrent Salat d'Horta d'Avinyó (Bages).

3.1.1.14.1. Fulles

Les fulles contenen unes glàndules que secreten la sal que prèviament han incorporat del medi en què viuen. Les fulles i els branquillons de la mostra analitzada (Figura 151) s'ensenyà a sota. Les branques marrons es varen descartar i només les més tendres i de color verd foren processades.



Figura 151. Aspecte de les mostres de branques i branquillons, amb les fulles, del tamariu (*T. canariensis*) que varen ser analitzades.

En les fulles d'aquesta planta, s'hi ha identificat dues sèries de compostos alquilbenzènics, els *n*-alquilresorcínols i *n*-alquilguaiacols, molt abundants, que dominen el cromatograma de l'extracte foliar.

Descrits principalment en espècies de cereals, els 1,3-dihidroxí-5-*n*-alquilbenzens (Figura 152) són presentats en aquesta tesi per primera vegada en una en una planta en la que hi són els compostos més abundants, el gatell o tamariu (*T. canariensis*).

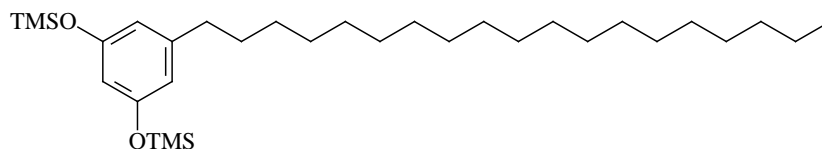


Figura 152. Estructura molecular dels alquilresorcinols. Es mostra la de l'homòleg 5-*n*-nonadecilresorcinol (*n*-C₁₉).

D'altra banda, s'ha descrit també, en la mateixa planta, per primera vegada com a compostos naturals, una altra sèrie homòloga, els 5-*n*-alquil-*m*-guaiacols estructuralment semblants als alquilresorcinols (Figura 153).

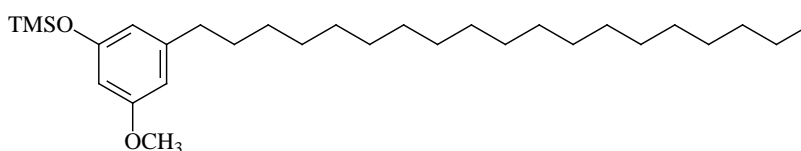


Figura 153. Estructura molecular dels alquilguaiacols. Es mostra la de l'homòleg 1-hidroxi-3-metoxi-5-*n*-nonadecilguaiacol (*n*-C₁₉).

A continuació es mostra la distribució d'ambdues classes de compostos (Figura 154). Els homòlegs en els que la cadena alquíllica lateral té 21 àtoms de carboni són en ambdós casos els més abundants.

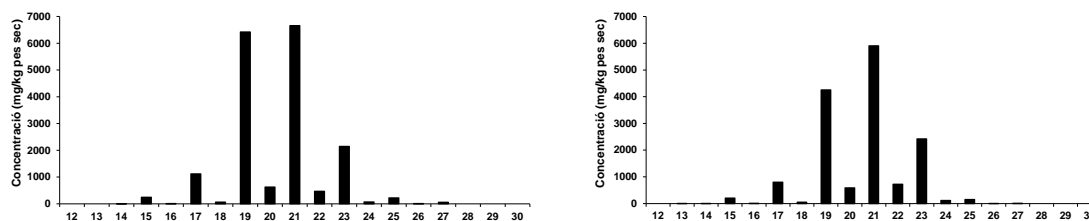


Figura 154. Histograma dels 5-*n*-alquilresorcinols (a) i dels 5-*n*-alquil-*m*-guaiacols (b) continguts en les fulles del tamariu (*T. canariensis*). Els números en les abscisses es refereixen a la longitud de la cadena lateral hidrocarbonada.

A sota (Figura 155) es mostra els EM-IE (70 eV) i la informació estructural de la nova sèrie de 5-*n*-alquil-*m*-guaiacols extrets de les fulles del *T. canariensis* a través dels següents homòlegs

amb els següents nombres d'àtoms de carboni, tant senars com parells: $n\text{-C}_{15:0}$ (A), $n\text{-C}_{17:0}$ (B), $n\text{-C}_{19:0}$ (C), $n\text{-C}_{20:0}$ (D), $n\text{-C}_{21:0}$ (E), $n\text{-C}_{22:0}$ (F), $n\text{-C}_{23:0}$ (G), $n\text{-C}_{24:0}$ (H) i $n\text{-C}_{25:0}$ (I) que hi estan representats pels pics ió molecular a m/z 406, 434, 462, 476, 490, 504, 518 i 532, respectivament. L'estructura del $n\text{-C}_{21:0}$, l'homòleg més abundant, també es presenta.

Fins a l'actualitat, l'estudi de la fragmentació de compostos amb pic base a m/z 210 no s'ha fet perquè no ha tampoc a estat mai documentada en la literatura la presència d'aquests compostos en la naturalesa; aquest és doncs el primer treball que descriu aquests derivats alquilbenzens en plantes de la família Tamaricaciàcies.

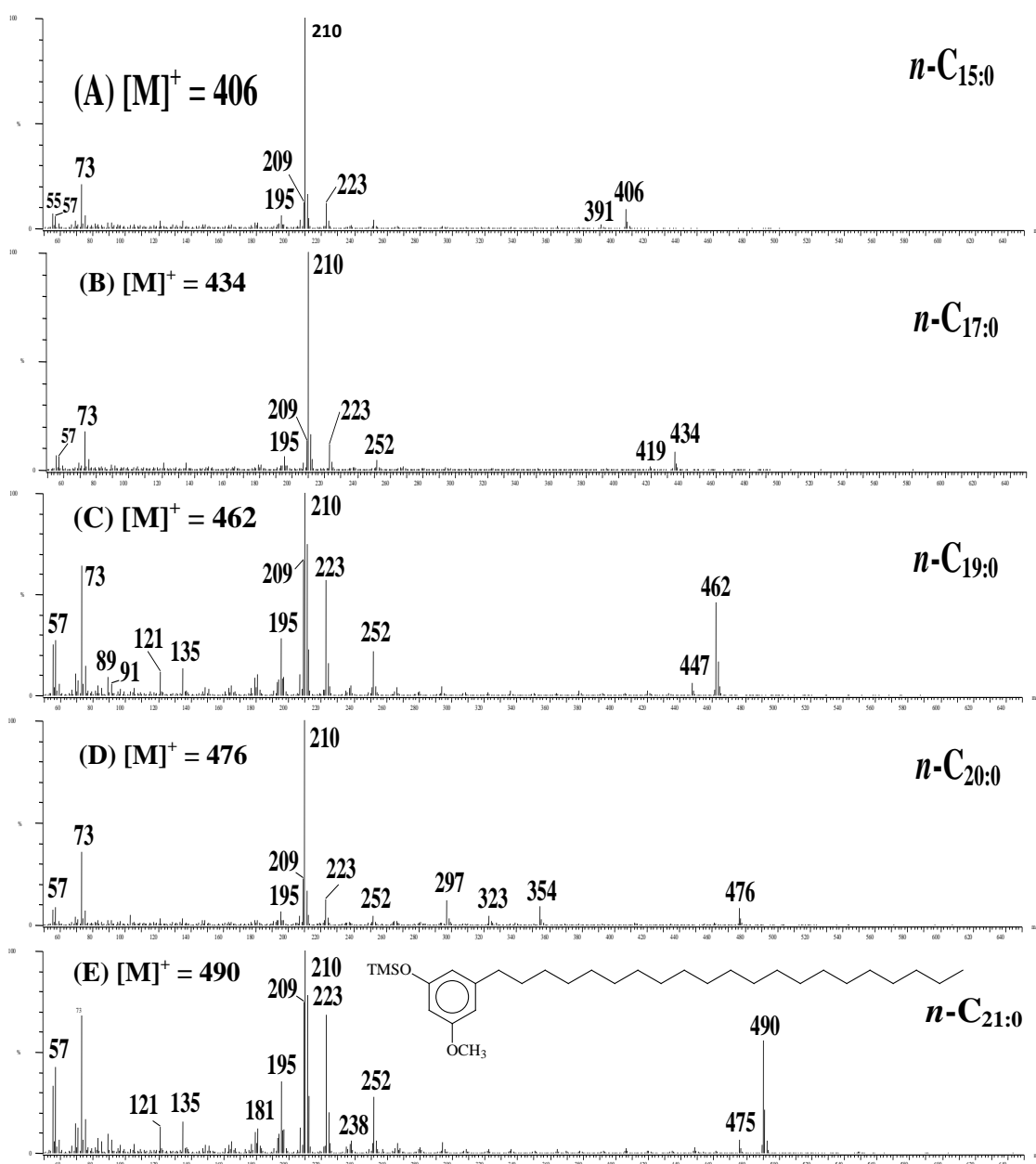


Figura 155. EM-IE (70 eV) dels 5-*n*-alquil-*m*-guaiacols extrets de les fulles del *T. canariensis* dels homòlegs: *n*-C_{15:0} (A), *n*-C_{17:0} (B), *n*-C_{19:0} (C), *n*-C_{20:0} (D), *n*-C_{21:0} (E), *n*-C_{22:0} (F), *n*-C_{23:0} (G), *n*-C_{24:0} (H) i *n*-C_{25:0} (I) que tenen els pics ió molecular a *m/z* 406, 434, 462, 476, 490, 504, 518 i 532, respectivament. L'estructura del *n*-C_{21:0}, l'homòleg més abundant, també es presenta.

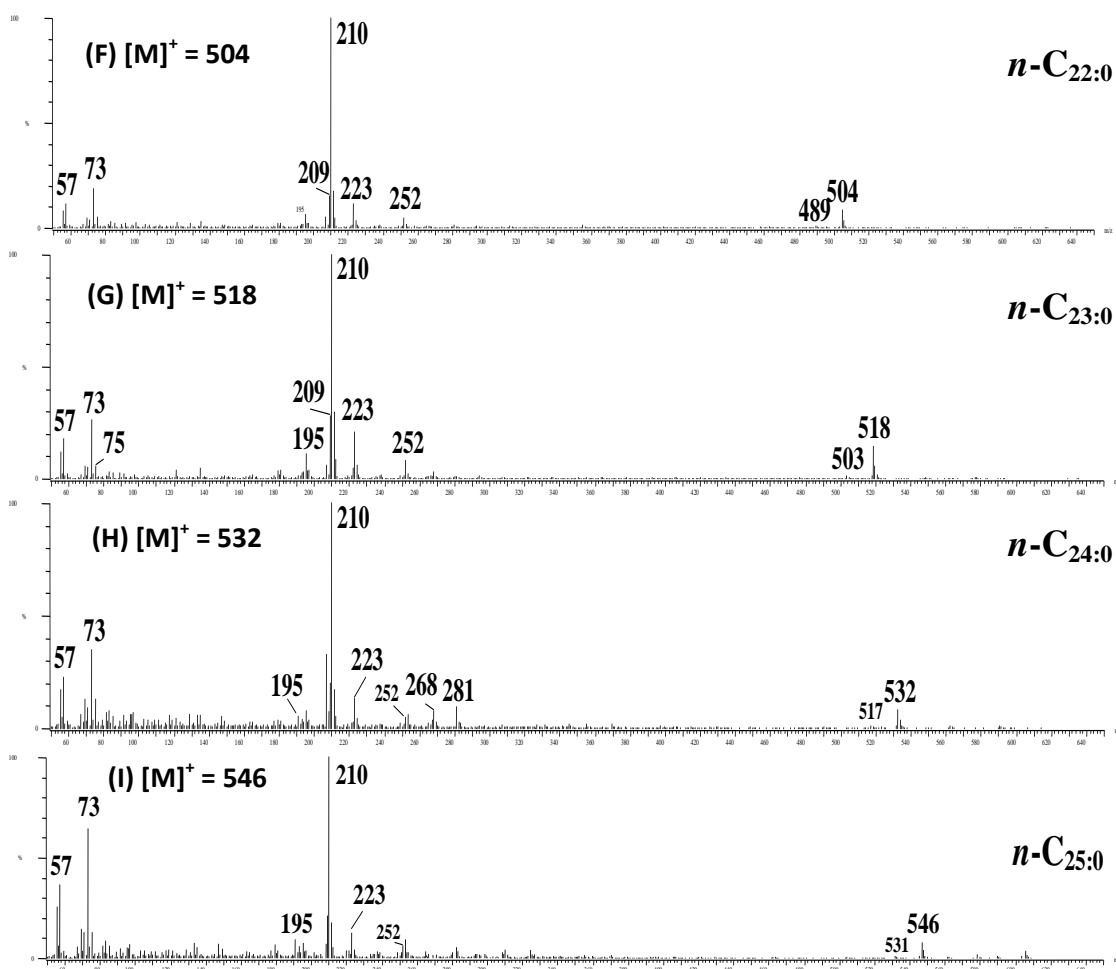


Figura 155. (Cont.)

Els detalls de la descripció espectrofotomètrica d'aquestes dues sèries homòlogues de compostos es discuteixen en l'article Basas-Jaumandreu *et al.* (2014) que s'ha inclòs en l'Annex d'aquesta tesi.

A continuació (Figura 156) es presenta el cromatograma del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles d'aquesta planta, dividit en dues parts.

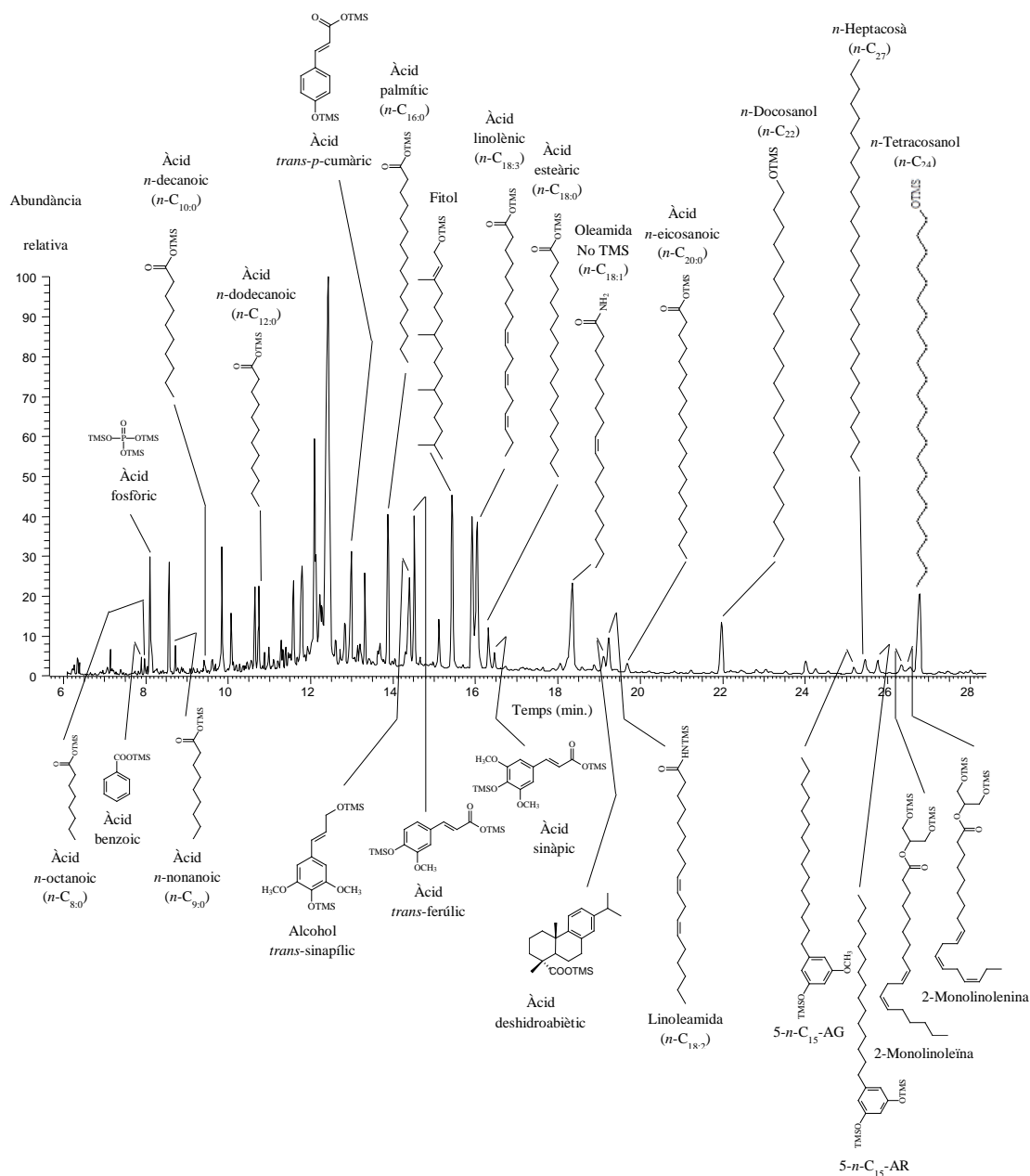


Figura 156. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles del tamariu (*T. canariensis*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. AR =

n-alquilresorcinol, AG = *n*-alquilguaiacol. En els alcohols secundaris: *X-n-C_y-ol*, *X*, posició del grup hidroxil, *y*, nombre d'àtoms de carboni.

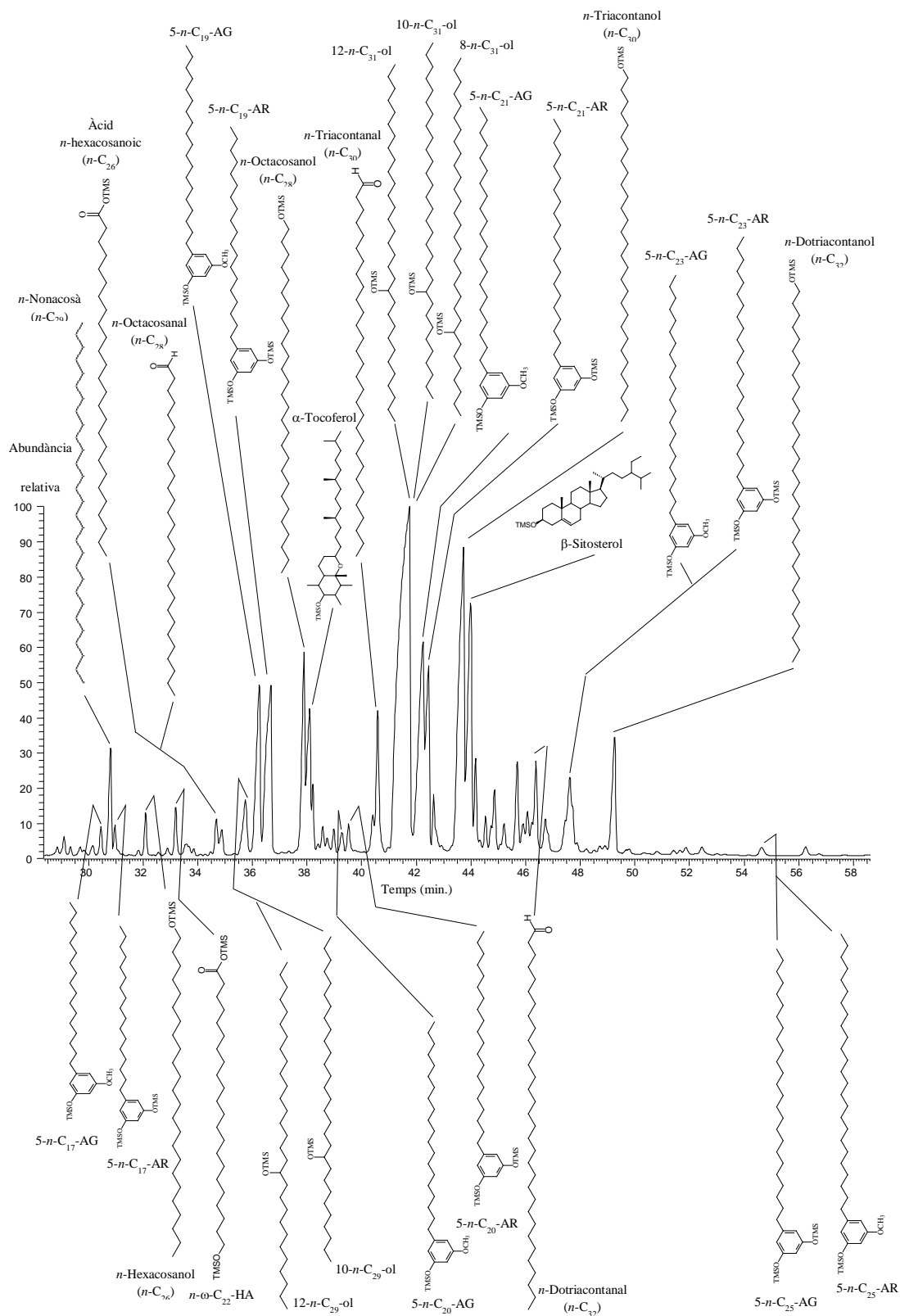


Figura 156. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles del tamariu (*T. canariensis*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern. En els alcohols secundaris: X-*n*-C_y-ol, X, posició del grup hidroxil, y, nombre d'àtoms de carboni. AR = *n*-Alquilresorcinol, AG = *n*-Alquilguaiacol.

En la taula i la figura següents, es resumeixen els resultats quantitius de l'avaluació de l'extracte de les fulles del tamariu (Taula 66 i Figura 157).

Taula 66. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles del tamariu (*T. canariensis*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	7195	3.7
<i>n</i> -Alcanols	35656	18.2
<i>n</i> -Alcan-14-ols	423	0.2
<i>n</i> -Alcan-13-ols	161	0.1
<i>n</i>-Alcan-12-ols	41850	21.3
<i>n</i> -Alcan-11-ols	309	0.2
<i>n</i> -Alcan-10-ols	3211	1.6
<i>n</i> -Alcan-9-ols	13	0.01
<i>n</i> -Alcan-8-ols	806	0.4
<i>n</i> -Alcan-7-ols	60	0.03
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	306	0.2
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	11682	6.0
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	1792	0.9
<i>n</i> -Alcanals	6112	3.1
Artefactes enòlics dels <i>n</i> -alcanals	483	0.2
<i>n</i> - ω -Hidroxiacids	1489	0.8
<i>n</i> -Metilcetones	104	0.05
<i>n</i> -Alcanamides	391	0.2
<i>n</i> -Alquenamides	3149	1.6
1-Monoglicerols saturats	123	0.06
1-Monoglicerols insaturats	10	0.005
2-Monoglicerols saturats	72	0.04
2-Monoglicerols insaturats	164	0.08
Fitol	1140	0.6
Fitadienes	3360	1.7
Esterols	18306	9.3
Esqualè	285	0.1
Tocoferols	5584	2.8
Àcids fenòlics i fenols	16823	8.6
<i>n</i> -Alquiiresorcinols	18141	9.2
<i>n</i> -Alquilguaiacols	15233	7.8
Altres metabòlits	1645	0.8
Total	196083	100

Els compostos més abundants de les fulles del tamariu són els alcohols secundaris en els que la posició del grup hidroxil és l'àtom de carboni número 14 de la cadena hidrocarbonada (41850 mg/kg de pes sec) (21%). La resta de classes d'alcohols secundaris són molt menys abundants. Són també molt freqüents en les teixits estudiats d'aquesta planta, els *n*-alcanols (35656 mg/kg de pes sec) (18%).

A més a més, els *n*-alquilresorcinols (18141 mg/kg de pes sec) (9%) no han estat descrits en gaires plantes diferents dels cereals i els *n*-alquilguaiacols es presenten aquí per primera vegada com compostos naturals (15233 mg/kg de pes sec) (8%).

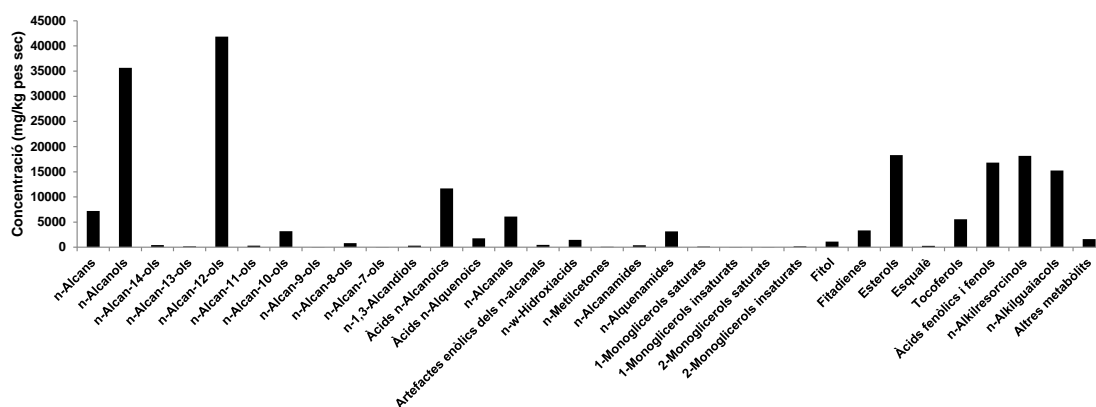


Figura 157. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles del tamariu (*T. canariensis*).

En l'Annex d'aquesta tesi, s'hi inclou el contingut de l'article “Basas-Jaumandreu, J., López, J., de Las Heras, F.X.C., 2014. Resorcinol and *m*-guaiacol alkylated derivatives and asymmetrical secondary alcohols in the leaves from *Tamarix canariensis*. Phytochemistry Letters 10, 240-248.” tal i com ha estat publicat.

3.1.1.15. Om (*Ulmus minor* Mill.)

Regne Plantes (Plantae), Subregne Plantes vasculars (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Magnoliòfits, les plantes amb flors (Magnoliophyta), Classe Magnoliòpsids, Subclasse Hamamelidae, Ordre Urticales o Rosales, Família Ulmaceae, Gènere Ulmus, els oms (Ulmus), Espècie Ulmus minor, l'om.

L'om és un arbre de la família de les Ulmàcies que té una distribució fitogeogràfica essencialment eurosiberiana. Forma omedes acompanyat pel freixe, l'àlber i el salze.

Presenta normalment, una capçada densa, pot assolir una alçada de fins a 30 m i quan l'individu és madur aquesta té una forma irregular. Tot i considerar-se un membre característic del bosc de ribera en el que la major part de les plantes que hi habiten de manera obligada atès que es caracteritzen per tenir una demanda hídrica molt elevada, l'om és una de les plantes d'aquest tipus d'ambients més resistent a la manca d'humitat edàfica. Tolera l'ombra però requereix força llum, resisteix les temperatures baixes i és indiferent a la naturalesa química del sòl.

La flor és petita i vermellosa i verda. Floreix entre els mesos de febrer i abril. El fruit és una sàmara que madura a l'abril quan encara les fulles no han brotat. La llavor és transportada pel vent.

Aquest arbre s'ha vist afectat des de fa dècades per la grafiosi. Aquesta malaltia resulta de la infecció de l'arbre per un fong, l'*Ophiostoma novo-ulmi*, que estén les hifes a través dels vasos del xilema.

Aquesta planta fou estudiada en aquest treball perquè és un dels arbres contribuïdors a la matèria orgànica que s'incorpora a la columna d'aigua i als sediments dels sistemes aquàtics d'aigua dolça com els rius o els llacs.

3.1.1.15.1. Fulles

Les fulles són caduques i simples, disposades de manera alterna i tenen unes dimensions de 3-12 cm de longitud i 2-5 cm d'amplada, amb una forma el·líptica i el marge doblement dentat i característicament asimètric a la base. Són ovades, tenen un limbe de 3 a 12 cm de longitud i un marge dentat (Figura 158).



Figura 158. Aspecte de les fulles de l'om (*U. minor*). (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

Les fulles de l'om són estacionalment caduques, de manera que cauen al terra o a l'aigua dels sistemes aquàtics a prop dels quals viuen, a l'hivern.

En el cromatograma següent, dividit en dos trossos, s'hi identifiquen els principals compostos que constitueixen les fulles de l'om (Figura 159). El compost més abundant de l'extracte de les fulles de l'om és l'àcid palmític ($n\text{-C}_{16:0}$) seguit d'una mescla que coelueix d'àcids greixosos insaturats que inclou l'àcid linolènic ($n\text{-C}_{18:3}$) i varis àcids di- i monoinsaturats de 18 àtoms de carboni ($n\text{-C}_{18:1}$ i $n\text{-C}_{18:2}$). El fitol, com a totes les parts verdes de les plantes superiors, també hi és molt present.

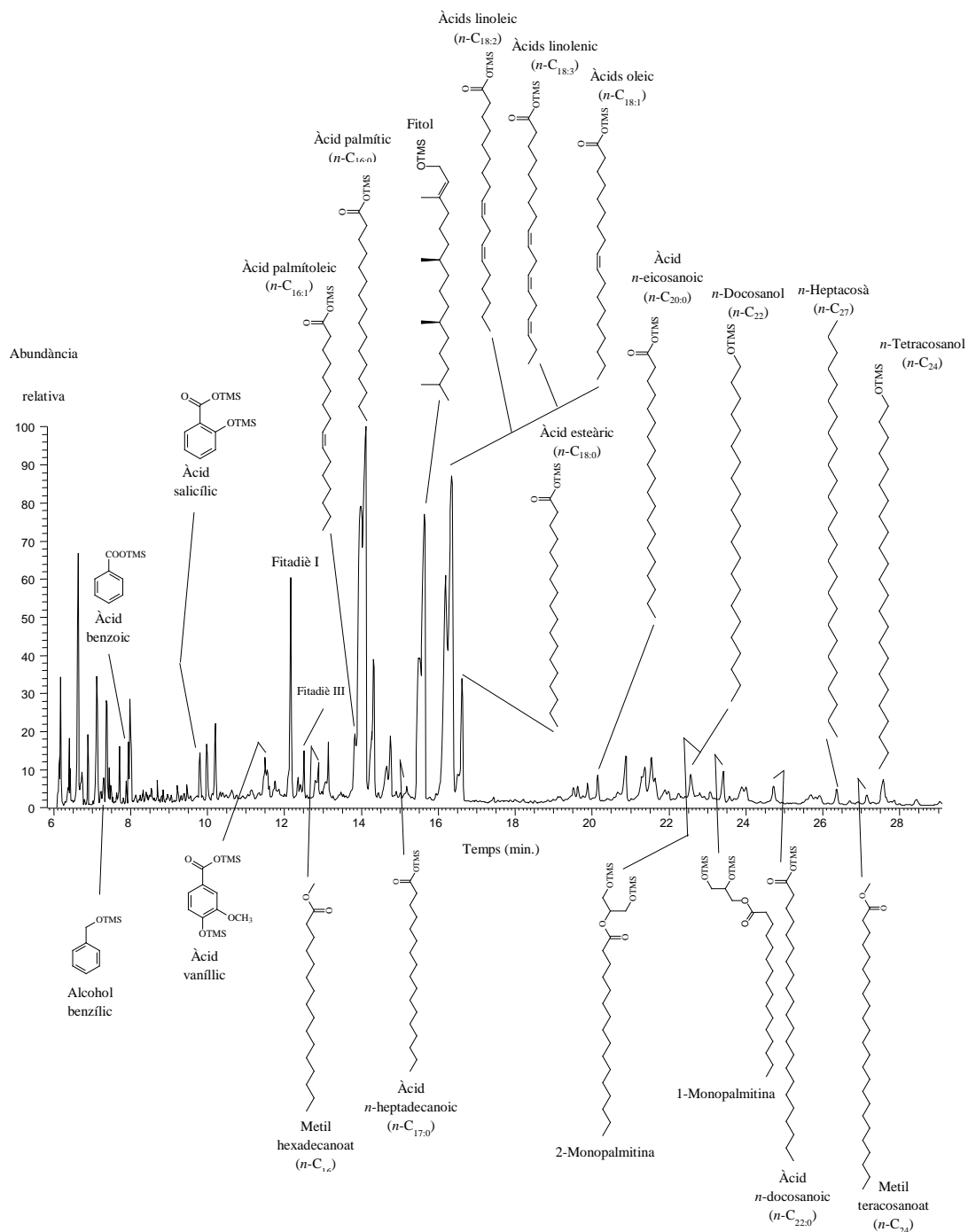


Figura 159. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de l'om (*U. minor*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

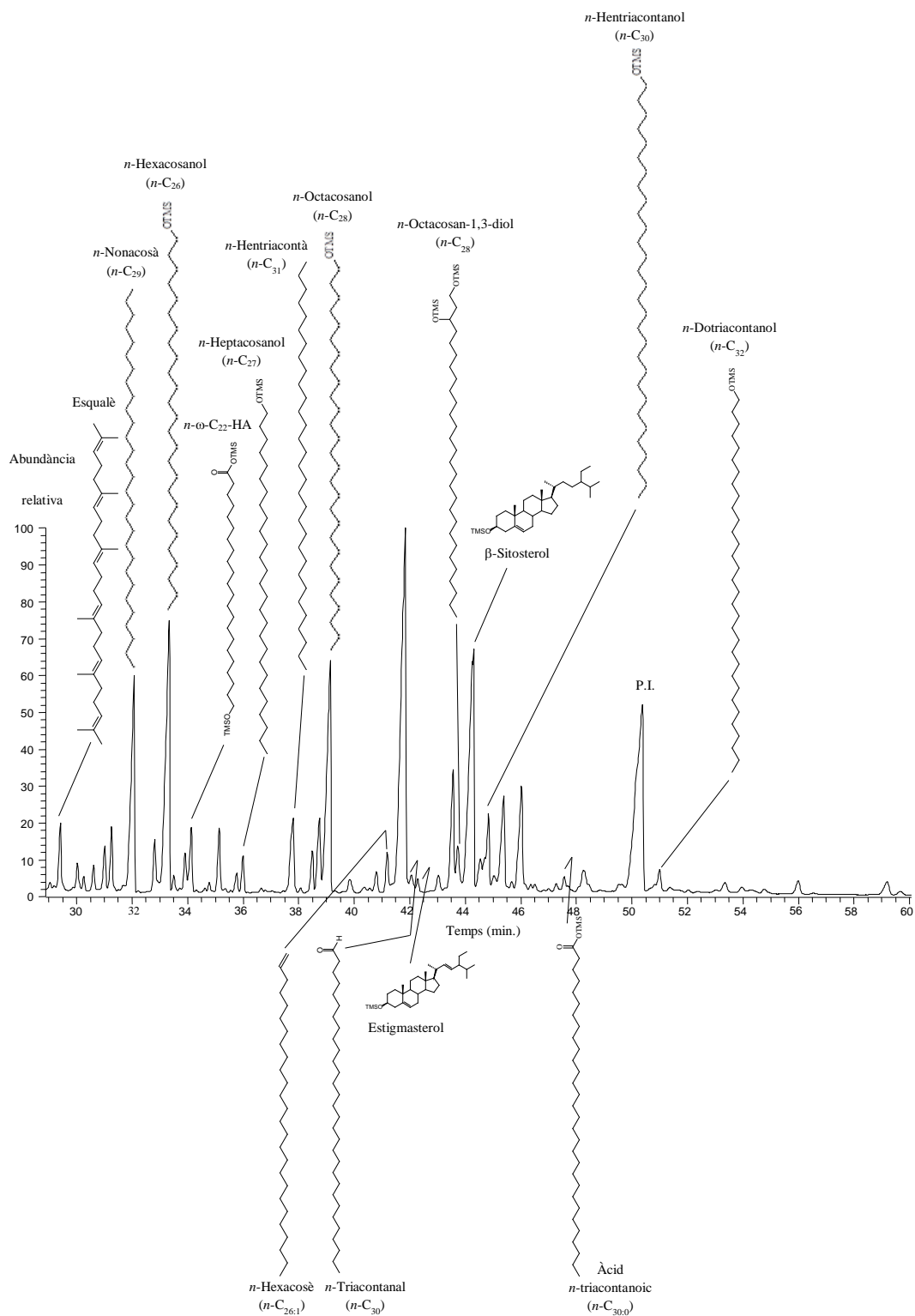


Figura 159. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de l'om (*U. minor*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

Més avall (Figura 160) es mostra un fragmentograma dels èsters metílics dels àcids grassos identificats en les fulles d'aquest arbre en el que es pot observar molt clarament la bimodalitat del perfil amb un màxim situat en el metil hexadecanoat ($n\text{-C}_{16}$) i un altre en el metil octacosanoat

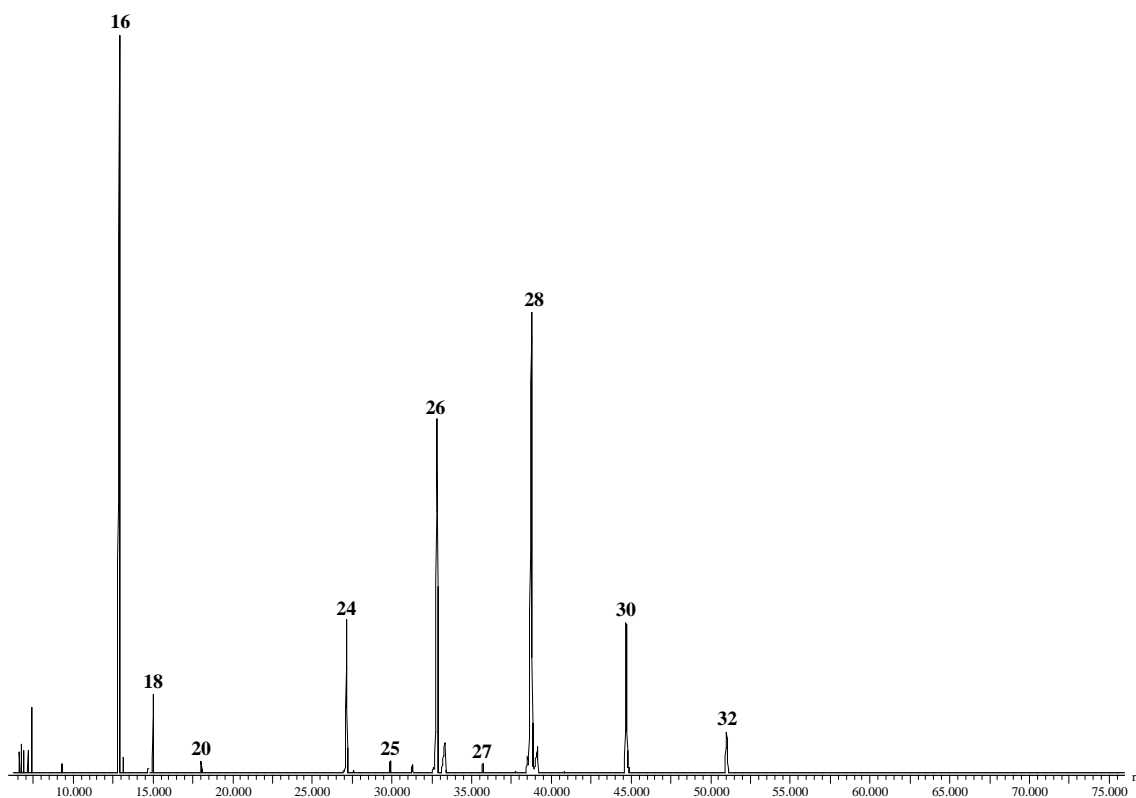


Figura 160. Fragmentograma $m/z = 74+87$ dels èsters metílics dels àcids grassos continguts en les fulles de l'om (*U. minor*).

En la taula i la figura següents es resumeixen els resultats quantitatius de l'anàlisi cromatogràfica de l'extracte de les fulles de l'om (*U. minor*) (Taula 67 i Figura 161).

Taula 67. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles de l'om (*U. minor*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	450	4.3
<i>n</i> -Alcanols	1163	11.0
<i>n</i> -Alcan-10-ols	5	0.05
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	9	0.1
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	2317	21.9
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	1619	15.3
Èsters metílics dels àcids grassos	289	2.7
<i>n</i> -Alcanals	27	0.2
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	76	0.7
Àcids <i>n</i> -dicarboxílics	3	0.03
<i>n</i> - ω -Hidroxiacil èsters del glicerol	18	0.2
1-Monoglicerols saturats	57	0.5
1-Monoglicerols insaturats	25	0.2
2-Monoglicerols saturats	30	0.3
2-Monoglicerols insaturats	11	0.1
Fitol	222	2.1
Fitadiens	258	2.4
Esterols	193	1.8
Triterpens pentacíclics	9	0.1
Esqualè	68	0.6
Tocoferols	41	0.4
Àcids fenòlics i fenols	3584	33.9
Altres metabòlits	88	0.8
Total	10565	100

Els compostos més abundants en les fulles de l'om són els compostos fenòlics senzills, àcids fenòlics i fenols (3584 mg/kg de pes sec) (34%). També són molt abundants, en aquesta planta, els àcids grassos lliures saturats (2317 mg/kg de pes sec) (22%) i insaturats (1619 mg/kg de pes sec) (15%).

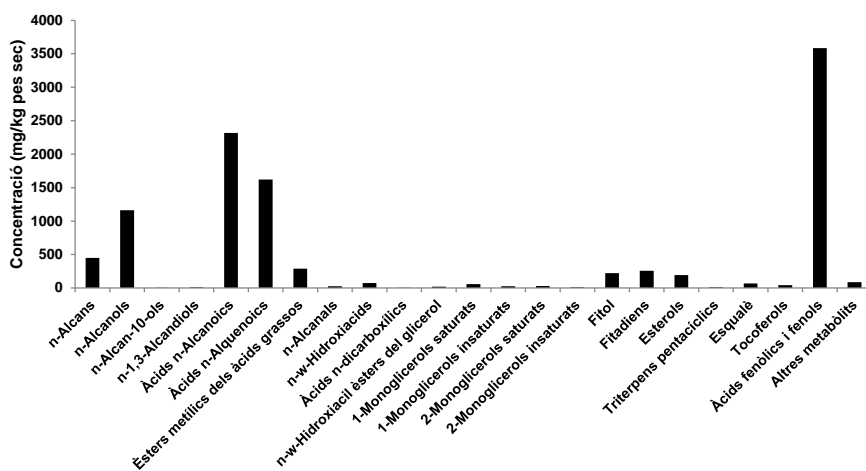


Figura 161. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles de l'om (*U. minor*).

3.1.1.16. Parra (*Vitis vinifera* L.)

Regne Plantes (Plantae), Subregne Plantes vasculars (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Magnoliòfits, les plantes amb flors (Magnoliophyta), Classe Magnoliòpsids, Subclasse Hamamelidae, Ordre Vitales, Família Vitaceae, Gènere Vitis, Espècie Vitis vinifera, la vinya però en aquest treball, enfiladissa, la parra..

La vinya (*V. vinifera*) (Figura 162) és una planta de secà de tipus liana de la família Vitaciàcies originària del Pròxim Orient que s'anomena cep quan es cultiva de forma baixa i parra quan es cultiva de forma alta. De la fermentació del suc derivat del premsat dels seus fruits, se n'obté el vi.

Floreix entre maig i juny. Les flors, hermafrodites, són molt petites, verdoses i s'agrupen en cimes. El fruit tipus baia s'anomena raïm i es comestible. Els cirrells, oposats a les fulles li permeten desenvolupar-se verticalment si pot fixar-se a un suport.



Figura 162. Aspecte de les fulles i els cirrells de la planta del raïm (*V. vinifera*) (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

3.1.1.16.1. Fulles

Les fulles són de forma palmada presenten típicament cinc lòbuls. L'anàlisi de la composició dels extractes derivats de les fulles de la planta del raïm es mostra a continuació a través de cromatogrames que la descriuen parcialment (Figura 163).

En les fulles de la parra els *n*-alcans ($n\text{-C}_{21} - n\text{-C}_{31}$) es distribueixen de manera unimodal amb l'homòleg màxim en el nonacosà ($n\text{-C}_{29}$) (47%). L'intens predomini senar i el predomini dels de cadena llarga ($\geq\text{C}_{20}$) d'aquests compostos és el que s'espera de les ceres cuticulars de les fulles de les plantes superiors terrestres. La concentració total d'aquests compostos és petita (86 mg/kg de pes sec) si la comparem amb la d'algunes de les altres sèries.

La distribució dels alcohols greixosos primaris lineals ($n\text{-C}_8 - n\text{-C}_{34}$) mostra que es tracta essencialment d'homòlegs de cadena llarga d'àtoms de carboni i l'homòleg que té la concentració és l'octacosanol ($n\text{-C}_{28}$) (41%) tot i que l'hexacosanol ($n\text{-C}_{26}$) (30%) és també molt abundant mentre que els de cadena curta són molt minoritaris. La concentració total d'aquests compostos és molt més elevada (3411 mg/kg de pes sec) que la dels *n*-alcans. El predomini dels *n*-alcanols parells és molt intens.

L'histograma que representa la concentració dels àcids *n*-alcanoics ($n\text{-C}_6 - n\text{-C}_{32}$) mostra un perfil bimodal els màxims de la qual se situen en l'àcid palmític ($n\text{-C}_{16}$) (23,3%) i en l'àcid hexacosanoic ($n\text{-C}_{26}$) (12,9%). Predominen els homòlegs de nombre parell d'àtoms de carboni. La concentració total (420 mg/kg de pes sec) resultà ser intermèdia entre la dels *n*-alcans i la dels *n*-alcanols. S'identificaren també 11 àcids greixosos insaturats ($n\text{-C}_{15:1} - n\text{-C}_{20:1}$) i el més abundant fou l'àcid linolènic ($n\text{-C}_{18:3}$). El predomini aquí també fou dels membres de nombre parell d'àtoms de carboni i la concentració total inferior a la dels *n*-alcanoics (152 mg/kg de pes sec).

També s'ha identificat i quantificat els components alifàtics d'una sèrie de *n*-aldehids ($n\text{-C}_{22} - n\text{-C}_{33}$) i el màxim de la sèrie que es distribueix de manera unimodal, fou el triacontanal ($n\text{-C}_{30}$) (35%). Aquests *n*-alcanals, són, com els *n*-alcanols, molt abundants (2283 mg/kg de pes sec). El

predomini dels homòlegs de nombre parell d'àtoms de carboni i el fet que la major part d'aquests eren de cadena llarga ($\geq C_{20}$) es correspon, una vegada més, amb allò que s'espera de les plantes superiors terrestres. Els *n*- ω -hidroxiàcids (*n*-C₂₀ – *n*-C₂₄), molt poc abundants (58 mg/kg de pes sec) maximitzen la seva sèrie en l'àcid 22-hidroxidocosanoic (*n*-C₂₂) (85%) i presenten un clar predomini parell.

La darrera sèrie homòloga identificada està constituïda per èsters greixosos d'àcids *n*-alcanoics saturats, a la molècula de glicerol. La distribució unimodal en la que el màxim és el 2,3-dihidroxipropil hexadecanoat (1-monopalmitina) (*n*-C₁₆) inclou components la longitud de la cadena dels quals, amb un clar predomini parell, està compresa entre els 10 i 22 àtoms de carboni. De fet, aquí, els integrants senars gairebé no hi són detectables. La concentració global d'aquests compostos és de 9 mg/kg de pes sec, la més petita de totes les sèries de compostos alifàtics descrits.

En el TIC també s'hi reconeix la presència de 4 tocoferols, el δ -tocoferol, dos isòmers del γ -tocoferol i l' α -tocoferol i aquest darrer, fou molt més abundant (98%), que els altres. El fitol és aquí, en les fulles d'aquesta planta, el compost amb un pic més alt en el cromatograma TIC. La seva concentració és elevada (134 mg/kg de pes sec). També s'han observat 3 fitadiens. El que elueix en primer lloc, el que anomenem fitadiè I, fou també un compost molt abundant de l'extracte de les fulles de la parra. L'esqualè també està present en l'extracte (69 mg/kg de pes sec).

Els 4 esterols més típicament continguts en els teixits de les plantes, el campesterol, l'estigmasterol i el β -sitosterol, juntament amb l'equivalent estanol d'aquest darrer, el β -sitostanol, també s'han descrit en les fulles d'aquesta planta. El més abundant fou el β -sitosterol (87) i la concentració suma de tots ells ha estat de 236 mg/kg de pes sec. El lupeol és el triterpenoide pentacíclic més abundant identificat (61 mg/kg de pes sec) (93%). A més, s'ha vist que les fulles contenen quantitats menors de α - i β -amirina. Aquest perfil és el mateix que el descrit per Batovska *et al.* (2008).

A més a més, s'ha detectat la presència, molt abundant, del metabòlit àcid fosfòric. Conjuntament amb aquest i d'una naturalesa segurament relacionada amb el fet d'actuar també,

com a intermediaris metabòlics, s'hi ha posat de manifest l'àcid succínic, l'àcid màlic, l'àcid tartàric i l'àcid 2,3-dihidroxi-propilfosfòric. Dos d'aquests compostos, els àcids màlic i tartàric, també han estat també s'han identificat en les fulles d'aquesta planta en un treball previ (Batovska *et al.*, 2008).

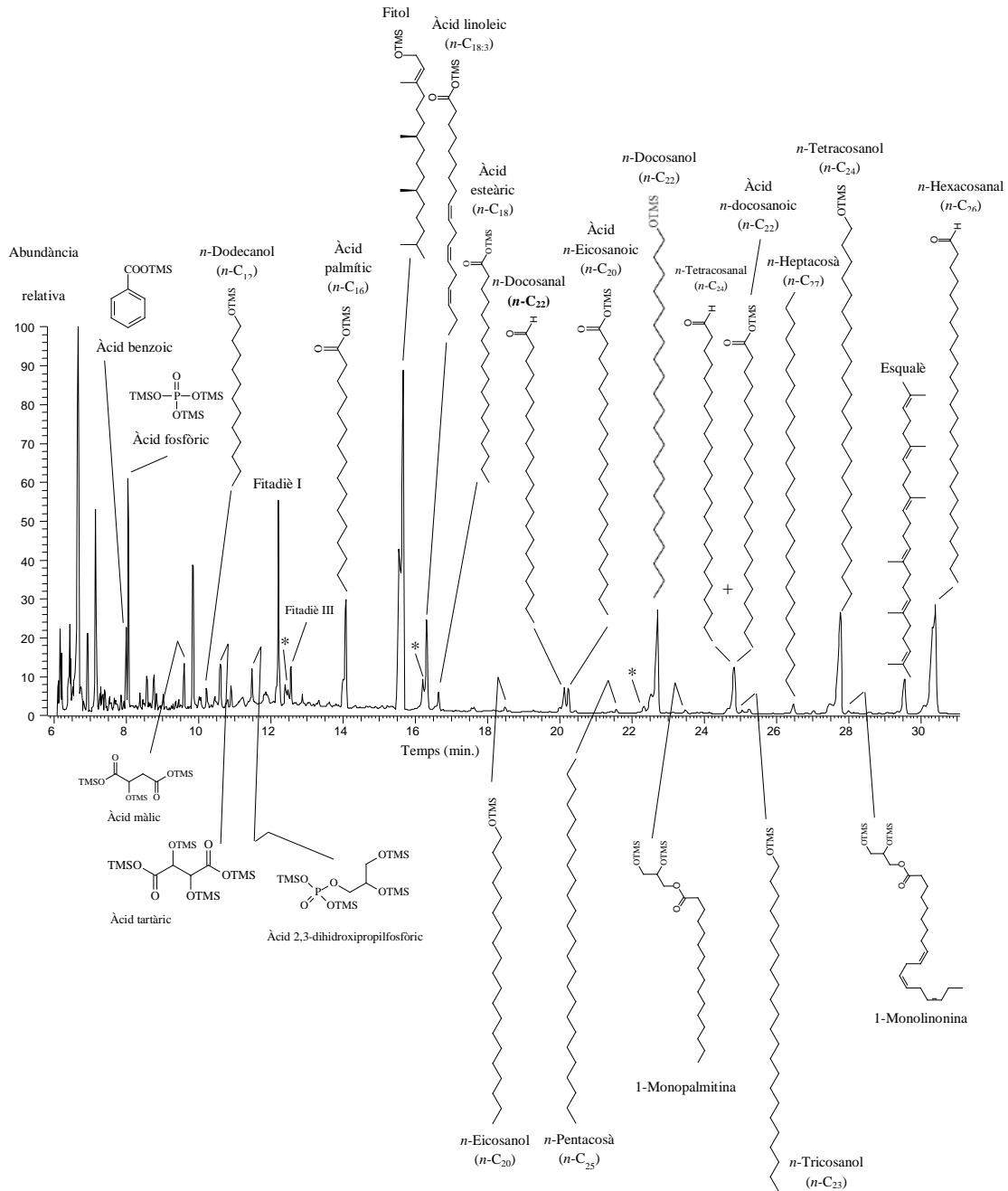


Figura 163. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de la parra (*V. vinífera*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. * = contaminants ftalats.

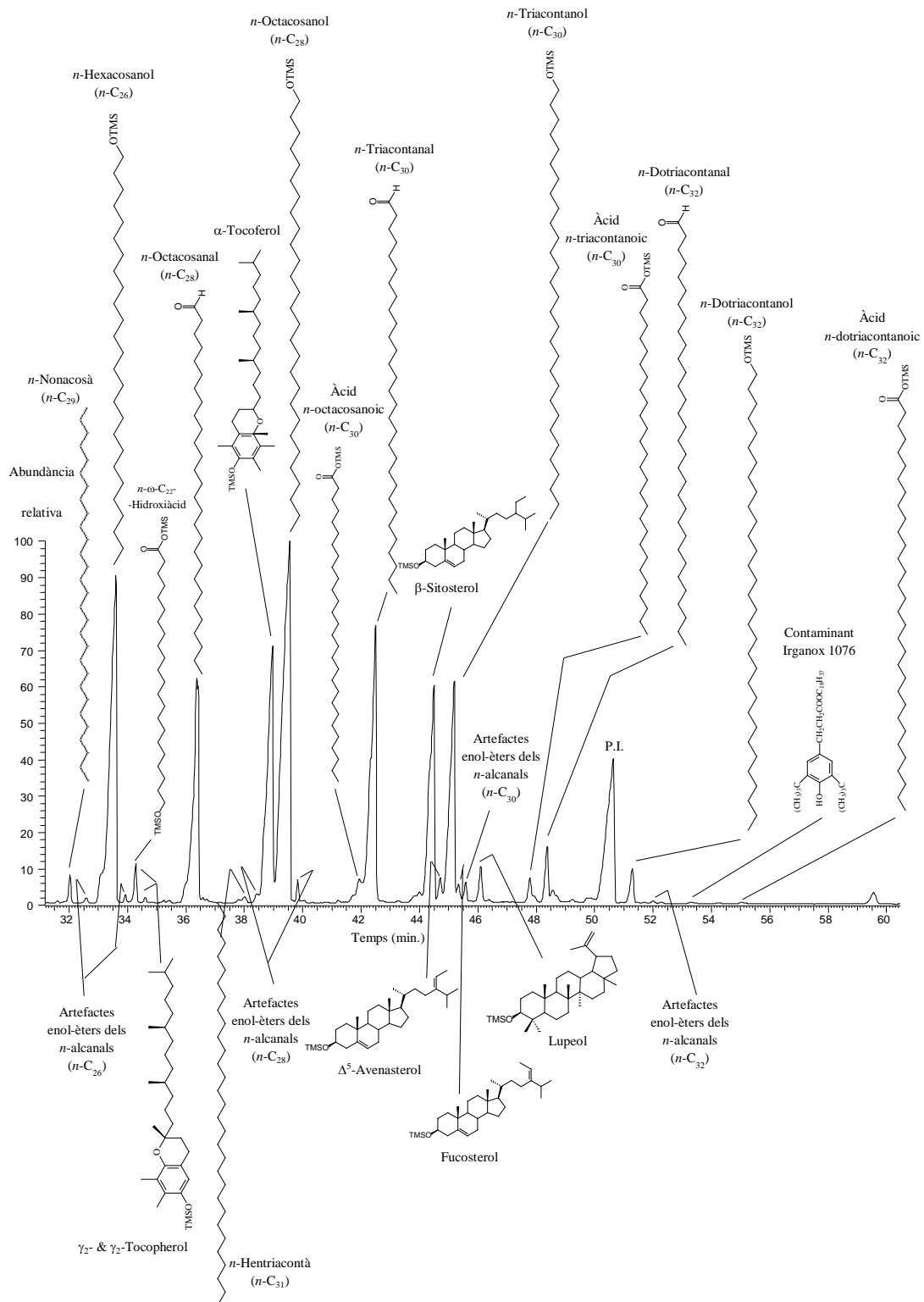


Figura 163. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles de la parra (*V. vinífera*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern.

De manera resumida, la taula i l'histograma següents, mostren la informació fitoquímica quantitativa global descriptora d'aquesta planta (Taula 68 i Figura 164).

Taula 68. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les fulles de la parra (*V. vinifera*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	86	1.1
<i>n</i> -Alcanols	3411	42.3
<i>n</i> -Alcan-10-ols	0.3	0.004
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	8	0.1
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	420	5.2
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	152	1.9
<i>n</i> -Alcanals	2283	28.3
Artefactes enòlics dels <i>n</i> -alcanals	111	1.4
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	58	0.7
Àcids <i>n</i> -dicarboxílics	2	0.02
1-Monoglicèrols saturats	9	0.1
1-Monoglicèrols insaturats	4	0.05
2-Monoglicèrols saturats	2	0.03
2-Monoglicèrols insaturats	0.7	0.01
Fitol	164	2.04
Esterols	236	2.9
Triterpens pentacíclics	66	0.8
Esqualè	69	0.8
Tocoferols	709	8.9
Àcids fenòlics i fenols	104	1.3
Altres metabòlits	169	2.1
Total	8065	100

Els *n*-alcanols són els compostos més abundants identificats en les fulles de la planta del raïm (3411 mg/kg de pes sec) (42%). A continuació, també són molt abundants els aldehids primaris *n*-alcanals (2283 mg/kg de pes sec) (28%). La resta de classes de molècules són, des d'un punt de vista quantitatiu, menys importants.

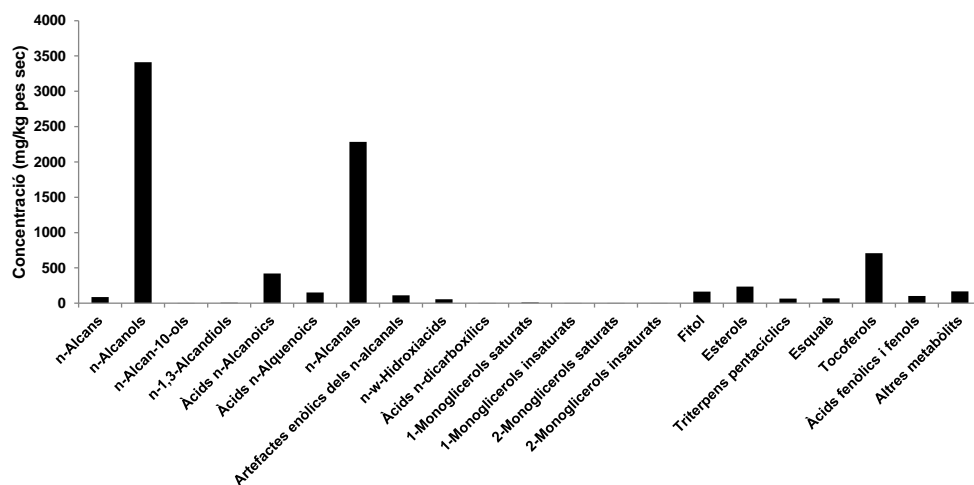


Figura 164. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les fulles de la parra (*V. vinifera*).

3.1.2. Gimnospermes

Les plantes gimnospermes són plantes amb flor a partir de les quals es produeixen llavors però aquestes no queden protegides per un fruit. Són arbres o arbusts que viuen en zones temperades o fredes i són perennifolis perquè mantenen les fulles durant tot l'any.

3.1.2.1. Xiprer de Leyland (*Cupressocyparis leylandii* (Jacks. et Dall.) Dall.)

Regne Plantae (Plantae), Subregne Plantes vasculars (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Pinòfits (Pinophyta), Classe Pinopsida, Ordre Pinales, Família Cupressaceae, Gènere Cupressus o bé xCuprocyparis, Espècie Vitis vinifera, la vinya però en aquest treball, enfiladissa, la parra..

El xiprer de Leyland (*xC. leylandii*) és una planta conífera perennifòlia de port arbori híbrida i artificial que resulta de l'encreuament del xiprer de Lambert (*Cupressus macrocarpa*) i el xiprer de Nootka (*Chamaecyparis nootkatensis*) (Figura 165). Presenta un creixement ràpid i se sol utilitzar en jardineria i horticultura.

Pot assolir una alçada de 15 m en pocs anys i arriba fins als 35 m. La capçada és cònica. Les branques inferiors pengen i poden arribar a tocar a terra. La floració es produeix a final de l'hivern i forma cons masculins grocs i femenins de color marró.



Figura 165. Aspecte de les fulles i els branquillons del xiprer de Leyland (*xC. leylandii*) (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

3.1.2.1.1. Fulles

La fulla és persistent, esquamosa i petita, mesura entre 1,5 i 3 mm. Són aromàtiques i de color verd fosc a l'anvers. Els branquillons que les suporten, formen un pla.

Els compostos més abundants identificats en l'extracte de les fulles del xiprer de Leyland es mostren a continuació en el cromatograma del Corrent Total de Ions (CTI) en el que s'hi ha inscrit el seu nom i s'acompanyen del dibuix de la seva estructura molecular (Figura 166).

Els 4 compostos més abundants de l'extracte de les fulles del xiprer de Leyland (*Cupressocyparis leylandii*) són de naturalesa diterpenoide. Es tracta, en ordre de major a menor concentració, de l'agatadiol (M = 450), el copalol (M = 362), l'isoagatolal (M = 376) i l'àcid isocuprèssic (M = 464). Tal i com es veurà en les pàgines següents, aquest fet, el predomini dels diterpenoides en els cromatogrames obtinguts a partir dels extractes dels teixits de les parts aèries de les plantes gimnospermes, també es pot observar en el ginebró (*Juniperus communis*) i el pi blanc (*Pinus halepensis*).

Tot i que els *n*-alcans en les agulles d'aquesta planta gimnosperma molt poc abundants (40 mg/kg de pes sec) la distribució d'aquesta sèrie de compostos (*n*-C₂₇ – *n*-C₃₅) és molt interessant en el sentit que és diferent d'aquelles que se sol observar en les plantes superiors, perquè una mica desplaçada a la dreta, maximitza en el tritriacontà (*n*-C₃₃) (58%). El predomini dels membres de nombre senar d'àtoms de carboni és molt evident, tal i com s'esperaria.

Els *n*-alcanols identificats i quantificats (*n*-C₈ – *n*-C₃₂) es distribueixen de manera complexa així que el perfil de la sèrie presentava almenys, 3 màxims situats en el dodecanol (*n*-C₁₂) (7%), el docosanol (*n*-C₂₂) (21%) i l'octacosanol (*n*-C₂₈) (27%) i sent aquest darrer l'homòleg més abundant de tots tres i de la sèrie. Els homòlegs de nombre parell d'àtoms de carboni eren més abundants que els senars. La concentració total d'aquests compostos, és molt petita (8 mg/kg de pes sec).

Els àcids greixosos saturats generen una distribució unimodal i el màxim se situa en l'àcid palmític ($n\text{-C}_{16}$) (45%) tot i que aquests compostos són molt poc abundants (4 mg/kg de pes sec).

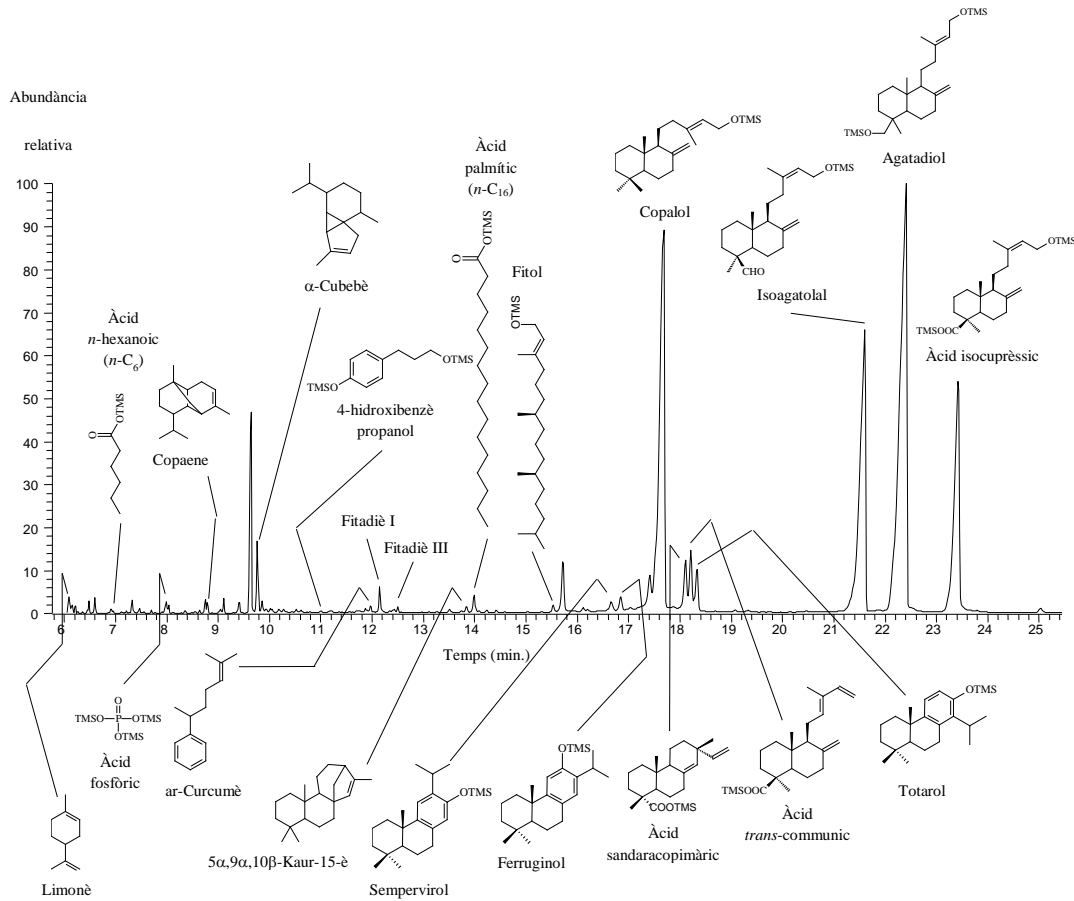


Figura 166. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles del xiprer de Leyland (*xC. leylandii*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. * = contaminants ftalats.

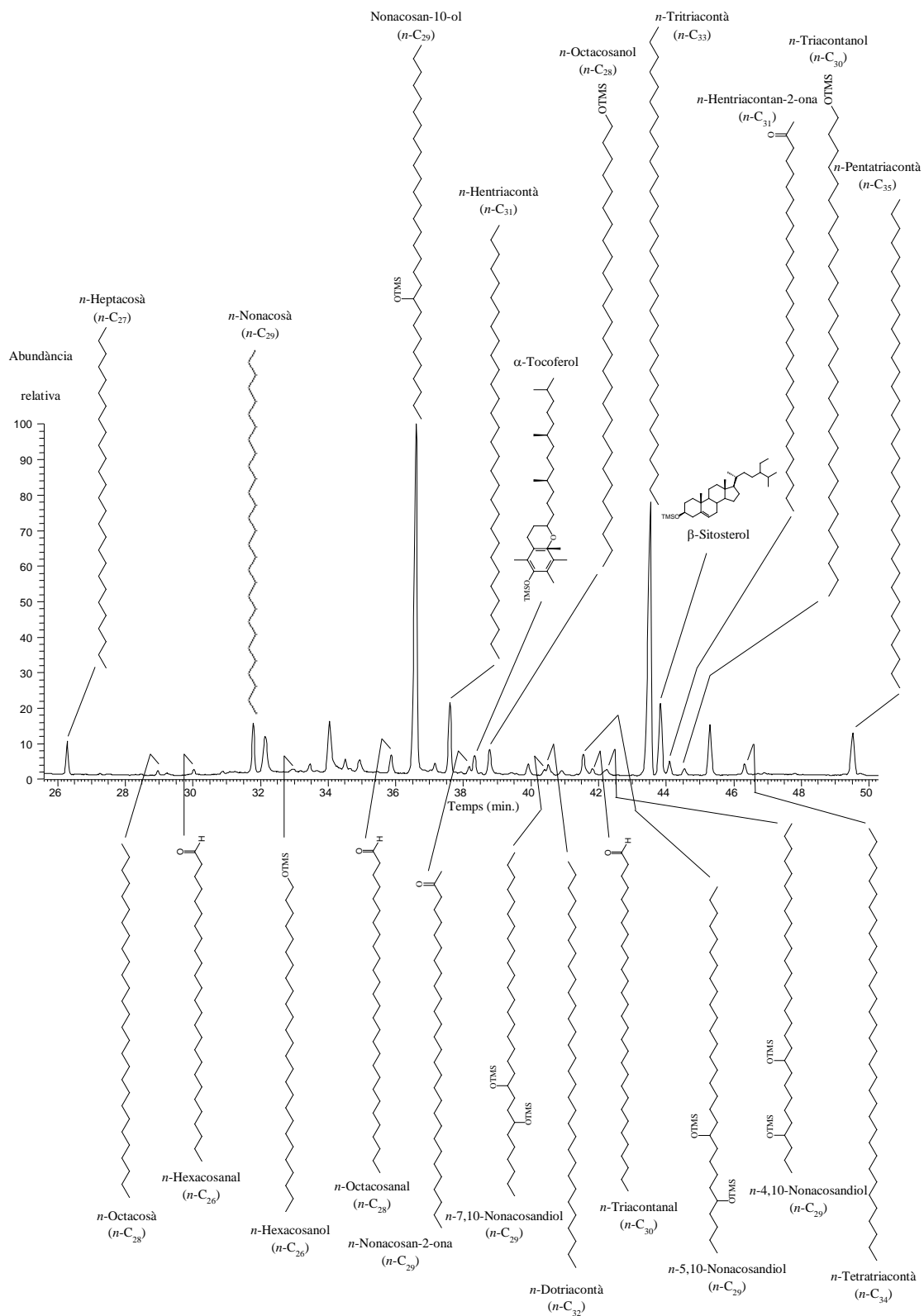


Figura 166. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les fulles del xiprer de Leyland (*xC. leylandii*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

Els *n*-alcandíols 4,10-nonacosandiol (*n*-C₂₉), 5,10-nonacosandiol (*n*-C₂₉), 7,10-nonacosandiol (*n*-C₂₉) i 5,10-heptacosandiol (*n*-C₂₇) identificats en les agulles del xiprer de Leyland constitueixen un petit

conjunt de diols molt semblant al descrit per Prügel i Lognay (1996) en les agulles de dues espècies de plantes gimnospermes, *Picea abies* i *Picea sitchensis*.

A continuació, en la taula i l'histograma següents, es resumeix la informació quantitativa relacionada amb la concentració de cada família de compostos identificada en l'extracte de les fulles del xiprer de Leyland (Taula 69 i Figura 167).

Taula 69. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les agulles del xiprer de Leyland (*xC. leylandii*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	40	2.8
<i>n</i> -Alcanols	8	0.6
<i>n</i> -Alcan-10-ols	28	1.9
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	1	0.1
<i>n</i> -(4,10)...(7,10)-Alcandiols	3	0.2
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	4	0.3
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	1	0.1
<i>n</i> -Alcanals	3	0.2
Artefactes enòlics dels <i>n</i> -alcanals	1	0.1
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	1	0.1
<i>n</i> -Metilcetones	2	0.1
Monoterpens	4	0.3
Sesquiterpens	21	1.5
Diterpens	1275	87.5
Fitol	2	0.2
Fitadiens	5	0.4
Esterols	14	0.9
Esqualè	0.1	0.01
Tocofers	1.5	0.1
Àcids fenòlics i fenols	2	0.1
Flavonoides	37	2.5
Altres metabòlits	1	0.1
Total	14578	100

Els compostos més abundants de les fulles del xiprer de Leyland (*xC. leylandii*) són els diterpens (1275 mg/kg de pes sec) (87%). La resta de classes de molècules estan molt menys presents: els *n*-alcans (40 mg/kg de pes sec) (0.3%) i els flavonoides (37 mg/kg de pes sec) (0.2%) són els únics que representen més d'un 2% en termes del percentatge de massa.

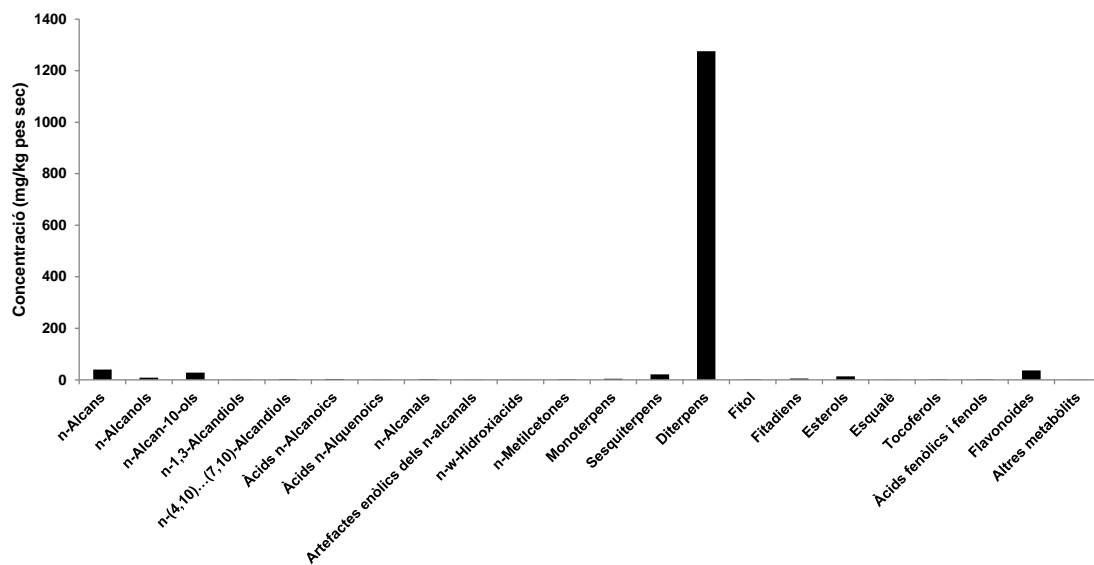


Figura 167. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les agulles del xiprer de Leyland (*x*C. *leylandii*).

3.1.2.2. Ginebró (*Juniperus communis* L.)

Regne Plantes (Plantae), Subregne Plantes vasculars (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Pinòfits (Pinophyta), Classe Pinopsida, Ordre Pinales, Família Cupressaceae, Gènere Juniperus, Espècie Juniperus communis, el ginebró.

Els ginebró és un arbust o un arbrissó, dioic i perennifoli, de la família de les cupressàcies originari de l'hemisferi nord i que viu a clarianes d'alzinar, carrascars, pinedes o rouredes, i en matollars aclarits.

Pot arribar a fer runa alçada de 6 m. Floreix els mesos de març a maig. Les flors dels individus mascles s'agrupen en inflorescències en les que es disposen en espiral i en cons axil·lars. Els peus femenins també presenten cons axil·lars formats per esquames en aquest cas. El fruit és un gàlbul format per les esquames florals que esdevenen carnosos. Té un color verd inicialment (Figura 168) i negre quan és madur. Cada fruit duu entre 3 i 6 llavors.

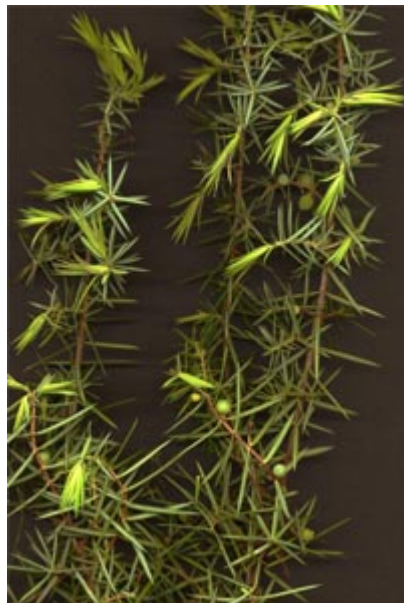


Figura 168. Aspecte de les agulles, les fulles, i dels gàlbuls, els fruits, del ginebró (*J. communis*) (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

L'individu següent (Figura 169) correspon a aquell les mostres obtingudes del qual varen ser analitzades per CG-EM i els seus resultats publicats (Basas-Jaumandreu *et al.*, 2015).



Figura 169. Exempler de ginebró (*J. communis*) mostrejat i analitzat per CG-EM.

3.1.2.2.1. Agulles

Les fulles són aciculars, punxegudes, es disposen en grups de tres i tenen un color verd. Presenten una banda blanca a l'anvers, a diferència del càdec (*J. oxycedrus*), que en té dues. Tenen una longitud d'entre 8 i 20 mm.

En els cromatogrames parcials següents s'assenyala amb fletxes els principals compostos identificats i s'hi associa el dibuix de la seva estructura molecular (Figura 170).

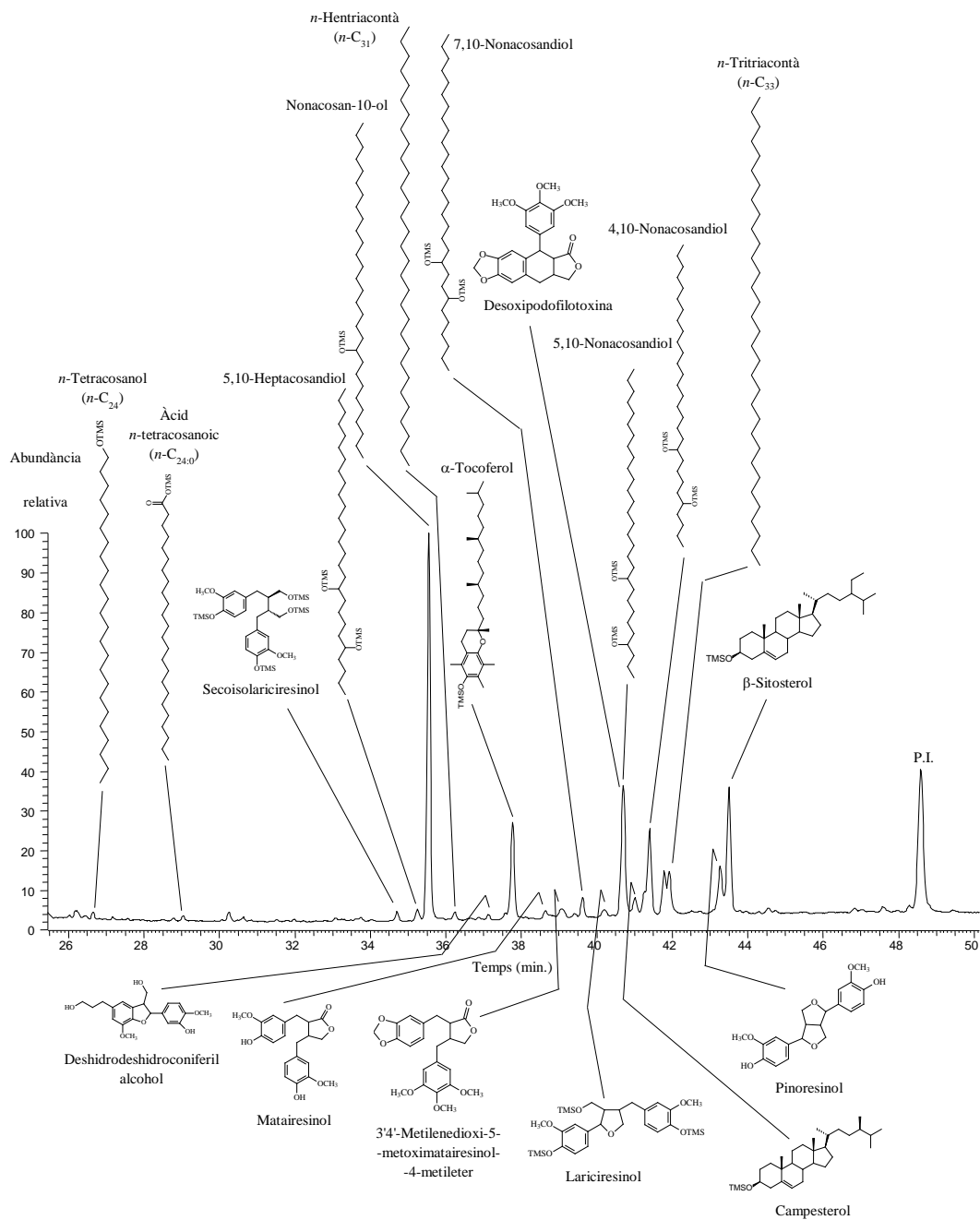


Figura 170. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les agulles del ginebró (*J. communis*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. * = contaminants ftalats. P.I. = Patró intern.

Els lignans són compostos polifenòlics derivats de la combinació de dues unitats de fenilpropanoid. En el ginebró (*J. communis*) s'han identificat 8 lignans. Yamamoto *et al.* (2004, 2010) establiren que l'ordre Pinals, que inclou el gènere *Cupressus*, és la major font de lignans de tot el regne vegetal.

Els compostos quantificats en aquesta planta, han estat els següents:

- Dos lignanòlids del grup matairesinol: el 3'4'-metilendioxi-5-metoximatairesinol-4-metil èter i el matairesinol
- Un furofurà, el pinoresinol
- Dos isòmers tetrahidrofurans: el secoisolariciresinol i el lariciresinol
- Dos neolignans amb esquelet dibenzofurà: deshidrodeshidorconiferil alcohol i un isòmer d'aquest compost, amb un grup hidroxil en l'àtom de carboni 7
- Una ariltetralina, la desoxipodofil·lotoxina

En la Figura 171 es mostra l'estructura molecular dels lignans identificats en les fulles del ginebró.

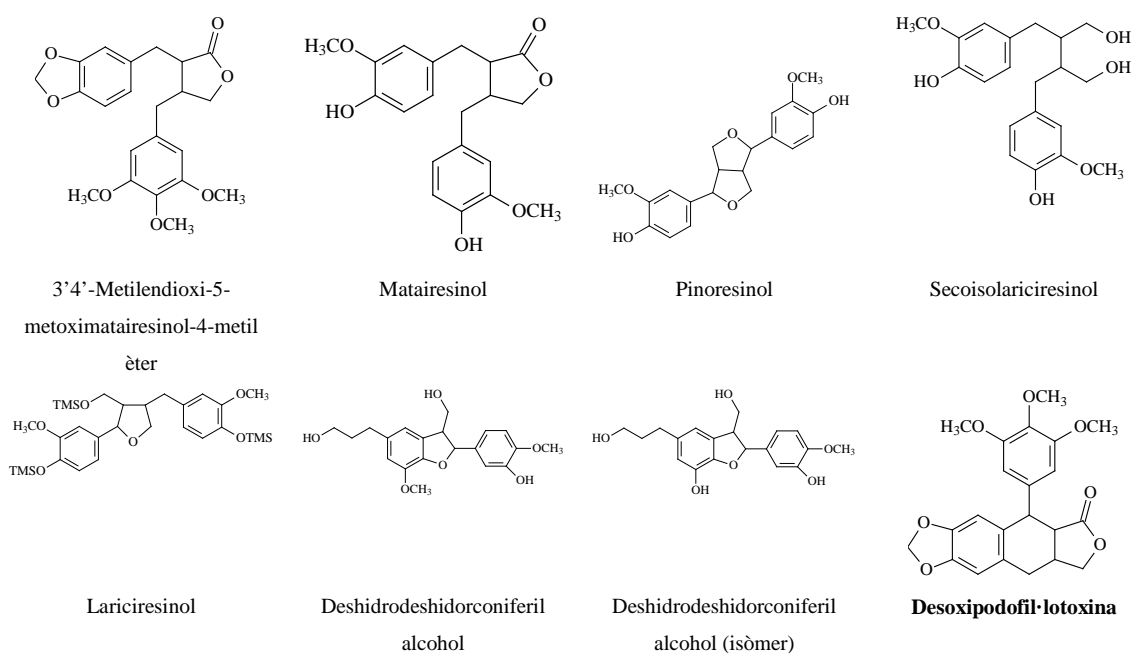


Figura 171. Estructura molecular dels 8 lignans identificats en les agulles del ginebró (*J. communis*). En negreta s'intensifica les lletres del nom del que resultà ser més abundant.

La concentració de cadascun d'aquests compostos es mostra a continuació (Figura 172). El més abundant és la desoxipodofil·lotoxina prèviament descrita per Carpenter *et al.* (2012) en les agulles del ginebró.

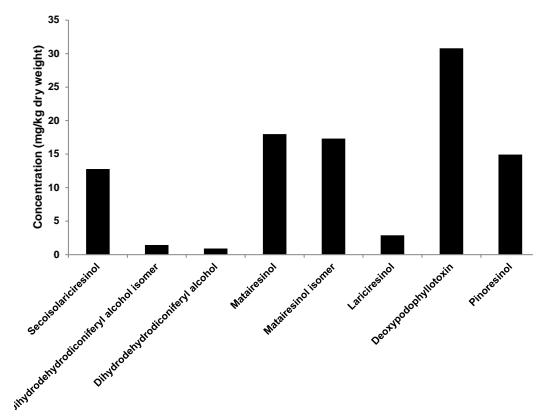


Figura 172. Lignans identificats en les fulles del ginebró (*J. communis*).

Els flavonoides són polifenols bioactius de baix pes molecular àmpliament distribuïts en les plantes. Són metabòlits secundaris caracteritzats pel fet que inclouen en l'estructura, un anell de tipus flavà (Figura 173).

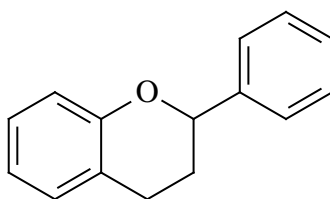
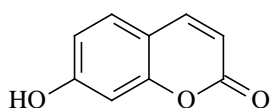
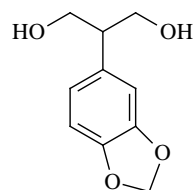


Figura 173. Estructura molecular del nucli de flavà característic dels compostos fenòlics flavonoides.

S'ha identificat en les fulles del ginebró (*J. communis*) dos flavonoides (Figura 174). Es tracta de la umbel·liferona (7-hidroxicumarina) i del 2-(3,4-metilendioxfenil)propà-1,3-diol. Aquest darrer es considera un flavonoide inusual perquè presenta un esquelet ramificat atípic.



Umbel·liferona



2-(3,4-metilendioxfenil)propà-1,3-diol

Figura 174. Estructura molecular dels dos flavonoides identificats en les fulles del ginebró (*J. communis*).

L'EM del 2-(3,4-metilendioxifenil)propà-1,3-diol es presenta a continuació (Figura 175). Es caracteritza per la presència de pics a m/z 340, m/z 73, que és el pic base i característic dels compostos que presenten grups hidroxil sililats, m/z 135, m/z 148 i per les pèrdues d'un grup metil (m/z 325) i d'un grup CH_2OTMS ($[\text{M}-90]^+$) (m/z 250). També és abundant el fragment $m/z = 103$ ($[\text{CH}_2\text{OTMS}]^+$).

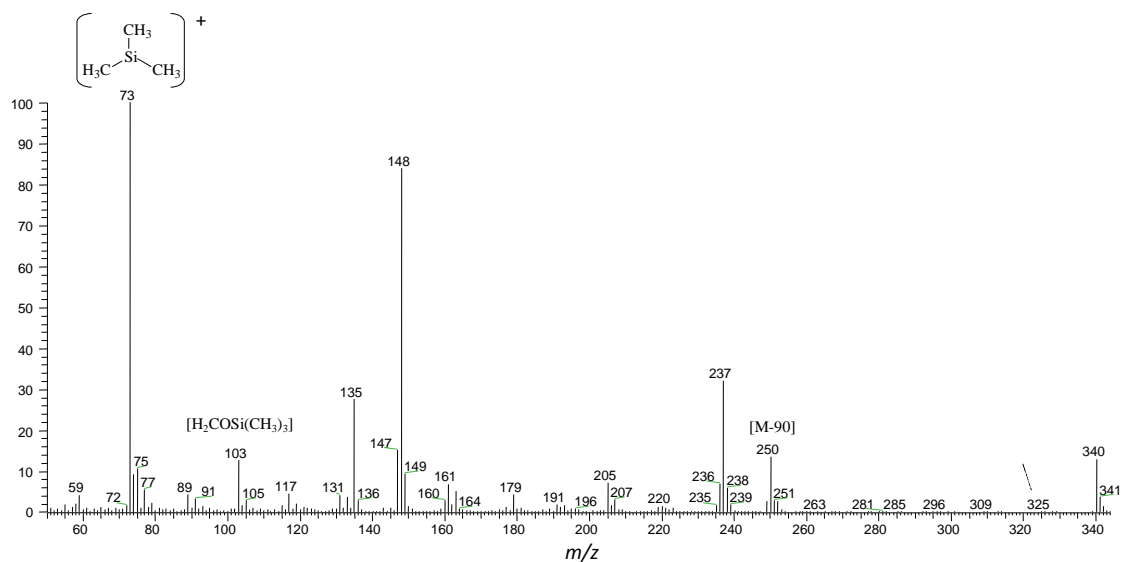


Figura 175. Espectre de Masses d'Impacte Electrònic (70 eV) del flavonoide 2-(3,4-metilendioxifenil)propà-1,3-diol identificat en forma del seu derivat TMSi en l'extracte total sililat de les agulles del ginebró (*J. communis*).

La taula i la figura següents inclouen la concentració total de cada família de compostos identificats en les agulles del ginebró (*J. communis*) (Taula 70 i Figura 176).

Taula 70. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les agulles del ginebró (*J. communis*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	101	0.3
<i>n</i> -Alcanols	54	0.1
<i>n</i> -Alcan-10-ols	484	1.3
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	2	0.005
<i>n</i> -(4,10)...(7,10)-Alcandiols	393	1.1
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	126	0.3
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	49	0.1
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	17	0.05
1-Monoglicerols saturats	7	0.02
1-Monoglicerols insaturats	10	0.03
Monoterpens	137	0.4
Sesquiterpens	1802	5.0
Diterpens	31212	87.1
Fitol	10	0.03
Esterols	426	1.9
Esqualè	95	0.3
Tocoferols	148	0.4
Àcids fenòlics i fenols	269	0.7
Lignans	99	0.3
Flavonoides	281	0.8
Altres metabòlits	110	0.3
Total	35834	100

Els compostos més abundants de les agulles del ginebró són els diterpens (31212 mg/kg de pes sec) (87%) i en segon lloc els sesquiterpens (1802 mg/kg de pes sec) (5%). Resulta sorprenent com una planta prescindeix de compostos com els *n*-alcanols i els àcids grassos en la construcció de les seves estructures cel·lulars i inclou en els seus teixits altres molècules com els diterpens, en grans quantitats, que en altres espècies de plantes no hi estan presents gens. Solucions moleculars diferents en l'adaptació al medi en moments de la història de la vida en la Terra, molt allunyats en el temps, permeten, malgrat tot, que convisquin en l'actualitat, en ambients molt similars. En un mateix bosc es pot trobar un ginebró i un om o una pollancre.

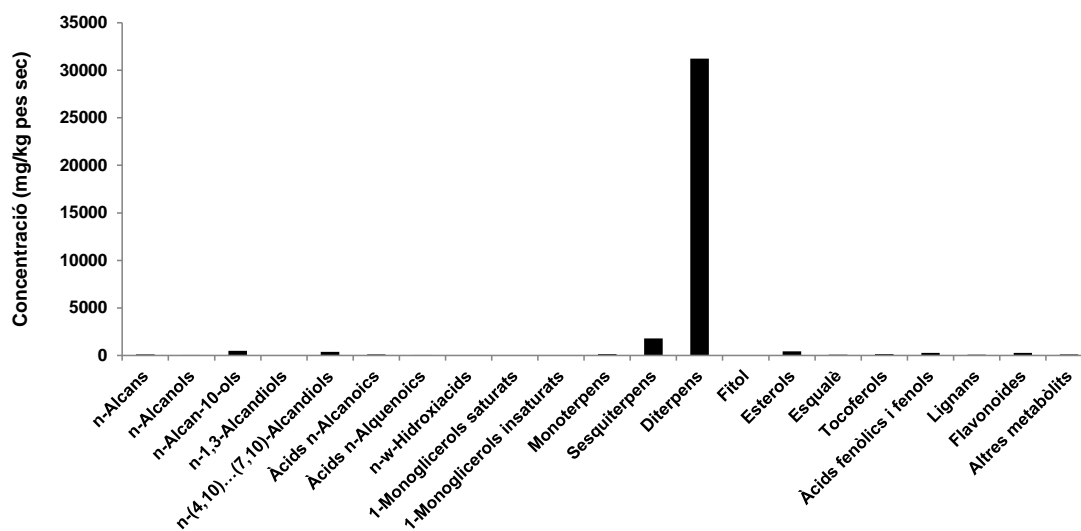


Figura 176. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les agulles del ginebró (*J. communis*).

En l'Annex d'aquesta tesi, s'hi inclou el contingut de l'article “Basas-Jaumandreu, J., López, J.F., de las Heras, F.X.C., 2015. Labdane-type diterpenoids from *Juniperus communis* needles. Industrial Crops and Products 76, 333-345” tal i com ha estat publicat.

3.1.2.3. Pi blanc (*Pinus halepensis* Mill.)

Regne Plantes (Plantae), Subregne Plantes vasculares (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Pinòfits (Pinophyta), Classe Pinòpsids (Pinopsida), Ordre Pinales, Família Pinàcies (Pinaceae), Gènere Pinus, Espècie Pinus halepensis, el pi blanc.

El pi blanc (*P. halepensis*) és un arbre de la família de les Pinàcies originari de la regió mediterrània. Es tracta d'un arbre xeròfil i heliòfil adaptat perfectament al clima mediterrani d'estius eixuts i períodes de sequera, i és capaç de superar els episodis relacionats amb els incendis forestals, rebrotant a partir del nombrós banc de llavors que sembra en el sòl que habita i que la calor del foc fa sortir de les pinyes. Sol créixer en la vessant solana de les muntanyes baixes i mitjanes, fins a uns 1200 m com a màxim, en boscos secs per exemple d'alzinars no bens constituïts.

Pot assolir una alçada de fins a 20 m. Les branques i l'escorça són grisenques (Figura 177). Floreix entre març i maig i produeix moltes pinyes.



Figura 177. Aspecte de les fulles d'un branquilló de pi blanc (*P. halepensis*) i de la flor femenina. (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

La imatge següent correspon a l'exemplar de pi blanc mostrejat i posteriorment analitzat per CG-EM (Figura 178). La situació del lloc es concreta en el Capítol 5 de Materials i Mètodes.



Figura 178. Individu de pi blanc (*P. halepensis*) mostrejat per a ser analitzat per CG-EM.

3.1.2.3.1. Fulles

Les fulles, que s'anomenen agulles per què tenen una forma acicular, són curtes i estretes si les comparem amb les d'altres espècies de pins i tenen unes dimensions que arriben a ser fins a 7 cm en la longitudinal i 1 mm d'amplada.

En el cromatograma següent (Figura 179) s'indica amb una fletxa el nom i l'estructura molecular dels principals compostos identificats en les agulles del pi blanc (*P. halepensis*).

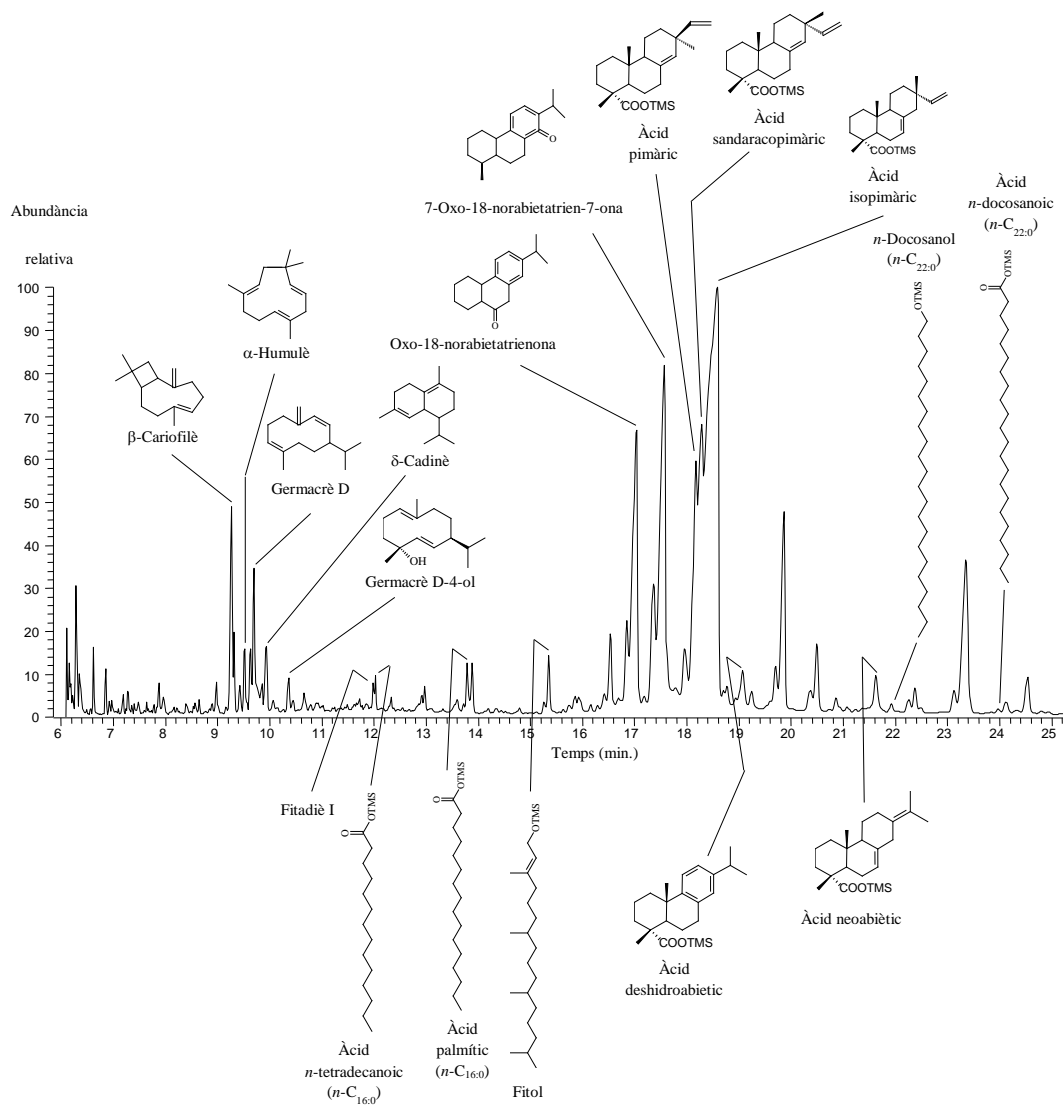


Figura 179. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les agulles del pi blanc (*P. halepensis*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

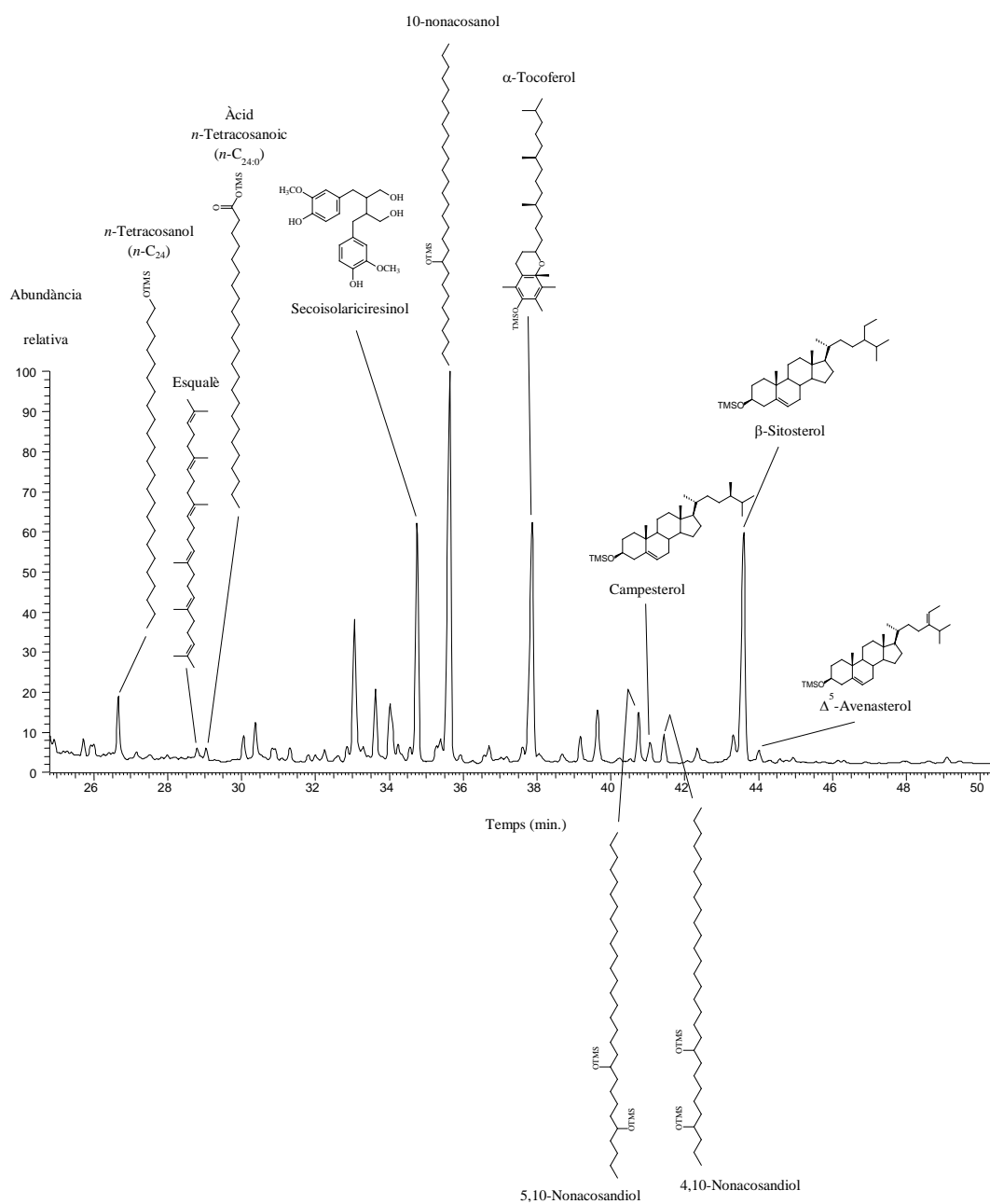


Figura 179. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les agulles del pi blanc (*P. halepensis*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patrò intern.

A continuació es mostren les concentracions de cadascuna de les famílies de compostos descrites en les agulles del pi blanc (*P. halepensis*) (Taula 71 i Figura 180).

Taula 71. Histograma resum de la composició lipídica de les famlles de compostos identificades en les agulles del pi blanc (*P. halepensis*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	362	0.3
<i>n</i> -Alcanols	6399	4.6
<i>n</i> -Alcan-10-ols	2649	1.9
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	194	0.1
<i>n</i> -(4,10)...(7,10)-Alcandiols	474	0.3
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	13207	9.5
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	707	0.5
<i>n</i> - ω -Hidroxiacids	1895	1.4
<i>n</i> - ω -Hidroxiacil èsters del glicerol	374	0.3
1-Monoglicèrols saturats	303	0.2
1-Monoglicèrols insaturats	356	0.3
2-Monoglicèrols saturats	18	0.01
Monoterpens	114	0.1
Sesquiterpens	720	0.5
Diterpens	57568	41.5
Fitol	4847	3.5
Fitadiens	3506	2.5
Esterols	27785	20.0
Esqualè	78	0.06
Tocoferols	13756	9.9
Àcids fenòlics i fenols	3079	2.2
Altres metabòlits	301	0.2
Total	138695	100

Els compostos més abundants en l'extracte de les agulles del pi blanc (*P. halepensis*) són els diterpens (57568 mg/kg de pes sec) (41%). Els esterols també ho són (27785 mg/kg de pes sec) (41%).

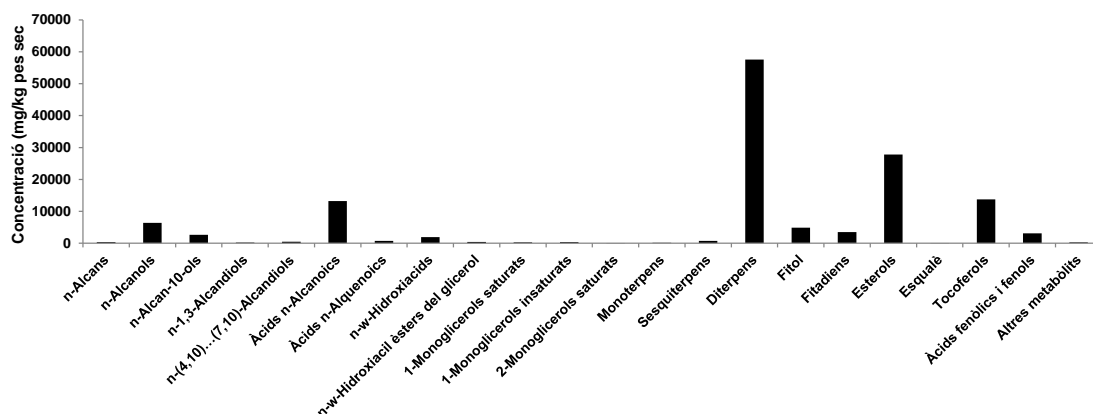


Figura 180. Histograma resum de la concentració de les famlles de compostos identificades en les agulles del pi blanc (*P. halepensis*).

3.2. Plantes inferiors ≡ criptògames vasculars

Les anomenades plantes inferiors, són plantes sense flors i, de manera simplificada inclouen les moltes i les falgueres. Es tracta dels primers organismes que colonitzaren l'ambient terrestre.

3.2.1. Pteridòfits ≡ falgueres

Els pteridòfits o falgueres són plantes vasculars, amb un teixit conductor veritable, que no formen flors i per tant no es reproduïxen a través de llavors.

3.2.1.1. Capil·lera (*Adiantum capillus-veneris* L.)

Regne Plantes (Plantae), Subregne Plantes vasculars (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Pteridòfits (Pteridophyta), Classe Pteridòpsids (Pteridopsida), Ordre Pteridales, Família Adiantaceae, Subfamília vittarioideae, Gènere Adiantum, Espècie Adiantum capillus-veneris, la capil·lera

La capil·lera (*A. capillus-veneris*) és una espècie de falguera de la família Adiantàcies originària d'Europa i d'Amèrica del Nord i Central. Creix sobre substrats de naturalesa calcària en llocs humits com parets, pous, coves, fonts naturals, gorgs de rius, vores de rierols. Pot assolir unes dimensions de fins a 70 cm però normalment és més petita (Figura 181).



Figura 181. Aspecte d'una fronda de capil·lera (*A. capillus-veneris*). (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

3.2.1.1.1. Frondes

Les frondes són bipinnatisectes amb segments cuneiformes i els pecíols són una mica més llargs que la làmina que constitueix la fulleta i tenen un color negre brillant. Les pínules tenen una forma característica lobulada. Els esporangis se situen als seus marges frontals. El raquis de la fulla té un color molt fosc. En el cromatograma següent, tallat en dos trossos, corresponent al Corrent Total de Ions (CTI), s'anomenen i es dibuixen les estructures moleculars dels compostos que s'han pogut resoldre en les frondes de la capil·lera (*A. capillus-veneris*) (Figura 182).

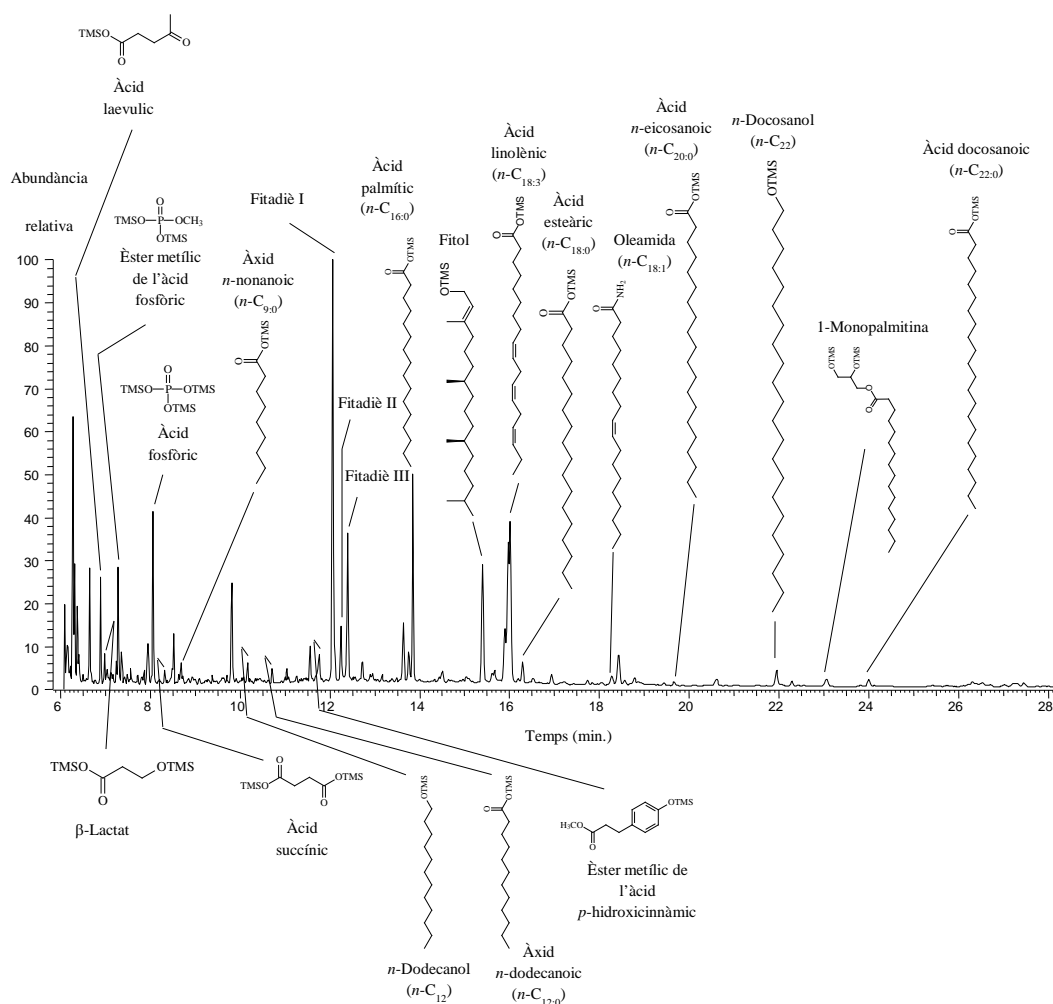


Figura 182. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les frondes de la capil·lera (*A. capillus-veneris*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

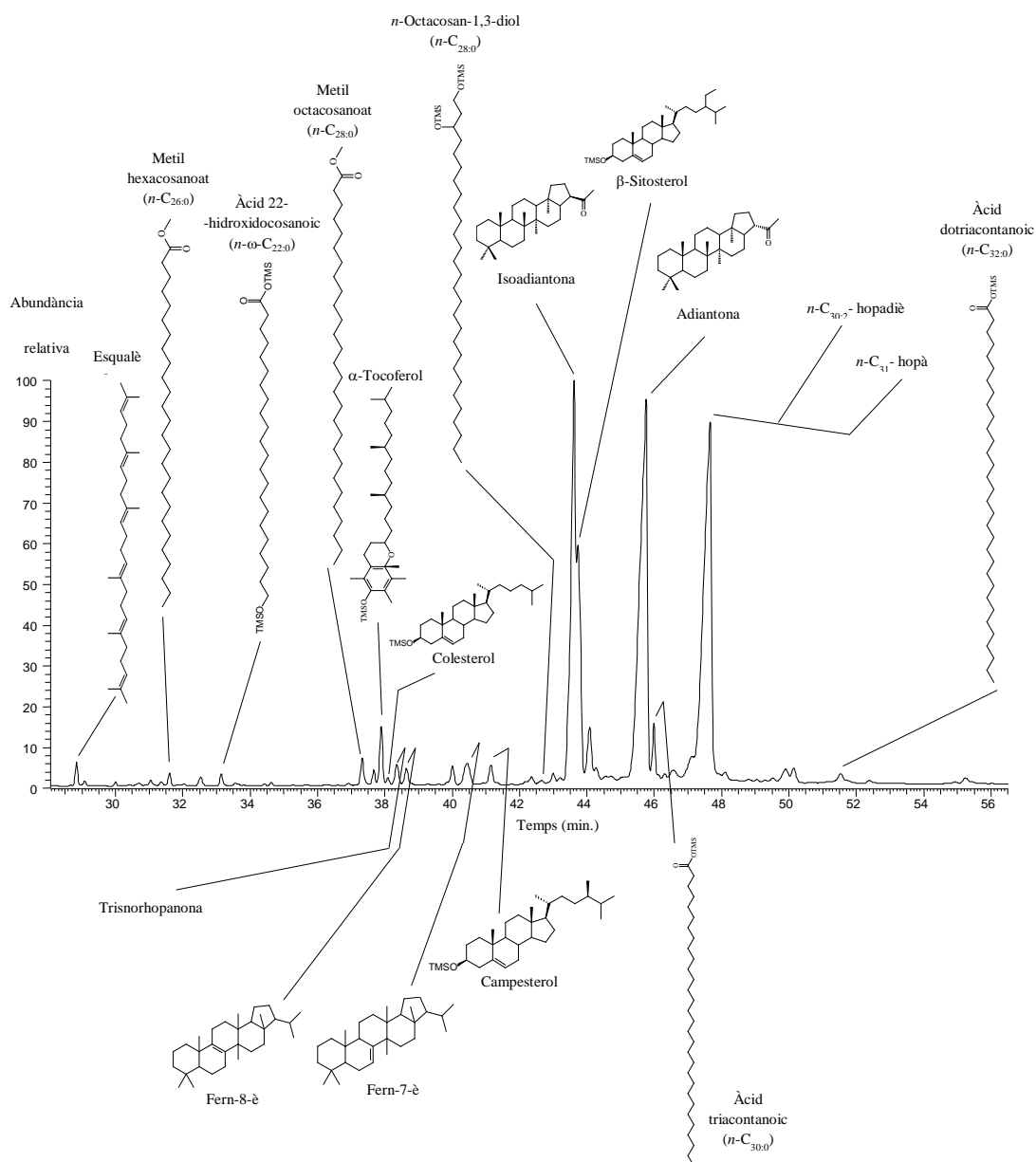


Figura 182. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les frondes de la capil·lera (*A. capillus-veneris*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

A continuació es resumeix tota la informació quantitativa del valor de la concentració de cadascuna de les famílies de components químics de les frondes de la capil·lera (*A. capillus-veneris*) (Taula 72 i Fig. 183).

Taula 72. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les frondes de la capil·lera (*A. capillus-veneris*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	159	0.2
<i>n</i> -Alcanols	1866	2.3
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	106	0.1
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	3779	4.7
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	1648	2.1
Èsters metílics dels àcids grassos	1022	1.3
<i>n</i> -Alcanals	513	0.6
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	255	0.3
<i>n</i> -Alquenamides	140	0.2
1-Monoglicerols saturats	103	0.1
1-Monoglicerols insaturats	135	0.2
2-Monoglicerols saturats	61	0.1
2-Monoglicerols insaturats	120	0.1
Fitol	191	0.2
Fitadiens	2952	3.7
Esterols	8878	11.1
Fernens	54728	68.4
Esqualè	348	0.4
Tocoferols	1121	1.4
Àcids fenòlics i fenols	731	0.9
Altres metabòlits	1098	1.4
Total	79955	100

Els compostos més abundants de les frondes de la capil·lera (*A. capillus-veneris*) són els fernens (54728 mg/kg de pes sec) (68%) i a continuació ho són els esterols (8878 mg/kg de pes sec) (11%).

Els triterpens pentacíclics han estat investigats exhaustivament en les falgueres principalment per un equip d'investigadors japonesos, des de fa mig segle, encapçalats per Hiroyuki Ageta. Els fernens han estat descrits en la capil·lera (*Adiantum capillus-veneris*) per Nakane (1999, 2002).

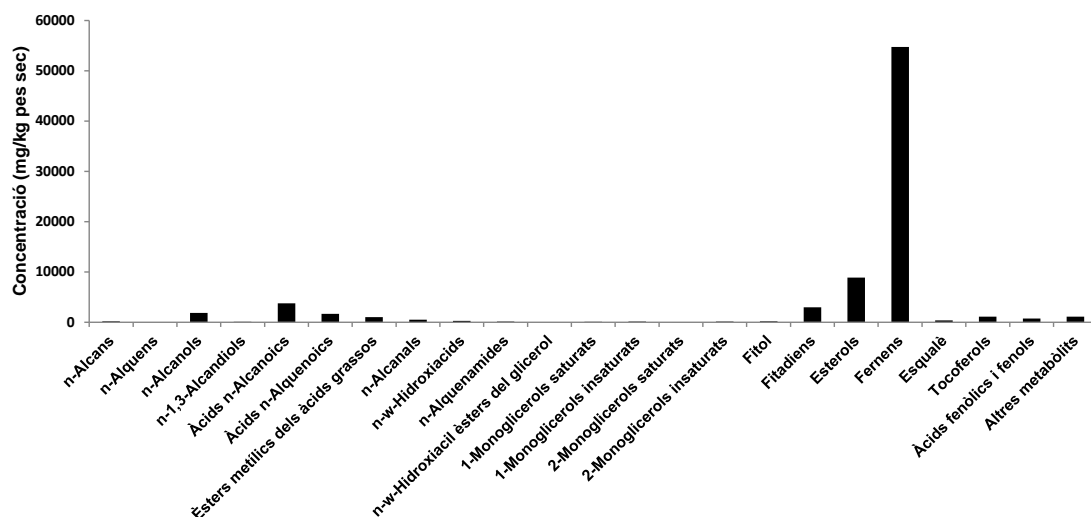


Figura 183. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les frondes de la capil·lera (*A. capillus-veneris*).

3.2.1.1.2. Tiges

Les tiges de la capil·lera són delicades, primes i de color negre brillant. Els noms dels compostos que s'hi ha identificat i el dibuix de les seves estructures moleculars s'inclouen en el cromatograma parcial que en mostra el resultat de la seva separació des de l'extracte obtingut dels teixits frescos d'aquesta planta (Figures 184).

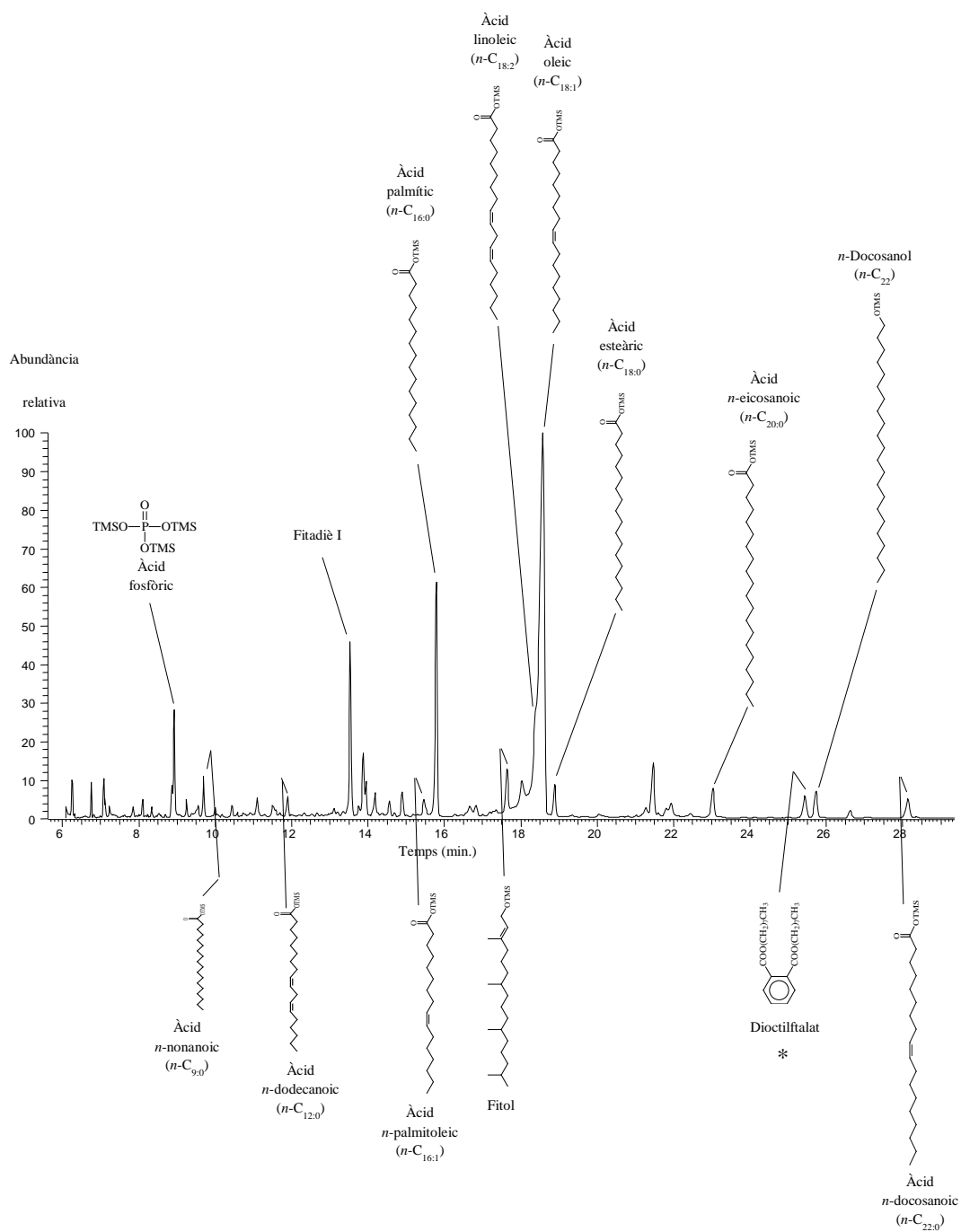


Figura 184. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les tiges de la capil·lera (*A. capillus-veneris*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

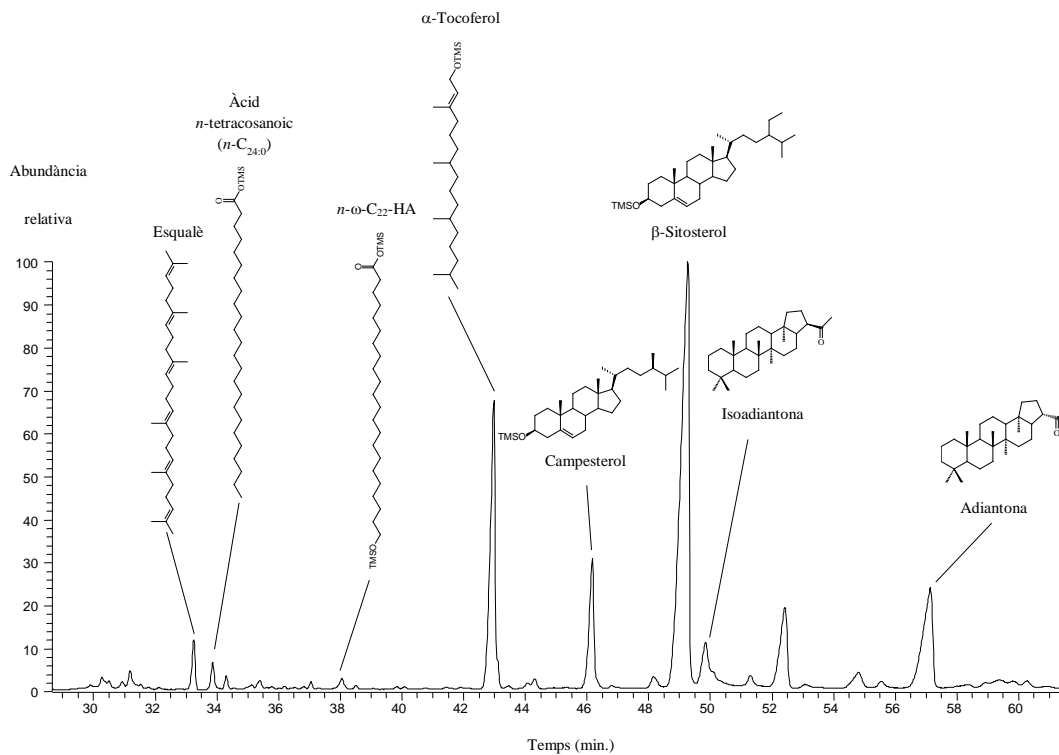


Figura 184. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte de les tiges de la capil·lera (*A. capillus-veneris*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

A continuació es dóna el valor de la concentració total de cadascuna de les famílies de compostos identificades en els teixits de la capil·lera (*A. capillus-veneris*) (Taula 73 i Fig. 185).

Taula 73. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en les tiges de la capil·lera (*A. capillus-veneris*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	23	0.07
<i>n</i> -Alquens	109	0.4
<i>n</i> -Alcanols	1169	3.8
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	52	0.2
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	2874	9.5
Àcids <i>n</i> -Alquenoics	5041	16.6
<i>n</i> -Alcanals	164	0.5
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	131	0.4
<i>n</i> -Alquenamides	69	0.2
<i>n</i> - ω -Hidroxiacil èsters del glicerol	71	0.2
1-Monoglicerols saturats	75	0.2
1-Monoglicerols insaturats	96	0.3
2-Monoglicerols saturats	44	0.1
2-Monoglicerols insaturats	140	0.5
Fitol	61	0.2
Fitadiens	1123	3.7
Esterols	13806	45.4
Ferrens	1809	5.9
Esqualè	282	0.9
Tocoferols	2556	8.4
Àcids fenòlics i fenols	251	0.8
Altres metabòlits	441	1.4
Total	30386	100

La classe de compostos que tenen una concentració més gran en les tiges de la capil·lera (*A. capillus-veneris*) són els esterols (13806 mg/kg de pes sec) (45%) i en segon lloc els àcids grassos insaturats (5041 mg/kg de pes sec) (17%).

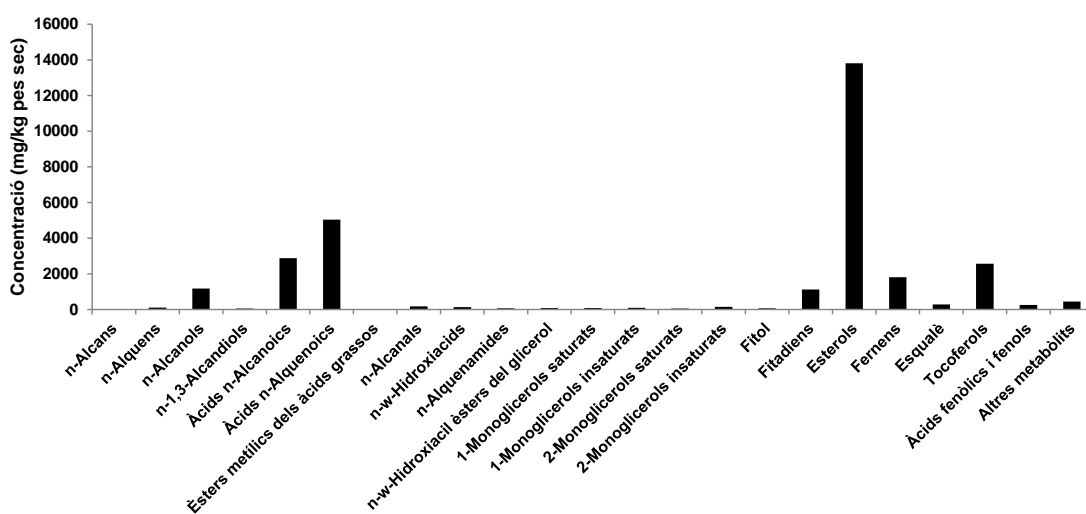


Figura 185. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en les tiges de la capil·lera (*A. capillus-veneris*).

3.2.2. Briòfits

Els briòfits, que inclouen les molles, són plantes no vasculars perquè no tenen teixit conductor. Si disposen d'una epidermis impermeable que n'evita la dessecació. Foren els primers organismes fotosintètics que ocuparen els continents

3.2.2.1. Molsa *Pseudoscleropodium purum* Hedw.

Regne Plantae (Plantae), Subregne Plantae vasculars (Tracheobionta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Briòfits, Classe Briòpsida, Subclasse Bryidae, Ordre Hypnales, Família Braquitectiaceae, Gènere Pseudoscleropodium, Espècie P. purum, la molsa dels pessebres.

P. purum és una molsa força gran de la família de les Braquitectiàcies, de fins a 15 cm de llarg i és una de les més senzilles de reconèixer quan es fa un treball de camp. És utilitzada per a guarnir els pessebres per Nadal (Figura 186).

Té un color que va de groc-verdós a verd intens. Creix en hàbitats molt diversos, damunt de substrats de naturalesa química molt diferent, àcids o bé calcaris, entre les roques, al terra de boscos de pins, en llocs oberts o bé en d'altres de més ombrívols.



Figura 186. Aspecte dels fil·loides de la molsa *P. purum*. (Fotografia: Herbari de la Universitat de les Illes Balears).

3.2.2.1.1. Fil·loides

Les fulles són erectes, i se solapen les unes amb les altres i només una mica més llargues que amples. Tenen un únic nervi.

El compost amb un pic més alt en el cromatograma corresponent a l'extracte dels fil·loides de la molsa (*P. purum*) és a l'àcid palmític ($n\text{-C}_{16}$) que té una concentració molt més elevada que la resta d'homòlegs de la sèrie de què forma part ($n\text{-C}_6$ - $n\text{-C}_{28}$). Els àcids greixosos inclouen membres *iso*- i *anteiso*- ($n\text{-C}_7$ - $n\text{-C}_{19}$) els més abundants dels quals són els dos ramificats de 15 àtoms de carboni. S'han detectat també 20 àcids grassos insaturats ($n\text{-C}_{14:1}$ - $n\text{-C}_{22:1}$) i tot i que l'àcid linolènic ($n\text{-C}_{18:3}$) és el més abundant. És interessant que l'abundància dels àcids eicosenoics de 4 (àcid araquidònic; $n\text{-C}_{20:4}$) i 5 (àcid eicosapentaenoic; $n\text{-C}_{20:5}$) insaturacions no és gens menyspreable tot i que aquests àcids insaturats no solen tenir un paper important en la descripció fitoquímica de les plantes.

Els alcohols primaris formen una sèrie trimodal amb tres màxims situats en el *n*-dodecanol ($n\text{-C}_{12}$), el *n*-docosanol ($n\text{-C}_{22}$) i el *n*-triacontanol ($n\text{-C}_{30}$) tot i que el $n\text{-C}_{28}$ també hi és molt abundant. La concentració total fou de 4573 mg/kg de pes sec.

Els alcans normals constitueixen una sèrie bimodal amb un perfil no habitual entre els que solen obtenir-se en l'anàlisi dels extractes de les plantes i també les de les estudiades en aquest treball i en la que el màxim absolut és l'*n*-octadecà ($n\text{-C}_{18}$) mentre el segon màxim, menor, és el més comú *n*-hentriacontà ($n\text{-C}_{31}$). Els ω -hidroxiàcids ($n\text{-C}_{16}$ - $n\text{-C}_{24}$), menys abundants (969 mg/kg de pes sec) que les altres sèries alifàtiques descrites fins aquí, formen una sèrie que apunta a una forma bimodal tot i que l'àcid 22-hidroxicosanoic és, molt clarament, el més abundant. Quatre esterols, colesterol, campesterol, estigmasterol i β -sitosterol i sent aquest darrer el més abundant han estat identificats i quantificats en el TIC derivat de l'extracte d'aquesta planta.

Només l' α -tocoferol d'entre tots els isòmers de la vitamina E s'ha detectat i en una concentració molt baixa. Una sèrie estreta de monoglicèrids de només 5 membres i centrada al voltant de la 1-monopalmitina fou reconeguda en el cromatograma de l'extracte d'aquesta molsa.

El cromatograma següent (Figura 187) mostren la resolució parcial dels aspectes qualitius que descriuen químicament aquesta espècie de molsa. S’hi assenjala amb fletxes els principals compostos identificats i s’hi associa el dibuix de la seva estructura molecular.

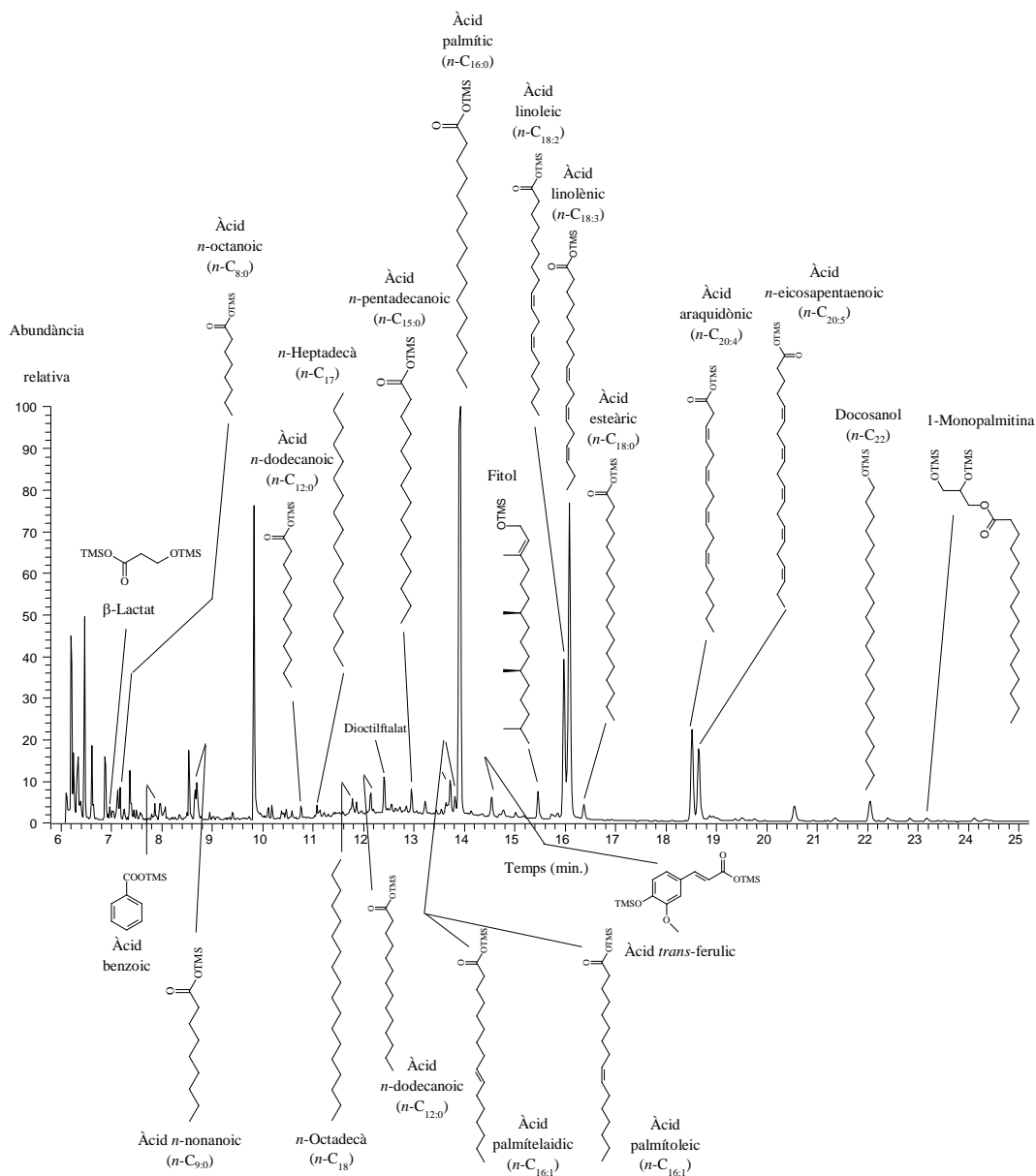


Figura 187. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte dels fil·loides de la molsa *P. purum*. Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

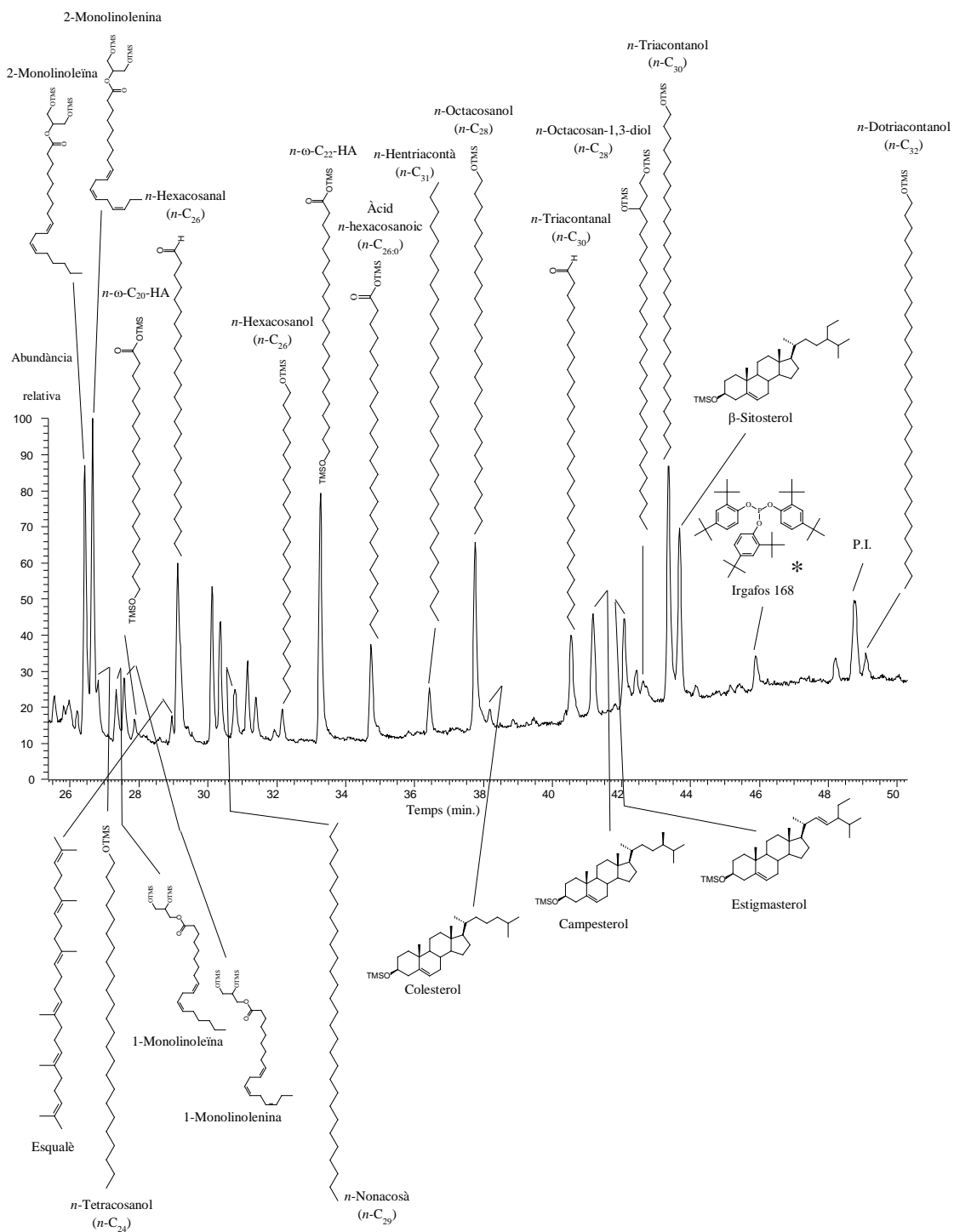


Figura 187. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte dels fil·loides de la molsa *P. purum*. Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern. * = contaminant.

A continuació (Taula 74 i Figura 188) es resumeix la informació quantitativa que descriuen la molssa *P. purum*.

Taula 74. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en el tal·lus de la molssa *P. purum*.

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcans	4329	6.0
<i>n</i> -Alquens	836	1.2
<i>n</i> -Alcanols	4573	6.4
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	163	0.2
Àcids <i>n</i> -alcanoics	21889	30.4
Àcids <i>n</i>-alquenoics	32012	44.5
<i>n</i> -Alcanals	949	1.3
<i>n</i> - ω -Hidroxiàcids	1033	1.4
1-Monoglicerols saturats	308	0.5
1-Monoglicerols insaturats	314	0.4
2-Monoglicerols saturats	155	0.2
2-Monoglicerols insaturats	743	1.0
Fitol	262	0.4
Esterols	33	0.05
Esqualè	81	0.1
Tocoferols	29	0.04
Àcids fenòlics i fenols	2977	4.1
Altres metabòlits	1240	1.7
Total	71927	100

Els compostos més concentrats en l'extracte dels teixits de la molssa *P. purum* són els àcids *n*-alquenoics (32012 mg/kg de pes sec) (44%) i en segon lloc els àcids *n*-alquenoics (21889 mg/kg de pes sec) (30%).

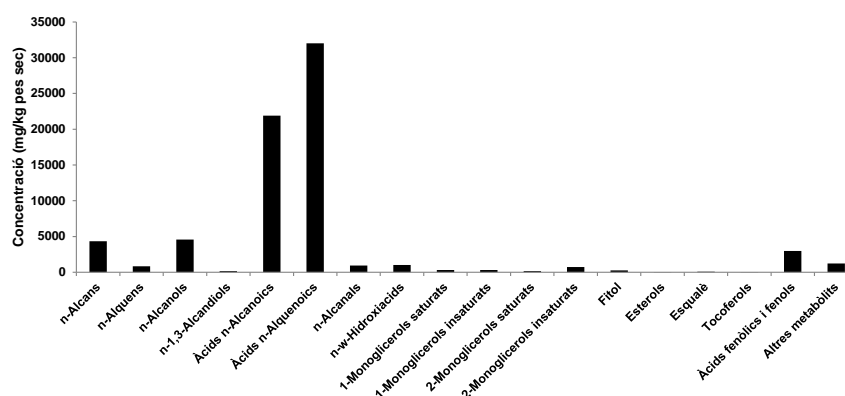


Figura 188. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en el tal·lus de la molssa *P. purum*.

3.3. Algues

Les algues són organismes unicel·lulars o pluricel·lulars fotosintètics, que viuen a l'aigua, dolça o salada. No disposen de teixits, ni arrels ni tiges ni fulles sinó estructures menys complexes, anomenes rizoide, cauloide i fil·loides.

Un dels primers treballs que descrivia alguna classe de compostos en els teixits d'una alga fou desenvolupat per Gelpi *et al.* (1970) en diverses espècies microscòpiques. Posteriorment, Volkman i el seu grup han estat probablement els principals descriptors sistemàtics dels quimiotip de les algues (Volkman *et al.*, 1998) de manera que els seus treballs han permès comprendre que alguns dels compostos químics que les integraven podien constituir-se en biomarcadors de la seva presència.

3.3.1. Cinell (*Cladophora glomerata* L.) i una alga epífita *Cocconeis* sp.

Regne Protoctists, Filum Cloròfits (Chlorophyta), Classe Ulvofícies o cloríficies (Chlorophyceae), Ordre Cladoforals (Cladophorales), Família Cladoforàcies (Cladophoraceae), Gènere Cladophora, Espècie Cladophora glomerata, el cinell.

El cinell (*C. glomerata*) és una alga clorofícia macroscòpica, filamentosa i ramificada, de la família Cladoforàcies, de color verd, que viu en aigües eutrofitzades, riques en nutrients, com el fòsfor, el nitrogen si la temperatura és temperada i hi ha una intensitat suficient de llum.

Es tracta d'una de les macroalgues d'aigua dolça més esteses de tot el món i es desenvolupa en les aigües de sistemes aquàtics com els llacs o els rius.

Les imatges següents mostren el lloc del torrent Salat d'Horta d'Avinyó (Bages) on es recollí el tal·lus d'aquesta alga (Figura 189).

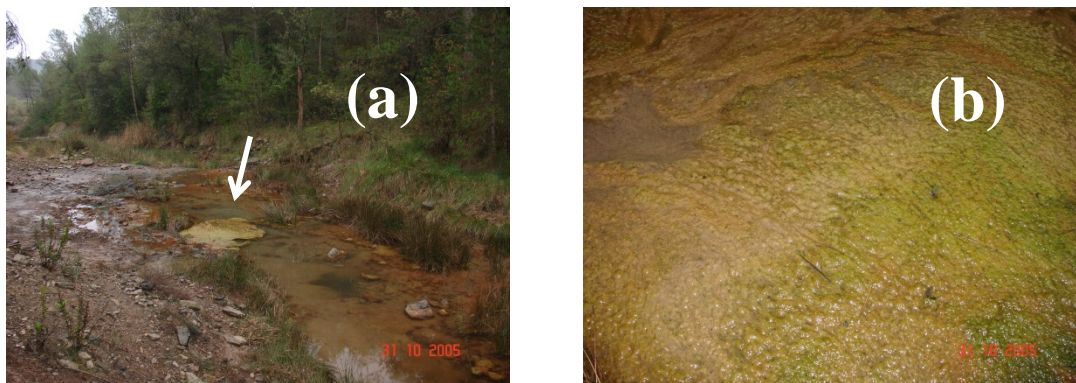


Figura 189. Lloc de mostreig de l'alga cinell (*C. glomerata*), en el Torrent Salat d'Horta d'Avinyó (Bages) (a) i aspecte del tal·lus de l'alga a la dreta (b). La fletxa assenyala la seva situació.

3.3.1.1. Tal·lus

Quan es va observar el tal·lus de l'alga al microscopi òptic es va observar que damunt de la superfície de les cèl·lules que els constituïen hi havia unes taques vermelles puntiformes que es va veure que es tractava d'una alga bacil·lariofícia del gener *Cocconeis*, l'espècie de la qual no es va poder determinar tot i que podria tractar-se de l'espècie *C. pediculus*. Es poden comptabilitzar milions de cèl·lules d'aquestes diatomees en un sol gram d'alga.

En el cromatograma de la figura següent es presenta la composició química del tal·lus del cinell (*C. glomerata*) (Figura 190).

Els compostos que dominen el cromatograma d'aquesta alga, el cinell (*C. glomerata*) són per aquest ordre, els següents: en primer lloc l'àcid pentadecanoic ($n\text{-C}_{15:0}$), en segon lloc, coeluint, els àcids insaturats de 18 àtoms de carboni, linolènic ($n\text{-C}_{18:3}$), linoleic ($n\text{-C}_{18:2}$) i oleic ($n\text{-C}_{18:1}$), l'àcid eicosapentenoic ($n\text{-C}_{20:5}$) i l'àcid tetradecanoic ($n\text{-C}_{14:0}$).

Situats en la part dreta del cromatograma hi ha un conjunt d'esterols els més abundants dels quals són el lanosterol i el desmosterol.

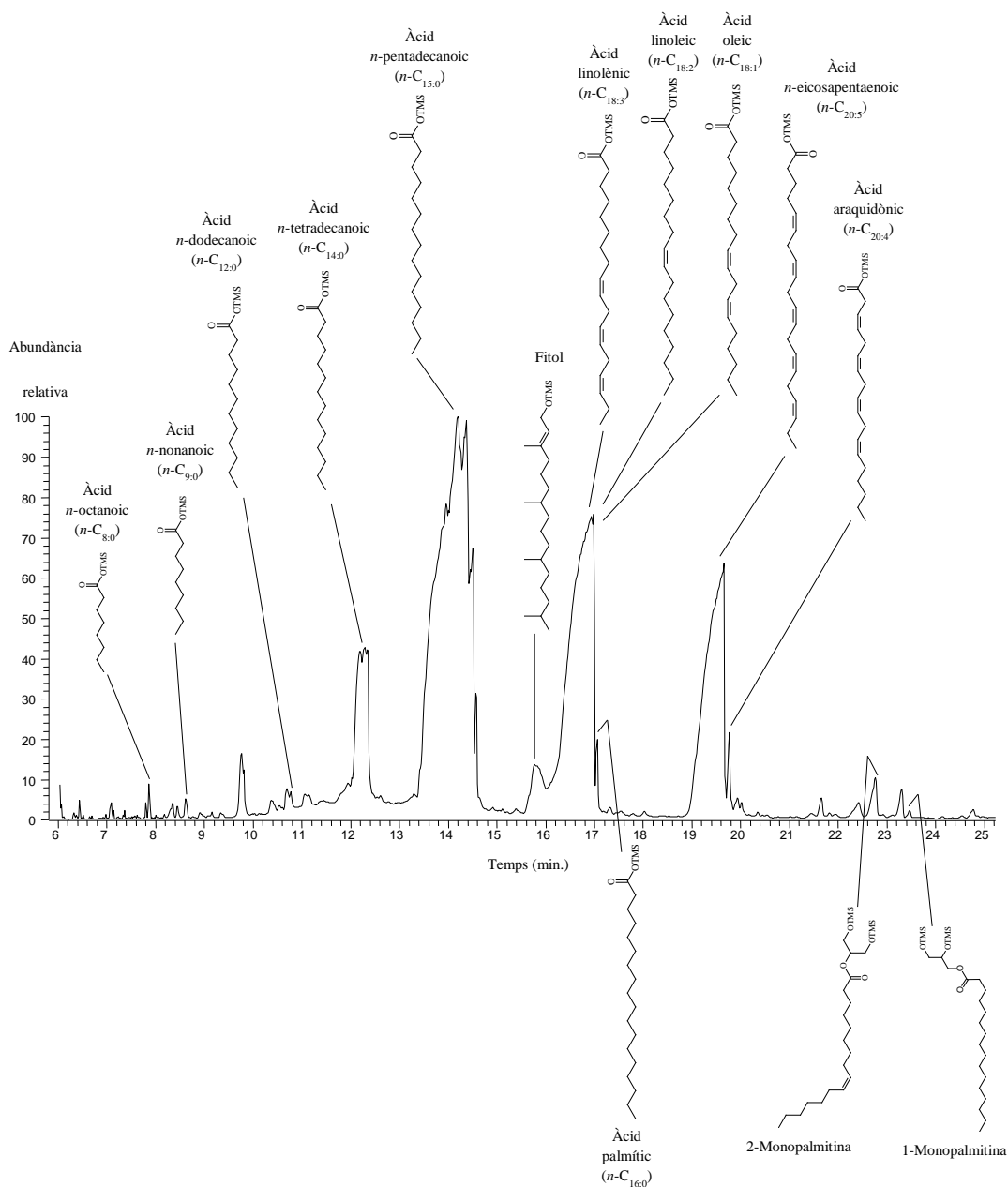


Figura 190. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte del tal·lus del cinell (*C. glomerata*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

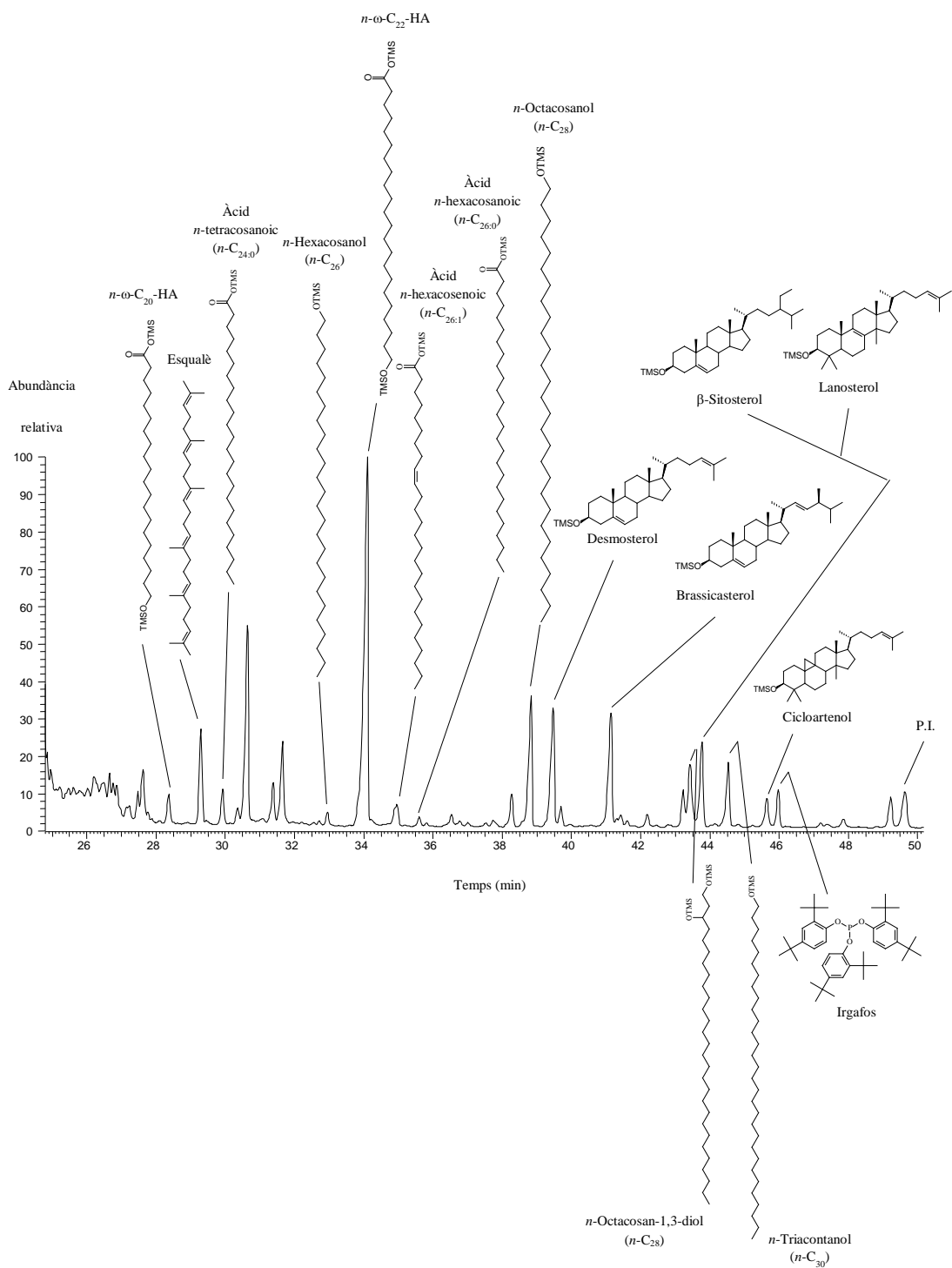


Figura 190. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte del tal·lus del cinell (*C. glomerata*). Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patrò intern.

La Taula 75 mostra la concentració de cada família de compostos identificada en l'alga cinell (*C. glomerata*) i en la Figura 213 hi ha el gràfic de barres l'alçada de les quals és proporcional a la concentració de cada tipus de compost.

Taula 75. Histograma resum de la composició lipídica de les famílies de compostos identificades en el tal·lus del cinell (*C. glomerata*).

Classe de compost	Concentració (mg·kg ⁻¹ de pes sec)	Percentatge, %
<i>n</i> -Alcanols	446	2.5
<i>n</i> -1,3-Alcandiols	54	0.3
Àcids <i>n</i> -Alcanoics	2692	14.9
Àcids <i>n</i>-Alquenoics	12754	70.6
<i>n</i> - ω -Hidroxiacids	315	1.7
Àcids <i>n</i> -dicarboxílics	11	0.1
1-Monoglicerols saturats	31	0.2
1-Monoglicerols insaturats	44	0.2
2-Monoglicerols saturats	200	1.1
2-Monoglicerols insaturats	45	0.2
Fitol	565	3.1
Fitadiens	706	3.9
Esterols	95	0.5
Tocoferols	6	0.03
Àcids fenòlics i fenols	99	0.5
Altres metabòlits	4	0.02
Total	18068	100

Els compostos més abundants del tal·lus de l'alga cinell (*C. glomerata*) són els àcids grassos insaturats (12754 mg/kg de pes sec) (71%) i en segon lloc els àcids grassos saturats (2692 mg/kg de pes sec) (15%). Així, els àcids grassos representen el 86% de la biomassa extreta i identificada d'aquesta espècie d'alga.

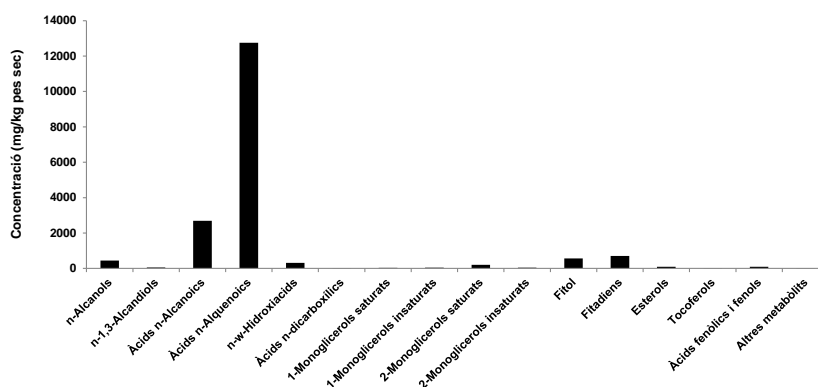


Figura 191. Histograma resum de la concentració de les famílies de compostos identificades en el tal·lus del cinell (*C. glomerata*).

4. Biomarcadors de plantes en l'aigua i els sediments de sistemes aquàtics

De manera paral·lela a la descripció de compostos de plantes en les ceres epicuticulars i, en general, en els teixits d'aquestes, i en el context general que implica en l'actualitat una descripció metabòmica en el sentit de incloure-hi la identificació de tots els compostos químics que les constitueixen, i, simultàniament amb aquesta, també en els anys 1960 del segle passat, s'inicià l'anàlisi de l'aigua i els sediments dels sistemes aquàtics en què vivien.

Els sistemes aquàtics recents incorporen als seus sediments compostos químics d'origen natural derivats del funcionament normal dels éssers vius que els colonitzen (autòctons) o bé els que han estat transportats des d'una altre sistema, i que també s'anomenen, al·lòctons (Killops i Killops, 2004). D'altra banda durant l'Holocè, però sobretot des de l'inici de l'era industrial, també s'hi afegiren molècules orgàniques resultants de l'activitat antropogènica, ja fossin derivades de la combustió, o bé xenobiòtics propis dels processos industrials, o provinents de l'ésser humà.

Els compostos químics de les plantes que s'incorporen a la columna d'aigua i als sediments hi experimenten transformacions més o menys intenses en funció de la resistència que ofereixin. Així, per exemple, els *n*-alcans tenen un elevat potencial de preservació de la seva integritat (Cranwell, 1981) mentre que els esterols lliures sofreixen processos d'hidrogenació mitjançats per l'activitat dels microorganismes que colonitzen aquests ambients i en funció dels tipus d'ambient més o menys aerobi o anòxic. En canvi, els esterols units a monosacàrids resulten molt menys alterables (Eyssen *et al.*, 1973). Aquests darrers compostos però no han pogut ser identificats en aquesta tesi perquè la seva massa molecular dels seus derivats trimetilsililats excedeix l'interval de valors estudiat (50-650 D).

Els processos geoquímics, transformen, a mesura que transcorre el temps, i de manera més o menys intensa, l'estructura química dels compostos orgànics dipositats. La degradació depèn de les seves característiques físiques i químiques i de les del medi. Per exemple, quan s'estudien els contaminants orgànics, dins de la família dels esterols, el coprostanol és biomarcador de

contaminació fecal humana (Venkatesan i Kaplan, 1990; Sherwin *et al.*, 1993). D'altres, més persistents, com els hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs), s'associen a esdeveniments de vessament de combustibles fòssils o bé a la seva combustió incompleta. Finalment, molts compostos orgànics resultants dels processos de síntesi industrial, són contaminants tòxics.

En aquest treball es presenten 4 sistemes aquàtics, 2 d'aigua dolça, amb sediments provinents dels estanys artificials de Castelldefels i Manresa i 2 més, d'ambients salabrosos, les rieres d'Horta d'Avinyó i la Ribera Salada de Cambrils del Solsonès. Per tal d'estudiar la geoquímica orgànica d'aquests sediments s'analitza la fracció orgànica soluble formada majoritàriament per lípids d'origen natural, però també antropogènic, mitjançant la tècnica de la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (CG-EM).

4.1. Torrent Salat d'Horta d'Avinyó

El Torrent Salat és un afluent de la riera d'Oló que alhora aboca les seves aigües a la riera Gavarresa i al riu Llobregat. El nom de Salat se li donà d'acord amb l'elevat grau de salinització de l'aigua que transporta com a conseqüència de les aportacions que rep d'una font que brolla en un tram del torrent a prop del punt on aboca l'aigua a la riera de què n'és immediatament afluent i on es forma una petita bassa que és el lloc de mostreig i l'estudiat en aquesta tesi (41°50'8,03''N; 1°57'38,88''E; 303 m) (Figura 192).

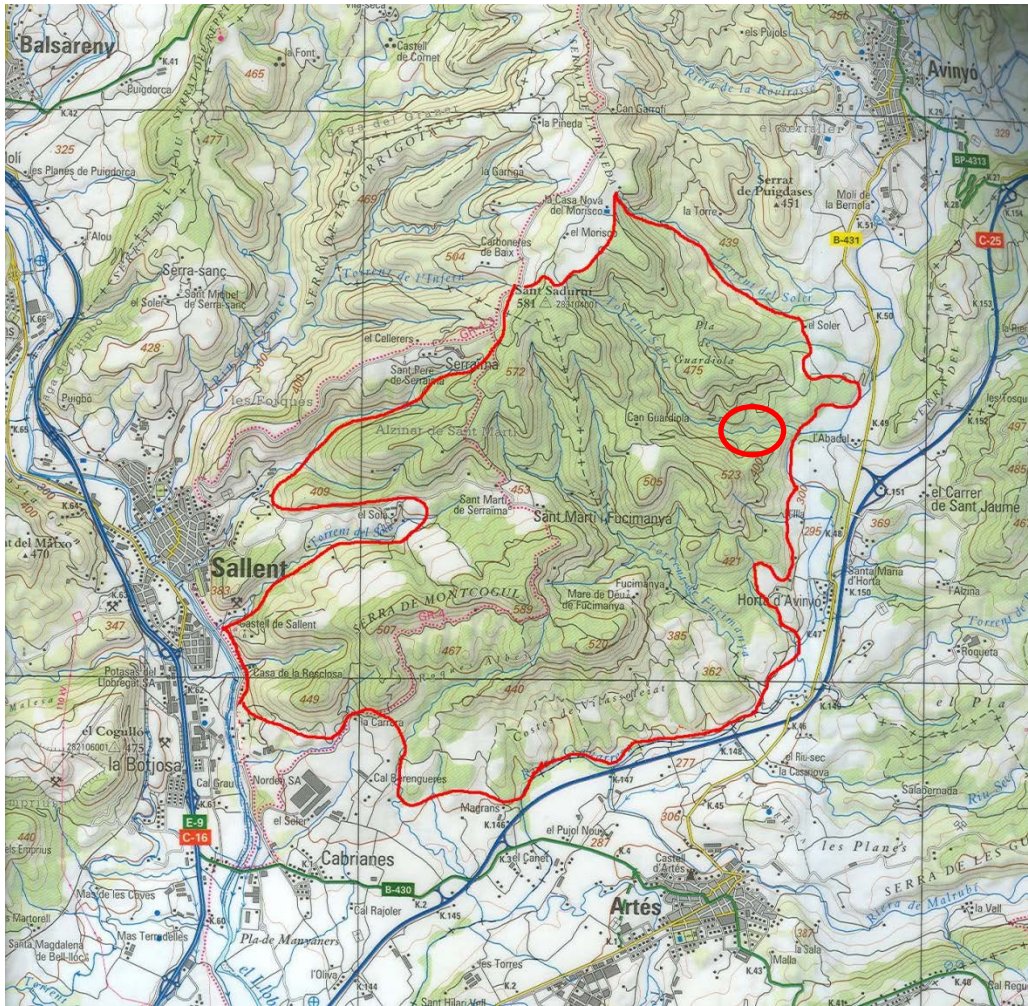


Figura 192. Situació geogràfica del punt de mostreig en el Torrent Salat d'Horta d'Avinyó (Bages). Amb un cercle vermell s'indica la situació del punt on es varen recollir les mostres. (Mapa: Institut Cartogràfic de Catalunya (ICC)).

No es coneix bé l'origen de les sals dissoltes en l'aigua que brolla a través de la surgència però podrien resultar de la dissolució dels materials de la Formació Cardona que, tot i no aflorar en aquesta zona, estan integrats per roques sedimentàries evaporítiques que inclouen l'halita, la carnal-lita i la silvinita i que són explotades industrialment a prop del municipi de Sallent (Bages) (Mata-Perelló, 2008). Les característiques fisicoquímiques més rellevants de l'aigua del torrent en la zona estudiada són una conductivitat de 4200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i un pH de 8.3.

Aquest medi aquós salabrós natural té característiques químiques especials perquè quan l'aigua subterrània salada i carregada del ferro que dissolt, i que es troba en forma de clorur de ferro III (FeCl_3), que hi és molt soluble, en ascendir i aparèixer en la superfície, un contacte amb l'aigua del torrent i amb l'oxigen de l'aire que s'hi dissolt i el que hi ha en la interfase aigua-aire, experimenta un canvi sobtat del valor del potencial redox (E°) que passa de tenir un valor negatiu a un valor menys negatiu i, fins i tot, lleugerament positiu. Això té com a conseqüència una precipitació química del ferro dissolt, en forma d'òxid de ferro (Fe_2O_3), que és insoluble. El resultat, d'altra banda visualment molt espectacular, és la tinció cromàtica i el recobriment físic del sediment més superficial amb una pàtina de color vermell-carbassós.

El valor dels paràmetres potencial redox, temperatura i pH en diferents punts assenyalats en un dibuix del lloc de mostreig, s'indiquen a baix (Figura 193 i Taula 76).

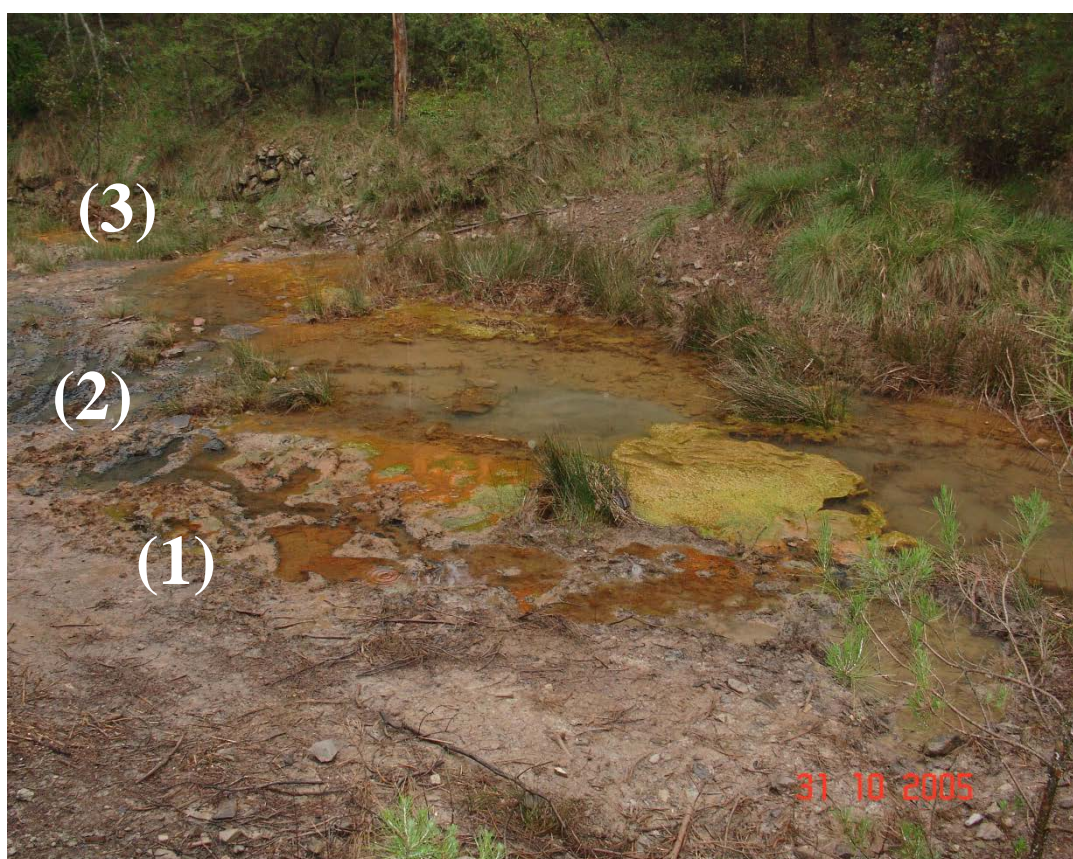


Figura 193. Punts de mesura del valor dels paràmetres fisicoquímics potencial redox (E°) (mV), temperatura de l'aigua ($^\circ\text{C}$) i pH.

Taula 76. Valor dels paràmetres fisicoquímics mesurats en diferents punts del lloc de mostreig en el Torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Punt #	Potencial redox, E^o (mV)	Temperatura de l'aigua (°C)	pH
1	-28,5	12,5	6,74
2	-50	12,4	7,04
3	-45	12,2	7,1
4	-86,2	4,8	7,8

El valor del E^o del punt 1 costa d'interpretar perquè és el menys negatiu de tots tot i situar-se també molt a prop del lloc on brolla l'aigua (Figura 193).

La mesura del potencial redox i del pH en el punt 2, en el sediment anòxic, negrós, es realitzà a uns 20 cm de profunditat. Com que aquí les condicions són reductores el ferro es troba en el seu estat d'oxidació reduït (Fe^{2+}) i el valor E^o és més negatiu (-50 mV) (Taula 76) tot i que el fet d'haver realitzat mesures en pocs punts d'aquest lloc dificulta la interpretació dels resultats. Aquest punt coincideix, amés, amb el lloc on brolla l'aigua subterrània i aquesta, també té un valor del E^o , negatiu.

El punt 3, situat en el primer saltant que experimenta l'aigua que abandona aquesta zona embassada, té un valor del E^o menys negatiu perquè s'exposa i incorpora l'oxigen de l'aigua.

De manera semblant, les mesures en el punt 4, situat algunes desenes de metres aigües avall de la zona d'estudi, i sent allí, les condicions oxidants, semblen contradictòries perquè tot i que la temperatura experimenta un fort descens atribuït al fet que l'efecte escalfador de l'aigua subterrània que potser té característiques hidrotermals (Mata-Perelló, comunicació personal) i passa de tenir un valor d'uns 12°C a un de 8°C, el valor del E^o es fa més negatiu (-86,2 mV) (Taula 76).

En tot cas, el color vermell de la superfície resulta de l'oxidació del ferro i s'associa a un valor del E^o menys negatiu o lleugerament positiu en alguns punts

En aquest sistema aquàtic, la vegetació predominant i que per tant entenem que és la contribuïdora principal de matèria orgànica a l'aigua i el sediments d'aquest sistema està constituïda per les espècies següents que han estat d'altra banda, també, analitzades per CG-EM presentant-se els resultats en els capítols anteriors 1-3 d'aquesta tesi.

1. El macròfit emergit jonc marí (*J. maritimus*) que colonitza l'interior de la bassa a prop del lloc on sorgeix l'aigua salada.
2. El canyís (*P. communis*), un altre macròfit, que ocupa completament la llera del torrent en la zona situada pocs metres més amunt de la surgència on brolla aigua salada, i on, l'aigua, és salobre o dolça.
3. L'alga clorofícia macroscòpica cinell (*C. glomerata*) que, especialment en alguns moments de l'any, l'estiu, forma llargues cabelleres que floten a l'aigua d'aquest tram del torrent.
4. L'arbrissó halòfil tamariu (*T. canariensis*) alguns exemplars del qual viuen en ambdues ribes
5. Barrejats amb els tamarius de la riba i les zones més properes a l'aigua embassada salada, i dominant la vegetació a partir d'aquest punt, hi ha el pi blanc (*P. halepensis*).

L'objectiu de l'estudi d'aquesta zona del Torrent Salat en la que hi ha la surgència és reconèixer-hi compostos químics que puguin, idealment, relacionar-se amb aquestes plantes.

S han reconegut altres plantes adaptades als ambients salins en aquest sistema, com les espergulàries, el *Triplex* sp., una planta de la família quenopodiàcies, la *Frankenia pulverulenta*, i d'ambients guixosos (CaSO_4) com l'*Ononis tridentata*.

Les fotografies següents mostren el lloc on s'han recollit les mostres de l'aigua i els sediments que després han estat analitzades per CG-EM (Figura 194).



Figura 194. Aspecte general del Torrent Salat. A l'esquerra (a) alguns metres aigües avall del lloc estudiat, i a la dreta (b), la mateixa zona vista des d'una altra perspectiva.

Més amunt dels lloc que apareixen en les imatges anteriors (Figura 194), el lloc de mostreig es pot veure en la fotografia següent (Figura 195).



Figura 195. Situació uns quants metres aigües amunt del tram del Torrent Salat mostrat a la fotografia de la Figura 194 on es varen recollir les mostres d'aigua i sediments i les de les plantes. És molt evident la tinció de color carbassa del substrat i de l'alga *C. glomerata* que viu a l'aigua.

A sota, es mostra de nou la mateixa imatge inscrivint-hi, per a facilitar-ne la interpretació, les zones ocupades per les dues espècies que colonitzen l'interior de l'embassament que experimenta en aquest punt del seu recorregut, el Torrent Salat, el jonc marí i l'alga cinell (Figura 196). Amb una fletxa s'indica els llocs, discrets i puntuals, on brolla l'aigua. En el moment que es varen recollir les mostres, aquests punts eren fàcilment recognoscibles tot i el petit cabal d'aigua que afloraven, perquè la sortida s'acompanyava de la formació de bombolles. Hi ha punts on, el color carbassa del ferro oxidat (Fe^{3+}) gairebé no permet de reconèixer-hi el tal·lus de l'alga perquè els recobreix completament.

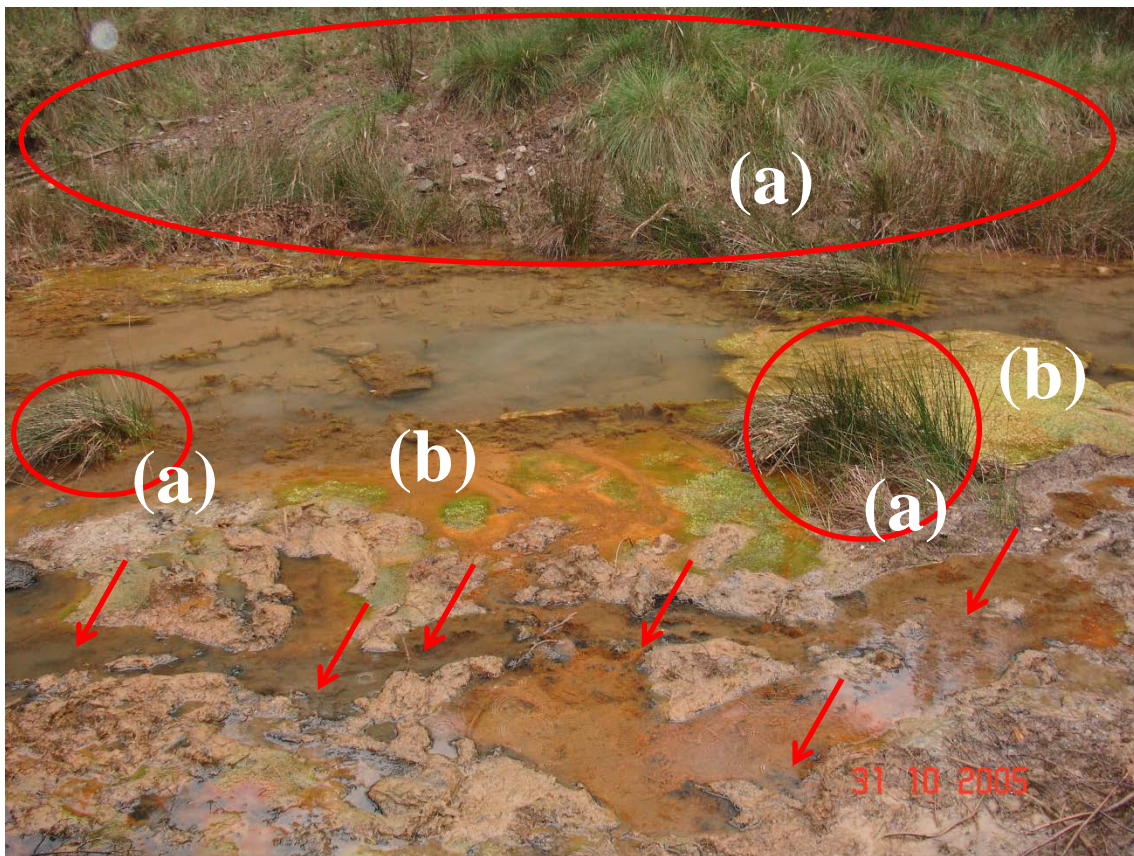


Figura 196. Identificació de les zones ocupades per les espècies jonc marí (*J. maritimus*) (a) i cinell (*C. glomerata*) (b) en l'interior del Torrent Salat, en la zona on es produeix la surgència de la font d'aigua salada, que brolla en varis punts ben localitzats, indicats amb fletxes vermelles, entremig de les roques calcàries del substrat situades més a prop de la riba des d'on s'ha pres aquesta fotografia, just a escassos centímetres dels peus de qui l'està realitzant.

De la mateixa manera, però des d'una altra perspectiva, es mostra a continuació la taca verda superficial que forma el tal·lus de l'alga cinell (*C. glomerata*) surant en la superfície de l'aigua i

com el jonc marí recobreix massivament el substrat perquè troba en les condicions fisicoquímiques de l'aigua un nínxol ideal per a desenvolupar-se (Figura 197).

La descripció biogeoquímica d'aquest sistema no és possible sense afegir-hi la comunitat de canyissar representada pel canyís (*P. communis*) i que en la fotografia següent s'observa clarament a la dreta i en la part superior de la imatge i que es desenvolupa en la riba superior d'aquesta zona entollada quan el gradient de concentració de sal fa que allà, aquesta, estigui més diluïda per l'aigua dolça de la vessant de la muntanya situada a la dreta de la imatge i que s'afegeix a l'aigua salada subterrània que surt a la superfície (Figura 197).



Figura 197. Aspecte quasi general de la zona estudiada del torrent Salat. S'observa les jonqueres de jonc marí (*J. maritimus*), l'alga cinell (*C. glomerata*), de color verd clar surant en la superfície i a la dreta i a la part de dalt de la imatge, el canyís (*P. communis*).

En la imatge següent (Figura 198) s'observa de més a prop la pèrdua d'influència de l'aigua salada, condicionadora de la vegetació que permet desenvolupar, amb l'aparició del canyís (*P.*

communis), que ara és capaç de suportar la força iònica de l'aigua, i la desaparició progressiva però ràpida del jonc marí (*J. maritimus*), per la mateixa raó.



Figura 198. Línia invisible de transició que separa la comunitat vegetal halòfila representada pel jonc marí (*J. maritimus*), a l'esquerra, i l'adaptada a l'aigua dolça i dominada aquí, pel canyís (*P. communis*).

A més, s'hi ha detectat una rica comunitat bacteriana majoritàriament de *Galionella* (Sà et al., 2008).

4.1.1. Sediment òxic superficial

S'ha estudiat també, el sediment situat més a prop de la interfase substrat-aire i que està exposat a l'oxigen de l'aigua o de l'aire, en funció de l'oscil·lació periòdica del nivell de l'aigua. En la Figura 199, se'n mostra la composició a través del cromatograma del Corrent total de Ions (CTI), desdoblant.

Els compostos més abundants del sediment superficial òxic són els diterpens i pot relacionar-se, com es veurà a continuació, el perfil d'aquests compostos amb el de les fulles d'una de les espècies més abundants que viu una mica més enllà dels vorals d'aquest Torrent Salat, el pi blanc (*P. halepensis*).

En segon lloc els àcids *n*-alcanoics i els homòlegs insaturats *n*-alquenoics, també molt abundants, tot i que presents en totes les plantes que viuen en aquest sistema, el pi blanc (*P. halepensis*), el jonc marí (*J. maritimus*) i el tamariu (*T. canariensis*) presenten un perfil d'homòlegs, sobretot insaturats, a més d'una abundància, compatible amb el descrit en l'alga cinell (*C. glomerata*).

Els sesquiterpens, com per exemple el β -cariofilè, dominen la regió del cromatograma situada més a l'esquerra. En el pi blanc també és molt abundant. Així, atribuïm la seva presència en el sediment fonamentalment a les aportacions realitzades per aquesta planta gimnosperma. De tota manera, el sesquiterpè més abundant en les agulles del pi blanc, el germacrè D, aquí en el sediment, no s'hi ha detectat.

A la part dreta del cromatograma, aquella en la que apareixen les molècules que han eluït de la columna de cromatografia, més tard, és força pobre en compostos tant des del punt de vista quantitatiu com del qualitatiu. Aquí dominen els esterols i el nonacosà-10-ol. Aquest darrer compost és molt abundant en les plantes gimnospermes en les que contribueix a construir l'esquelet de la cutícula de les fulles aciculars d'aquestes plantes.

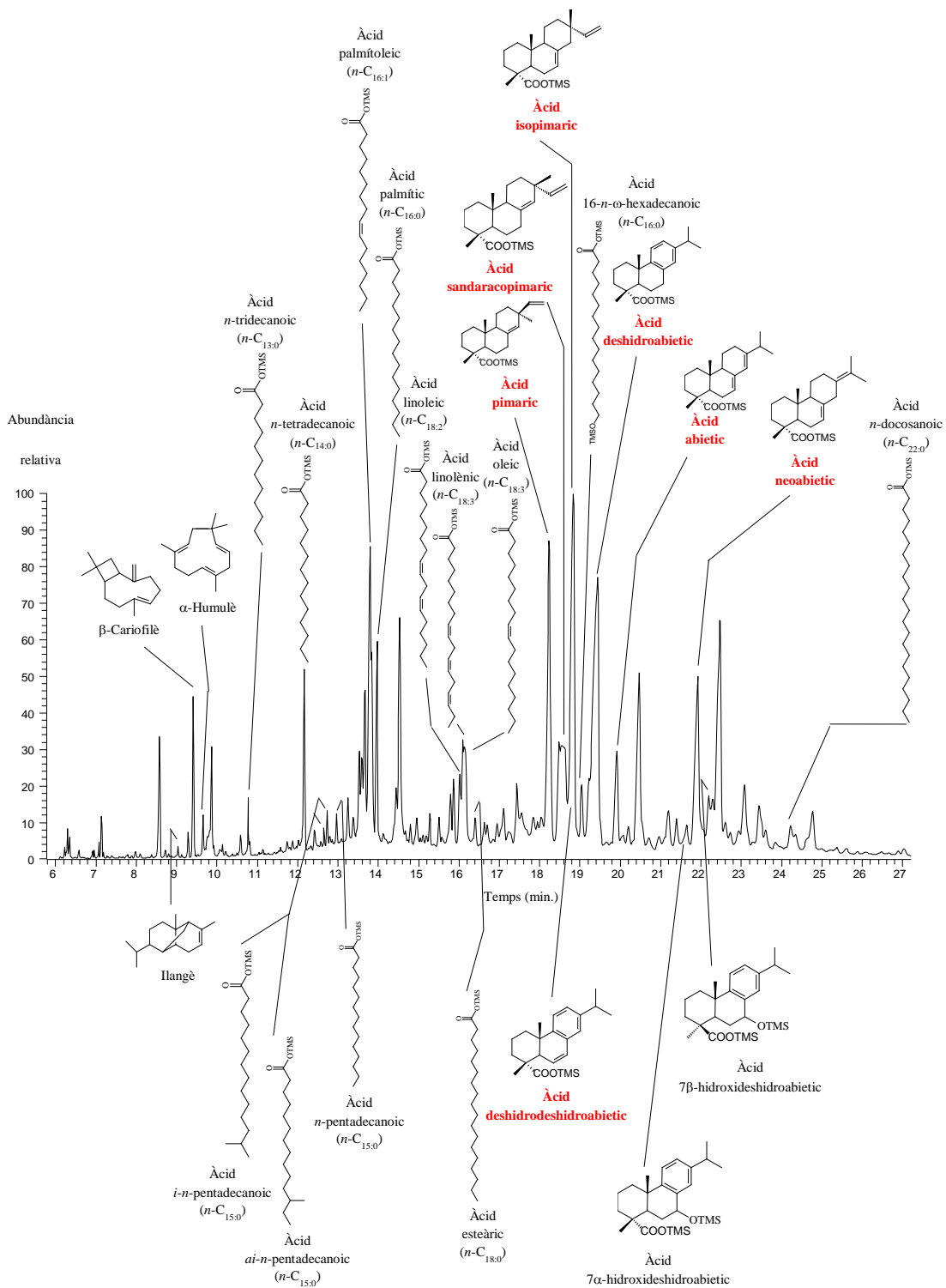


Figura 199. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte total del sediment òxic del Torrent Salat. Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. En color vermell s'han assenyalat els compostos biomarcadors.

En la regió inicial del cromatograma, al voltant del minut 10, hi són molt abundants els sesquiterpens. El pic més alt en aquesta zona correspon al β -cariofilè i una mica més enllà hi ha l' α -humulè. Aquest perfil és molt semblant al descrit en les agulles del pi blanc (*P. halepensis*) (Apartat 2.2.1.2. del Capítol 2). Així, es pot concloure que, com que les altres plantes estudiades aquí, el tamariu, l'alga cinell i el jonc marí, no contenen aquests compostos, sigui aquella, el pi blanc, que en deixar caure a prop de l'aigua i en el seu interior, les fulles més velles, permeti que aquests compostos s'incorporin al sediment. Hi ha altres plantes que també contenen aquests dos sesquiterpens però la gimnosperma dominant aquí, és el pi blanc. També s'ha identificat l'ilangè, una altre sesquiterpè però aquest no estava present en les fulles del pi blanc i per tant no se'n pot atribuir l'origen. D'altra banda, el germacrè D, que era el sesquiterpè majoritari de les agulles del pi blanc, no s'ha pogut detectar en aquest sediment òxic.

En la regió central del cromatograma, hi han eluït els compostos majoritaris del sediment superficial d'aquest torrent d'aigua salada, els diterpens. Els més abundants són l'àcid pimàric, l'àcid isopimàric, l'àcid deshidroabiètic i l'àcid neoabiètic. Aquest perfil diterpenoide és molt similar al que s'ha descrit en les agulles del pi blanc (Apartat 2.2.1.3. del Capítol 2). És bastant probable que sigui aquesta planta gimnosperma la que contribueix principalment a la matèria orgànica d'aquest sediment superficial incorporant-hi també diterpens que s'hi ha descrit. L'alga cinell, el tamariu i el jonc marí no contenen diterpens (Apartat 2.2.1.3. del Capítol 2).

Finalment, en la regió final del cromatograma tot i que hi ha molt poca diversitat de compostos i tot i que a més, aquests són molt poc abundants, s'hi ha descrit l'alcohol secundari noncosà-10-ol ($n-C_{29}$), típic de plantes coníferes però també present en d'altres que no ho són (Taula 4, apartat 2.1.3.2. del capítol 2) és incorporat a les estructures epicuticulars, que tenen una naturalesa cristal·lina, com a component majoritari de les fulles, en forma de nanotúbuls moleculars (Coward, 2010).

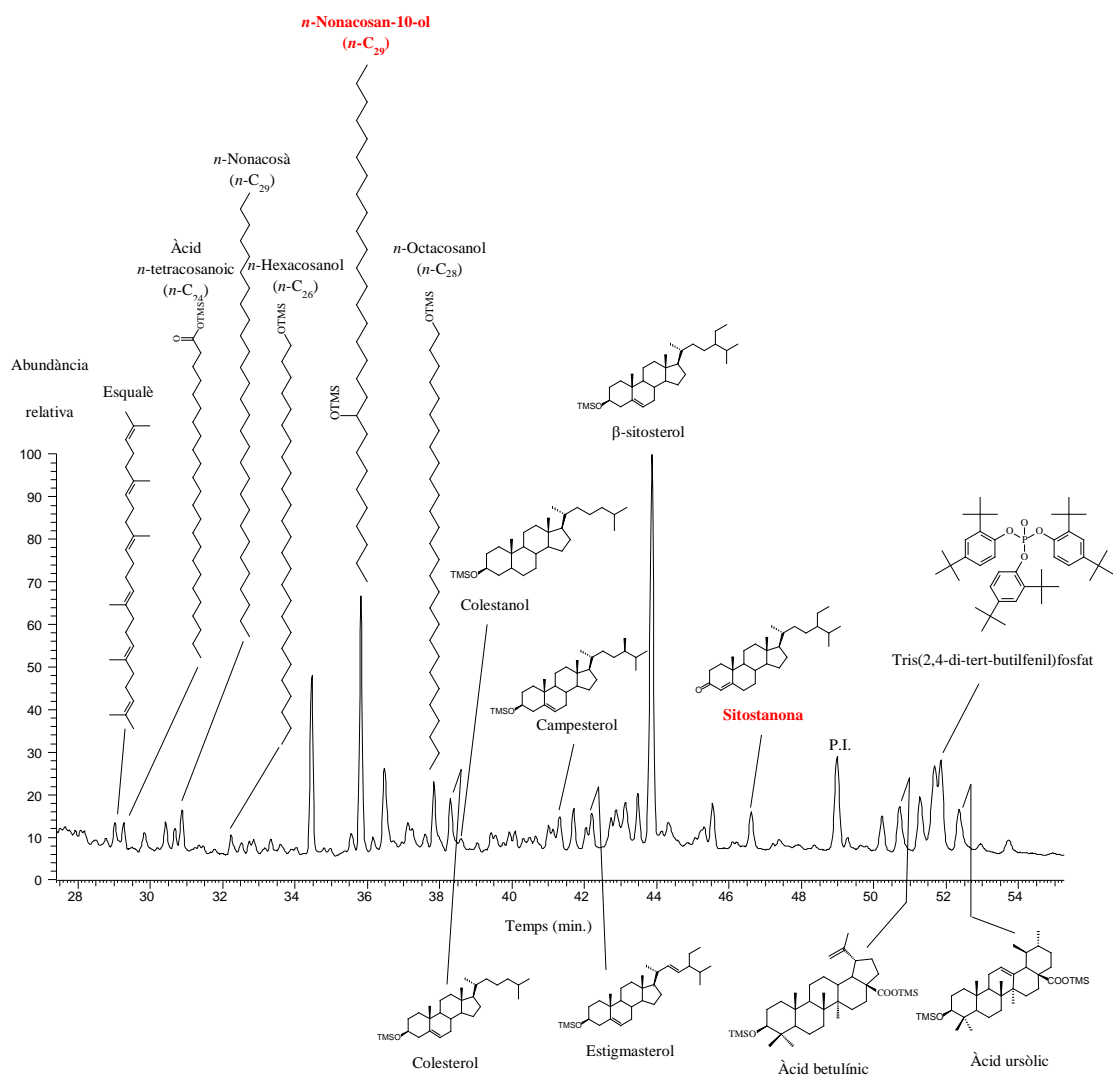


Figura 199. CG-EM del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte total del sediment òxic del Torrent Salat. Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern. En color vermell s'han assenyalat els compostos biomarcadors.

A continuació es mostra el fragmentograma dels *n*-alcans en aquest sediment i s'assenyala i identifica en color vermell, els homòlegs insaturats *n*-alquens que també hi ha estat trobats (Figura 200).

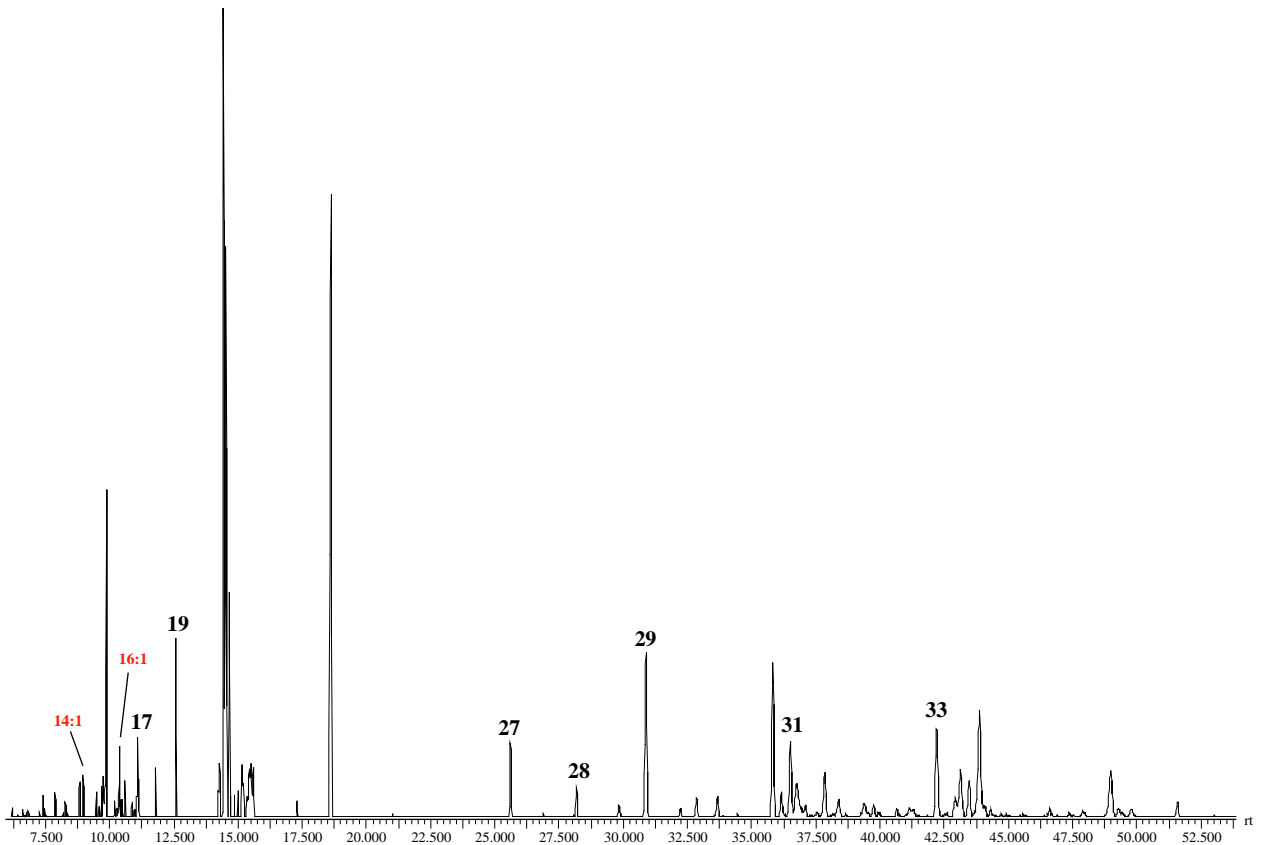


Figura 200. Fragmentograma m/z 57 per tal de posar de manifest els n -alcans continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d’Horta d’Avinyó. En vermell s’hi ha indicat els homòlegs insaturats, els n -alquens.

La concentració d’aquests compostos es presenta a continuació en l’histograma de freqüències (Figura 201).

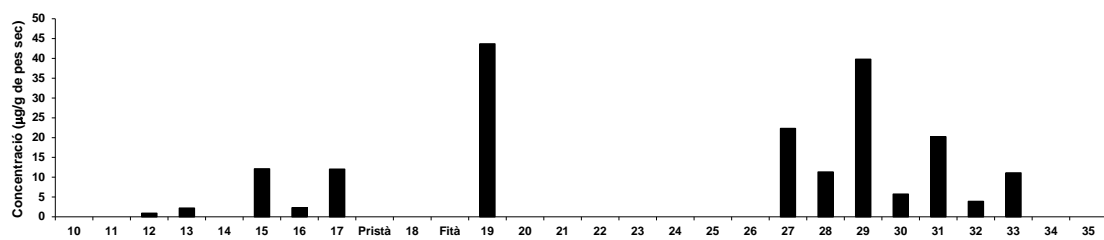


Figura 201. Histograma dels n -alcans continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d’Horta d’Avinyó.

El *n*-nonadecà (*n*-C₁₉) que aquí, en el sediment òxic superficial del torrent Salat, és l'*n*-alcà més abundant, es troba únicament en petites quantitats en les inflorescències del canyís i en cap altra de les plantes que han estat estudiades i que viuen a prop del torrent salat. No hi és al jonc marí, ni al pi blanc ni a l'alga cinell. Si que l'hem trobat, molt abundant, en els fil·loides de la molsa *Pseudoscleropodium purum* i en les inflorescències del saüc. De saüc no se n'ha detectat cap individu en el lloc estudiat però aquesta molsa si que hi és. De tota manera, el perfil dels *n*-alcans de la molsa estudiada (Apartat 2.1.1.1. del capítol 2) maximitza en el *n*-tricosà (*n*-C₂₃) i aquest homòleg i l'*n*-hencosà (*n*-C₂₃) no s'han detectat en el sediment. Així, probablement, una altra espècie d'ésser viu, no estudiada, és la font contribuïdora d'aquest alcà a aquest sediment superficial.

Els perfil dels alcohols primaris, tot i ser bimodal perquè conté els homòlegs de 28 i 30 àtoms de carboni, que són típics de les plantes superiors que viuen aquí, com per exemple el jonc marí (*J. maritimus*), el canyís (*P. communis*) i el tamariu (*T. canariensis*) (Apartat 2.1.3.1. del capítol 2) i que són els màxims en els seus histogrames dels *n*-alcanols, està centrat en un altre mode, el *n*-docosanol (*n*-C₂₂) (Figs. 202 i 203). De totes les plantes que viuen en aquest sistema, només l'alga cinell (*C. glomerata*) reproduceix exactament aquesta distribució observada en el cromatograma de l'extracte del sediment òxic.

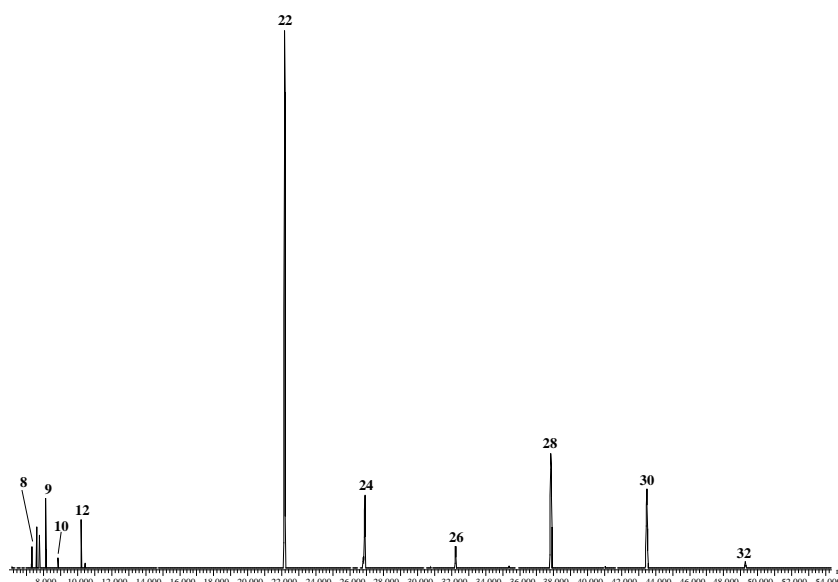


Figura 202. Fragmentograma *m/z* 103 per tal de destacar els *n*-alcanols continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Així, pot relacionar-se, en general, la presència molt abundant en un sediment, d'aquests *n*-alcanols (*n*-C₂₀ i *n*-C₂₂) de cadena mitjana d'àtoms de carboni a la presència en el medi d'aigües. De tota manera no es descarta que la font d'aquests dos homòlegs sigui algun altre grup de plantes tal i com s'explica a continuació.

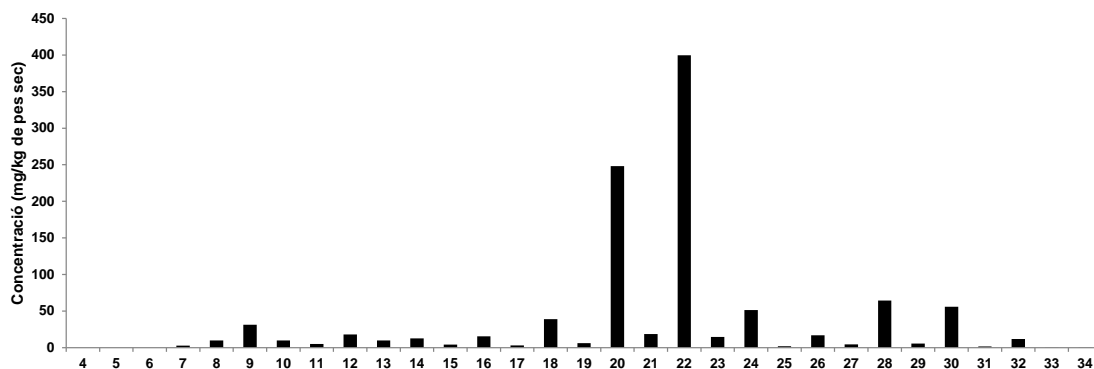


Figura 203. Histograma dels *n*-alcanols continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó amb l'homòleg de 22 àtoms de carboni, el *n*-docosanol (*n*-C₂₂), com a més abundant.

En realitat, hi ha una altra planta de les que han estat estudiades en aquesta tesi, i que és ubiqüa dels ambients humits, que té un perfil d'aquests *n*-alcanols molt semblant al de l'alga cinell. Es tracta de la molsa *Pseudoscleropodium purum*. Per a mostrar la semblança dels perfils d'aquests compostos d'ambdues espècies vegetals i el d'aquest sediment superficial, es recupera aquí els histogrames d'ambdues (Fig. 204) que ja es varen discutir en el Capítol 2 d'aquesta tesi (Apartat 2.1.3.1. del Capítol 2).

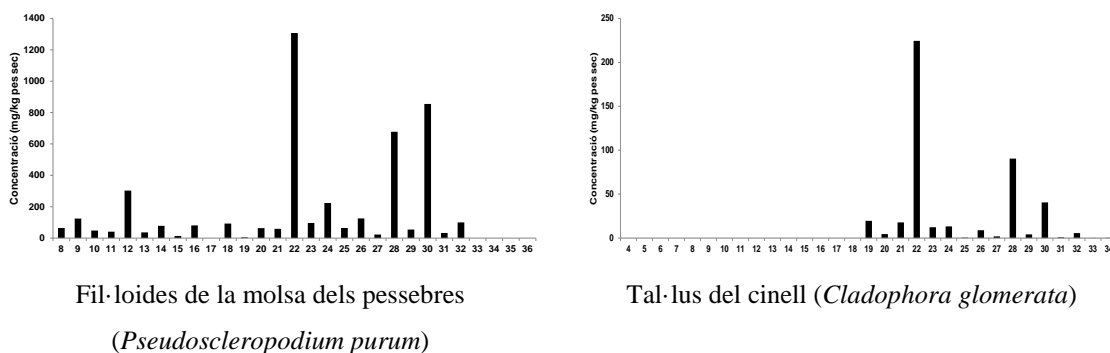


Figura 204. Concentracions dels homòlegs de la sèrie dels *n*-alcanols dels teixits de la molsa *Pseudoscleropodium purum* i de l'alga clorofícia cinell (*Cladophora glomerata*).

Això ens fa pensar que des d'un punt de vista qualitatiu i també quantitatiu no s'atorga a les molses, que entapissen el substrat sobretot en ambients humits, la importància que tenen com a font de matèria orgànica de l'aigua i els sediments de conques de sedimentació sobretot de naturalesa continental com els llacs. Els components químics dels teixits d'aquestes molses poden ser arrossegats per l'aigua d'escorrentia superficial quan aquests es desintegren.

D'altra banda, és estrany que la planta que hem estat considerant, en termes de biomassa, la més aportadora de matèria orgànica a aquest sediment òxic, el pi blanc, l'alcohol primari més abundant de l'extracte de les fulles del qual, és el *n*-tetracosanol (*n*-C₂₄) contribueixi tant poc al perfil d'alcohol d'aquest sediment. Això és així, perquè la concentració total d'aquests compostos és, en termes relatius, molt petita (es pot veure l'histograma resum d'aquesta planta en la part final de l'Apartat 3.1.2.3. del Capítol 3), si es compara amb la dels compostos diterpens dels quals n'és la font principal.

Una altra classe de compostos alifàtics estudiats en el sediment d'aquest sistema aquàtic d'aigua dolça és la dels àcids grassos. En el fragmentograma següent es mostra el perfil d'aquests compostos, tant dels homòlegs saturats com els dels insaturats.

La Figura 205 mostra el fragmentograma d'aquests compostos saturats, tant els lineals com els ramificats, i s'hi assenyala també, els homòlegs insaturats.

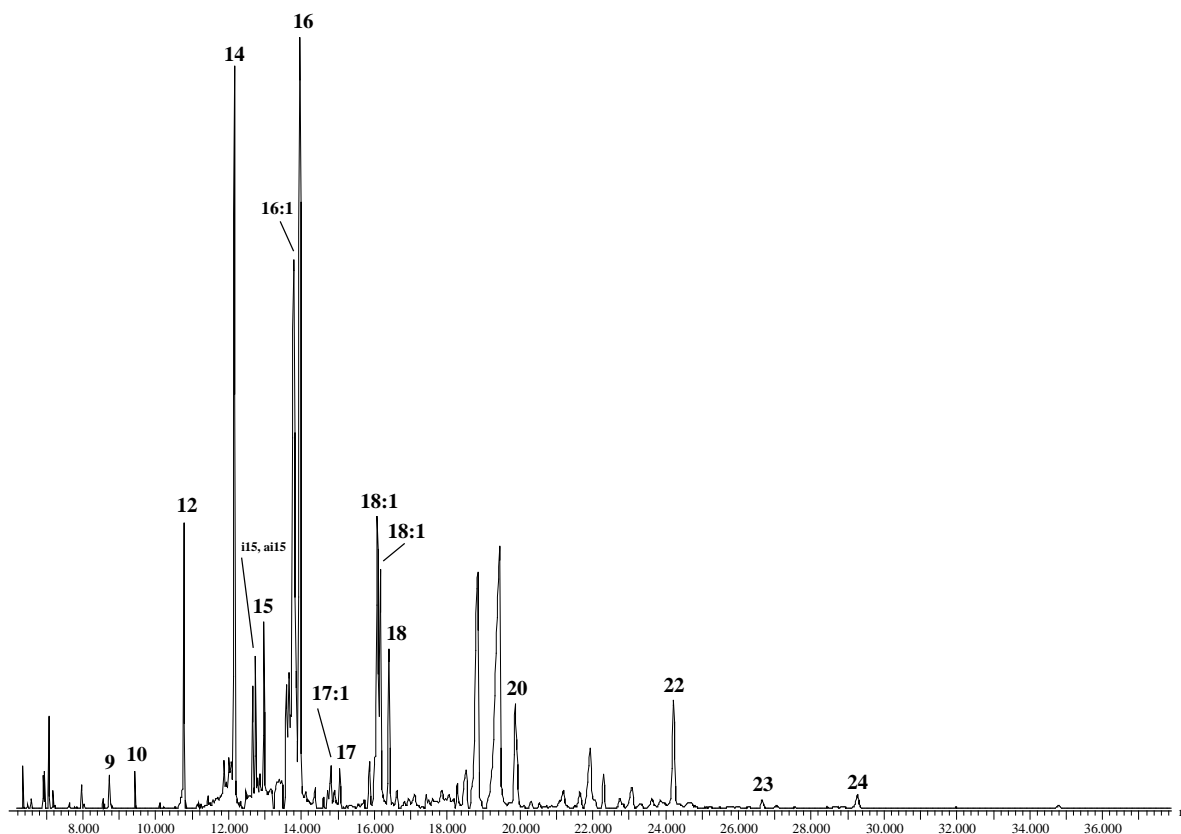


Figura 205. Fragmentograma m/z 132 dels àcids n -alcanoics, lineals i ramificats, i dels àcids n -alquenoics continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Els àcids n -alcanoics, representen un 35% del total dels àcids monocarboxílics identificats quan es comptabilitzen conjuntament els de cadena lineal i els ramificats *iso*- i *anteiso*- mentre que els n -alquenoics, insaturats, representen gairebé dues tercers parts del total (65%). Així doncs, en aquest sediment superficial, els àcids grassos insaturats són més abundants que els saturats.

En les Figura 206 es mostra que en el cas dels àcids n -alcanoics la distribució és unimodal amb un primer màxim corresponent a l'homòleg de 16 àtoms de carboni i un segon màxim en el $C_{14:0}$.

Des del punt de vista de la contribució d'aquests àcids a l'anàlisi de les aportacions autòctones i al·lòctones als sediments superficials que s'acumulen en aquesta bassa en la llera del torrent, les plantes superiors que habiten les vores no contribuirien significativament a la matèria orgànica

que s'hi incorpora tal i com es desprèn d'aquest perfil poc terrigen perquè els homòlegs tant saturats com insaturats de cadena llarga ($>C_{20}$) són poc abundants si els comparem amb de cadena més curta ($\leq C_{20}$). D'altra banda la sèrie presenta un clar predomini dels membres de nombre parell d'àtoms de carboni en la cadena hidrocarbonada (CPI 16,7).

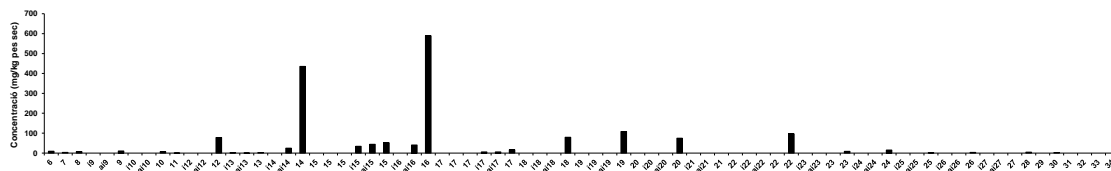


Figura 206. Histograma dels *n*-alcanoics continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

L'àcid *n*-tetradecanoic (*n*-C₁₄), molt abundant en el sediment procedeix molt probablement dels teixits de l'alga cinell (*C. glomerata*) perquè aquest homòleg és en l'extracte del seu tal·lus, l'homòleg més abundant (Apartat 2.1.4.1. del capítol 2) i cap altra de les plantes que viuen en aquest sistema i han estat estudiades el contenen.

S'ha detectat, entre els compostos saturats, varis àcids de cadena ramificada *iso*- i *anteiso*-. En el Capítol 2 (Apartat 2.1.4.1.) quan es descriuen els àcids *n*-alcanoics es va mostrar que en les inflorescències del jonc marí s'havia trobat els homòlegs ramificats *iso*- i *anteiso*- dels membres de 10, 11, 13, 14, 15, 16 i 17 àtoms de carboni. No és gens corrent que aquests compostos ramificats es descriguin en els teixits de les plantes superiors i han estat clàssicament associats a aportacions de microorganismes. Els més abundants són els àcids isopentadecanoic (*i*-*n*-C₁₅; àcid 13-metiltetradecanoic) i anteisopentadecanoic (*ai*-*n*-C₁₅; àcid 12-metiltetradecanoic).

Així, en els sediments del Torrent Salat d'Horta d'Avinyó, els àcids alcanoics ramificats d'un nombre d'àtoms de carboni comprès entre 10 i 17 que han estat descrits en el sediment òxic procedeixen del macròfit emergit jonc marí (*J. maritimus*) que colonitza el substrat que embassa l'aigua salada.

Els àcids insaturats *n*-alquenoics (Fig. 207) més abundants són els situats entre 16 i 18 àtoms de carboni sent l'àcid hexadecadienoic (C_{16:2}) el que té una concentració més elevada d'entre tots els insaturats de 16 àtoms de carboni i dos isòmers monoenoics C_{18:1} de l'àcid oleic, els més abundants entre els que tenen 18 àtoms de carboni (Apartat 2.1.4.2. del capítol 2).

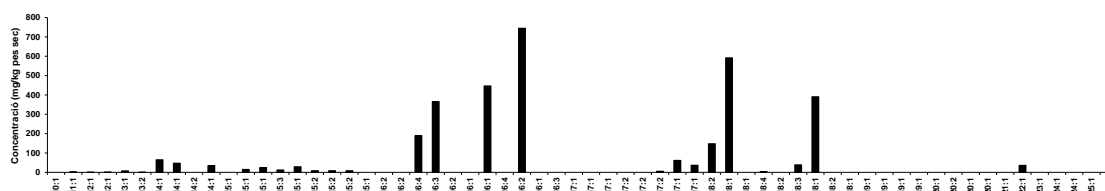


Figura 207. Histograma dels *n*-alquenoics continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Costa d'entendre aquest perfil alquenoic d'aquest sediment òxic. Esperàriem que fos semblant al de l'alga *Cladophora* sp. perquè és, de totes les plantes aquella en la que aquests compostos són en termes relatius els més abundants, significat el 71% de tots els que s'hi ha identificat. En termes absoluts també es troba entre les plantes estudiades que contenen més àcids grassos mono- i polinsaturats.

A continuació s'avaluen els àcids ω-hidroxicanoics identificats en aquest sediment superficial del torrent Salat en la zona estudiada en la que es forma un petit embassament i hi brolla aigua subterrània salada (Figs. 208 i 209).

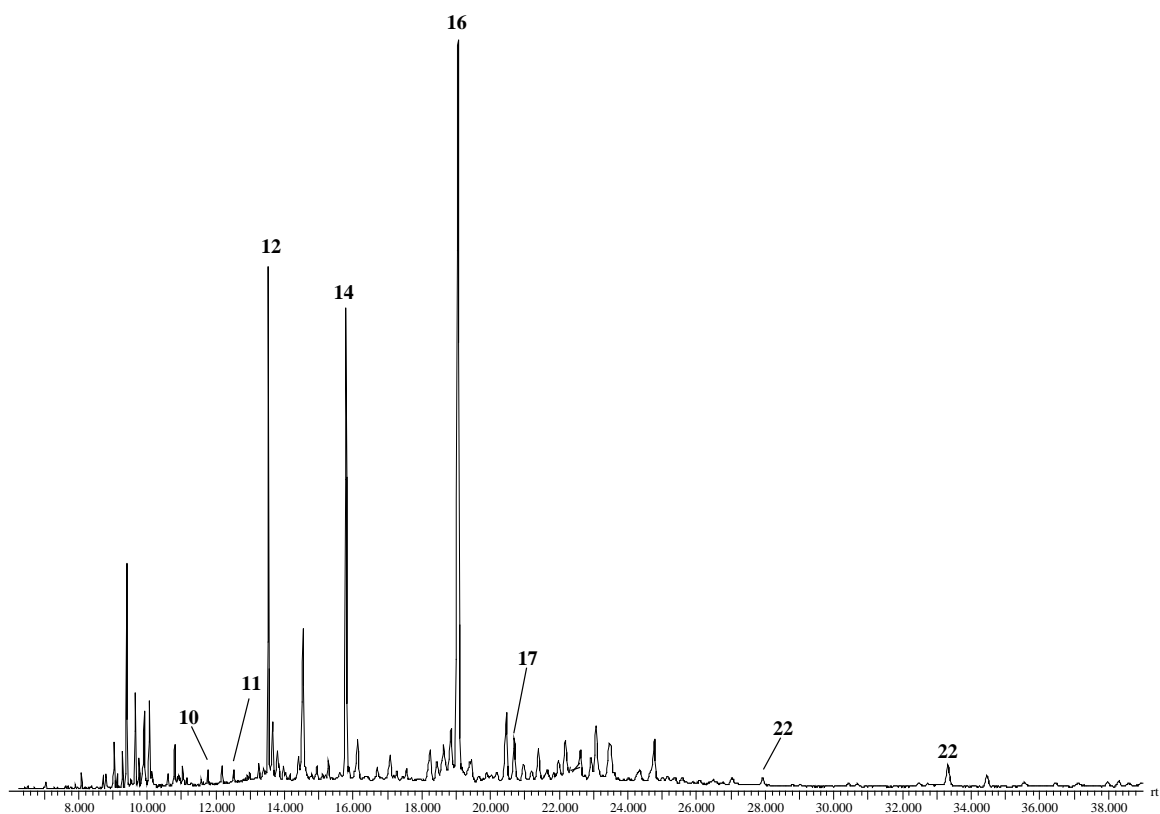


Figura 208. Fragmentograma m/z 204 dels n - ω -hidroxialcanoics continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

La distribució està dominada per l'àcid ω -hidroxihexadecanoic (n -C₁₆). Aquest compost només és relativament abundant, als fruits del jonc marí (*J. maritimus*). En la major part de les plantes estudiades en aquesta tesi, l'homòleg de 22 àtoms de carboni quasi sempre és el més abundant (Apartat 2.1.7. del capítol 2).

Els homòlegs de 12 i 14 àtoms de carboni tampoc han estat observats en cap de les plantes que s'han estudiat i que viuen en aquest sistema.

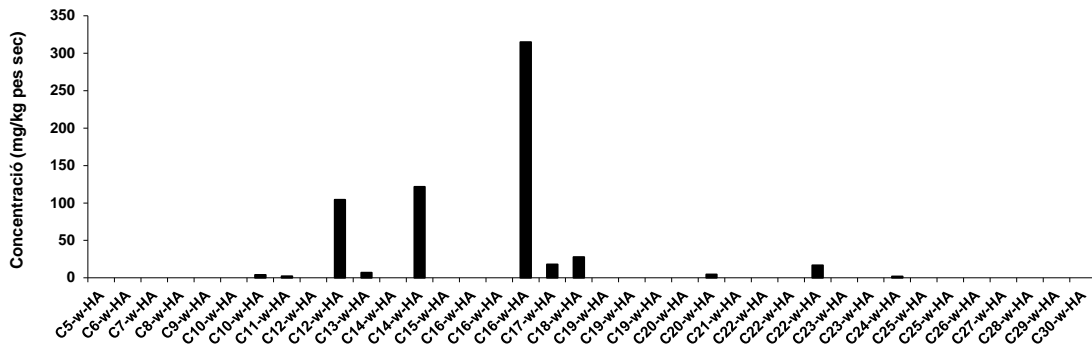


Figura 209. Histograma dels n - ω -hidroxialcanoics continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

S'han identificat en aquest sediment, dos triterpens pentacíclics, l'àcid betulínic i l'àcid ursòlic. La vegetació majoritària de la zona, integrada com ja s'ha dit pel pi blanc (*P. halepensis*), el jonc marí (*J. maritimus*), el canyís (*P. communis*) i l'alga cinell (*C. glomerata*), no incorporen als seus teixits triterpens pentacíclics. Així, o bé hi pot haver alguns oms que els continguin, en les proximitats del basal d'aigua salada, la presència dels quals no hem advertit, o bé, més probablement, hi ha alguna altra espècie de planta superior, segurament angiosperma, que és la font d'aquests compostos.

També s'han vist esterols (Fig. 210), el més abundant dels quals és el β -sitosterol i que no pot utilitzar-se com a biomarcador perquè gairebé bé sempre és l'esterol majoritari de les plantes. També hi ha colesterol i com que la seva concentració és lleugerament més abundant, en termes relatius, que la que sol contenir-se en les plantes, s'ha atribuït el seu origen als microorganismes de la columna d'aigua.

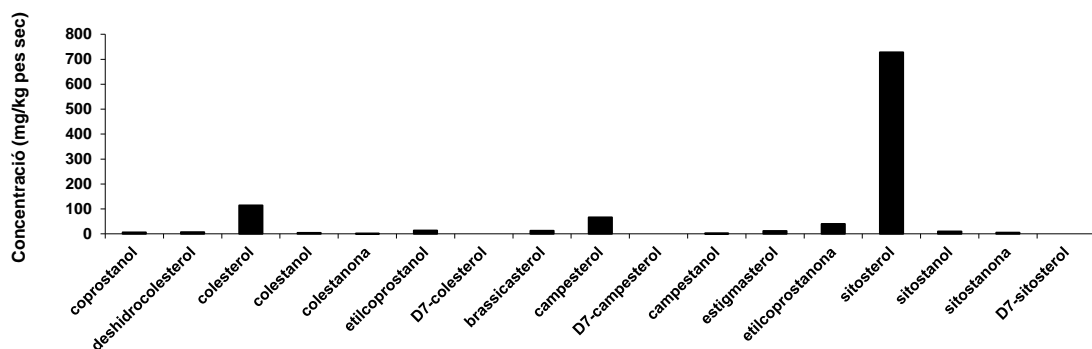


Figura 210. Histograma dels esterols continguts en el sediment òxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Els esterols coprostanol, colestanona i etilcoprostanona no han estat descrits en cap de les plantes estudiades en aquesta tesi i o bé es tracta en alguns casos d'indicadors de contaminació fecal humana o bé resulten del treball dels microorganismes de la columna d'aigua, o del dels que viuen en el propi sediment superficial, sobre els esterols que s'hi han incorporat prèviament a partir de les plantes. La matèria orgànica d'origen antropogènic, tot i que al·lòctona al sistema considerat, el bassal d'aigua salada en el curs del torrent, no es descarta que s'hi incorpori a través de l'aigua dolça del mateix, la conca hidrogràfica del qual discorre a través de zones humanitzades que inclouen granges.

La sitostanona, identificada en el cromatograma de l'extracte d'aquest sediment òxic, ha estat descrita únicament en la tija i els fruits del jonc marí (*J. maritimus*) (Apartat 2.2.1.4.1 del Capítol 2).

Com que no està present en els teixits de cap altra planta de les estudiades en aquesta tesi, ni tant sols en els dels macròfits canyís (*P. communis*), que també colonitza la riba aigües amunt del lloc salat que aquí s'estudia, ni els del jonc boval, una altra planta que viu en els sistemes aquàtics d'aigua dolça, proposem com a biomarcador de la presència del jonc marí ja sigui en els sediments o en l'aigua de sistemes aquàtics d'aigua salobre o salada, aquesta esterol, la sitostanona (estigmat-4-en-3-ona).

4.1.2.Sediment anòxic

Es poden diferenciar clarament en aquest sistema, dues menes de sediment, un d'anòxic i un altre d'òxic. El sediment anòxic estudiat en aquest apartat tenia un color fosc, negrós, tal i com s'espera de les matrius sedimentàries no exposades a l'oxigen de l'aire (Figura 211). A més, la seva anàlisi sensorial denotà una intensa olor de sofre resultant de la transformació, en aquestes condicions d'anòxia, de la matèria orgànica que incorpora a través de les capes de material situades per sobre d'ell, les que constitueixen el sediment que hem anomenat anteriorment òxic i superficial i de la columna d'aigua.



Figura 211. Sediment anòxic estudiat per CG-EM en aquesta tesi i que demostra el seu caràcter reductor a través d'un intens color negrós.

L'aspecte remogut dels sediments anòxics resulta de la seva alteració a causa del pas d'animals i a la seva activitat, i en aquest sentit s'ha detectat la presència de porcs senglars en les immediacions del lloc mostrejat, però també per exemple, de vehicles motoritzats. De tota manera el basal està molt poc pertorbat i la zona en la que els sediments anòxics estan desenterrats només afecta a un lateral del sistema. La fotografia següent mostra una zona de

contacte dels sediments òxics i anòxics amb les algues i l'aigua tenyits amb el ferro oxidat el significat del qual ja ha estat comentat més amunt (Figura 212).



Figura 212. Zona terminal del bassal d'aigua salada, part formant del Torrent Salat, on el terreny remogut mostra el sediment anòxic, de color negrós, a costat de la zona menys alterada del sistema que té el color carbassenc característic del ferro oxidat.

A continuació s'estudia el cromatograma resultant (Figura 213) de l'extracció amb dissolvents orgànics de la mostra de sediment anòxic recollida en la mateixa zona comentada en l'apartat anterior 4.1.1. sediment òxic. S'hi inscriu el nom i s'hi dibuixa l'estructura molecular dels compostos que hi han estat identificats.

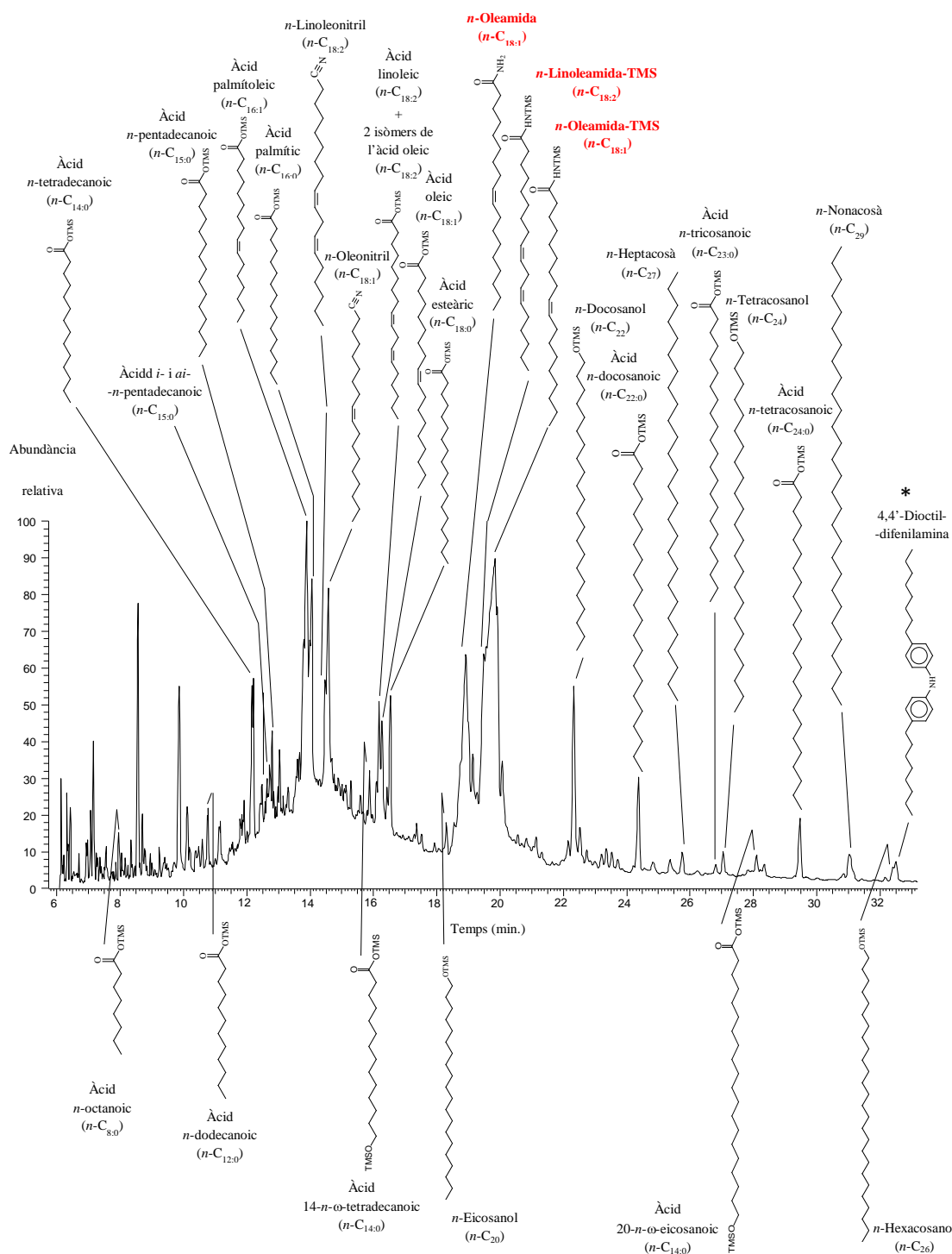


Figura 213. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte total del sediment anòxic del Torrent Salat. Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS.

* = contaminant. En color vermell s'han assenyalat els compostos biomarcadors.

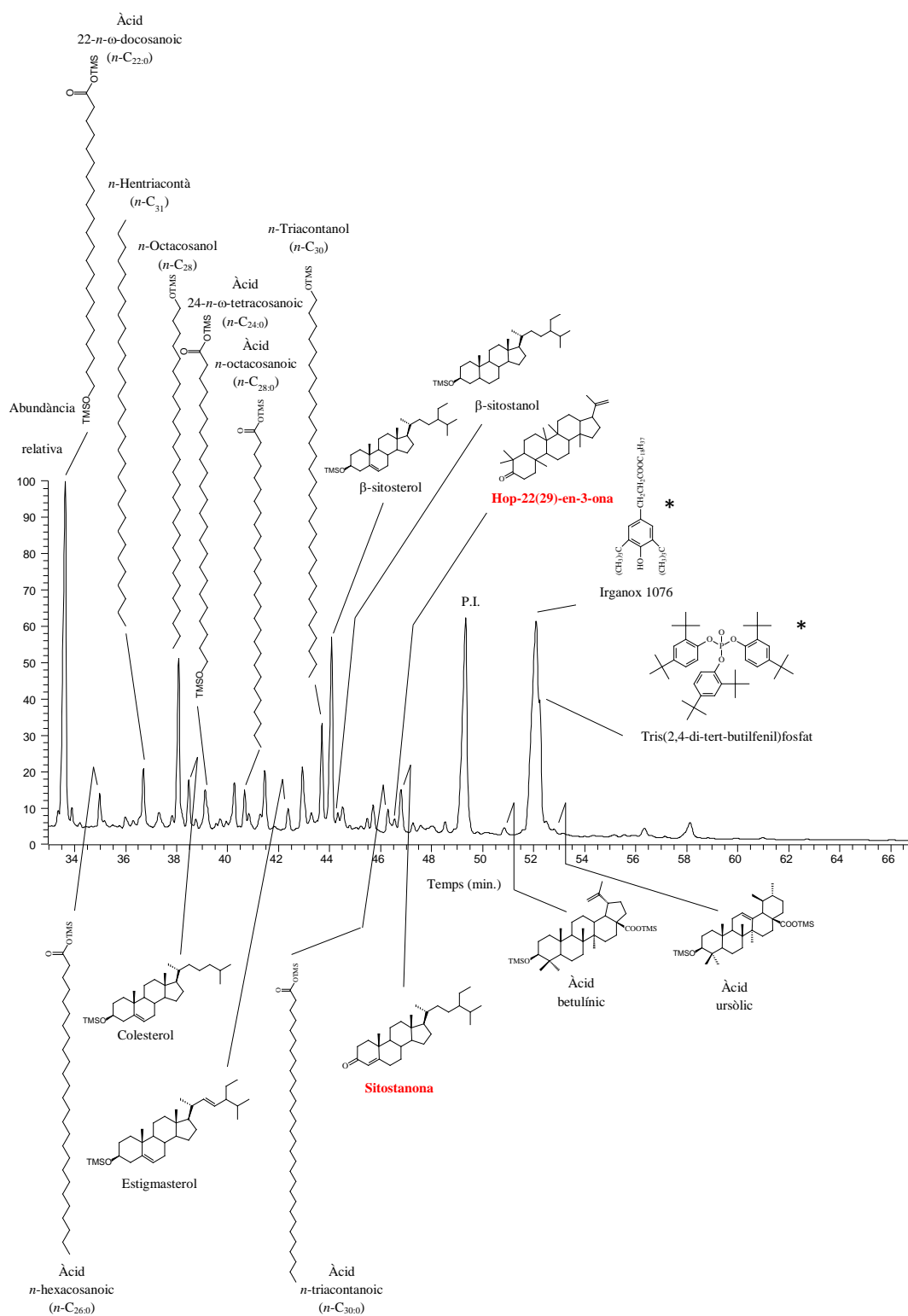


Figura 213. CG-EM parcial del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte total del sediment anòxic del Torrent Salat. Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. P.I. = Patró intern. * = contaminant. En color vermell s'han assenyalat els compostos biomarcadors.

Els compostos més abundants del sediment anòxic estudiat en el Torrent Salat són amides primàries insaturades. El significat biomarcador d'aquests compostos ha estat comentat anteriorment. La més concentrada d'aquestes *n*-alquenamides és l'oleamida (*cis*-9-*n*-octadecenamida; *n*-C_{18:1}) seguida de la linoleamida (*cis,cis*-9,12-*n*-octadecadienamida; *n*-C_{18:2}).

Com que la quantitat d'amida primària insaturada és tant elevada, es pot pensar que un cop incorporada al medi, el sediment anòxic de condicions fortament reductores, no pot ser ni espontàniament ni tampoc a través de l'activitat metabòlica dels microorganismes anaeròbics que hi viuen, immediatament transformada o bé el temps necessari perquè això succeeixi és gran i associat als processos diagenètics que se succeeixen durant l'enterrament.

En el sediment superficial analitzat anteriorment, no n'hi ha d'amides o bé, hi són molt menys abundants.

Tot i això, en aquell sediment òxic s'ha detectat la presència abundant d'un nitril, l'oleonitril (*n*-C_{18:1}) que com es va discutir en el Capítol 2 (Apartat 2.1.10.2.1.) resulta un artefacte derivat del procés de trimetilsililació de les amides homòlogues corresponents (Farrell, 2010), en aquest cas, l'oleoamida (*n*-C_{18:1}). Així, de manera indirecta, s'estableix, que la concentració d'amides en aquell sediment superficial és la dels nitrils que s'hi ha identificat.

De la mateixa manera, aquí, en el sediment anòxic, per tal de calcular la concentració d'una determinada amida, s'hi ha de sumar, a la que resulta d'integrar l'àrea del pic d'ella, la del nitril corresponent, perquè aquest procedeix d'aquella.

En realitat, la quantificació d'aquests compostos és encara més complexa perquè s'hi ha d'afegir, a més a més, la concentració de la mateixa amida no sililada. N'hi ha tanta que segurament no hi havia prou reactiu BSTFA per a sililar-la tota, tot i que aquest s'afegeix sempre en excés.

De totes les plantes estudiades, només s'ha detectat la presència d'*n*-alcanamides i de *n*-alquenamides en quantitats importants, en dues d'elles, que són el jonc marí (*J. maritimus*), tant en l'extracte de la seva tija (193 mg/kg de pes sec i 2045 mg/kg de pes sec, respectivament) com en el dels seus fruits (632 mg/kg de pes sec i 3635 mg/kg de pes sec, respectivament) i, el de les fulles del tamariu (*T. canariensis*) (391 mg/kg de pes sec i 3149 mg/kg de pes sec, respectivament) (Apartats 2.1.10.1 i 2.1.10.2 del capítol 2).

En realitat, també se n'han identificat però en quantitats variis ordres de magnitud inferiors, en el canyís (*P. communis*), en les fulles (1,5 mg/kg de pes sec i 5 mg/kg de pes sec, respectivament) i en les inflorescències (4 mg d'*n*-alquenamida/kg de pes sec) i en el jonc boval (*S. holoschoenus*), només en la tija (0,6 mg d'*n*-alcanamida/kg de pes sec i 0,6 mg d'*n*-alquenamida/kg de pes sec, respectivament).

Potser aquests compostos siguin sintetitzats únicament en les plantes que disposin dels enzims necessaris per a fer-ho de forma proporcional a la concentracions de ions i la força iònica del medi on viuen. Així s'explicaria que les quantitats mesurades en els macròfits d'aigua menys salada, el canyís i el jonc boval, siguin molt petites, perquè en els ambients on s'han mostrejat, estanyols d'aigua dolça, la quantitat de sal era petita.

Així, com que els compostos més abundants del sediment anòxic del torrent salat d'Horta d'Avinyó són amides primàries saturades i insaturades, sobretot aquestes darreres, i com que en les dues úniques espècies de plantes de totes les estudiades en les que també estan contingudes aquelles en grans quantitats en els seus teixits, el jonc marí i el tamariu, viuen precisament en ambients d'aigua salada com el que aquí s'analitza, proposem les amides com a biomarcadors de plantes fisiològicament adaptades a medis en la que la concentració de ions és elevada i per tant a ambients continentals lacustres o en els que la conca sedimentària o les seves rodalies puguin ser colonitzats per aquelles.

Després de les amides alifàtiques, la següent classe de compostos, més abundant, són els àcids grassos. D'una banda, de tots ells, l'àcid palmitoleic (àcid *cis*-9-hexadecanoic; *n*-C_{18:1}) és el que té una concentració més elevada i en segon lloc el seu homòleg saturat, l'àcid palmític (àcid hexadecanoic; *n*-C_{18:0}). Aquests compostos són més difícils d'utilitzar com a biomarcadors però el fet que siguin els més abundants en els teixits de l'alga cinell (*C. glomerata*) podria fer pensar

en aquesta com la font principal donat a més, el caràcter insaturat predominant que tenen en aquest sediment. No es descarta però un altre origen.

S'ha identificat 3 homòlegs ($n\text{-C}_{27}$ - $n\text{-C}_{31}$) d'una sèrie de n -metilcetones en aquest sediment anòxic. La més abundant és la 2- n -nonacosanona ($n\text{-C}_{29}$). Aquests compostos van ser reconeguts, en quantitats moderadament elevades, en la tija i els fruits del jonc marí (*J. maritimus*) (423 i 181 mg/kg de pes sec, respectivament) i en les fulles del tamariu (*T. canariensis*) (104 mg/kg de pes sec).

Potser, de manera semblant al significat que hem proposat per les amides primàries, aquestes 2-alcanones estarien relacionades també amb l'adaptació de les plantes als ambients en els que l'aigua és salada, perquè aquests compostos han estat identificats en quantitats importants, únicament en les dues principals espècies de plantes d'aquest entorn, el jonc marí i el tamariu, especialistes halòfiles.

Un cop discutides les sèries homòlogues més abundants trobats en aquest sediment anòxic es comenten a continuació d'altres classes de compostos químics que també eren al sediment anòxic del torrent Salat. En la figura següent es mostra el fragmentograma dels n -alcans (m/z 85) i en color vermell s'hi ha assenyalat els isoprenoides lineals pristà (Pr) i fità (Ph) (Figura 214).

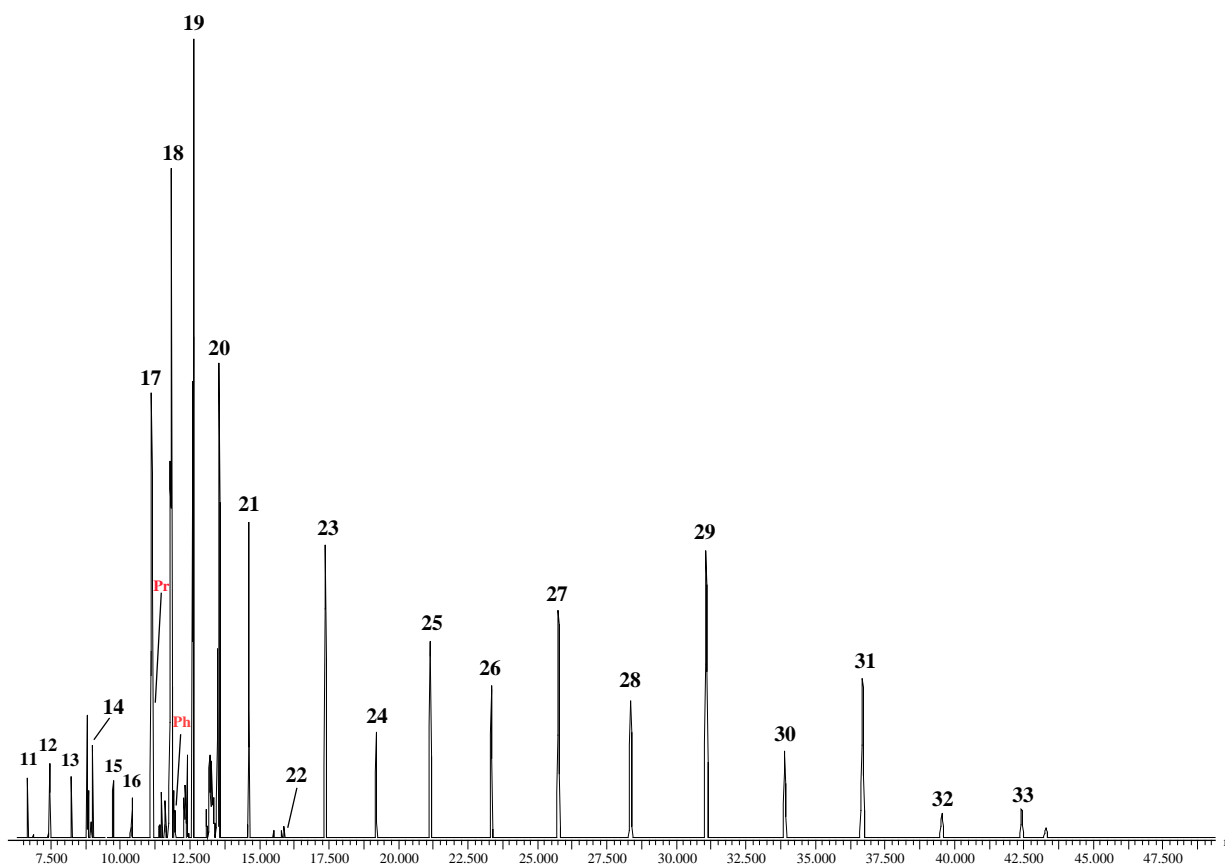


Figura 214. Fragmentograma m/z 57 dels n -alcans i isoprenoides continguts en el sediment anòxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó. En vermell s'hi ha indicat la posició del pristà (Pr) i del fità (Ph).

El perfil de les parafines és molt diferent aquí, en el sediment anòxic (Figures 214 i 215), que aquell discutit més amunt en el sediment superficial (Apartat 4.1.1.).

S'hi poden distingir, almenys, dues regions. En una primera, formada per homòlegs de nombre elevat d'àtoms de carboni i en la que el $C_{\text{màx}}$ correspon al n -nonacosà (n - C_{29}) s'hi recolliren les aportacions autòctones de les plantes superiors que viuen ancorades en el substrat del bassal d'aigua salada, com per exemple el jonc marí (*J. maritimus*).

En la mateixa zona hi seria una anomalia, després d'haver descrit en els capítols anteriors d'aquesta tesi els perfils d'aquests compostos en els teixits de les plantes estudiades (Apartat

2.1.1.1. del Capítol 2), l'abundància gran dels homòlegs de nombre parell d'àtoms de carboni ($n\text{-C}_{26} - n\text{-C}_{30}$). En cap d'aquells teixits, ni tan sols en els de les estructures reproductores com les flors o els fruits hi estaven presents tant abundantment en termes relatius. Podria tractar-se d'un fenomen de retreballament bacterià (Grimalt i Albaigés, 1987).

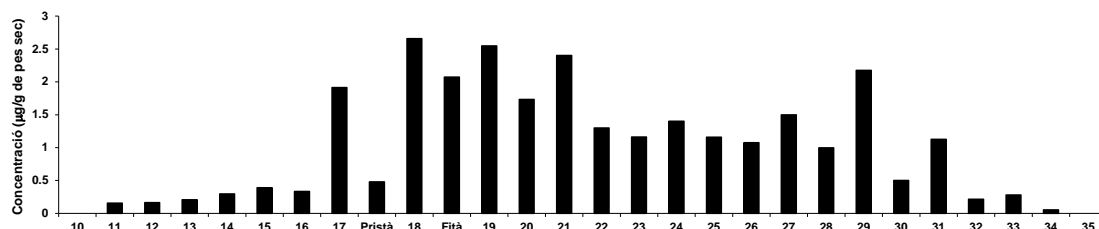


Figura 215. Histograma dels n -alcans continguts en el sediment anòxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Quan la relació d'abundàncies pristà/fità és <1 es considera que el medi de deposició, en un context geoquímic, és reductor, mentre que quan el valor és >1 es considera que és oxidant (Didyk *et al.*, 1978).

El valor d'aquest quocient aquí, és de 0,23, i aquest resultat, lliga amb el valor força negatiu del potencial redox que es va llegir en aquest sediment anòxic. L'origen d'ambdós compostos és a la cadena lateral de la clorofil·la, el radical fitil, que es transforma majoritàriament en pristà o en fità en funció del tipus de medi, oxigenat o anòxic, respectivament. Seguint aquesta interpretació, aquí, hi ha unes quatre vegades més fità que pristà perquè l'ambient és reductor. La identificació i la descripció d'aquests compostos s'ha fet d'acord amb de las Heras (1991).

A continuació es mostra el perfil cromatogràfic dels alcohols primaris identificats en aquest sediment anòxic (Figura 216).

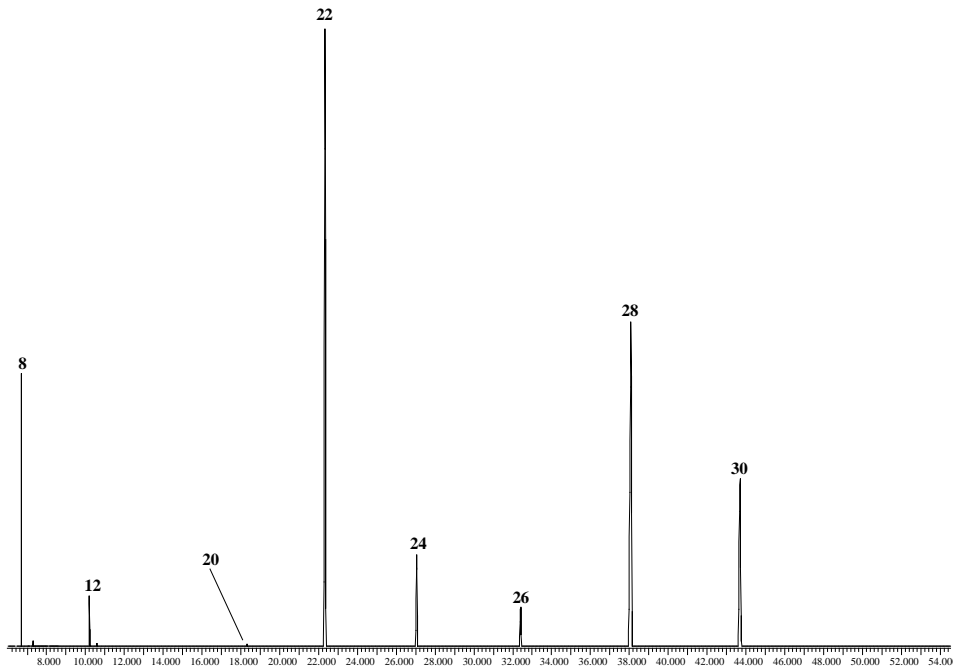


Figura 216. Fragmentograma m/z 103 dels n -alcanols continguts en el sediment anòxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Presenta dos màxims, un en el n -docosanol (n -C₂₂) i un altre en el n -octacosanol (n -C₂₈) (Fig. 217). Moltes de les espècies de plantes estudiades contenen grans quantitats dels homòlegs de 28 i 30 àtoms de carboni, incloses el jonc marí i el tamariu però el docosanol només és molt abundant entre les espècies que viuen en aquest sistema, en el pi blanc (*P. halepensis*).

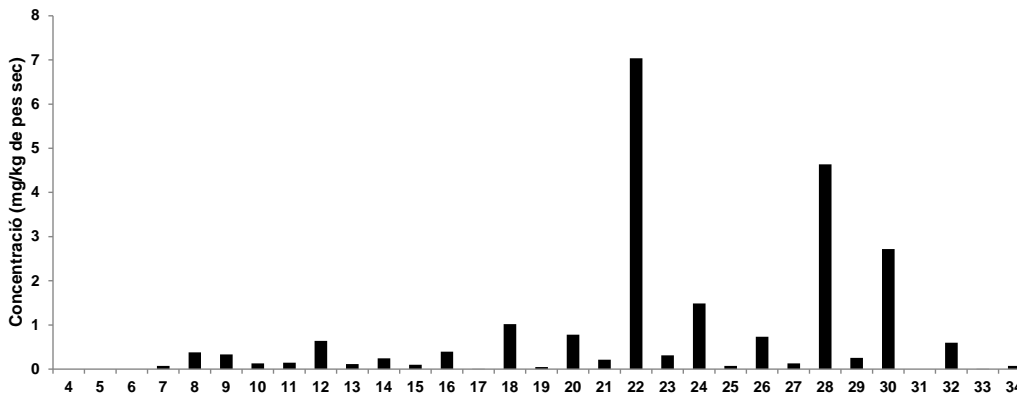


Figura 217. Histograma dels n -alcanols continguts en el sediment anòxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

L'aportació principal als homòlegs curts la realitza l'alga cinell (*C. glomerata*) perquè el seu histograma se centra precisament en l'homòleg àcid *n*-tetradecanoic (Apartat 2.1.4.1. del Capítol 2) però també del pi blanc (*P. halepensis*), en el perfil del qual els membres *n*-C_{14:0} i *n*-C_{16:0} són els màxims de la seva distribució. El tamariu (*T. canariensis*) també conté quantitats importants d'aquest compost *n*-C_{14:0}. El jonc marí però, no seria aquí la font principal d'aquests compostos.

En quant als homòlegs de nombre elevat d'àtoms de carboni (28-30) la seva incorporació al sediment, que en qualsevol cas és minoritària tal i com es pot veure en la Figura 219, podrien procedir tant del jonc marí com del tamariu, que les contenen. El fet que aquests homòlegs llargs siguin poc abundants és interessant perquè es correlaciona amb el perfil d'algunes de les plantes majoritàries d'aquest sistema, el pi blanc i l'alga cinell

Entre els àcids grassos insaturats (Figura 220) el palmitoleic (*n*-C_{16:1}) és el que té una concentració més elevada seguit de dos isòmers de l'àcid oleic (*n*-C_{16:1}), segurament el *cis*-9 (*Z*) i el *trans*-9 (*E*). Un perfil semblant a aquest, amb els homòlegs de 16 àtoms de carboni més abundants que els de 18 només el presenta l'alga cinell (*C. glomerata*) (Apartat 2.1.4.2. del Capítol 2).

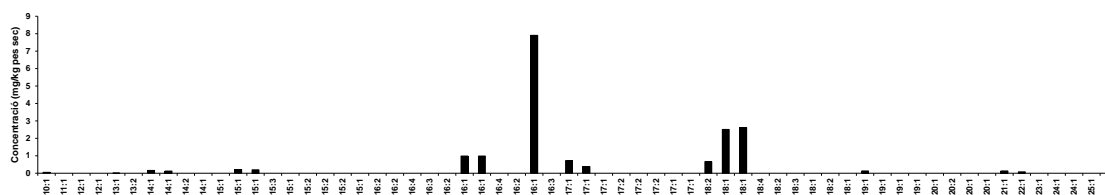


Figura 220. Histograma dels *n*-alquenoics continguts en el sediment anòxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

L'histograma de la sèrie corresponent als àcids alifàtics saturats de la mostra de sediment anòxic és qualitativament molt similar al del sediment òxic excepte en què els homòlegs de 22 i 24 àtoms de carboni són aquí, més abundants, en termes relatius.

De la mateixa manera que en aquell sediment superficial, aquí, la distribució, és força unimodal i amb un clar predomini dels homòlegs parells (CPI 8,58) sobre els senars.

En les Figures 221 i 222, a continuació es mostra el perfil dels ω -hidroxiàcids en el sediment anòxic del Torrent Salat. L'homòleg més abundant és el de 22 àtoms de carboni, l'àcid 22-hidroxicosanoic (n -C₂₂) tot i que també hi està present el de 16 àtoms de carboni.

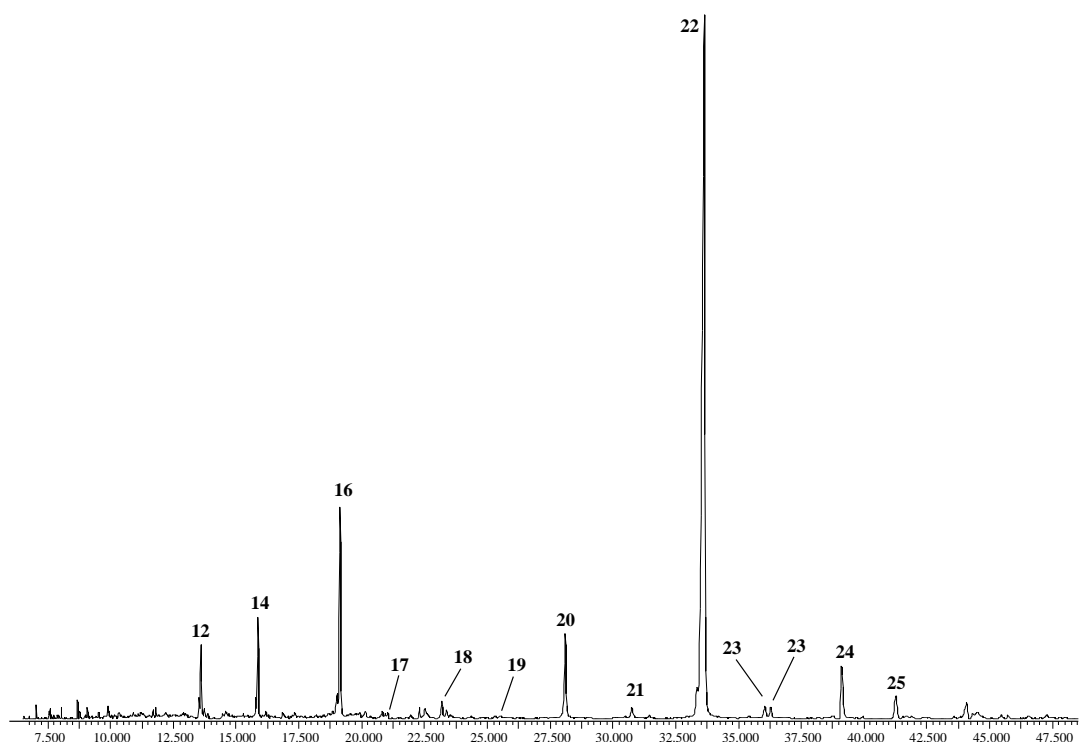


Figura 221. Fragmentograma m/z 204 dels n - ω -hidroxiàcids continguts en el sediment anòxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Totes les que viuen en aquest sistema hi contribueixen significativament en termes de la biomassa que hi incorporen, centren les seves distribucions respectives en aquest membre n -C₂₂ i no contenen el n -C₁₆ excepte el tamariu que en presenta petites quantitats (Apartat 2.1.7. del Capítol 2). Així, o bé és aquesta planta qui l'aporta i no és degradat ni transformat en el sediment o bé s'ha de pensar en d'altres espècies d'éssers vius com a aportadors d'aquest compost químic al sediment.

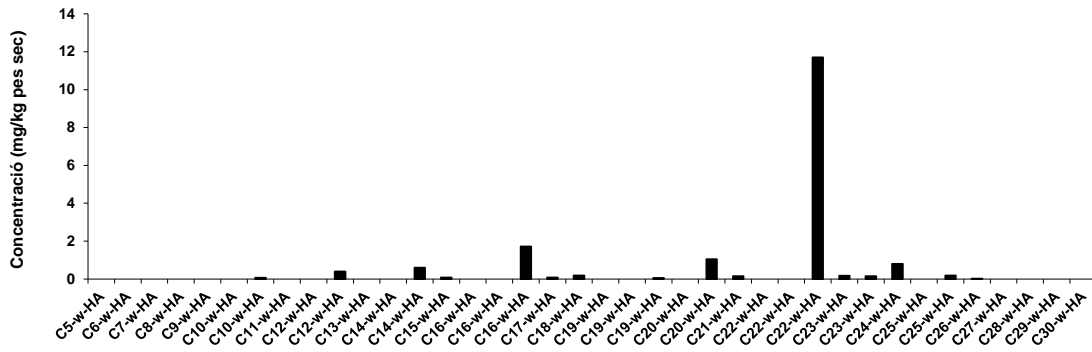


Figura 222. Histograma dels n - ω -hidroxialcanoics continguts en el sediment anòxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

El esterols més abundants identificats el sediment reproduïen el perfil més freqüentment descrit en les plantes estudiades en aquesta tesi i també el de les que viuen en aquest ambient aquàtic d'aigua salada (Apartat 2.2.1.4.1. del Capítol 2) amb el β -sitosterol com a més abundant i després el campesterol i l'estigmasterol (Figura 223). Aquest esquema senzill el trenca el colesterol, que és en realitat el segon esterol més abundant i que s'ha de relacionar amb altres organismes que visquin en el sediment, segurament bacteris o bé també i lligat a la presència de biomarcadors de contaminació fecal com el coprostanol i la colestanona o d'altres esterones, als animals o bé, a l'ésser humà. Això introduiria una variable d'antropogenització que es vol evitar quan es pretén correlacionar la matèria orgànica de l'aigua i els sediments d'un sistema aquàtic amb la de les espècies de plantes que hi habiten.

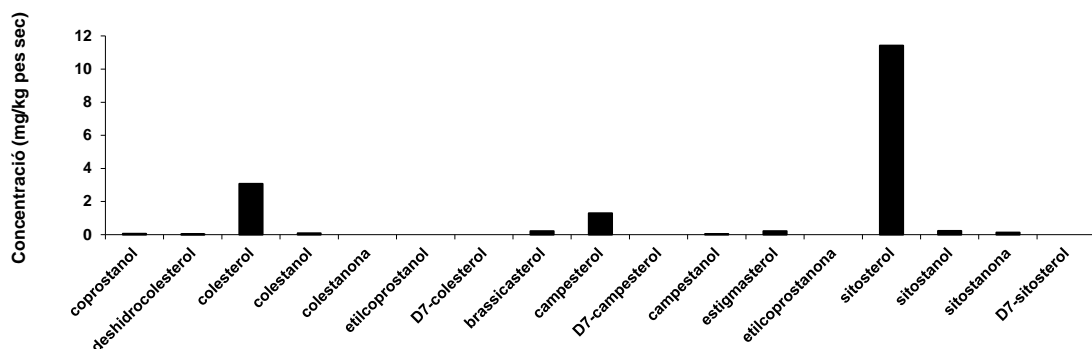


Figura 223. Histograma dels esteroides continguts en el sediment anòxic de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

La sitostanona, també identificada aquí, i de la mateixa manera com s'ha discutit en el sediment òxic superficial (Apartat 4.1.1. d'aquest mateix capítol) com que ha estat descrita únicament en la tija i els fruits del jonc marí (*J. maritimus*) (Apartat 2.2.1.4.1 del Capítol 4) es pot utilitzar com a biomarcador de concentració elevada de sal en un sistema aquàtic contemporani.

S'ha identificat també, en el sediment anòxic, els àcids betulínic i ursòlic, típics de plantes superiors. La complexitat del sistema la mostren també aquests compostos perquè ni el jonc marí, ni el tamariu, ni el pi blanc, ni l'alga cinell, en contenen en els seus teixits i només el canyís (*P. communis*) presenta quantitats petites de dos triterpens amb esquelet de tipus lupà, com són el lupeol i la lupenona (Apartat 2.2.1.4.2. del Capítol 2). També s'ha trobat en el sediment anòxic del torrent Salat d'Horta d'Avinyó, l'hop-22(29)-en-3-ona ($M^+ = 424$) (0,2 mg/kg de pes sec). L'EM d'aquesta hopanona es mostra a continuació en la Figura 224.

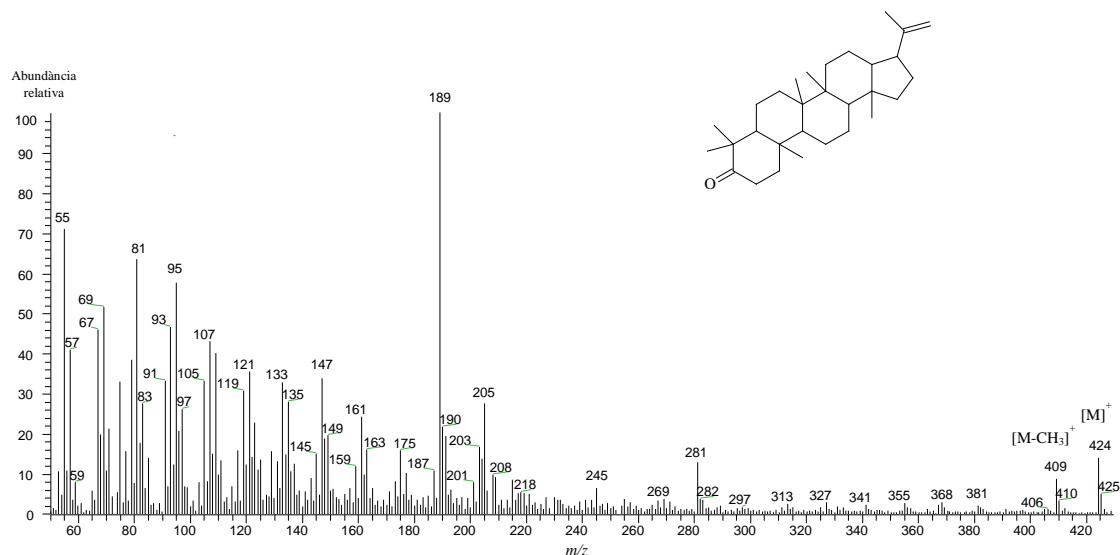


Figura 224. EM (70 eV) de la hop-22(29)-en-3-ona identificada en el sediment anòxic del Torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Finalment, s'ha trobat també un compost contaminant molt abundant en la part dreta del cromatograma CTI. Es tracta d'un producte industrial que rep el nom comercial de Irganox 1076 (Octadecil-3-(3',5'-di-*tert*-butil-4'-hidroxifenil)propionat) i que es fa servir com a plastificant, antioxidant, lubricant i antiadhesiu. Malauradament deu ser molt difícil de degradar de qualsevol manera perquè la seva concentració força elevada (12,4 mg/kg de pes sec). Aquest contaminant no està present en els extractes de les plantes estudiades en aquesta tesi. Aquest compost coelueix amb una altre compost químic d'ús industrial alliberat per l'home i que s'ha

incorporat també, a través de la columna d'aigua, al sediment anòxic d'aquest sistema. Es tracta del tris(2,4-di-*tert*-butilfenil)fosfat, un altre producte que s'utilitza com a plastificant i antioxidant i que està incorporat a bosses i altres materials de plàstic (Simoneit *et al.*, 2005) utilitzats a escala global.

4.1.3. Aigua

L'aigua del Torrent Salat, en la zona estudiada, resulta com s'ha dit al començament, en l'apartat d'aspectes generals, de la mescla de la que brolla i és subterrània i probablement hidrotermal degut a la seva temperatura que es considera, en termes hidrogeològics, anòmalament elevada, i la dolça que procedeix dels trams superiors del curs d'aquest anomenat Torrent Salat tot i que esdevé intensament salinitzat, únicament a partir d'aquest punt on surt a la superfície l'aigua carregada de sals. L'origen de les sals que transporta l'aigua subterrània no ha pogut ser establert en aquesta tesi.

A continuació es descriu el cromatograma total de la mostra estudiada en aquest sistema d'aigua salada i s'escriu el nom dels principals compostos identificats i s'hi inclou el dibuix de la seva estructura molecular (Figura 225). En color vermell s'ha indicat els biomarcadors de la presència de plantes.

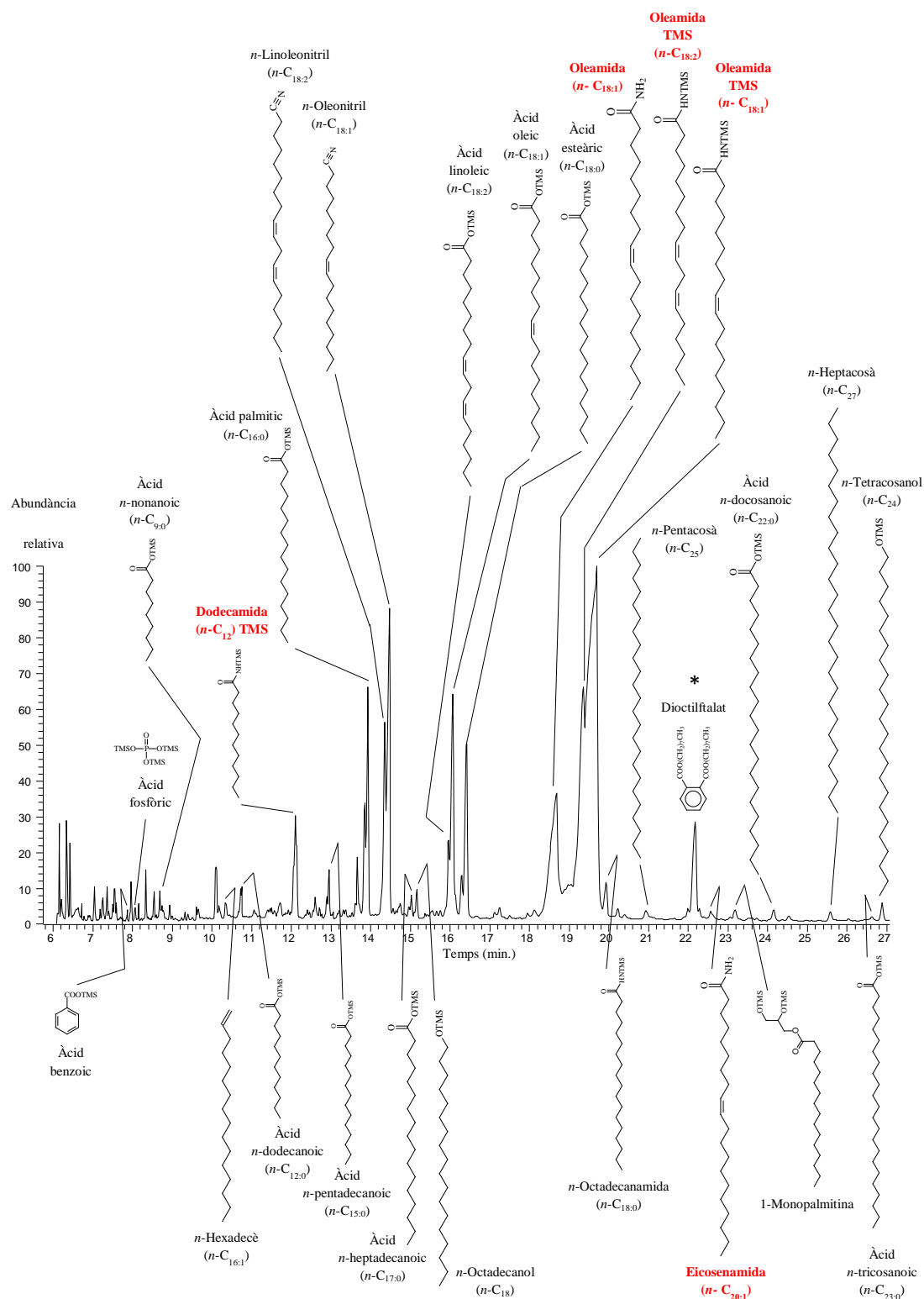


Figura 225. CG-EM del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte total de l'aigua del Torrent Salat. Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. En color vermell s'han assenyalat els compostos biomarcadors. * = contaminant.

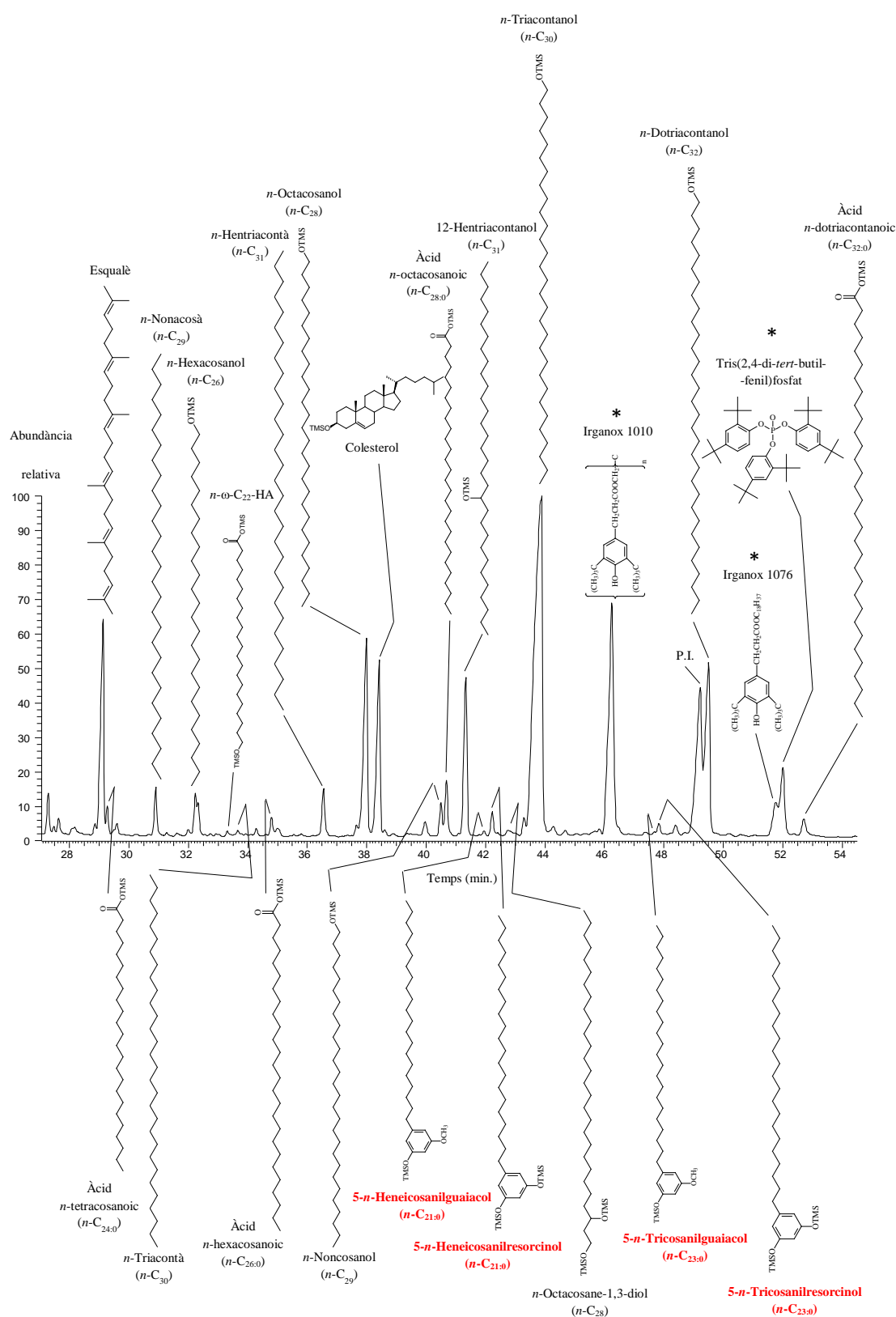


Figura 225. CG-EM del Corrent Total de Ions (CTI) de l'extracte total de l'aigua del Torrent Salat. Els compostos han estat analitzats com a derivats TMS. En color vermell s'han assenyalat els compostos biomarcadors. * = contaminant. P.I. = Patró intern.

El compost més abundant de l'extracte total de l'aigua del Torrent Salat és l'oleamida (*cis*-9-*n*-octadecenamida; *n*-C_{18:1}). Tal i com s'ha discutit que succeïa en el sediment anòxic d'aquest mateix sistema, aquesta molècula, en ser molt abundant, es presenta de tres maneres diferents, sililada, la més abundant, no sililada, i en forma de l'artefacte que resulta del procés de derivatització, l'oleonitril (*n*-C_{18:1}) (Farrell, 2010).

També és molt abundant la linoleamida (*cis*, *cis*-9,12-*n*-octadecadienamida; *n*-C_{18:2}), acompanyada del nitril que resulta també de la seva trimetilsililació, el linoleonitril (*n*-C_{18:2}) i l'oleamida (*n*-C_{18:1}).

En aquesta regió inicial del cromatograma aquestes amides insaturades són molt més abundants que la seva homòloga saturada, l'estereamida (*n*-C_{18:0}). La dodecamida (*n*-C_{12:0}) és una excepció i té una concentració gran.

En aquesta zona inicial del cromatograma també hi abunden els àcids grassos insaturats i saturats i els més concentrats són l'àcid oleic (*n*-C_{18:1}) i palmític (*n*-C_{16:0}), respectivament.

A la dreta, en la regió en la que el temps de retenció dels compostos és més elevat, els compostos més abundants són els alcohols primaris, els *n*-alcanols i el *n*-triacontanol (*n*-C_{30:0}) el que ho és més.

Com s'ha explicat en l'apartat que feia referència al sediment anòxic, l'origen més probable de les amides saturades i insaturades sigui el jonc marí (*J. maritimus*) i el tamariu (*T. canariensis*) perquè les altres plantes estudiades en el Torrent Salat, el pi blanc, el canyís i l'alga cinell no en contenen (Apartat 2.1.10.1 del Capítol 2).

En la Figura 226 s'ha indicat amb números la longitud de la cadena hidrocarbonada dels *n*-alcans i, en vermell i incloent-hi el nombre de insaturacions, la dels *n*-alquens.

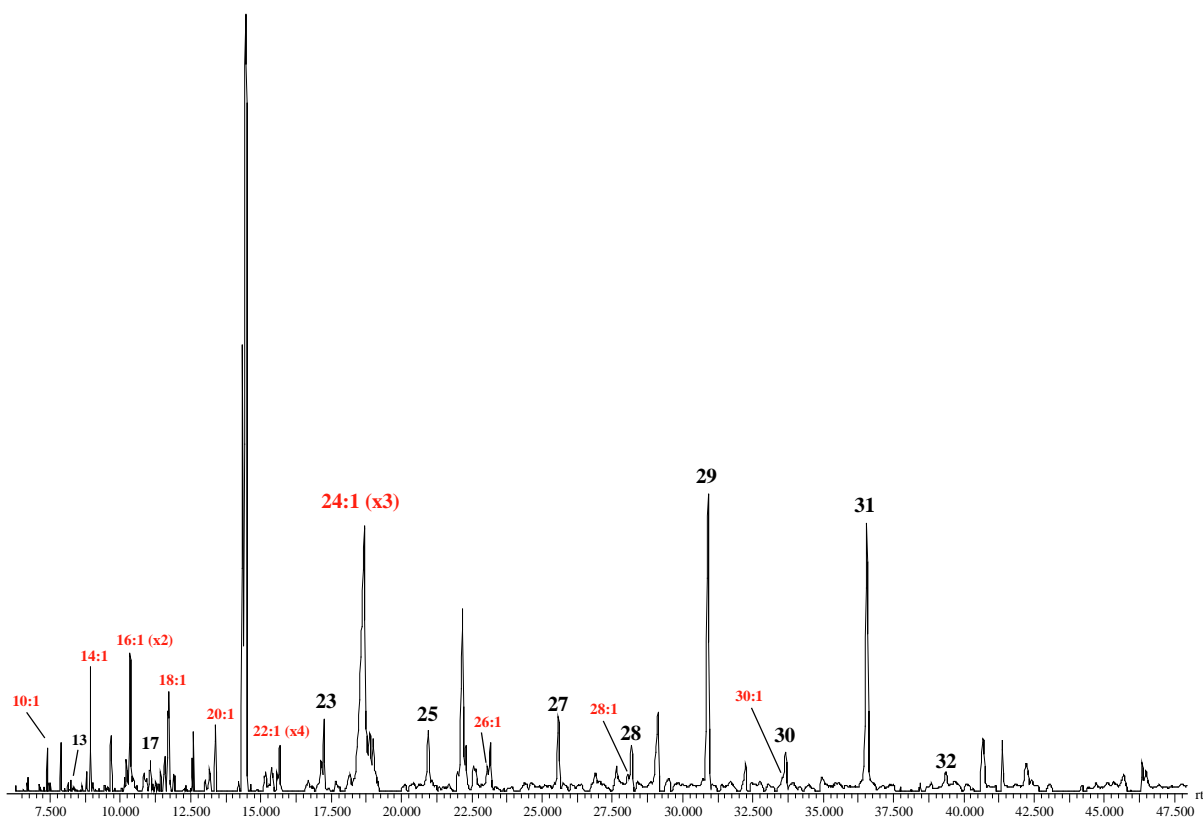


Figura 226. Fragmentograma m/z 57 dels n -alcans continguts en el l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó. En vermell s'hi assenyalen també els n -alquens.

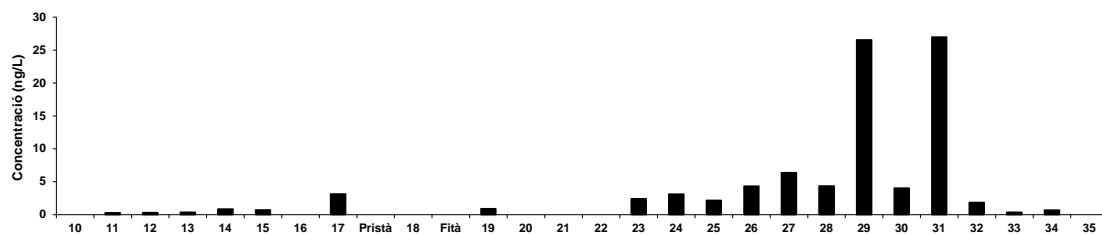


Figura 227. Histograma dels n -alcans continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

L'histograma dels *n*-alcans se centra en els homòlegs de nombre imparell d'àtoms de carboni, *n*-nonacosà (*n*-C₂₉) i *n*-hentriacontà (*n*-C₃₁). L'origen d'aquests compostos tant poden ser els teixits del jonc marí (*J. maritimus*), els del tamariu (*T. canariensis*) com els del pi blanc (*P. halepensis*) perquè en aquestes tres plantes el nonacosà és l'homòleg més abundant de tots els que contenen o bé comparteix aquesta posició amb la de l'hentriacontà (Apartat 2.1.1.1. del Capítol 2). El canyís, per les mateixes raons, també en pot ser contribuïdor. L'alga cinell no pot ser-ne la font perquè no conté alcans o bé els seus teixits incorporen aquests compostos en quantitats traça.

En la Figura 228 es mostra el perfil dels *n*-alcanols i es pot observar com en l'aigua del Torrent Salat els homòlegs de nombre elevat d'àtoms de carboni són els més abundants.

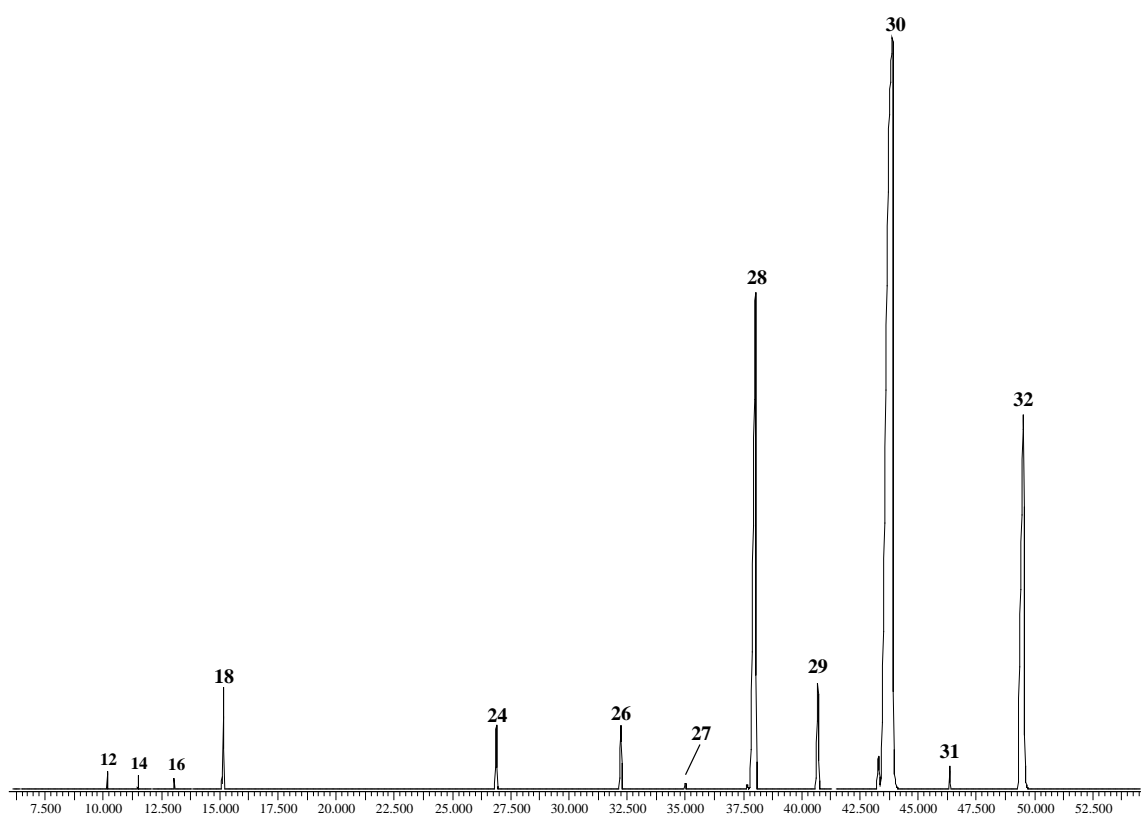


Figura 228. Fragmentograma m/z 103 dels *n*-alcanols continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

En el diagrama de barres (Fig. 229) es veu com l'homòleg *n*-triacontanol (*n*-C₃₀) és el màxim de la distribució seguit del *n*-octacosanol (*n*-C₂₈) i del *n*-dotriacontanol (*n*-C₃₂). L'origen d'aquests

compostos no hi ha dubte que és troba en els teixits del jonc marí, del tamariu i del canyís, espècies que dominen en aquest sistema d'aigua salada i que tenen aquests homòlegs com els màxims de les seves distribucions (Apartat 2.1.3.1. del Capítol 2). El perfil del pi blanc, centrat en el *n*-tetracosanol (*n*-C₂₄) i el de l'alga cinell, en el *n*-docosanol (*n*-C₂₂) no aportarien aquests compostos a la matèria orgànica de l'aigua.

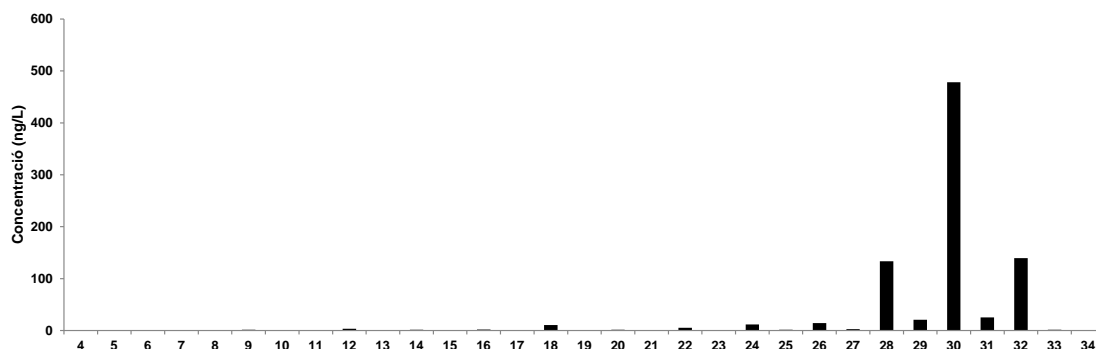


Figura 229. Histograma dels *n*-alcanols continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Els àcids grassos saturats (Figura 230) estan dominats pels membres de cadena curta al voltant de l'àcid palmític (*n*-C_{16:0}). També s'hi indica l'homòleg insaturat àcid oleic (*n*-C_{18:1}) com a màxim representant dels àcids grassos insaturats. En ambdós casos hi ha un clar predomini dels homòlegs de nombre parell d'àtoms de carboni de la sèrie (CPI 5,36).

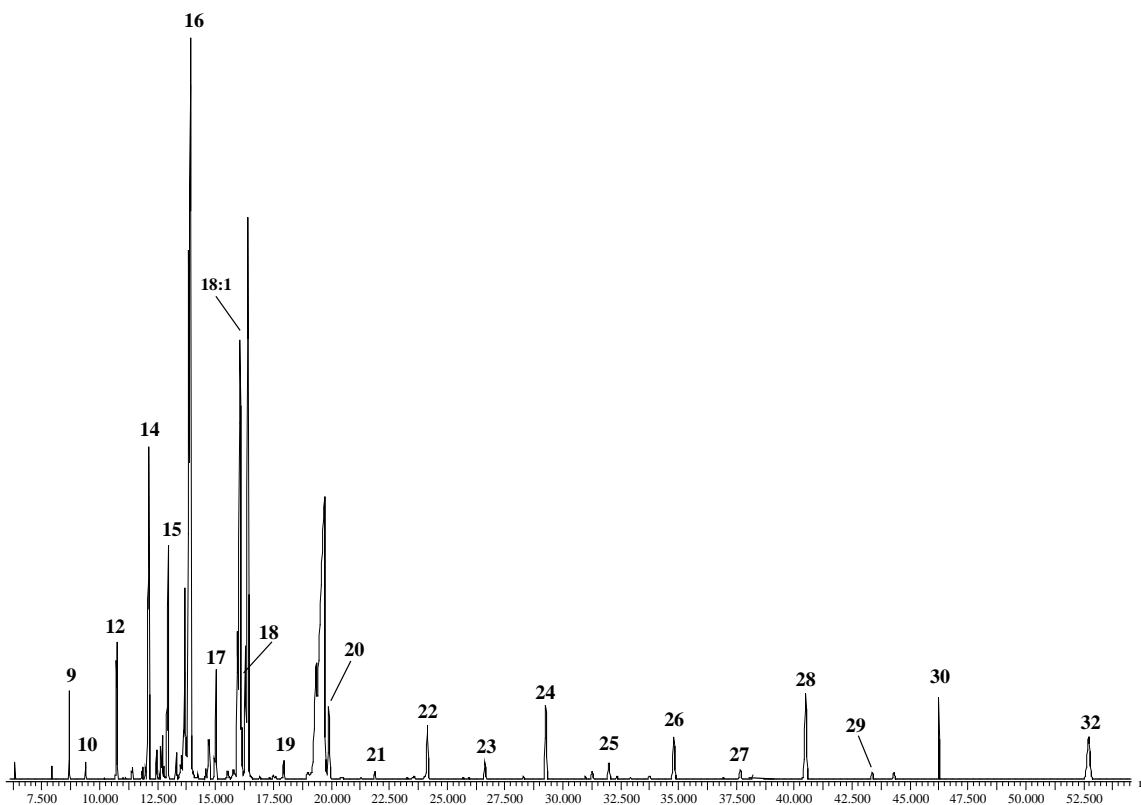


Figura 230. Fragmentograma m/z 132 dels n -alcanoics i n -alquenoics continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

En realitat, la distribució és bimodal i semblant a la de moltes plantes superiors tot i que aquí l'àcid palmític és molt més abundant que els homòlegs n -triacontanoic (n -C_{30:0}) i n -octacosanoic (n -C_{28:0}) (Figura 231). L'origen d'aquests compostos es troba en la tija del jonc marí (*J. maritimus*) i en el canyís (*P. communis*) principalment i en el tamariu (*T. canariensis*) tot i que en aquest cas el n -alcanoic predominant és l'àcid palmític (n -C_{16:0}). El pi blanc i l'alga cinell tenen una distribució centrada al voltant dels àcids palmític (n -C_{16:0}) i n -tetradecanoic (n -C_{14:0}) i no contribuïrien d'aquesta manera en els homòlegs de cadena llarga.

A més, els membres ramificats *iso*- i *anteiso*- dels àcids grassos de 14-17 àtoms de carboni també han estat detectats, com passava en els sediments òxic i anòxic i el seu origen pot ser no només atribuïble als microorganismes que viuen en la columna d'aigua sinó també en els fruits del jonc marí (*J. maritimus*).

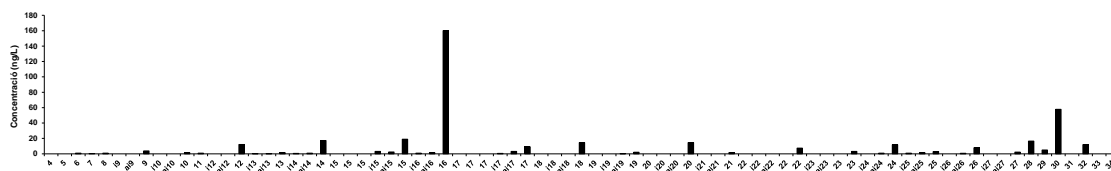


Figura 231. Histograma dels *n*-alcanoics lineals i ramificats continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

En la Figura 232 es pot veure com l'àcid oleic (*n*-C_{18:1}) és clarament el més abundant en l'aigua del Torrent Salat. Hi ha un membre monoinsaturat de 16 àtoms de carboni, l'àcid palmitelaidic (*n-trans*-9-C_{16:0}) que també té una concentració elevada. Hi ha dos fets una mica sorprenents en aquesta distribució. En les plantes estudiades en aquesta tesi, normalment els àcids insaturats més abundants són el linoleic (*n*-C_{18:2}) i el linolènic (*n*-C_{18:3}) tot i que l'oleic, que hi coelueix, també ho és. D'altra banda és l'isòmer *cis*-9 de l'àcid palmític, l'àcid palmitoleic (*n-cis*-9-C_{16:1}) el que acostuma a ser més abundant. Aquí succeeix el contrari, és l'isòmer *trans*- el que té una concentració més elevada.

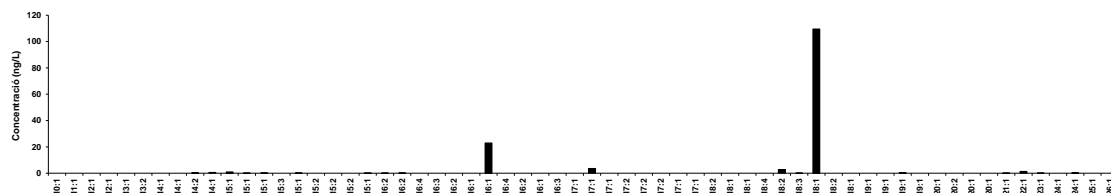


Figura 232. Histograma dels *n*-alquenoics continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

Tant la tija del jonc marí (*J. maritimus*), com el tamariu (*T. canariensis*), el pi blanc (*P. halepensis*), espècie en la que aquest àcid insaturat és el més abundant, i l'alga cinell (*C. glomerata*) poden ser la font més probable dels *n*-alquenoics en l'aigua del Torrent Salat.

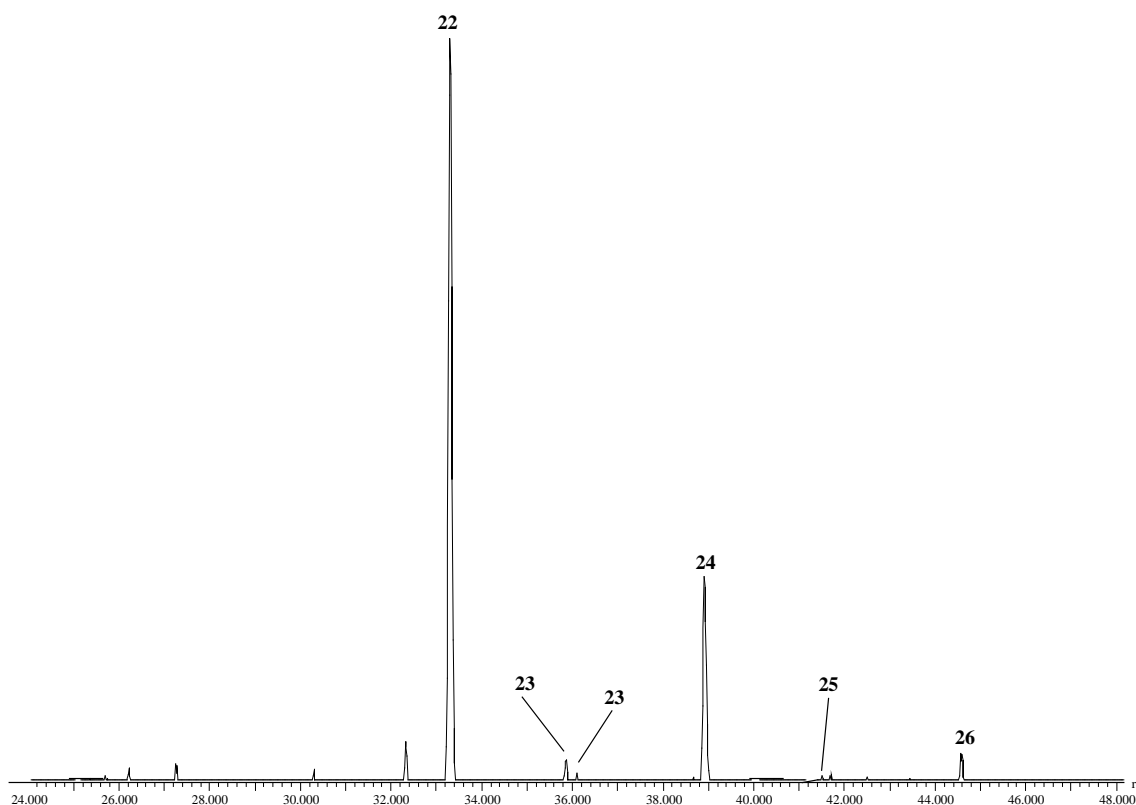


Figura 233. Fragmentograma m/z 204 dels n - ω -hidroxialcanoics continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

En l'aigua del Torrent Salat l' ω -hidroxiaicid més abundant és l'àcid 22-hidroxidocosanoic (n -C₂₂) seguit de l'homòleg de 24 àtoms de carboni (n -C₂₄) (Figs. 233 i 234). La font més probable d'aquests compostos serien el jonc marí (*J. maritimus*), el tamariu (*T. canariensis*), el pi blanc (*P. halepensis*) i l'alga cinell (*C. glomerata*) a més del canyís (*P. communis*) ja que totes elles contenen en els seus teixits contenen l'homòleg de C-22. (Apartat 2.1.7. del Capítol 2).

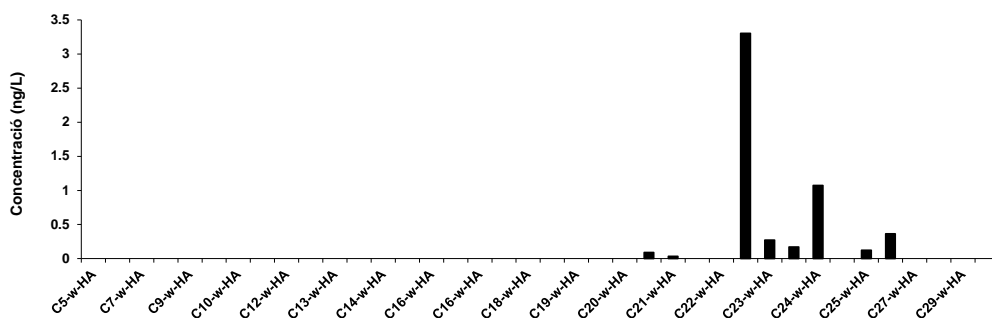


Figura 234. Histograma dels n - ω -hidroxialcanoics continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

És destacable l'abundància de colesterol en l'aigua d'aquest sistema (Figura 235). Tot i que en els teixits del jonc marí, del canyís, del pi blanc i de l'alga cinell, espècies que dominen la vegetació en aquest sistema aquàtic, també s'hi ha descrit el colesterol, el perfil d'esterols de la majoria d'elles, excepte la de l'alga cinell que inclou molt lanosterol i desmosterol, està clarament dominat pel β -sitosterol (Apartat 2.2.1.4.1. del Capítol 2). Així, hauria d'atribuir-se a alguna altra font aquest C_{27} -esterol, potser microbiana o bé associada a fenòmens de contaminació antropogènica.

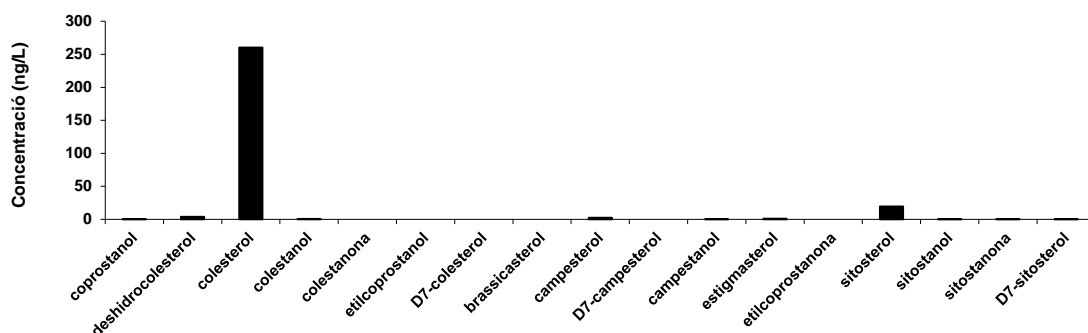


Figura 235. Histograma dels esterols continguts en l'aigua de la zona embassada on brolla aigua salada en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó.

A més, s'ha identificat en l'aigua del torrent Salat d'Horta d'Avinyó una sèrie de compostos Δ^7 -esterols que han pogut ser utilitzats com a biomarcadors de la colonització d'aquest ambient pel macròfit jonc marí (*J. maritimus*). La relació entre l'organisme font d'aquests compostos i el sistema aquàtic és possible perquè aquest halòfit també els conté en els seus teixits (Apartat 2.2.1.4.1. del Capítol 2).

Se n'han trobat 3: el 5α -cholest-7-en- 3β -ol (Δ^7 -colesterol) (2 mg/kg pes sec), el 24-methyl- 5α -cholest-7-en- 3β -ol (Δ^7 -campesterol) (6 mg/kg pes sec) i el 24-ethyl- 5α -cholest-7-en- 3β -ol (Δ^7 -sitosterol) (10 mg/kg pes sec). La concentració d'aquests compostos s'ha trobat que és unes 100 vegades inferior a la dels Δ^5 -esterols.

Els Δ^7 -esterols han estat tradicionalment associats a organismes d'origen autòcton en aquesta classe d'ambients. En un article de revisió clàssic (Volkman, 1986) es varen associar a les algues verdes. Stiehl *et al.* (2005) en revelà la seva presència en sediments del Mar Mort i en els extractes lipídics de l'única alga verda que creixia en les aigües superficials d'aquest llac hipersalí, la *Dunaliella parva* que havien cultivat en el laboratori.

D'altra banda i en aquell mateix sistema, Odenburg *et al.* (2000) trobaren el 24-metil-5 α -colest-7-en-3 β -ol i el 24-etil-5 α -colest-7-en-3 β -ol en els sediments superficials del Mar Mort a prop del delta d'un dels rius que desemboquen en aquest llac hipersalí.

La sitostanona (stigmasta-4-en-3-ona), identificada en l'aigua del Torrent Salat es pot utilitzar, com s'ha dit quan es discutia la composició dels sediments òxic (Apartat 4.1.1.) i anòxic (Apartat 4.1.2.), com a biomarcador de la presència de plantes halòfitas com el jonc marí (*J. maritimus*) perquè s'ha identificat en els teixits dels seus fruits.

Finalment, també s'ha detectat petites quantitats de coprostanol i d'altres esterols biomarcadors de contaminació fecal humana l'origen concret dels quals en aquesta conca hidrogràfica no es coneix però que com s'ha dit quan es discutia els sediments d'aquest mateix sistema, podria ser en les granges properes situades aigües amunt del lloc estudiat.

Els *n*-alcan-1,3-diols no poden ser biomarcadors de la presència de cap de les plantes que colonitzen aquest sistema aquàtic perquè l'homòleg trobat a l'aigua, l'*n*-octacosan-1,3-diol, està present en els teixits de totes elles, tant en els dels macròfits emergits jonc marí i canyís, com en el pi blanc, el tamarí i l'alga cinell.

Finalment, els *n*-alquiorescínols i els *n*-alquilguaiacols identificats en l'extracte de l'aigua del torrent es corresponen sense cap mena d'ambigüitat amb aquells que s'han descrit en el l' Apartat 3.1.1.14. del Capítol 3 d'aquesta tesi quan s'ha analitzat la composició química de les fulles del tamarí (*T. canariensis*) (Basas-Jaumandreu *et al.*, 2014).

4.1.4. Conclusions

Els compostos individuals dominants en aquest sistema aquàtic d'aigua salada són els que es presenten de manera ordenada de major a menor abundància en la Taula 77,

Taula 77. Abundància qualitativa relativa dels principals compostos individuals identificats en les mostres d'aigua i sediments del sistema d'aigua salada del torrent salt d'Horta d'Avinyó.

Tipus de mostra	Compostos
Sediment òxic	Àcid isopimaric > àcid pimaric > C _{16:1} -oic + C _{16:2} -oic > àcid deshidroabietic > àcid tetradecanoic > àcid neoabietic
Sediment anòxic	C _{16:1} -oic > oleàmida > àcid palmític > m/z 122, 136 > àcid tetradecanoic > docosanol > àcid linoleic > àcid linolènic > ω-C ₂₂ -HA
Aigua	Oleàmida > m/z 122, 136 > àcid palmític > àcid oleic > triacontanol > linoleàmida > linoleniamida > esqualè > octacosanol > colesterol

Els compostos més abundants en aquest sistema aquàtic d'aigua salada són les alquilamides i els *n*-àcids, saturats i insaturats, a més a més dels diterpens.

En el sediment òxic els compostos diterpenoides l'origen dels quals pot atribuir-se al pi blanc (*Pinus halepensis*) que colonitza de manera important un dels marges del sistema, són els compostos més abundants. Els àcids isopimàric, pimaric i deshidroabietic són els més abundants conjuntament amb els àcids mono- i diinsaturats de 16 àtoms de carboni.

En el sediment anòxic el compost quantitativament més important és un àcid alcanòic monoinsaturat de 16 àtoms de carboni, l'àcid palmitoleic (*n*-C_{16:1}) seguit per una amida alifàtica monoinsaturada, una *n*-alquenàmida, l'oleàmida (*cis*-9-octadecenamida; *n*-C_{18:1}Δ⁹) i per l'àcid palmític (*n*-C_{16:0}), un àcid gras saturat. El jonc marí (*J. maritimus*) i el tamariu (*T. canariensis*) serien els contribuïdors principals a la matèria orgànica d'aquest sediment perquè tant en aquest com en els teixits d'aquestes plantes aquests compostos són molt abundants.

A l'aigua, el compost més abundant és, l'oleamida, l'origen de la qual serien els teixits del jonc marí (*J. maritimus*) o del tamariu (*T. canariensis*). Els *n*-alquilresorcinols i els *n*-alquilguaiacols s'associen a entrades de matèria provinents dels teixits del tamariu (*T. canariensis*).

4.2. Salines de Cambrils del Solsonès

4.2.1. Aspectes generals

Situat en el terme municipal d'Odèn (Solsonès), i en el poble de Cambrils, a la base de la serra del Port del Comte i a una alçada de 1100 m s'hi situa un complex salí que es nodreix de l'aigua d'alguns afluents de l'anomenada ribera salada, que alhora aboca les aigües al riu Segre. L'anomenat riu Fred s'encaixa en un congost estret i de forta pendent on s'han construït eres esglaonades (42° 7' 56,74'' N; 1° 23' 32,85'' E; 994 m).

L'aigua discorre a través de guixos de les fàcies del Keuper i calcàries del Cretaci Superior i Garumnà i de manera que la sal de les salines procedeix de fonts salades alimentades per un aqüífer que dissolt l'halita precipitada conjuntament amb guixos del triàsic. El grau de salinització de l'aigua de les fonts és molt elevada (33%) (Roca *et al.*, 1989). La conductivitat de l'aigua de la Ribera Salada és de 406 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ en un estudi recent (Núñez *et al.*, 2004).

4.2.2. Sediment de les basses d'extracció de sal

Els compostos més abundants en aquest sistema hipersalí són alcans de longitud de la cadena hidrocarbonada mitjana (Figura 236) i amb la sèrie homòloga centrada en l'heptadecà ($n\text{-C}_{17}$). Tot i que com s'ha discutit en l'Apartat 4.1. d'aquest mateix capítol, quan es discutia la composició de l'aigua i els sediments del Torrent Salat d'Horta d'Avinyó, aquí l'origen sembla està més relacionada amb una altra font clarament microbiana, els bacteris extremòfils que hi viuen.

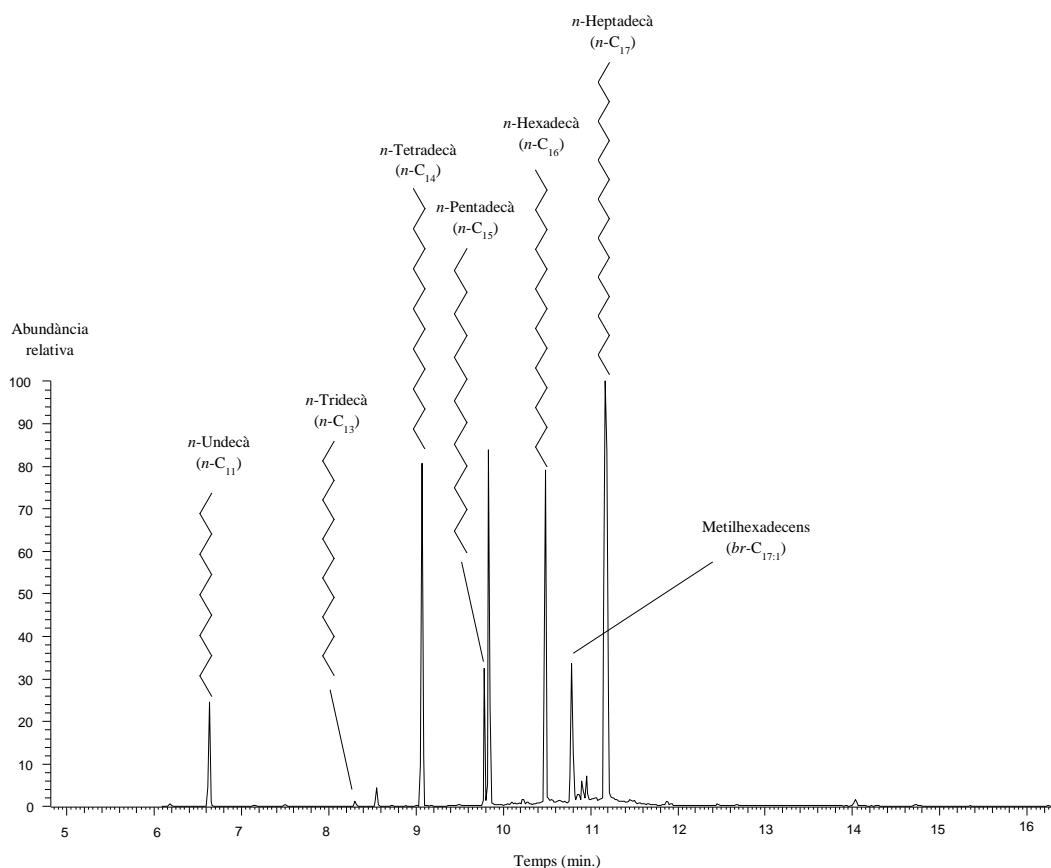


Figura 236. Cromatograma de l'extracte total d'una mostra de sediment obtingut en una de les basses d'evaporació d'aigua del complex industrial d'extracció de sal de les salines de Cambrils del Solsonès (Solsonès, Catalunya).

Els alcans de cadena de nombre parell d'àtoms de carboni ($n\text{-C}_{14}$ i $n\text{-C}_{16}$), també molt abundants, són característics d'ambients hipersalins (Grimalt *et al.*, 1987). A més a més, la presència de metilhexadecens és característica d'ambients hipersalins amb presència de cianobacteris (Shiea *et al.*, 1990).

També s'hi ha detectat la presència de pristà i de fità, sent el primer de tots dos, gairebé tant present com l'alcà més abundant. L'origen d'aquests dos compostos se sol atribuir a processos de diagènesi que afecten al fitol, la cadena lateral de la molècula de clorofil·la a tot i que no es pot descartar que aquests lípids isoprenoides formin part de les cèl·lules d'aquests bacteris. Totes aquestes molècules s'associen als bacteris porpra del sofre la presència dels quals s'ha pogut observar en els sediments d'aquestes basses.

4.2.3. Sediment del substrat situat sota d'un moli de sal

En aquest altre sediment del recollit en el mateix sistema hipersalí, també són els *n*-alcans de cadena mitjana d'àtoms de carboni els compostos més abundants del cromatograma (Fig. 237). Probablement es tracta dels mateixos bacteris halòfils els que contenen en les seves cèl·lules aquests compostos alifàtics.

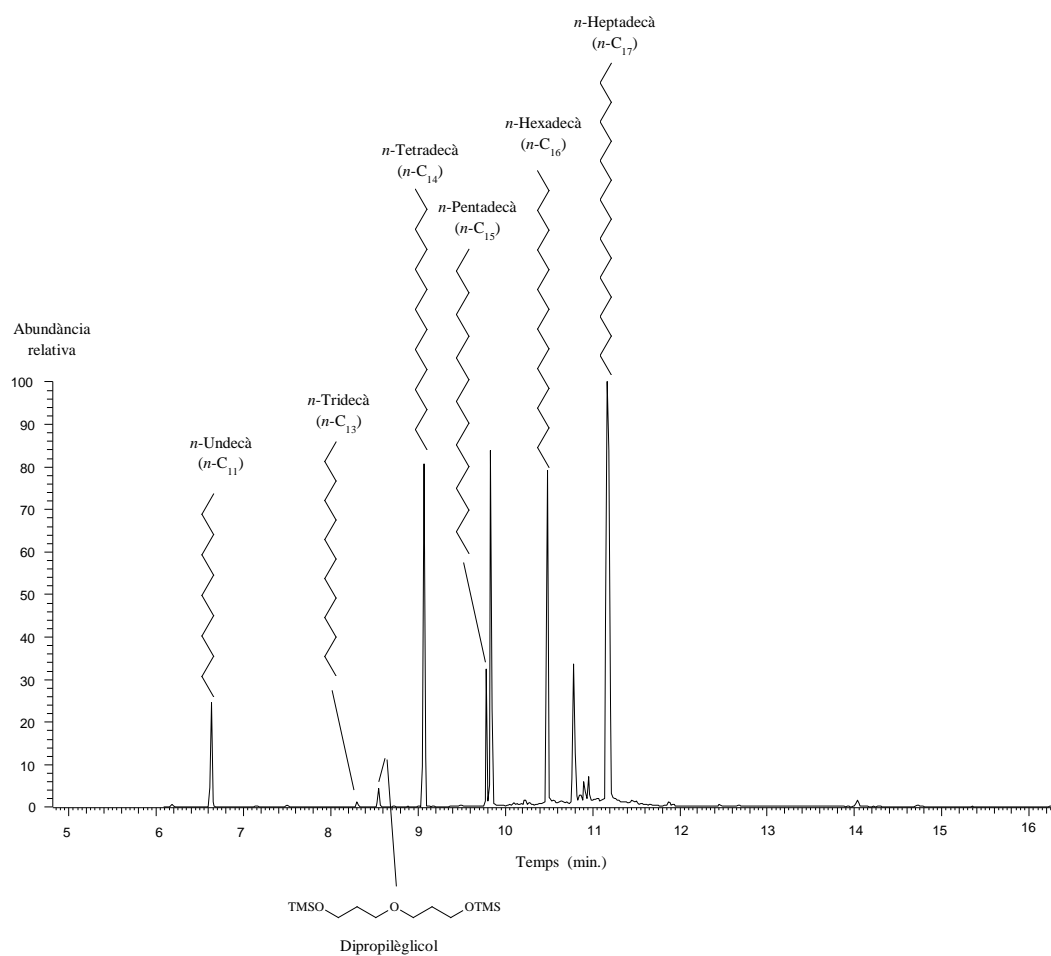


Figura 237. Cromatograma de l'extracte total d'una mostra de sediment de la base del molí de sal del complex d'extracció de sal de les salines de Cambrils del Solsonès (Solsonès, Catalunya).

4.3. Estany de laminació del Campus de Castelldefels

4.3.1. Aspectes generals

Aquest estany de laminació és un espai natural d'ambient deltaic que recull, a favor de pendent, l'aigua de la pluja, a través del sistema d'escolament superficial del Campus de Castelldefels (Baix Llobregat) de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) que s'inclou en l'anomenat Parc Mediterrani de la Tecnologia (41°16'28,94''N; 1°58'57,79''E; -4 m.

És una zona humida urbanitzada en l'extrem sud de la qual hi ha el delta del Llobregat, i presenta unes característiques ambientals semblants a les dels aiguamolls i les zones humides (Torras *et al.*, 2004).

Les condicions fisicoquímiques de l'estany descrites a través dels paràmetres conductivitat i pH presentaren uns valors de 3374 µS/cm i 8,1 respectivament i són compatibles amb la influència i intrusió marines que experimenta l'estany.

4.3.2. Sediment

El compost orgànic més abundant en l'extracte d'una de les mostres de sediment del llac el cromatograma del qual es presenta més avall, és l'àcid palmític (*n*-C_{16:0}) (Figura 38). Aquest àcid carboxílic és el més freqüent en les plantes superiors.

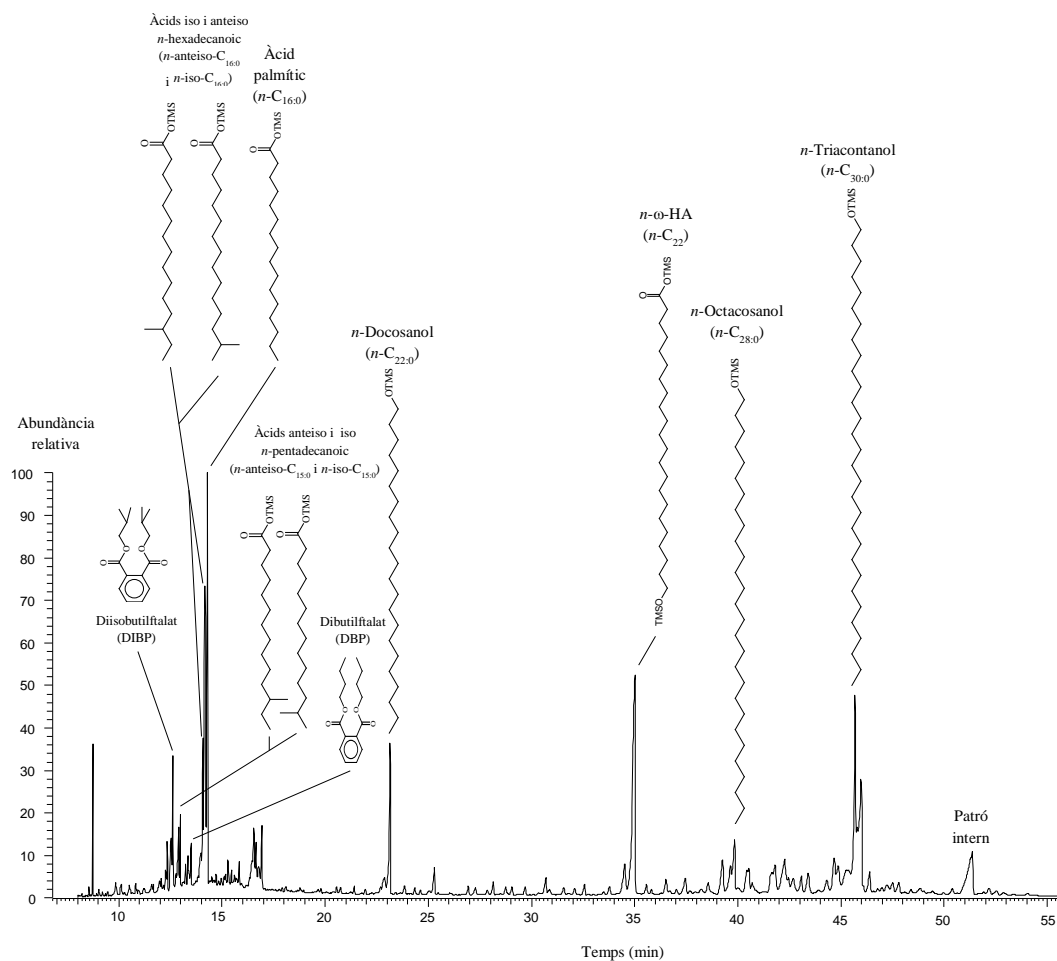


Figura 238. Cromatograma de l'extracte total d'una mostra de sediment obtinguda el mes de gener de l'any 2003 al llac de laminació del campus de la UPC a Castelldefels (Baix Llobregat, Catalunya).

La vegetació de l'estany està dominantment representada per plantes halofítiques, sent el canyís (*Phragmites communis*) i la boga (*Typha angustifolia*) les espècies més abundants. Aquests macròfits són, per tant, la font més probable d'aquest i d'altres compostos que es troben en els sediments estudiats (Macherius *et al.*, 2011).

Els *n*-alcans, en aquest sistema aquàtic, a més a més d'incorporar-s'hi a través de la descomposició de les plantes que hi viuen o de les restes d'aquelles que hi van a parar, poden anar-hi a parar per deposició seca o humida, a través de les precipitacions que renten els

aerosols de l'atmosfera a la que havien entrat en els processos de combustió incompleta de combustibles fòssils i de biomassa.

També hi és molt freqüent l'àcid hidroxidocosanoic ($n\text{-C}_{22:0}$), que en les plantes superiors és quasi sempre el més abundant de la sèrie homòloga d'aquesta família de compostos (Galeron *et al.*, 2015). Així, les espècies de macròfits emergits indicades, són responsables de l'aportació d'aquests dos compostos a l'aigua i els sediments. Els alcohols lineals alifàtics de cadena hidrocarbonada llarga de 22, 28 i 30 àtoms de carboni són molt abundants en les plantes superiors terrestres que els utilitzen per a disposar d'un recobriment cerós que evita la pèrdua d'aigua per deshidratació (Tulloch, 1976).

D'altra banda, s'ha detectat en els sediments, la presència de compostos químics indicadors de contaminació. Alguns esterols són utilitzats com a biomarcadors de la presència de contaminació fecal.

El coprostanol, s'ha utilitzat com a biomarcador de la presència, en els sediments en què ha estat identificat, de femtes humanes (Sherwin *et al.*, 1993). En canvi, l'epicoprostanol, més àmpliament ha estat relacionat amb les femtes de mamífers superiors (Bull *et al.*, 2002).

Aquest esterol, resulta del metabolisme microbià intestinal i està present en l'extracte del sediment estudiat, concretament l'índex coprostanol / Σ esterols és una ràtio que permet conèixer la contaminació fecal per animals superiors (Grimalt *et al.*, 1990b; Venkatesan i Kaplan, 1990; Seguel *et al.*, 2001). Els valors d'un estudi en la badia de Nova York (Estats Units) (Hatcher i McGillivray, 1979) varien entre 0.005-0.15 mentre que un altre, en la llacuna de Venècia (Itàlia) (Fattore *et al.*, 1996) oscil·laven entre 0.04-0.44. Els valors a Castelldefels es mouen entre 0,06 i 0,10. Aquest valor moderat del quocient indica que tot i l'entrada de matèria fecal, aquesta és diluïda.

Els àcids alcanòics ramificats *iso*- i *anteiso*- de 15 i 16 àtoms de carboni són característics en els sediments, de bacteris (Kaneda, 1967).

D'altra banda s'ha detectat la presència, en el sediment estudiat, d'hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs) que aquí s'associen a la combustió incompleta dels combustibles dels automòbils que circulen a prop de l'estany i dels avions que s'enliren i aterren en les proximitats. Aquests compostos s'incorporen al sediment a través de la columna d'aigua després d'un fenomen de deposició seca i amb les precipitacions en forma de pluja. En la Taula 78 es mostren els valors de la concentració total d'aquests compostos en mostres de sediments o aigua de sistemes aquàtics d'aigua dolça i marina de tot el món.

Taula 78. Raons aritmètiques dels compostos Hidrocarburs Aromàtics Policíclics (HAPs) en mostres de sediments i aigua de sistemes aquàtics d'aigua dolça i marina de tot el món.

Lloc	Σ HAPs [†] (ng/g de pes sec)	Referència
Port Kitimat, Canadà (fiord)	2500 - 10.000.000	Simpson <i>et al.</i> , 1996
Llacuna de Cotonou, estuari de Gironde i badia d'Arcachon (França)	4 - 1450	Soclo <i>et al.</i> , 2000
Mar de Liguria (oest del Mediterrani)	2875 - 26247	Bertolotto <i>et al.</i> , 2003
Mar de Creta (est del Mediterrani)	14.6 - 158.5	Gogou i Stephanou, 2004
Castelldefels (estany de laminació)	1752 - 4186	Aquest estudi

[†]Inclou només els valors de la concentració d'HAPs detectades en la fracció lliure del sistema lacustre citat.

Altres aportacions antropogèniques en el sediment estudiat les representen els plastificants i antioxidants sovint presents en ambients aquàtics continentals en l'aigua i el sediments dels quals hi arriben a través dels fenòmens de deposició seca i humida i també a través d'objectes plàstics que els contenen. Les concentracions de diisobutilftalat (DIBP) i de dibutilftalat (DBP) foren elevades (Figura 264) en les mostres estudiades.

4.4. Llac del Parc de l'Agulla de Manresa

4.4.1. Aspectes generals

El Parc de l'Agulla de Manresa (41° 44' 5,77" N; 1° 50' 38,21" E; 278 m), és un embassament artificial que té una capacitat de 200.000 m³ i unes dimensions de 300 x 200 m i 4 m de fondària i hi desemboca l'anomenada sèquia de Manresa, un canal artificial que hi duu l'aigua del riu Llobregat des del municipi de Balsareny. L'aigua es renova completament aproximadament cada 3 dies.

En aquest dipòsit, que funciona com a reservori d'aigua, és on se sotmet aquesta a un primer tractament que la condiona per a la seva potabilització posterior. Així, s'enllaça directament amb l'estació de tractament d'aigua potable de Manresa, la planta potabilitzadora dels anomenats Dipòsits nous, a través d'una canonada.

Disposa d'un llit flotant de macròfits que retenen la matèria orgànica i els nutrients de l'aigua. D'aquesta manera, aquestes plantes aquàtiques, limiten el creixement de les algues al llac i redueixen els gustos o les olors desagradables i la concentració dels compostos tòxics trihalometans en l'aigua potable final.

Les característiques físiques i químiques de l'estany han estat analitzades i els valors de la conductivitat, 606 µS/cm, i del pH 8,5 són similars als d'estudis previs en aquest mateix sistema d'aigua dolça. Per exemple, Revilla i Santamaria (1995) publicaren un valor de la conductivitat de 559 µS/cm i un valor del pH de 8,1 en una mostra d'aigua del fons del llac.

4.4.2. Sediment

Un dels compostos més abundants és com en el cas del sistema anterior, l'àcid palmític ($n\text{-C}_{16,0}$). Les plantes en són també la font més important tot i que en aquest cas resulta difícil saber si es tracta d'aquelles que colonitzen l'entorn més immediat del llac o bé són d'origen al·lòcton (Figura 239). Una altra sèrie destacable són els alcohols lineals alifàtics presents en les plantes superiors terrestres.

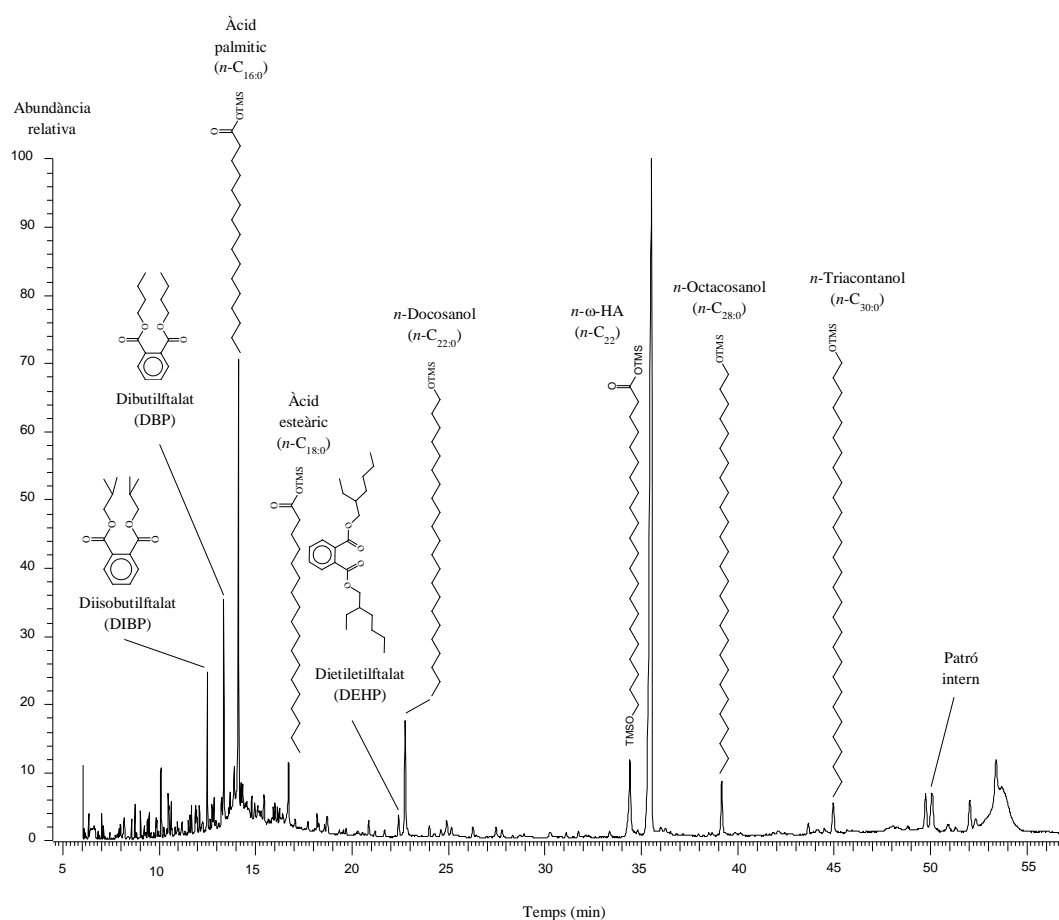


Figura 239. Cromatograma de l'extracte total d'una mostra de sediment obtinguda el mes de gener de l'any 2004 al llac de l'Agulla de Manresa (Bages, Catalunya).

La relació coprostanol / Σ esterols val 0,19 i és superior a la calculada en el llac de Castelldefels perquè les aportacions fecals són més grans aquí com a conseqüència de l'arribada de l'aigua del riu Llobregat.

La concentració d'HAPs fou inferior (950 µg/kg de pes sec) a la descrita prèviament en el llac de Castelldefels indicant una qualitat més adequada de l'aigua per a la seva posterior potabilització i consum per la població de Manresa.

D'altra banda, també són abundants en aquests sediments compostos químics contaminants que s'utilitzen com a plastificants i antioxidants com el diisobutilftalat (DIBP), el dibutilftalat (DBP) i el dietilhexilftalat (DEHP).

5. Materials i mètodes

A continuació de detallen els procediments experimentals que permeteren el tractament de les mostres que s'analitzen en aquesta tesi.

5.1. Mostreig

Els llocs on varen ser recollides les mostres de les plantes estudiades en aquesta tesi es concreten a continuació i se n'indica les coordenades geogràfiques.

- Dels fruits del cànem (*Cannabis sativa*)

Les mostres dels fruits del cànem (*C. sativa*) arribaren a les nostres mans al matí del dia 28 d'agost de 2004 i analitzades de seguida.

- De les fulles de la vidalba (*Clematis vitalba*)

Les mostres de fulles de la vidalba (*C. vitalba*) varen ser recollides a les 11 del matí del dissabte 29 de maig de l'any 2004 davant del barri del Xup del municipi de Manresa i analitzades de seguida.

- De les fulles de la figuera (*Ficus carica*)

Les mostres de fulles madures de la figuera (*F. carica*) varen ser recollides al matí del divendres 4 de juny de l'any 2004 en una zona rociosa i un sòl semiàrid a les rodalies del municipi de Santpedor (Bages, Catalunya) i transportades al laboratori on foren rentades amb aigua destil·lada i ràpidament processades.

Una mostra de les fulles d'aquesta planta ha estat dipositada en el Laboratori de botànica de la Facultat de Farmàcia de la Universitat de Barcelona i ha estat enregistrada amb el codi següent: BCN 106845.

- De les tiges i els fruits del jonc marí (*Juncus maritimus*)

Les mostres de tiges i fruits del jonc marí (*J. maritimus*) varen ser recollides el migdia del dia dilluns 31 d'octubre de l'any 2005 en el torrent Salat d'Horta d'Avinyó (Bages, Catalunya) en el tram indicat en les fotografies següents i a partir de les jonqueres assenyalades amb una fletxa

de color blau (Figura 240) i dutes de seguida al laboratori on varen ser emmagatzemades de manera refrigerada. En aquesta època de l'any, superada ja la floració primaveral i estival, els fruits que es pretenia mostrejar per a la seva anàlisi, s'esperava que estiguessin efectivament ben formats.



Figura 240. Localització del lloc de mostreig, en el torrent salat d'Horta d'Avinyó (Bages, Catalunya) de les parts aèries (tiges i infructescències) dels individus joncs marins en les jonqueres assenyalades amb una fletxa de color blau.

- De les fulles de l'olivera (*Olea europaea*)

Les mostres de branques amb fulles d'olivera (*O. europaea*), varen ser recollides el matí del dilluns 2 de juny de l'any 2004 en un hort del municipi de Navarcles (Bages, Catalunya) i dutes de seguida al laboratori on varen ser emmagatzemades de manera refrigerada.

- De les fulles i les inflorescències del canyís (*Phragmites australis*)

Les mostres de fulles i inflorescències de canyís (*P. australis*), varen ser recollides el migdia del dijous 12 d'agost de l'any 2004 en l'estanyol d'aigua dolça de la Bòvila de Santpedor (Bages, Catalunya) i dutes de seguida al laboratori on varen ser emmagatzemades de manera refrigerada.

- De les fulles de l'àlber (*Populus alba*)

Les mostres de branques amb fulles d'un individu jove d'àlber (*P. alba*), varen ser recollides la tarda del dimecres 19 de maig de l'any 2004 a la riba de la riera que discorre davant la barriada del Xup del municipi de Manresa (Bages, Catalunya) i dutes de seguida al laboratori on varen ser emmagatzemades de manera refrigerada.

- De les fulles del pollancre (*Populus nigra*)

Les mostres de branques amb fulles d'un pollancre jove amb varis peus (*P. nigra*), varen ser recollides al migdia del divendres 21 de maig de l'any 2004 a la riba de la riera que discorre davant la barriada del Xup del municipi de Manresa (Bages, Catalunya) i dutes de seguida al laboratori on varen ser emmagatzemades de manera refrigerada.

- De les fulles de l'albercoquer (*Prunus armeniaca*)

Les mostres de branques amb fulles de l'albercoquer (*P. armeniaca*) varen ser recollides el matí del dimarts 22 de juny de l'any 2004 en un jardí de la localitat de Santa coloma de Gramenet i dutes de seguida al laboratori on varen ser emmagatzemades de manera refrigerada.

- De les fulles de la falsa acàcia (*Robinia pseudoacacia*)

Les mostres de branques amb fulles de color verd fosc de la falsa acàcia (*R. pseudoacacia*), descartant-ne les que eren més noves i petites, varen ser recollides el matí del dilluns 31 de maig de l'any 2004 en el trencall a ma dreta cap a l'anomenada subestació elèctrica de la companyia FECSA en la carretera que va de Navarcles a Calders (Bages, Catalunya) i dutes de seguida al laboratori on varen ser emmagatzemades de manera refrigerada.

Una mostra de les fulles d'aquesta planta ha estat dipositada en el Laboratori de botànica de la Facultat de Farmàcia de la Universitat de Barcelona i ha estat enregistrada amb el codi següent: BCN 106842.

- De les fulles de la rosa silvestre o gavarrera (*Rosa canina*)

Les mostres de fulles de gavarrera (*R. canina*) varen ser recollides el matí del diumenge 19 de juny de l'any 2004 a la vora del camí que es dirigeix a la masia de les Tàpies, just abans del trencall que també permet anar a la masia dels quingles en el terme municipal de Navarcles (Bages, Catalunya) i dutes de seguida al laboratori on varen ser emmagatzemades de manera refrigerada.

- De les fulles i les inflorescències del saüc (*Sambucus nigra*)

Les mostres de fulles i inflorescències del saüc (*S. nigra*) varen ser recollides el matí del dijous 27 de maig i el dissabte 29 de maig, respectivament, de l'any 2004 just a la intersecció del trencall que es dirigeix, des de Manresa, a la barriada del Xup i en direcció contrària a l'estació de tren de Manresa (Bages, Catalunya) i dutes de seguida al laboratori on varen ser emmagatzemades de manera refrigerada.

- De les tiges i els fruits del jonc boval (*Scirpus holoschoenus*)

Les mostres de tiges i inflorescències del jonc boval (*S. holoschoenus*) varen ser recollides el matí del dissabte 7 d'agost de l'any 2004 a la riba de l'anomenat Llac de Navarcles (Bages, Catalunya) i dutes de seguida al laboratori on varen ser emmagatzemades de manera refrigerada.

Una mostra de les fulles d'aquesta planta ha estat dipositada en el Laboratori de botànica de la Facultat de Farmàcia de la Universitat de Barcelona i ha estat enregistrada amb el codi següent: BCN 106841.

- De les fulletes del tamariu (*Tamarix canariensis*)

Les mostres de branques amb fulletes del tamariu (*T. canariensis*) varen ser recollides el matí del dilluns 31 d'octubre de l'any 2005 a la vora del Torrent Salat d'Horta d'Avinyó i dutes de seguida al laboratori on varen ser emmagatzemades de manera refrigerada.

Una mostra de les fulles d'aquesta planta ha estat dipositada en el Laboratori de botànica de la Facultat de Farmàcia de la Universitat de Barcelona i ha estat enregistrada amb el codi següent: BCN 106840.

- De les fulles de l'om (*Ulmus minor*)

Les mostres de branques amb fulles de l'om (*U. minor*) varen ser recollides el matí del dijous 17 de juny de l'any 2004 en un jardí de la localitat de Santa Coloma de Gramenet i dutes de seguida al laboratori on varen ser emmagatzemades de manera refrigerada.

- De les fulles de la parra (*Vitis vinifera*)

Les mostres de branques amb fulles de la parra (*V. vinifera*) varen ser recollides el matí del divendres 25 de juny de l'any 2004 en un hort del municipi de Navarcles i dutes de seguida al laboratori on varen ser emmagatzemades de manera refrigerada.

- Agulles del xiprer de Leyland (*Cupressocyparis leylandii* Dall.)

Les mostres de branques amb agulles del xiprer (*C. leylandii*) varen ser recollides el matí del dissabte 19 de juny de l'any 2004 en el pati interior de l'Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa (EPSEM) (Bages, Catalunya) i traslladades de seguida al laboratori on varen ser emmagatzemades de manera refrigerada.

- Agulles del ginebró (*Juniperus communis*)

Les mostres de branques amb agulles d'un ginebró (*J. communis*), varen ser recollides el matí del dissabte 23 de maig de l'any 2004 en el trencall a ma esquerra de la bifurcació de quatre camins en la carretera que va de Navarcles a Calders (Bages, Catalunya) a l'alçada de la subestació elèctrica de la companyia FECSA i dutes de seguida al laboratori on varen ser emmagatzemades de manera refrigerada.

Una mostra de les fulles d'aquesta planta ha estat dipositada en el Laboratori de botànica de la Facultat de Farmàcia de la Universitat de Barcelona i ha estat enregistrada amb el codi següent: BCN 106843.

- Agulles del pi blanc (*Pinus halepensis*)

Les mostres de branques amb agulles d'un individu jove de pi blanc (*P. halepensis*), varen ser recollides el matí del dissabte 5 de juny de l'any 2004 en el trencall a ma esquerra de la bifurcació de quatre camins en la carretera que va de Navarcles a Calders (Bages, Catalunya) a

l'alçada de la subestació elèctrica de la companyia FECSA i dutes de seguida al laboratori on varen ser emmagatzemades de manera refrigerada.

Una mostra de les fulles d'aquesta planta ha estat dipositada en el Laboratori de botànica de la Facultat de Farmàcia de la Universitat de Barcelona i ha estat enregistrada amb el codi següent: BCN 106844.

- Frondes i tigetes de la capil·lera (*Adiantum capillus-veneris*)

Les mostres de la falguera capil·lera (*A. capillus-veneris*) varen ser recollides el matí del dilluns 16 d'agost de l'any 2004 en un gorg del Torrent Gomar en el tram que transcorre davant de les coves del Toll del municipi de Moià (Bages, Catalunya).

- Fil·loides de la molsa *Pseudoscleropodium purum*

Les mostres de fil·loides de la molsa (*P. purum*) varen ser recollides el matí del dilluns 16 d'agost de l'any 2004 en un gorg del Torrent Gomar en el tram que transcorre davant de les coves del Toll del municipi de Moià (Bages, Catalunya).

- Tal·lus del cinell (*Cladophora glomerata*) i una alga epífita (*Cocconeis* spp.)

Les mostres de l'alga cinyell (*C. glomerata*) varen ser recollides a la tarda del diumenge 28 d'abril de l'any 2004 en un gorg del Torrent Gomar de la riera en el tram que transcorre davant de les coves del Toll del municipi de Moià (Bages, Catalunya).

5.2. Pretractament de les mostres

Les mostres foren gestionades de manera prèvia a la seva anàlisi cromatogràfica en el Laboratori de química de l'Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa.

5.2.1. Pesada i trituració abrasiva

Les mostres fresques eren sistemàticament pesades en una balança de tipus granatari en algunes ocasions i de tipus analític en d'altres per tal de conèixer-ne el pes fresc i comparar-lo, com es veurà més endavant, amb el sec per tal de corregir el valor de la concentració dels analits.

La trituració dels teixits de les estructures aèries de les plantes, es va realitzar en un morter de vidre i utilitzant una mà de morter, també de vidre, prèviament rentats amb dissolvents orgànics i amb l'ajut de sorra neta *per a anàlisi* per tal de facilitar-ne la disgregació degut a les seves característiques abrasives.

5.2.2. Extracció

5.2.2.1. Extracció líquid/sòlid (L/S) en continu

El procés d'extracció líquid (mescla de dissolvents) / sòlid (la matriu, quan aquesta consistia en fulles, tiges, flors i fruits de plantes o bé en sediments de rius o bé de llacs), en continu, en un aparell de tipus Söxhlet, es realitzà de manera que el cos de l'extractor i el matràs de destil·lació de l'aparell foren embolcallats amb paper d'alumini per tal d'evitar tant com fos possible la fotooxidació dels compostos.

S'utilitzaren, en tots els casos, 300 mL d'una mescla de dos dissolvents constituïda per 7 parts de pentà i 3 parts de diclorometà (7:3 v/v). Les mostres foren introduïdes en l'interior de didals d'extracció de cel·lulosa Albet[®] i foren protegides amb llana de vidre, prèviament rentada amb dissolvent orgànic, per tal d'evitar, durant el procés d'extracció, de la sortida de part de la matriu dels teixits de les plantes o dels sediments. L'extracció es desenvolupava en una bateria de calefactors i de manera que es podia acoblar a un aparell refrigerador de l'aigua que es feia circular a través del refrigerant de l'aparell extractor per tal d'estalviar aigua.

Un cop finalitzada la separació extractiva dels lípids es rotoevaporava l'extracte i es traspassà en tots els casos a un vial de vidre de 7 mL amb tap de tefló per tal de realitzar-hi la resta d'operacions analítiques (evaporació sota corrent de gas nitrogen (N₂), derivatització, dilució,

etc.). En la taula de sota s'indica la quantitat de teixits de les parts aèries de les plantes estudiades va ser mostrejat per a ser-ne extrets els compostos químics que contenen (Taula 77).

Taula 79. Pes fresc dels teixits de les parts aèries processades les espècies vegetals investigades en aquest estudi.

Espècie	Part de la planta	Pes fresc de la mostra (g)
Plantes superiors		
Angiospermes		
<i>Cannabis sativa</i>	Fruits	10,0090
<i>Clematis vitalba</i>	Fulles	4,8080
<i>Ficus carica</i>	Fulles	5,0400
<i>Juncus maritimus</i>	Tija	7,7220
	Fruits	10,3930
<i>Olea europaea</i>	Fulles	5,0140
<i>Phragmites communis</i>	Fulles	5,4161
	Inflorescències	5,1425
<i>Populus alba</i>	Fulles	6,2350
<i>Populus nigra</i>	Fulles	5,0040
<i>Prunus armeniaca</i>	Fulles	5,0470
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Fulles	5,1525
<i>Rosa canina</i>	Fulles	5,6050
<i>Sambucus nigra</i>	Fulles	5,5130
	Inflorescències	5,7441
<i>Scirpus holoschoenus</i>	Tija	6,7435
	Inflorescències	3,3474
<i>Tamarix canariensis</i>	Fulles	7,1020
<i>Ulmus minor</i>	Fulles	5,2870
<i>Vitis vinifera</i>	Fulles	5,1410
Gimnospermes		
<i>Cupressus sempervirens</i>	Agulles	5,0009
<i>Juniperus communis</i>	Agulles	7,0009
<i>Pinus halepensis</i>	Agulles	5,0910
Plantes inferiors		
Pteridòfits ≡ Falgueres		
<i>Adiantum capillus-veneris</i>	Frondes	5,5188
	Tijetes	1,3894
Briòfits		
<i>Pseudoscleropodium purum</i>	Fil·loides	7,6837
Protists		
<i>Cladophora glomerata</i>	Tal·lus	10,0600

5.2.2.2. Extracció líquid/líquid (L/L) en continu

L'extracte fou evaporat al buit fins a 2 mL i mitjançant flux de nitrogen fins a un volum petit adequat a l'anàlisi instrumental.

5.2.3. Assecatge de les mostres per a calcular-ne el pes sec

Paral·lelament, es va realitzar l'assecatge dels teixits de les parts aèries de les plantes estudiades per tal de poder, després, calcular-ne la concentració dels compostos extrets i prèviament identificats, expressant-ne el valor en base de pes sec. Aquesta operació es realitzà en una estufa calefactors a una temperatura de 105°C per tal de permetre una evaporació controlada de l'aigua dels teixits de les plantes i de manera que es feren varies lectures del pes en els dies posteriors i es donar per acabat el procés quan aquest era, constant. Aquest procés d'assecatge es realitzà en l'estufa que es mostra en la fotografia següent.

5.2.4. Derivatització

L'extracte fou parcialment evaporat en la mescla de dissolvents que s'havien utilitzat per a realitzar-ne l'extracció L/S, en un vial de vidre de 8 mL. de capacitat, situant-lo sota un corrent de gas nitrogen (N₂).

Els compostos químics continguts en els extractes lipídics totals obtinguts que disposessin dels grups funcionals hidroxil i carboxílic foren derivatitzats utilitzant entre 200 i 300 µL del reactiu BSTFA [N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida] escalfant en l'estufa el vial de vidre que contenia la mostra a una temperatura de 70°C durant 1 hora.

El reactiu BSTFA (C₈H₁₈F₃NOSi₂; P.M. 257,41 g·mol⁻¹) per a cromatografia emprat fou adquirit en la companyia Merck o bé, en altres ocasions, en la companyia Fluka.

5.2.5. Cromatografia de gasos/espectrometria de masses (CG/EM)

La cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses fou duta a terme en un aparell Fisons MD800. Les dades s'adquiriren escombrant les masses entre m/z 50-550.

Les temperatures de l'espectròmetre de masses foren: la de la font de ions, de 200°C, i la de l'analitzador, de 230°C.

La columna capil·lar utilitzada fou la DB-5MS (J&W Scientific) de 30 m de longitud, 0.32 mm de diàmetre intern i 0.25 µm de gruix del polímer que constitueix la fase estacionària. Es tracta d'una columna no polar.

La temperatura del forn es programà de 60 a 300°C a 6°C/min i el gas portador era heli. La temperatura de l'injector era de 275°C. El mesura fou feta en mode *full scan* i l'energia de ionització dels analits prèviament separats fou de 70 eV.

Després de cada punxada i abans de realitzar la següent, es realitzà una neteja de la fase estacionària de la columna de cromatografia fent-hi passar, utilitzant el mateix programa de temperatures un volum de 3 µL del dissolvent DCM.

5.3. Identificació dels compostos

Els compostos de les mostres, separats cromatogràficament i fragmentats a través de l'espectrofotometria de masses, foren identificats a través d'alguna o varies de les estratègies següents,

- L'estudi comparat del temps de retenció absolut o relatiu (índex de Kóvats) del compost comparant-lo amb els de la literatura.

- L'anàlisi de l'espectre de masses (EM) del compost i la seva comparació amb els publicats en la literatura científica i en la bases de dades NIST, fonts en les que, en moltes ocasions, corresponien a compostos patró de referència.
- La interpretació del patró de fragmentació espectromètric del compost en aquest estudi sovint permeté la deducció de l'estructura del compost químic.

5.4. Quantificació dels compostos

Per tal de realitzar la quantificació dels compostos a través del mètode del patró intern es tingueren en compte, en tots els casos, en totes les mostres, l'àrea del pic del patró (friedelina) en el cromatograma corresponent al corrent total de ions (TIC), la concentració coneguda de l'esmentat patró, les àrees dels pic dels analits en el mateix cromatograma TIC i les àrees dels pics dels ions de quantificació.

La concentració del patró intern friedelina addicionada, en cada cas, a l'extracte lipídic total obtingut d'una determinada mostra i referida a la quantitat total de matriu, ja fossin fulles, tiges, fruits, flors, sediments o aigua, extreta, fou calculada sistemàticament per a totes elles, de la manera següent,

$$[friedelina] = \frac{300 \mu L \text{ de dissolució friedelina/DCM} \times \frac{1L}{10^6 \mu L} \times \frac{200 mg}{L}}{\text{quantitat de mostra, extreta (g)}} \times \frac{10^3 g}{1 kg} = \text{---} \text{ mg/kg}$$

6. Conclusions

- S'han rastrejat centenars de compostos des del alcans com el nonacosà a nous compostos naturals com l'àcid *nor*-imbricatolic en 22 espècies de plantes superiors tant gimnospermes com angiospermes i algunes plantes inferiors com molses i falgueres.
- En la planta de *Cannabis sativa* s'han descrit per primera vegada com a compostos naturals els Δ^9 -THCs hexil i heptil.
- S'han descrit 3 famílies de nous compostos naturals en una planta i per primera vegada en el tamariu, en primer lloc els alquilresorcínols derivats 1,3-dihidroxí-5-*n*-alquilbenzens. També s'ha descrit, en la mateixa planta, per primera vegada, una sèrie homòloga nova de compostos naturals, els 5-*n*-alquil-*m*-guaiacols concretament tots els homòlegs de 14 a 27 àtoms de carboni i 53 alcohols secundaris. Es presenta l'espectre de masses dels derivats trimetilsililats.
- En les agulles del *Juniperus communis* s'han descobert 3 nous productes naturals, mai descrits prèviament, que són diterpenoides d'esquelet del tipus labdà, concretament l'àcid *nor*-16-imbricatolic, l'àcid *nor*-16-acetilimbricatolic i l'àcid acetilimbricatolic. Es mostra per primera vegada el seu espectre de masses dels derivats trimetilsililats.
- En totes les plantes descrites s'han detectat desenes de compostos que no havien estat prèviament descrits en la planta, a tall d'exemple en el ginebró dels 127 detectats hi han 14 derivats fenòlics que mai havien estat trobats en l'espècie *Juniperus communis*.
- S'han descrit quatre sistemes aquàtics: 2 sediments provinents d'estanys artificials de Castelldefels i Manresa i 2 sediments d'ambients salabrosos, les rieres d'Horta d'Avinyó i Ribera Salada de Cambrils d'Odèn. S'ha analitzat la fracció orgànica soluble d'aquests sediments mitjançant la tècnica de la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (CG-EM) mostrant la capacitat de la tècnica en distingir diferents tipus d'aportacions i ambients naturals i antropogènics.

- A Castelldefels s'han identificat aportacions d'origen natural associades a plantes superiors i bacteris. A més, s'hi ha detectat compostos antropogènics, com els contaminants provinents d'aportacions fecals (quocient coprostanol/esterols), petrogèniques (HAPs) i també plastificants (ftalats).
- A Manresa, a part dels biomarcadors d'origen antropogènic hi abunden més els d'origen natural com l'àcid palmític, els alcanols i l'àcid ω -hidroxidocosanoic, característics de plantes superiors.
- En els ambients més salabrosos com a Horta d'Avinyó, hi destaca la presència de biomarcadors de plantes d'ambients halofítics com els alquilguaiacols associats al tamariu que prèviament s'havien identificat per primera vegada en l'anàlisi de la planta.
- Finalment, al Salí de Cambrils s'han trobat metilhexadecens propis de cianobacteris.

6.1. Treball de futur

- Identificar per a cadascuna de les espècies de plantes estudiades quin són els compostos que mai s'havien descrit prèviament en la literatura, tal com s'ha pogut fer en els casos del ginebró i el tamariu.
- També associar algunes d'aquestes espècies analitzades als 4 sistemes aquàtics estudiats, per contrastar per anàlisi química allò que és evident com a resultat d'una anàlisi visual, com per exemple el que ja s'ha pogut fer en la detecció dels alquilresorcinols i dels alquilguaiacols en el sediment d'Horta d'Avinyó associat a la presència de tamaricàcies.

Bibliografia

Abas, M.R., Simoneit, B.R.T., Elias, V.O., Cabral, J.A., Cardoso, J.N., 1995. Composition of higher molecular weight organic matter in smoke aerosol from biomass combustion in Amazonia. *Chemosphere* 30, 995-1015.

Adams, R. P., 1995. Identification of essential oils components by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy. Allured Publ., Carol Stream, IL, 469 pp.

Adams, R.P., 2001. Identification of essential oil components by gas chromatography/quadrupole mass spectroscopy, 3rd edn. Allured Publishing.

Ahlgren, G., Gustafsson, I.-B., Boberg, M., 1992. Fatty acid content and chemical composition of freshwater microalgae. *Journal of Phycology* 28, 37-50.

Albaigés, J., Algaba, J., Grimalt, J., 1984. Extractable and bound neutral lipids in some lacustrine sediments. *Organic Geochemistry* 6, 223-236.

Allebone, J.E., Hamilton, R.J., Knights, B.A., Middleditch, B.S., Power, D.M., 1970. Cuticular leaf waxes. Part II. *Chenopodium album* L. And *Lolium perenne* L. *Chem. Phys. Lipids* 4, 37-46.

Angerosa, F., d'Alessandro, N., Corana, F., Mellerio, G., 1996. Characterization of phenolic and secoiridoid aglycons present in virgin olive oil by gas chromatography-chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 736, 195-203.

Bachheti, R.K., Rai, I., Joshi, A., Rana, V., 2012. Physico-chemical study of seed oil of *Prunus armeniaca* L. grown in Garhwal region (India) and its comparison with some conventional food oils. *International Food Research Journal* 19, 577-581.

Baker, E., 1982. Chemistry and morphology of plant epicuticular waxes. In *The Plant Cuticle*. Linnean Society Symposium Series Cutler, D.F., Alvin, K.L., Price, C.E. (eds.). Academic Press, London, pp. 139-165.

Barros, L., Carvalho, A. M., Ferreira, I.C.F.R., 2011. Exotic fruits as a source of important phytochemicals: Improving the traditional use of *Rosa canina* fruits in Portugal. *Food Research International* 44, 2233-2236.

Basas-Jaumandreu, J., López, J., de Las Heras, F.X.C., 2014. Resorcinol and *m*-guaiacol alkylated derivatives and asymmetrical secondary alcohols in the leaves from *Tamarix canariensis*. *Phytochemistry Letters* 10, 240-248.

Basas-Jaumandreu, J., López, J.F., de las Heras, F.X.C., 2015. Labdane-type diterpenoids from *Juniperus communis* needles. *Industrial Crops and Products* 76, 333-345.

- Batovska, I. D., Todorova, I., T., Nedelcheva, D.V., Parushev, S.P., Atanasov, A.I., Hvarleva, T.D., Djakovac, G.J., Bankova, V. S., Popova, S.S., 2008. Preliminary study on biomarkers for the fungal resistance in *Vitis vinifera* leaves. *Journal of Plant Physiology* 165, 791-795.
- Bauer, S., Schulte, E., Thier, H.-P., 2004. Composition of the surface wax from tomatoes. II. Quantification of the components at the ripe red stage and during ripening. *European Food Research and Technology* 219, 487-491.
- Bauer, S., Schulte, E., Thier, H.-P., 2005. Composition of the surface waxes from bell pepper and eggplant. *European Food Research and Technology* 220, 5-10.
- Bertolotto, R.M., Ghioni, F., Frignani, M., Alvarado-Aguilar, D., Belluci, L.G., Cuneo, C., Picca, M.R., Gollo, E., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial coastal sediments of the Ligurian Sea. *Baseline / Marine Pollution Bulletin* 46, 903-917.
- Bianchi, G., 1995. Plant waxes. In: Hamilton, R.J. (Ed.), *Waxes: Chemistry, Molecular Biology and Functions*. The Oily Press, Dundee, Scotland, pp. 175-222.
- Blau, K., Halket, J.M., (eds) 1993. *Handbook of derivatives for chromatography*, 2nd edn. Wiley.
- Bobbie, R.J., White, D.C., 1980. Characterization of benthic microbial community structure by high-resolution gas chromatography of fatty acid methyl esters, *Applied Environmental Microbiology*, 39, 1212-1222.
- Bondia-Pons, I., Aura, A.-M., Vuorela, S., Kolehmainen, M., Mykkänen, H., Poutanen, K., 2009. Rye phenolics in nutrition and Health. *Journal of Cereal Science* 49, 323-336.
- Boonen, J., Bronselaer, A., Nielandt, J., Veryser, L., DeTré, G., DeSpiegeleer, B., 2012. Alkamid database: Chemistry, occurrence and functionality of plant N-alkylamides. *Journal of Ethnopharmacology* 142, 563-590.
- Brassell, S.C., Comet, P.A., Eglinton, G., Isaacson, P.J., McEvoy, J., Maxwell, J.R., Thompson, I.D., Tibbetts, J.K., Volkman, J.K., 1980. The origin and fate of lipids in the Japan trench. In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (Eds.), *In Advances in Organic Geochemistry 1979*. Pergamon Press, Oxford, pp. 375-392.
- Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22, 2-15.
- Bull, I. D., van Bergen, P. F., Nott, C. J., Poulton, P. R., and Evershed, R. P., 2000. Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted classical experiments – V. The fate of lipids in different long-term experiments, *Organic Geochemistry* 31, 389-408.
- Bull, I.D., Lockheart, M.J., Elhmmali, M.M., Roberts, D.J., Evershed, R.P. , 2002. The origin of faeces by means of biomarker detection, *Environmental International* 27, 647-654.

- Bungard, R.A., 1996. Ecological and physiological studies of *Clematis vitalba* L. PhD thesis, Lincoln University, Canterbury, New Zealand..
- Burghardt, M., Riederer, M., 2006. Cuticular transpiration. In: Riederer, M., Müller, C. (Eds.), *Biology of the plant cuticle*. Blackwell Pub. *Annu. Plant Rev.* 23, pp. 292-309.
- Buschhaus, C., Herz, H., Jetter, R., 2007. Chemical composition of the epicuticular and intracuticular wax layers on adaxial sides of *Rosa canina* leaves. *Annals of Botany* 100, 1557-1564.
- Buschhaus, C., Peng, C., Jetter, R., 2013. Very-long-chain 1,2- and 1,3-bifunctional compounds from the cuticular wax of *Cosmos bipinnatus* petals. *Phytochemistry* 91, 249-256.
- Cameron, K.D., Teece, M.A., Bevilacqua, E., Smart, L.B., 2002. Diversity of cuticular wax among *Salix* species and *Populus* species hybrids. *Phytochemistry* 60, 715-725.
- Capstack, E., Rosin, N., Blondin, G.A., Nes, W.R., 1965. Squalene in *Pisum sativum*. *The Journal of Biological Chemistry* 240, 3258-3263.
- Cardoso, J.N., Chicarelli M.I., 1983. The organic geochemistry of the Paraíba Valley and Marati oil-shales. In *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Edited by Bjoroy M. *et al.*), pp. 828-833. John Wiley, Chichester.
- Carpenter, C.D., O'Neill, T., Picot, N., Johnson, J.A., Robichaud, G.A., Webster, D., Gray, C.A., 2012. Anti-mycobacterial natural products from the Canadian medicinal plant *Juniperus communis*. *Journal of Ethnopharmacology* 143, 695-700.
- Chaffee, A.L., Hoover, D.S., Johns, R.B., Schweighardt, F.K., 1986. Biological markers extractable from coal. In: Johns, R.B. (Ed.), *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier, Amsterdam, pp. 311-345
- Cranwell, P.A., 1981. Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment. *Organic Geochemistry* 3, 79-89.
- Chibnall, A.C., Piper, S.H., 1934. The metabolism of plant and insect waxes. *Biochemical Journal* 28, 2209-2219.
- Chikaraishi, Y., Naraoka, H., 2007. $\delta^{13}\text{C}$ and δD relationships among three *n*-alkyl compound classes (*n*-alkanoic acid, *n*-alkane and *n*-alkanol) of terrestrial higher plants. *Organic Geochemistry* 38, 198-215.
- Coelho, D., Marques, G., Gutiérrez, A., Silvestre, A.J.D., del Río, J.C. (2007). Chemical characterization of the lipophilic fraction of giant reed (*Arundo donax*) fibres used for pulp and paper manufacturing. *Industrial Crops and Products* 26, 229-236.

- Colnaghi, A.V.S., Santos, D.da S., Rodrigues, M.L., Carrilho, E., 2007. Characterization of a putative *Xylella fastidiosa* diffusible signal factor by HRGC-EI-MS. *Journal of Mass Spectrometry* 42, 490-496.
- Coward, J.L., 2010. FTIR spectroscopy of synthesized racemic nonacosan-10-ol: a model compound for plant epicuticular waxes. *J Biol Phys* 36, 405-425.
- Cranwell, P.A., 1977. Organic geochemistry of Camloch (Sutherland) sediments. *Chemical Geology* 20, 205-211.
- Cranwell, P.A., 1990. Paleolimnological studies using sequential lipid extraction from recent lacustrine sediment: recognition of source organisms from biomarkers. *Hydrobiologia* 214, 293-303.
- De las Heras, F.X.C., 1991. Geoquímica orgànica de conques lacustres fòssils. *Instituts d'Estudis Catalans. Arxius de la secció de ciències, XCVII. Barcelona.*
- Del Río, J.C., Prinsen, P., Gutiérrez, A., 2013. Chemical composition of lipids in brewer's spent grain: A promising source of valuable phytochemicals. *Journal of Cereal Science* 58, 248-254.
- Dembitsky, V.M., Shkrob, I., Rozentsvet, O.A., 2000. Fatty acid amides from freshwater green alga *Rhizoclonium hieroglyphicum*. *Phytochemistry* 54, 965-967.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassel, S.C., Eglinton, G., 1978. Organical geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272, 216-222.
- Douglas, A.G., Eglinton, G., 1966. The Distribution of alkanes. In *Comparative Phytochemistry*, t. Swain (Editor), pp. 57-71. Academic Press, London.
- Eglinton, G., Gonzalez, A. G., Hamilton, R. J. i Raphael, R. A., 1962a. Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves: a taxonomic survey. *Phytochemistry* 1, 89-102.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., Martin-Smith, M., 1962b. The alkane constituents of some New Zealand plants and their possible taxonomic implications. *Phytochemistry* 1, 137-145.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science* 156, 1322-1335.
- Eglinton, C.B., Calvin, M., 1967. Chemical fòssils. *Scientific American* 216, 32-43.
- ElSohly, M.A., Slade, D., 2005. Chemical constituents of marijuana: the complex mixture of natural cannabinoids. *Life Sciences* 78, 539-548.
- Eyssen, H.J., Parmentier, G.G., compernelle, F.C., De Paw, G., Piessens-Denef, M., 1973. Biohydrogenation of sterols by eubacterium ATCC 21,408- nova species. *Eur. J. Biochem.* 36, 411-421.
- Farrell, E.K., 2010. Biosynthesis of fatty acid amides. University of South florida. PhD dissertation. Graduate School Theses and Dissertations.

- Farrell, E.K., Chen, Y., Barazanji, M., Jeffries, K.A., Cameroamortegui, F., Merkler, D.J., 2012. Primary fatty acid amide metabolism: conversion of fatty acids and an ethanolamine in N₁₈ TG₂ and SCP cells. *Journal of Lipid Research* 53, 247-256.
- Fattore, E., Benfenati, E., Marelli, R., Cools, E., Fanelli, R., 1996. Sterols in sediment samples from Venice lagoon, Italy. *Chemosphere* 33, 2383-2393.
- Ficken, K.J., Wooller, M.J., Swain, D.L., Street-Perrott, F.A., Eglinton, G., 2002. Reconstruction of a subalpine grass-dominated ecosystem, Lake Rutundu, Mount Kenya: a novel multi-proxy approach, *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 177, 137-149.
- Fiehn, O., Kopka, J., Dormann, P., Altmann, T., Trethewey, R.N., Willmitzer, L., 2000. Metabolite profiling for plant functional genomics. *Nature Biotechnology* 18, 1157-1161.
- Fiehn, O., 2002. Metabolomics – the link between genotypes and phenotypes. *Plant Molecular Biology* 48, 155-171.
- Fiehn, O., 2003. Metabolic networks of *Cucurbita maxima* phloem. *Phytochemistry* 62, 875-886.
- Franich, R.A., Wells, L.G., Holland, P.T., 1978. Epicuticular waxes of *Pinus radiata* needles. *Phytochemistry* 17, 1617-1623.
- Fu, J., Sheng, G., Xu, J., Eglinton, G., Gowar, A.P., Rongfen, J., Shanfa, F., Peng, P., 1990. Application of biological markers in the assessment of paleoenvironments of Chinese non-marine sediments. *Organic Geochemistry* 16, 769-779.
- Galeron, M.-A., Amiraux, R., Charriere, B., Radakovitch, O., Raimbault, P., Garcia, N., Lagadec, V., Vaultier, F., Rontani, J.-F., 2015. Seasonal survey of the composition and degradation state of particulate organic matter in the Rhône River using lipid tracers. *Biogeosciences*, 12, 1431-1446.
- Gelin, F., Volkman, J.K., De Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J. S., 1997. Mid-chain hydroxyl long-chain fatty acids in microalgae from the genus *Nannochloropsis*. *Phytochemistry* 45, 641-646.
- Gelpi, E., Schneider, H., Oró, J., 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry* 1970, 603-612.
- Geron, C., Rasmussen, R., Arnts, R.R., Guenther, A., 2000. A review and synthesis of monoterpene speciation from forests in the United States. *Atmospheric Environment* 34, 1761-1781.
- Gogou, A., Stephanou, E.G., 2004. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 2. Polar biomarkers in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry* 85, 1-25.
- Grigoriadou, D., Androulaki, A., Psomiadou, E., Tsimidou, M.Z., 2007. Solid phase extraction of squalene and tocopherols in olive oil. *Food Chemistry* 105, 675-680.

- Grimalt, J.O., Albaigés, J., 1987. Sources and occurrences of C₁₂-C₂₂ n-alkanes distributions and even preference in sedimentary environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1379-1384.
- Grimalt, J.O., Albaiges, J., 1990. Characterisation of the depositional environments of the Ebro Delta (western Mediterranean) by the study of sedimentary lipid biomarkers. *Marine Geology* 95, 201-224.
- Grimalt, J.O., Fernández, P., Bayona, J.M., Albaigés, J., 1990b. Assessment of faecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environmental Science and Technology* 24, 357-363.
- Grimalt, J.O., Olive, J., 1993. Source Input elucidation in aquatic systems by factor and principal component analysis of molecular marker data. *Anal. Chim. Acta* 278, 159-176.
- Grossi, V., Baas, M., Schogt, N., Breteler, W.M.C., de Leeuw, J.W., Rontani, J.-F., 1996. Formation of phytadienes in the water column: myth or reality? *Org. Geochem.* 24, 833-839.
- Gschwend, P. M., Zafiriou, O. C., Mantoura, R. F. C., Schwarzenbach, R. P. I Gagosian, R. B., 1982. Volatile organic compounds at a coastal site. 1. Seasonal variations. *Environmental Science and Technology* 16, 31-38.
- Guillén, M.D., Manzanos, M.J., 1998. Study of the composition of the different parts of a spanish *Thymus vulgaris* L. *Plant. Food Chemistry* 63, 373-383.
- Gunawan, I.W.G., Gede Bawa, I.G.A., Sutrisnayanti, dan N.L., 2008. Isolasi dan identifikasi senyawa terpenoid yang aktif antibakteri pada herba meniran (*Phyllanthus niruri* Linn). *Jurnal Kimia* 2, 31-39.
- Halket, J.M., Rose, M.E., 1990. Introduction to bench-top GC/MS. Nottingham: HD Science.
- Halket, J.M., Waterman, D., Przyborowska, A.M., Patel, R.K.P., Fraser, P.D., Bramley, P.M., 2005. Chemical derivatization and mass spectral libraries in metabolic profiling by GC/MS and LC/MS/MS. *Journal of Experimental Botany* 56, 410.
- Happyana, N., Agnolet, S., Muntendam, R, Van Dame, A., Schneider, B., Kayser, O., 2013. Analysis of cannabinoids in laser-microdissected trichomes of medicinal Cannabis sativa using LCMS and cryogenic NMR. *Phytochemistry* 87, 51-59.
- Hartmann, M.A., 1998. Plant sterols and the membrane environment. *Trends in Plant Science* 3, 170-175.
- Harvey, D.J., 1987. Mass spectrometry of the cannabinoids and their metabolites. *Mass Spectrometry Reviews* 6, 135.
- Hatcher, P.G., McGillivray, P.A., 1979. Sewage contamination in the New York Bight. Coprostanol as an indicator. *Environmental Science and Technology* 13, 1225-1229.
- Hazekamp, A., 2007. Cannabis; extracting the medicine (Doctoral thesis). Universiteit Leiden, Leiden, The Netherlands.

- Hauff, S., Chefetz, B., Shechter, M., Vettera, W., 2010. Determination of hydroxylated fatty acids from the biopolymer of tomato cutin and their fate during incubation in soil. *Phytochemical Analysis* 21, 582-589.
- Hendriks, H., Malingré, T.M., Batterman, S., Bos, R., 1977. Alkanes of the essential oil of *Cannabis sativa*. *Phytochemistry* 16, 719-721.
- Herbin, G.A., Robins, P.A., 1969. Patterns of variation and development in leaf wax alkanes. *Phytochemistry* 8, 1985-1998.
- Holmes, M.G., Keiller, D.R., 2002. Effects of pubescence and waxes on the reflectance of leaves in the ultraviolet and photosynthetic wavebands: a comparison of a range of species. *Plant, Cell Environ.* 25, 85-93.
- Hollis, G.E., Jones, T.A., 1991. Europe and the Mediterranean Basin. In: *Wetlands* (eds M. Finlayson & M. Moser) pp. 27-56. International Waterfowl and Wetlands Research Bureau, Slimbridge. Facts on File, Oxford.
- Holloway, P.J., Jeffree, C.E., Baker, E.A., 1976. Structural determination of secondary alcohols from plant epicuticular waxes. *Phytochemistry* 15, 1768-1770.
- Holloway, P.J., 1980. Structures and histochemistry of plant cuticular membranes: an overview. In: *Cutler, D.F., Alvin, K.L., Price, C.E. (Eds.), The Plant Cuticle*. Academic Press, London, pp. 1-32.
- Hosseinihashemi, S.K., S., Kanani, 2012. Heartwood extractives of *Robinia Pseudoacacia* wood. *Journal of Advanced Laboratory Research in Biology* 3, 131-134.
- Huang, Y., Li, T., Lockheart, M.J., Peakman, T.M., Eglinton, G., 1994. C₂₆ to C₃₂ 1,3-alkanediols, a novel series of biological markers identified in miocene (17-20 MA) leaf fossils and sediment. *Natural Products Letters* 4, 15-20.
- Husni, A.S., McCurdy, C.R., Radwan, M.M., Ahmed, S.A., Slade, D., Ross, S.A., ElSohly, M.A., Cutler, S.J., 2014. Evaluation of phytocannabinoids from high-potency *Cannabis sativa* using in vitro bioassays to determine structure–activity relationships for cannabinoid receptor 1 and cannabinoid receptor 2. *Med Chem Res* 23, 4295-4300.
- Inoue, T., Sato, K., 1975. Triterpenoids of *Sambucus nigra* and *S. canadensis*. *Phytochemistry* 14, 1871-1872.
- Ishiwatari, R., Yamamoto, S., Uemura, H., 2005. Lipid and lignin/cutin compounds in Lake Baikal sediments over the last 37 kyr: implications for glacial–interglacial palaeoenvironmental change. *Organic Geochemistry* 36, 327-347.

- Isidorov, V.A., Szczepaniak, L., 2009. Gas chromatographic retention indices of biologically and environmentally important organic compounds on capillary columns with low-polar stationary phases. *Journal of Chromatography A*, 1216, 8998-9007.
- Jaffé, R., Mead, R., Hernandez, M.E., Peralba, M.C., and DiGuida, O.A. , 2001. Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study. *Organic Geochemistry* 32, 507-526.
- Jansen, B., Nierop, K.G.J., 2009. Methyl ketones in high altitude Ecuadorian Andosols confirm excellent conservation of plant-specific *n*-alkane patterns. *Organic Geochemistry* 40, 61-69.
- Jennings, W., Shibamoto, T., 1980. Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography. Academic Press.
- Jetter, R., Schaffer, S., i Riederer, M., 2000. Leaf cuticular waxes are arranged in chemically and mechanically distinct layers: evidence from *Prunus laurocerasus* L. *Plant Cell Environment* 23, 619-628.
- Jetter, R., Kunst, L., Samuels, A.L., 2006. Composition of plant cuticular waxes. In: Riederer, M., Müller, C. (Eds.), *Biology of the Plant Cuticle*. Annual Plant Reviews 23. Blackwell Publishers, pp. 145-175.
- Jetter, R., Riederer, M., Seyer, A., Mioskowski, C., 1996a. Homologous long-chain alkanediols from *Papaver* leaf cuticular waxes. *Phytochemistry* 42, 1617-1620.
- Jetter, R., Riederer, M., 1996b. Cuticular waxes from the leaves and fruit capsules of eight *Papaveraceae* species. *Canadian Journal of Botany* 74, 419-430.
- Jetter, R., 2000. Long-chain alkanediols from *Myricaria germanica* leaf cuticular waxes. *Phytochemistry* 55, 169-176.
- JingWei, C., JunHua, H., ShuCheng, X., 2008. Characteristics of seasonal variations of leaf *n*-alkanes and *n*-alkenes in modern higher plants in Qingjiang, Hubei Province, China. *Chinese Science Bulletin* 53, 2659-2664.
- Johns, R.B. (ed), 1986. *Biological markers in the sedimentary record*. Elsevier, Amsterdam, 364 pp.
- Jung, J., Meyer, M.R., Maurer, H.H., Neusüb, C., Weinmann, W., Auwärter, V., 2009. Studies on the metabolism of the Δ^9 -tetrahydrocannabinol precursor Δ^9 -tetrahydrocannabinolic acid A (9-THCA-A) in rat using LC-MS/MS, LC-QTOF MS and GC-MS techniques. *Journal of Mass Spectrometry* 44, 1423-1433.
- Juniper, B. E., 1995. Waxes on plant surfaces and their interactions with insects. In *Waxes: Chemistry, Molecular Biology and Functions* (ed. R. J. Hamilton), pp. 157-174. West Ferry, Dundee: Oily.
- Kalkunte, S.S., Singh, A.P., Chaves, F.C., Gianfagna, T.J., Pundir, V.S., Jaiswal, A.K., Vorsa, N., Sharma, S., 2007. Antidepressant and antistress Activity of GC-MS characterized lipophilic extracts of *Ginkgo biloba* leaves. *Phytotherapy Research* 21, 1061-1065.

- Kallio, H., Nieminen, R., Tuomasjukka, S., Hakala, M., 2006. Cutin composition of five finnish berries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 457-462.
- Kaneda, T., 1967. Fatty acids of the genus *Bacillus*. *Journal of Bacteriology* 93, 894-903.
- Kattner, G., Gercken, G., Hammer, K. D., 1983. Development of lipids during a spring bloom in the northern North Sea – II. Dissolved lipids and fatty acids, *Marine Chemistry*, 14, 163-173.
- Kawamura, K., Seméré, R., Imai, Y., Fujii, Y., Hayashi, M., 1996. Water soluble dicarboxylic acids and related compounds in Antarctic aerosols. *Journal of Geophysical Research* 101, 18721-18728.
- Kawasaki, W., Matsui, K., Akakabe, Y., Itai, N., Kajiwara, T., 1998. Long-chain aldehyde-forming activity in tobacco leaves. *Phytochemistry* 49, 1565-1568.
- Khadem, S., Marles, R.J., 2010. Monocyclic phenolic acids; hydroxy- and polyhydroxybenzoic acids: occurrence and recent bioactivity studies. *Molecules* 15, 7985-8005.
- Kislichenko, V.S., Upyr, L.V., Puzak, O.A., 2007. Analysis of lipophilic fractions from leaves and branches of *Armeniaca vulgaris*. *Chemistry of Natural Compounds*, 43, 689-690.
- Knapp, D.R., 1979. *Handbook of analytical derivatization reactions*. Wiley.
- Kerstiens, G., 1996. Cuticular water permeability and its physiological significance. *Journal of Experimental Botany* 47, 1813-1832.
- Killops, S., Killops, V., 2004. Anthropogenic carbon and the environment. *Introduction to Organic Geochemistry*. S.I.: Blackwell Publishing Ltd., pp. 295-321.
- Koch, K. i Ensikat, H. J., 2008. The hydrophobic coatings of plant surfaces: epicuticular wax crystals and their morphologies, crystallinity and molecular self-assembly. *Micron* 39, 759-772.
- Kolattukudy, P.E., 1966. Biosynthesis of wax in *Brassica oleracea*. Relation of fatty acids to wax. *Biochemistry* 5, 2265-2275.
- Kolattukudy PE. 1977. Biosynthesis and degradation of lipid polymers. In *Advances in Phytochemistry*, Vol. 11, Loewus FA, Runeckles VC (eds). Plenum Press: London; 185-246.
- Kolattukudy, P.E., 1970. Composition of the surface lipids of *Pea* leaves. *Lipids* 5, 398-402.
- Kolattukudy, P.E., 1980a. Cutin, suberin and waxes. En el *Biochemistry of Plants*, Vol. 4, Lipids: Structure and function, P.K. Stumpf, (ed) academic Press, New york: 571-645.
- Kolattukudy, P.E., 1980b. Biopolyester membranes of plants: cutin and suberin. *Science* 208, 990-1000.
- Kolattukudy, P.E., 2001. Polyesters in higher plants. In: Scheper, T. (Ed.), *Advances in Biochemical Engineering and Biotechnology*. Springer, Berlin, pp. 4-49.

- Kubo, A., Lunde, C.S., Kubo, I., 1995. Antimicrobial activity of the olive oil flavor compounds. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 43, 1629-1633.
- Kunst, L., Samuels, A.L., 2003. Biosynthesis and secretion of plant cuticular wax. *Prog. Lipid Res.* 42, 51-80.
- Li, Y., Wang, S.-F., Zhao, Y.-L., Liu, K.-C., Wang, X.-M., Yang, Y.-P., Li, X.-L., 2009. Chemical Constituents from *Clematis delavayi* var. *spinescens*. *Molecules* 14, 4433-4439.
- Little, J.L., 1999. Artifacts in trimethylsilyl derivatization reactions and ways to avoid them. *Journal of Chromatography A* 844, 1-22.
- McSween Jr., H.Y., Richardson, S.M., Uhle, M.E., 2003. *Geochemistry: Pathways and Processes*. Columbia University Press, New York.
- Macherius, A., Kuschik, P., Haertig, C., Moeder, M., Shtemenko, N.I., Bayona, A.H., Guerrero, J.A.H., Gey, M., 2011. Composition changes in the cuticular surface lipids of the helophytes *Phragmites australis* and *Juncus effusus* as result of pollutant exposure. *Environmental science and pollution research* 18, 727-33.
- Marques, G., Gutiérrez, A., del Río, J.C., 2007. Chemical characterization of lignin and lipophilic fractions from leaf fibers of curaua (*Ananas erectifolius*). *J Agric Food Chem* 55, 1327-1336.
- Marques, G., Gutiérrez, A., del Río, J.C., 2008. Chemical composition of lignin and lipids from tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* spp. *palmensis*). *Industrial crops and products* 28, 29-36.
- Marrelli, M., Menichini, F., Statti, G.A., Bonesi, M., Duez, P., Menichini, F., Conforti, F., 2012. Changes in the phenolic and lipophilic composition, in the enzyme inhibition and antiproliferative activity of *Ficus carica* L. cultivar Dottato fruits during maturation. *Food and Chemical Toxicology* 50, 726-733.
- Mata-Perelló, J.M., 2008. Recorregut de recerca geològica, minera i geoambiental per la comarca del Bages: des de Manresa a Cabrianes, Avinyó, Sant Feliu Sasserra i a l'Estany. *Algeps, Revista de Geologia, Sèrie B*, 449, 1-12.
- Mackenzie, A.S., Brassell, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R., 1982. Chemical fossils: the geological fate of steroids. *Science* 217, 491-509.
- Méjanelle, L., Laureillard, J., 2008. Lipid biomarker record in surface sediments at three sites of contrasting productivity in the tropical North Eastern Atlantic. *Marine Chemistry* 108, 59-76.
- Melchert, H.U., Pabel, E., 2000. Quantitative determination of alpha-, beta-, gamma- and delta-tocopherols in human serum by high-performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry as trimethylsilyl derivatives with a two-step sample preparation. *Journal of Chromatography A* 896, 209-15.

- Mészáros, E., Jakab, E., Várhegyi, G., 2007. TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of *Robinia pseudoacacia*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 79, 61-70.
- Meyers, P.A., Ishiwatari, R., 1993. Lacustrine organic geochemistry-an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* 20, 867-900.
- Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry* 27, 213-250.
- Mudge, S.M., Norris, C.E., 1997. Lipid biomarkers in the Conwy Estuary (North Wales, U.K.): a comparison between fatty alcohols and sterols.
- Mudge, S. M., 2005. Fatty alcohols- a review of their natural synthesis and environmental distribution. *The Soap and Detergent Association* 132, 1-141.
- Muffler, K., Leipold, D., Scheller, M.-C., Haas, C., Steingroewer, J., Bley, T., Neuhaus, H.E., Mirata, M.A., Schrader, J., Ulber, R., 2011. Biotransformation of triterpenes. *Process Biochemistry* 46, 1-15.
- Nakane, T., Arai, Y., Masuda, K., Ishizaki, Y., Ageta, H., Shiojima, K., 1999. Fern constituents: six new triterpenoid alcohols from *Adiantum capillus-veneris*. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 47, 543-547.
- Nakane, T., Maeda, Y., Ebihara, H., Arai, Y., Masuda, K., Takano, A., Ageta, H., Shiojima, K., Cai, S.Q., Abdel-Halim, O.B., 2002. Fern constituents: triterpenoids from *Adiantum capillus-veneris*. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 50, 1273-1275.
- Nguyen Tu, T.T., Derenne, S., Largeau, C., Mariotti, A., Bocherens, H., 2001. Evolution of the chemical composition of *Ginkgo biloba* external and internal leaf lipids through senescence and litter formation, *Organic Geochemistry* 32, 45-55.
- Nguyen, R.T., Harvey, H.R., Zang, X., van Heemst, J.D.H., Hetenyi, M., Hatcher, P.G., 2003. Preservation of algaenan and proteinaceous material during the oxic decay of *Botryococcus braunii* as revealed by pyrolysis-gas chromatography/mass spectroscopy and ¹³C NMR spectroscopy. *Organic Geochemistry* 34, 483-497.
- Nguyen-Tu, T.T., Egasse, C., Zeller, B., Derenne, S., 2007. Chemotaxonomical investigations of fossil and extant beeches. I. Leaf lipids from the extant *Fagus sylvatica* L. *Comptes Rendus Palevol, Systematic Palaeontology (Palaeobotany)* 6, 451-461.
- Nierop, K. G. J., Naafs, D. F. W., and van Bergen, P. F. , 2005. Origin, occurrence and fate of extractable lipids in Dutch coastal dune soils along a pH gradient, *Organic Geochemistry* 36, 555-566.
- Núñez, I., Gil, R., García, M.A., Vázquez, E., 2004. Estudio hidrogeológico de la cabecera de la Ribera Salada, (Lleida). VIII Simposio de Hidrogeología, (AIH - IGME). Pp. 107-120.

- Odum, E.P. 1971. Fundamentals of ecology. Sanders, Philadelphia, PA.
- Oldenburg, T.B.P., Rullkotter, J., Bottcher, M.E., Nissenbaum, A., 2000. Molecular and isotopic characterisation of organic matter in recent and sub-recent sediments from the Dead Sea. *Organic Geochemistry* 31, 251-265.
- Oliver, S.G., Winson, M.K., Kell, D.B., and Baganz, F., 1998. Systematic functional analysis of the yeast genome. *Trends in Biotechnology* 16, 373-378.
- Owen, R.W., Mier, w., Giacosa, A., Hull, W.E., Spiegelhalder, B., Bartsch, H., 2000. Identification of Lignans as Major Components in the Phenolic Fraction of Olive Oil. *Clinical Chemistry* 46, 976-988.
- Pereira, A.S., Sequeira, D.S., Elias, V.O., Simoneit, B.R.T., Cabral, J.A., Aquino Neto, F.R., 2002. Three series of high molecular weight alkanooates found in Amazonian plants. *Phytochemistry* 61, 711-719.
- Petracek, P.D., Bukovac, M.J., 1995. Rheological properties of enzymatically isolated tomato fruit cuticle. *Plant Physiol.* 109, 675-679.
- Pfündel, E.E., Agati, G., Cerovic, Z.G., 2006. Optical properties of plant surfaces. In: Riederer, M., Müller, C. (Eds.), *Biology of the Plant Cuticle*. Annual Plant Review 3. Blackwell Publishing, pp. 216-239.
- Pio, C., Alves, C., Duarte, A., 2001. Organic components of aerosols in a forested area of central Greece. *Atmospheric Environment* 35, 389-401.
- Post-Beittenmiller, D., 1996. Biochemistry and molecular biology of wax production in plants. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* 47, 405-430.
- Prugel, B.; Lognay, G., 1996. Composition of the Cuticular Waxes of *Picea abies* and *P. sitchensis*. *Phytochemical Analysis* 7, 29-36.
- Quéneá, K., Derenne, S., Largeau, C., Rumpel, C., Mariotti, A., 2004. Variation in lipid abundance and composition among different particle-size fractions of a forest soil. *Organic Geochemistry* 11, 1355-1370.
- Radwan, M.M., El Sohly, M.A., Slade, D., Ahmed, S.A., Khan, I.A., Ross, S.A., 2009. Biologically Active Cannabinoids from High-Potency *Cannabis sativa*. *Journal of Natural Products* 72, 906-911.
- Razborssek, M.I., Vancina, D.B., Dolecek, V., Voncina, E., 2008. Determination of oleanolic, betulinic and ursolic acid in Lamiaceae and mass spectral fragmentation of their trimethylsilylated derivatives. *Chromatographia* 67, 433-440.
- Reisige, K., Gorzelanny, C., Daniels, U., Moerschbacher, B.M., 2006. The C28 aldehyde octacosanal is a morphogenetically active component involved in host plant recognition and infection structure differentiation in the wheat stem rust fungus. *Physiological and Molecular Plant Pathology* 68, 33-40.

- Revilla, R., Santamaria, T., 1995. La vida microscòpica a la Sèquia i l'estany de l'Agulla. *Dovella* 12, 23-28.
- Riederer, M., Schreiber, L., 1995. Waxes - The transport barriers of plants cuticles. In: Hamilton, R.J. (Ed.), *Waxes: Chemistry, Molecular Biology and Functions*. The Oily Press, Dundee, pp. 131-156.
- Riederer, M., Markstädter, K., 1996. Cuticular waxes: a critical assessment of current knowledge. In: Kerstiens, G. (Ed.), *Plant Cuticles—An Integrated Functional Approach*. Bios Scientific Publishers, pp. 189-198.
- Riederer, M., Schreiber, L., 2001. Protecting against water loss: analysis of the barrier properties of plant cuticles. *J. Exp. Bot.* 52, 2023-2032.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., 1991. The biogeochemistry of Ellesmere lake, UK-I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry* 17, 901-912.
- Rieley, G., Teece, M.A., Peakman, T.M., Raven, A.M., Greene, K.J., Clarke, T.P., Murray, M., Leftley, J.W., Campbell, C.N., Harris, R.P., Parkes, R.J., Maxwell, J.R., 1998. Long-Chain Alkenes of the Haptophytes *Isochrysis galbana* and *Emiliania huxleyi*. *Lipids* 33, 617-625.
- Roca, V., Sala, R., Tort, J., 1989. El salí de Cambrils. Ed. Albada, Terrassa, pp. 6-9.
- Roessner, U., Wagner, C., Kopka, J., Trethewey, R.N., Willmitzer, L., 2000. Technical advance: simultaneous analysis of metabolites in potato tuber by gas chromatography-mass spectrometry. *The Plant Journal* 23, 131-142.
- Roessner, U., Luedemann, A., Brust, D., Fiehn, O., Linke, T., Willmitzer, L., Fernie, A.R., 2001a. Metabolic profiling allows comprehensive phenotyping of genetically or environmentally modified plant systems. *Plant Cell* 13, 11-29.
- Roessner, U., Willmitzer, L., Fernie, A.R., 2001b. High-resolution metabolic phenotyping of genetically and environmentally diverse potato tuber systems. Identification of phenocopies. *Plant Physiology* 127, 749-764.
- Rontani, J.-F., Volkman, J.K., 2003. Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments. *Organic Geochemistry* 34, 1-35.
- Rontani, J.-F., Aubert, C., 2004. Trimethylsilyl transfer during electron ionization mass spectral fragmentation of some ω -hydroxycarboxylic and ω -dicarboxylic acid trimethylsilyl derivatives and the effect of chain length. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 18, 1889-1895.
- Sà, E., L.; Garcia-Pichel, F., Oms, O., Vallès, E., Gasol, J.M., 2008. Paisaje submarino en un pinar mediterráneo. *Investigación y Ciencia* 384, 34-35.

- Sadouni, N., 2002. Contribution à l'étude de la biogéochimie de la Mer Noire Nord-Ouest: approche par les biomarqueurs. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris. 220 pp.
- Schönherr, J., 1982. Resistance of plant surface to water loss: transport properties of cutin, suberin and associated lipids. In: Lange, O.L., Nobel, P.S., Osmond, C.B., Ziegler, H. (Eds.), *Encyclopedia of Plant Physiology*. Springer, Berlin, pp. 153-179.
- Schönherr, J., 2001. Cuticular penetration of calcium salts: effects of humidity, anions, and adjuvants. *J. Plant Nutr.* 164, 225-231.
- Scora, R., Müller, E., Gültz, P.G., 1986. Wax components of *Asparagus officinalis* L. (Liliaceae). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 34, 1024-1026.
- Seguel, C.G., Mudge, S.M., Salgado, C., Toledo, M., 2001. Tracing sewage in the marine environment altered signatures in Concepción Bay, Chile. *Water Research* 35, 4166-4174.
- Severson, G.R., Chaplin, J.F., Stephenson, M.G., 1984. Quantitation of the major cuticular components from green leaf of different tobacco types. *Journal of the Agricultural and Food Chemistry* 32, 566-570.
- Shepherd, T., Dobson, G., Marshall, R., Verrall, S.R., Connor, S., Griffiths, D.W., Stewart, D., Davies, H.V., 2004. Analysis of metabolites from *Solanum* species using gas chromatography-(time-of-flight) mass spectrometry and automated data analysis. In: Ashcroft, A.E., Brenton, G., Monaghan, J.J., eds. *Advances in mass spectrometry*, Vol. 16. CD Supplement, Abstract 876, Elsevier.
- Shepherd, T., Griffiths, D.W., 2006. The effects of stress on plant cuticular waxes. *New Phytologist* 171, 469-499.
- Sherwin, M.R., Van Vleet, E.S., Fossato, V.U., Dolci, F., 1993. Coprostanol (5-cholestan-3-ol) in lagoonal sediments and mussels of Venice, Italy, *Marine Pollution Bulletin* 26, 501-507.
- Shiea, J., Brassell, S.C., Ward, D.M., 1990. Mid-chain branched mono- and dimethylalkanes in hot spring cyanobacterial mats; a direct biogenic source for branched alkanes in ancient sediments? *Organic Geochemistry* 15, 223-231.
- Schönherr, J., 2001. Cuticular penetration of calcium salts: effects of humidity, anions and adjuvants. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 164, 225-231.
- Shoyama, Y., Yagi, M., Nishioka, I., 1975. Biosynthesis of cannabinoid acids. *Phytochemistry* 14, 2189-2192.
- Simoneit, B.R.T., Chester, R., Eglinton, G., 1977a. Biogenic lipids in particulates from the lower atmosphere over the eastern Atlantic. *Nature* 267, 682-685.
- Simoneit, B.R.T., 1977b. Organic matter in eolian dusts over the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* 5, 443-464.

- Simoneit, B.R.T., 1978. The organic chemistry of marine sediments. In: Riley, J.P., Chèster, R. (Eds.), Chemical Oceanography, second ed. Academic Press, New York, pp. 233-311.
- Simoneit, B.R.T., Mazurek, M.A., Brenner, S., Crisp, P.T., Kaplan, I.R., 1979. Organic geochemistry of recent sediments from Guaymas Basin, Gulf of California. Deep Sea Res. 26A, 879-891.
- Simoneit, B.R.T., Schoell, M., Dias, R.F., Radler de Aquino Neto, F., 1993. Unusual carbon isotope compositions of biomarker hydrocarbons in a Permian tasmanite. Geochimica et Cosmochimica Acta 57, 4205-4211.
- Simoneit, B.R.T., Rushdi, A.I., Bin Abas, M.R., Didyk, B.M., 2003. Alkyl amides and nitriles as novel tracers for biomass burning. Environmental Science and Technology 37, 16-21.
- Simoneit, B.R.T., Medeiros, P.M., Didyk, B.M., 2005. Combustion products of plastics as indicators for refuse burning in the atmosphere. Environmental Science Technology 39, 6961-6970.
- Simpson, C.D., Mosi, A.A., Cullen, W.R., Reimer, K.J., 1996. Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surficial marine sediments from Kitimat Harbor, Canada. The Science of the Total Environment 181, 265-278.
- Smith, R.M., Marshall, J.A., Davey, M.R., Lowe, K.C., Power, J.B., 1996. Comparison of volatiles and waxes in leaves of genetically engineered tomatoes. Phytochemistry 43, 753-758.
- Soclo, H.H., Garrigues, P., Ewald, M., 2000. Origin of Polycyclic aromatic Hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. Marine Pollution Bulletin 40, 387-396.
- Stalikas, C.D., 2007. Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. Journal of Separation Science 30, 3268- 3295.
- Stiehl, T., Rullkötter, J., Nissenbaum, A., 2005. Molecular and isotopic characterization of lipids in cultured halophilic microorganisms from the Dead Sea and comparison with the sediment record of this hypersaline lake. Organic Geochemistry 36, 1242-1251.
- Stoianova-Ivanova, B., Mladenova, K., Malova, I., 1971. Long chain conjugated alkadienes; A new component of plant waxes. Phytochemistry 10, 2525- 2528.
- Szafranek, B.M., Synak, E.E., 2006. Cuticular waxes from potato (*Solanum tuberosum*) leaves. Phytochemistry 67, 80-90.
- Szymanska, R., Kruk, J., 2008. γ -Tocopherol dominates in young leaves of runner bean (*Phaseolus coccineus*) under a variety of growing conditions: The possible functions of γ -tocopherol. Phytochemistry 69, 2142-2148.

- Tanner, B.R., Uhle, M.E., Kelley, J.T., Mora, C.I., 2007. C3/C4 variations in salt-marsh sediments: an application of compound specific isotopic analysis of lipid biomarkers to late Holocene paleoenvironmental research. *Organic Geochemistry* 38, 474–84.
- Teece, M.A., Zengeya, T., Volk, T.A., Smart, L.B., 2008. Cuticular wax composition of *Salix* varieties in relation to biomass productivity. *Phytochemistry* 69, 396-402.
- Torras, J., Heras, F., Solé, M., Lao, C., Basas-Jaumandreu, J., 2004. La química dels estanys; Laboratori REAL: espai innovador de recerca per a un campus sostenible, pp. 10-13.
- Tulloch, A.P., 1976. Chemistry of Waxes of Higher Plants. *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*. P. E. Kolattukudy. Amsterdam, Elsevier, pp. 235-287.
- Tulloch, A.P., Bergter, L., 1981. Epicuticular wax of *Juniperus scopulorum*. *Phytochemistry* 20, 2711-2716.
- Tulloch, A.P., Hoffman, L.L., 1982. Epicuticular wax of *Cirsium arvense*. *Phytochemistry* 21, 7, 1639-1642.
- Tuo, J., Wu, C., Zhang, M., Chen, R., 2011. Distribution and carbon isotope composition of lipid biomarkers in Lake Erhai and Lake Gahai sediments on the Tibetan Plateau. *Journal of Great Lakes Research* 37, 447-455.
- Torras, J., Grau, M.D., López, J.F., de las Heras, F.X.C., 2007. Analysis of essential oils from chemotypes of *Thymus vulgaris* in Catalonia. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 87, 2007.
- Turan, S., Topcu, A., Karabulut, I., Vural, H., & Hayaloglu, A. A. (2007). Fatty acid, triacylglycerol, phytosterol, and tocopherol variations in kernel oil of Malatya apricots from Turkey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 10787-10794.
- Ul'chenko, N.T., Bekker, N.P., Yunusov, O., Yuldasheva, N.K., Chernenko, T.V., Glushenkova, A.I., 2009. Lipids and lipophilic components from seeds of some fruit plants. *Chemistry of Natural Compounds* 45, 314-317.
- Ulubelen, A., 1970. Constituents of the leaves and the stems of *Clematis vitalba*. *Phytochemistry* 9, 233-234.
- Van der Leeuw, S., 2004. Chapter 11. Vegetation dynamics and land use in Epirus, in: *Dynamics in mediterranean vegetation landscapes* (Mazzoleni, S., Di Pasquale, G., Di Martino P. and Rego F.), London: Wiley, pp. 121-141.
- Van Bergen, P.F., Bull, I.D., Poulton, P.R., Evershed, R.P., 1997. Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted Classical Experiments- I. Total lipid extracts, solvent insoluble residues and humic acids from Broadbalk Wilderness. *Organic Geochemistry* 26, 117-135.
- Venkatesan, M.I., Kaplan, I.R., 1990. Sedimentary coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica Basin, Southern California. *Environmental Science and Technology* 24, 208-214.

- Vermeer, C.P., Nastold, P., Jetter, R., 2003. Homologous very-long-chain 1,3-alkanediols and 3-hydroxyaldehydes in leaf cuticular waxes of *Ricinus communis* L. *Phytochemistry* 62, 433-438.
- Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9, 83-99.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F., 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research development. *Organic Geochemistry* 29, 1163-1179.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S. I., 1999. Eustigmatophyte microalgae are potential sources of C₂₉ sterols, C₂₂–C₂₈ *n*-alcohols and C₂₈–C₃₂ *n*-alkyl diols in freshwater environments, *Organic Geochemistry* 30, 307-318.
- Waterman, D., Fraser, P.D., Bramley, P.M., Przyborowska, A.M., Patel, R.K.P., Gröger, T., Halket, J.M., 2004. GCMS and LCMSMS techniques for metabolic profiling of genetically modified foods. In: Ashcroft AE, Brenton G, Monaghan JJ, eds. *Advances in mass spectrometry*, Vol. 16. CD Supplement, Abstract 878. Amsterdam: Elsevier.
- Walton, T.J., 1990. Waxes, cutins and suberins. *Methods in Plant Biochemistry* 4, 105-159.
- Wen, M., Au, J., Gniwotta, F., Jetter, R., 2006. Very-long-chain secondary alcohols and alkanediols in cuticular waxes of *Pisum sativum* leaves. *Phytochemistry* 67, 2494-2502.
- Wetzel, R.G., 2001. Land–water interfaces: attached microorganisms, littoral algae and zooplankton. In: Wetzel R. G. (ed.). *Limnology, Lake and River Ecosystems*. S. 577-135.
- Wollrab, V., 1969. Secondary alcohols and paraffins in the plant waxes of the family Rosaceae. *Phytochemistry* 8, 623-627.
- Wöstmann, R., Köller, C., Rullkötter, J., 2003. Biomarkers of peat-forming plants and their signal in tidal flat sediments of the german bight. *Berichte – Forschungszentrum Terramare* 12, 138-139.
- Xie, S.C., Huang, J.H., Wang, H.M., 2005. Distributions of fatty acids in a stalagmite related to paleoclimate change at Qingjiang in Hubei, Southern China. *Science in China Series D: Earth Sciences* 48, 1463-1469.
- Xu, Y., Simoneit, B.R.T., Jaffé, R., 2007. Occurrence of long-chain *n*-alkenols, diols, keto-ols and sec-alkanols in a sediment core from a hypereutrophic, freshwater lake. *Organic Geochemistry* 38, 870-883.
- Yamamoto, S., Otto, A., Simoneit, B.R.T., 2004. Lignans in resin of *Araucaria angustifolia* by gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* 39, 1337-1347.
- Yamamoto, S., Cox, R.E., Simoneit, B.R.T., 2010. Gas Chromatography/Mass Spectrometry of the Lignans in Resin of *Callitris preissii*. *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*. 58, 195-209.

Yayli, N., Kiran, Z., Seymen, H., Genç, H., Küçükislamoglu, M., 2001. Characterization of lipids and fatty acid methyl ester contents in leaves and roots of *Crocus vallicola*. Turkish Journal of Chemistry 25, 391-395.

Zhang, Z., Sachs, J.P., 2007. Hydrogen isotope fractionation in freshwater algae: I. Variations among lipids and species. Organic Geochemistry 38, 582-608.

Annex

ATTENTION i

Pages 473 to 482 of the thesis, *Resorcinol and m-guaiacol alkylated derivatives and asymmetrical secondary alcohols in the leaves from Tamarix canariensis*, are available at the editor's web

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1874390014001852>

Pages 483 to 496 of the thesis, *Labdane-type diterpenoids from Juniperus communis needles*, are available at the editor's web

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669015302302>

1 Chemical composition of leaves from *Ficus carica* used in
2 Mediterranean food

3
4 Josep Basas¹, Jordi López² and F. Xavier C. de las Heras^{1,*}

5
6 ¹*Department of Mining Engineering and Natural Resources – Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa*

7 *Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)*

8 *Av. Bases de Manresa 61-73*

9 *E-08242 Manresa, Catalonia, Spain*

10 ²*Department of Environmental Chemistry*

11 *IDAEA-CSIC,*

12 *Jordi Girona 18-26,*

13 *08034 Barcelona, Catalonia, Spain*

14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30 *Corresponding author. Telf.: + 34 938 777 236, Fax: + 34 938 777 202, E-mail
31 address: heras@emrn.upc.edu

32 **Abstract**

33 The lipid pattern of cuticular waxes in *Ficus carica* L. leaves was established by gas
34 chromatography (GC) coupled to mass spectrometry (MS) (GC/MS). The following
35 compounds were identified in the organic extract: *n*-alkanes (C₂₃-C₃₂); *n*-alkanols
36 (C₈-C₃₄); *n*-alkanals (C₂₂-C₃₂); *n*-alkanoic acids (C₆-C₃₂); *n*-alkenoic acids (C₁₅-C₂₄);
37 *n*-1,3-alkanediols (C₂₆-C₂₈); monoacylglycerols (C₁₂-C₂₄) and *n*- ω -hydroxyalkanoics
38 (C₂₀-C₂₃). *n*-1,3-Alkanediols, monoacylglycerols and *n*- ω -hydroxyalkanoics have not
39 been previously described in *Ficus* genus. Also *n*-alkanols, *n*-alkanals and their
40 corresponding unsaturated alkenol isomers were not previously described in *Ficus*
41 *carica* plants. Moreover, the following non-aliphatic compounds were identified: sterols
42 (C₂₇-C₂₉); pentacyclic triterpenols; furanocoumarins and tocopherols. The total extract
43 was dominated by the furanocoumarins psoralen and bergapten. Phytochemical analysis
44 revealed that β -sitosterol and β -amyrin acetate was the major sterol and triterpenol,
45 respectively, in the cuticular waxes.

46

47 **Highlights**

48 ► *n*-1,3-alkanediols (C₂₆-C₂₈), monoglycerides (C₁₂-C₂₄) and *n*- ω -hydroxyalkanoics
49 (C₂₀-C₂₃) to the best of our knowledge have not been previously described in *Ficus*
50 genus.

51 ► *n*-alkanals (C₂₂-C₃₂) and their corresponding unsaturated alkenol isomers have never
52 been described in *Ficus carica* plants.

53 ► *n*-alkanols (C₈-C₃₄), tocopherols and phenolic acids are detailed in have never been
54 described in *Ficus carica* leaves.

55

56 **Keywords:** *Ficus carica*; common fig tree; leaf epicuticular waxes; gas
57 chromatography-mass spectrometry (GC/MS); lipid composition; trimethylsilyl- ether
58 derivatives.

59 **Chemical compounds:** α -Tocopherol (PubChem CID: 14985); Bergapten
60 (PubChem CID: 2355); β -Amyrin acetate (PubChem CID: 345510); β -Sitosterol
61 (PubChem CID: 222284); 1-monopalmitin (PubChem CID: 14900); Psoralen
62 (PubChem CID: 6199).

63

64 **1. Introduction**

65 The common fig tree (*Ficus carica* L., family Moraceae) belongs to a large genus of
66 plants comprising numerous members, including 800 species (Abdel-Hameed, 2009) of
67 trees, shrubs or vines. Among the oldest cultivated fruit crops, it originated in the
68 Middle East or Eastern Asia, and then spread to the Mediterranean. Figs grow in many
69 tropical or subtropical climate regions, and are especially adapted to warm, dry weather,
70 such as the semiarid or dry summer habitats that characterize the inner regions of the
71 Ebro Geological Depression, from where the samples for this study were collected.

72 Leaves from *Ficus carica* are crops that have traditionally used for pharmacological
73 uses (Joseph and Raj, 2011), but also in traditional and modern Mediterranean dishes.

74 The fig is a moderately important world crop, with an estimated annual production of
75 approximately 1,000,000 tons, most of which hails from the Mediterranean basin.

76 Fig leaves are deeply lobed, and measure 12 to 25 cm long and 10 to 18 cm wide. The
77 tree is deciduous and excretes a white latex sap with irritant properties that have been
78 investigated in recent studies (Saeed and Sabir, 2002). Waxes on the external surfaces
79 of plant leaves, analyzed in this work, enable them to maintain water balance, thereby

80 minimizing mechanical damage to leaf epidermal cells caused by abrasive action, and
81 inhibit fungal, bacterial and insect attack (Eglinton and Hamilton, 1967).

82 Bioactive compounds in plants have been used in medicine for millennia. There has
83 been a recent surge in interest in the pharmacological properties of phenolic compounds
84 contained in fig plant tissue: furanocoumarins, flavonoids, phenolic acids and
85 phytosterols, all of which have demonstrated diverse activities that are beneficial to
86 health. Many studies have been performed to assess the pharmacological properties (i.e.
87 antioxidant activity) of the bioactive molecules found in the milky sap of fruits and
88 leaves from fig trees (Abdel-Hameed, 2009; Shi *et al.*, 2011).

89

90 Herein, we report the lipid composition of the leaf epicuticular waxes from this higher
91 plant and describe their significance as taxonomic markers. We aimed to identify and
92 quantify the major free lipids in leaves of the common fig tree.

93

94 The known phytochemical characteristics of the genus *Ficus*, amassed from the main
95 studies conducted over the past decade, are shown in S1 (Supplementary information),
96 which also includes the major compounds reported.

97

98 **2. Materials and methods**

99 *2.1. Sampling site*

100 Mature green leaves of *Ficus carica* L. were collected from the surroundings of
101 Manresa (Bages County, Catalonia). The coordinates were 41° 42' 54" N by 1° 48' 42"
102 E, and the elevation was 243 m. The zone where the tree grew was rocky and the soil
103 was semiarid. The collected material was transported to the laboratory, washed with
104 distilled water and rapidly processed.

105

106 2.2. *Plant material*

107 Leaves of *Ficus carica* L. were collected from the sampling site indicated above
108 (Section 2.1). A voucher specimen (BCN 106845) was deposited at the Herbarium of
109 the Faculty of Pharmacy at the University of Barcelona, in Barcelona, Catalonia.

110

111 2.2. *Analytical procedures*

112 2.2.1. *Sample treatment and extraction*

113 Fresh leaves were air-dried at room temperature, and then crushed and homogenized in
114 a glass mortar using a glass pestle to disrupt the tissue, using 25 g of previously cleaned
115 sea sand. All inert materials were cleaned and rinsed with solvents before use. Ground
116 samples were introduced into cellulose thimbles, and then extracted in a Söxhlet
117 apparatus for 24 h using a mixture of pentane and dichloromethane (DCM) (7:3; v/v);
118 this solvent mixture has previously been reported for *Ficus* sample extraction (Gibernau
119 *et al.*, 1997). To avoid photo-oxidation of the samples, we extracted the leaves (5.04 g)
120 in the dark. 300 μL (0.06 mg) of internal standard (Friedeline, Aldrich) ($200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
121 were added to the extract, which was subsequently rotoevaporated to approximately 0.5
122 mL, and then further concentrated under an N_2 stream. The hydroxyl and carboxyl
123 groups were derivatized to the corresponding TMS-ethers and -esters, respectively, by
124 treating them with 250 μL N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA, Merck),
125 and then heating the mixtures at 70 °C for 1 h prior to GC-MS analysis.

126

127 2.2.2. *GC/MS analysis*

128 The compounds were analyzed by GC/MS on a Fisons Instruments MD 800 system,
129 equipped with a J&W Scientific DB-5ms fused silica capillary column (length: 30 m;

130 i.d.: 0.32 mm; coating: 5% methylpolysiloxane; film thickness: 0.25 μm). Masses were
131 scanned in the range of 50 to 650 Daltons over 1 s. Electron impact (EI) ionization
132 mode was used (electron energy: 70 eV). The ion source temperature was 200 $^{\circ}\text{C}$, the
133 interface temperature, 300 $^{\circ}\text{C}$ and the injector port temperature 275 $^{\circ}\text{C}$. Samples
134 dissolved in dichloromethane (1 μL) were injected in splitless mode at 275 $^{\circ}\text{C}$, and then
135 analyzed using the following oven temperature program: 40 $^{\circ}\text{C}$ for 1 minute; ramp up to
136 230 $^{\circ}\text{C}$ (rate: 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$); and then ramp up to 300 $^{\circ}\text{C}$ (rate: 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), with a hold time
137 of 20 min. Data were acquired and processed on a Fisons Instruments GC 8000/MD 800
138 integrator, using helium as carrier gas.

139

140 2.3. Compound identification

141 The compounds were identified from the chromatograms by comparing the mass
142 fragmentation patterns and retention times with literature data.

143

144 2.4. Quantification

145 Compound concentrations were calculated using the internal standard method:

146 i.
$$[\textit{compound}] = \frac{A_{\textit{compound}}}{A_{\textit{friedelin}}} \times [\textit{friedelin}]$$

147 By using a single internal standard, semi-quantitative results were obtained based on
148 total ion current peak areas; however, for co-eluting compounds, integration of mass
149 chromatogram peaks was used, assuming similar fragmentation for each member of
150 homologous series of compounds. The quantification ions were: m/z 85 for n -alkanes;
151 m/z 103 for n -alkanols; m/z 132 for n -alkanoic acids; m/z 129 for n -alkenoic acids; m/z
152 82 for n -alkanals; m/z 204 for n - ω -hydroxy acids; m/z 143 for unsaturated fatty
153 alcohols; m/z $[\text{M}-265]^+$ for tocopherols; m/z 205 for 1-monoacylglycerols; m/z 218 for

154 2-monoacylglycerols; m/z [M-129]⁺ for Δ^5 -sterols and m/z [M-90]⁺ for β -sitostanol; m/z
155 218 for pentacyclic triterpenoids; and m/z [M]⁺ for furanocoumarins. Concentration
156 values are expressed relative to the dry weight (dw) of the sample (mg/kg dw).

157

158

159 **3. Results and discussion**

160 GC-MS analysis of the lipid extracts of *Ficus carica* leaves revealed several classes of
161 lipids (Figure 1): furanocoumarins; linear and branched alkanes; isoprenoids; terpenoids
162 (sterols and pentacyclic triterpenols); alkanols; aldehydes and alkanolic acids. Each
163 series of compounds showed a particular carbon number, ranging from C₆ to C₃₄. The
164 chemical composition of the most abundant lipids are shown in Table 1 and S2-S3
165 (Supplementary information) (concentrations expressed as mg compound/kg whole leaf
166 [dw]), and are discussed later in this section. These tables also list, for each series, the
167 carbon range, the most abundant homolog, and the corresponding percentage of the total
168 mass. Certain particular features have been represented graphically in histograms and
169 mass chromatograms (see Figure 2 and S4). The majority of compounds in *Ficus carica*
170 are biosynthesized straight-chain compounds, as expected from higher plants (Table 1).
171 The fig leaf extracts were dominated by the furanocoumarins psoralen and bergapten,
172 followed by homologous series of alkanolic and alkenolic acids, the former of which
173 being more abundant. In order of abundance, the compounds comprised:
174 furanocoumarins > *n*-alkenolic acids > *n*-alkanoic acids > *n*-alkanols > *n*-alkanes >
175 sterols > *n*-alkanals > tocopherols > monoglycerides > pentacyclic triterpenols >
176 *n*- ω -hydroxyalkanoic acids > *n*-1,3-alkanediols.

177 Figure 1 shows the total ion current (TIC) chromatogram from GC-MS analysis of the
178 total-extract (pentane/DCM) of fig leaves. As indicated by Figure 1, and Tables 1 and

179 S2 and S3, the 2 major compounds, in order of abundance were: psoralen and
180 bergapten. This chromatogram reflects the quantitative importance of fifteen
181 compounds accounting for 87% of all the identified compounds (24667 mg/kg dw).

182

183 3.1. Alkanes

184 We identified and quantified a homologous series of ten alkanes (range: n -C₂₃ to n -C₃₂).
185 Concentrations are listed in Table 1 and the distribution of n -alkanes in *Ficus carica* is
186 shown in Figure S4. The major n -alkane identified was nonacosane (n -C₂₉) (66%), and
187 the second-most abundant was heptacosane (n -C₂₇) (13%); this distribution pattern with
188 predominantly odd carbon number homologs differs from that reported for other *Ficus*
189 species, in which the major n -alkanes were hentriacontane (C₃₁) and tritriacontane (C₃₃)
190 (Sonibare *et al.*, 2005). The histogram (S4) illustrates a unimodal profile that maximizes
191 in the C₂₉ homolog. Squalene (223.2 mg/kg dry weight) is an acyclic terpenoid
192 component of the complex mixture also present in the extract of leaves.

193

194 3.2. Alkanols

195 We identified a homologous series of n -alkan-1-ols (as TMS ethers) and they accounted
196 for 3.8% of all compounds in the leaves. The homologs were distributed over the range
197 n -C₈ to n -C₃₄ (Table 1, Fig. S4). This series was predominated by even carbon number
198 chains of high molecular weight (HMW, \geq C₂₂), the most abundant of which were the n -
199 C₂₂ to n -C₃₀ homologs. This pattern corresponds to what one would expect from higher
200 plants (Eglinton and Hamilton, 1967). These compounds, typically found in significant
201 quantities in vascular plant waxes, are described in the leaves of *F. carica* here for the
202 first time. The main component of this series of free, straight-chained primary alcohols

203 was tetracosanol (C₂₄, 23%) followed by docosanol (C₂₂, 20%) and hexacosanol (C₂₆,
204 16%). However, Barolo *et al.* (2014) has reviewed volatile short-chain alkanols.

205

206 3.3. Phytol

207 Phytol (3,7,11,15-tetramethylhexadec-2-en-1-ol) was the main isoprenoid alcohol
208 detected (Table S3). In nature it appears as a side chain of chlorophyll *a*, and its
209 presence in free form may be attributed to partial hydrolysis during extractive
210 procedures or to metabolism in parenchymatous cells of fig leaf tissue. Its concentration
211 was 1206 mg/kg dw, accounting for 56% of all aliphatic alcohols.

212

213 3.4. Alkanals

214 We observed moderate amounts of long straight-chain aldehydes (0.4 to 138.2 mg/kg
215 dw), ranging from C₂₂ to C₃₂ (Table 1 and S4). This is the first ever report of these
216 compounds in *F. carica*. The most abundant of these were octacosanal (138.2 mg/kg
217 dw, 37%); triacontanal (102.1 mg/kg dw, 28%); hexacosanal (51.4 mg/kg dw, 14%);
218 and tetracosanal (31.0 mg/kg dw, 8%). The distribution pattern of individual *n*-alkanals
219 was unimodal and centered on the C₂₈ homolog. The total concentration of these
220 compounds (Table 1, 371.0 mg/kg dw) in our study differs from the values reported by
221 other authors: for example, Umerie *et al.* (2004) measured 2620 mg/kg dw in *F.*
222 *exasperate* leaves.

223

224 3.4.1. Enol TMS ethers

225 Here we present a homologous series of two different isomers of each homologue
226 derivatives of alkanals as enol TMS ethers (Fig. 3). These compounds ranged from
227 *n*-C₂₂ to *n*-C₃₀, with even-carbon-numbered compounds more abundant than odd-

228 carbon-numbered. The distribution was unimodal, maximizing at n -C₂₈ paralleling their
229 n -alkanal counterparts and the total concentration (203.8 mg/kg dw) was moderate.

230

231 Related with such compounds, monounsaturated n -alkenols has been associated with
232 microalgae (Gelin *et al.*, 1997; Volkman *et al.*, 1999; Méjanelle *et al.*, 2003; Xu *et al.*,
233 2007) and copepods from marine zooplankton (Zhang *et al.*, 2011). Buschhaus *et al.*
234 (2007) revealed the presence of n -alkenols in the waxes from *Rosa canina* leaves which
235 maximized at n -C₂₆ paralleling their n -alkanols series. Additionally, short-chain alken-
236 1-ols as diastereoisomers have been described in flavors and fragrances from *Opuntia*
237 *ficus indica* (Leffingwell, 1999) and monounsaturated fatty alcohols ranging from n -C₁₂
238 to n -C₁₆ have been found in lepidopteran pheromones by Marques *et al.* (2000) and
239 references therein. However, in our study all compounds appeared as two isomers: one
240 elutes before and another is eluting after the linear alkanol.

241

242 Figure 4 depicts the EI-MS fragmentation pattern of the TMS derivative of the n -C₂₈
243 compound from this series (m/z 480). The mass spectra of the two isomers are identical:
244 each is characterized by a base peak at m/z 129, which has been described as
245 characteristic of TMS derivatives of alkenols ($[H_2C=CH-CH_2O-Si(CH_3)_3]^+$) (Gelin *et*
246 *al.*, 1997; Xu *et al.*, 2007). A less intense fragment at m/z 143, plus two other abundant
247 fragments, at m/z 73 and 75 (from loss of the TMS group ($[Si(CH_3)_3]^+$) and of the
248 HO-Si(CH₃)₂ group, respectively). The mass spectra also show the mass peak at m/z
249 480 and the corresponding M-15 (loss of Me).

250

251 *3.5. n-alkanoic and n-alkenoic acids*

252 We identified a homologous series of carboxylic acids (*n*-alkanoic acids) (as TMS
253 esters) ranging from *n*-C₆ to *n*-C₃₂. S4 (Supplementary information) shows the
254 molecular distribution of the *n*-alkanoic acids. Their composition is listed in Table 1,
255 which includes the total and relative amounts. These acids were bimodally distributed
256 and centered at palmitic (*n*-C₁₆) acid and lignoceric (*n*-C₂₄) acid, the former of which
257 (57%, 1114 mg/kg dw) was more abundant than the latter (9%, 180 mg/kg dw).
258 Shepherd *et al.* (1999) attributed a similar double maximum in red raspberry (*Rubus*
259 *idaeus* L.) to metabolism. They assumed that the first maximum (analogous to the
260 *n*-C_{16:0} homolog in our study) reflected use of acyl chains of C₁₆ to C₁₈ in length
261 following *de novo* synthesis, whereas the second maximum reflected use acyl chains
262 produced by subsequent elongation. No branched acids were detected. The overall
263 composition of carboxylic acids, and the ratio of alkenoic to alkanolic acids, was similar
264 to literature values, as discussed in the next section. The alkanolic acids showed the
265 second highest predominance of even carbon numbered compounds (Table 1), and were
266 the second most abundant class of identified (1957 mg/kg dw). Hosamani and
267 Pattanashettar (2003), in their study on *Ficus benghalensis*, reported that palmitic acid
268 was the most abundant carboxylic acid (35%), and was far more abundant than its
269 unsaturated counterparts.

270

271 The composition of the homologous series of alkenoic acids is listed in S2 and shown as
272 a histogram in S4. The *n*-C₁₈ members of the series represented 95% of all these acids.
273 We assigned some of the most abundant of these acids based on literature data for plant
274 tissue; that are shown in S2. The most predominant free *n*-alkenoic acids comprised: *n*-
275 C_{18:2} linoleic acid (18:2 ω 6, *cis,cis*-9,12-octadecadienoic acid) (46%); α -linolenic acid
276 (18:3 ω 3, all *cis*-9,12,15-octadecatrienoic acid) (23%); oleic acid (18:1 ω 9, *cis*-9-

277 octadecenoic acid) (11%); linolelaidic acid (18:2 ω 6, *trans,trans*-9,12-octadecadienoic
278 acid) (11%); and palmitoleic acid (16:1 ω 7, *cis*-9-hexadecenoic acid) (3%) (S2 and S4).
279 Our results are similar to those obtained for *Ficus carica* by Yarosh and Umarov
280 (1971), in which α -linolenic acid (18:3 ω 3, 49%) was the major alkenoic fatty acid,
281 followed by linoleic acid (18:2 ω 6, 21%) and oleic acid (18:1 ω 9, 10%). Kolesnik *et al.*
282 (1987) also reported a high percentage of α -linolenic (18:3 ω 3, 40%) in dried figs. The
283 total concentration of the unsaturated homologs was higher than that of their saturated
284 counterparts. Alkenoic acids (2915.0 mg/kg dw) account for 60% of the total carboxylic
285 acids (4872 mg/kg dw). The ratio of unsaturated to saturated carboxylic acids was 1.5.
286 Jeong and Lachance (2001) reported the following values for these three alkenoic acids
287 in dried figs, in order of decreasing abundance: α -linolenic acid (18:3 ω 3, 972 mg/kg
288 dw, 63%); linoleic acid (18:2 ω 6, 386 mg/kg dw, 25%); and oleic acid (18:1 ω 9, 180
289 mg/kg dw, 12). Hosamani and Pattanashettar (2003) found carboxylic acids in the seed
290 oil of *F. bengalensis*, in order of decreasing abundance: oleic acid (18:1 ω 9, 20%),
291 which was the main unsaturated fatty acid; linoleic acid (18:2 ω 6, 15%); and α -linolenic
292 acid (18:3 ω 3, 9%). Some of these alkenoic acids (*i.e.* oleic acid) have been reported to
293 have nutritional properties—namely, they are hypocholesterolemic: they reduce blood
294 levels of cholesterol by preventing its accumulation, and consequently, preventing
295 formation of atherosclerosis. Additionally, other physiological and beneficial functions
296 have been attributed to them.

297

298 Thus comparison of fig leaves and fruit reveals three differences: firstly, the leaves
299 contain a broader array of alkenoic acids than do the fruit, as that the former also
300 includes linolelaidic acid, stearidonic acid and palmitoleic acid. Secondly, despite the
301 fact that the absolute concentrations of the compounds are on the same order of

302 magnitude, linoleic acid (18:2 ω 6) was the most abundant alkenoic acid in leaves, two
303 times higher than α -linolenic (18:3 ω 3), which was the dominant one in fruit. Lastly,
304 alkenoic acids account for 84% of the total carboxylic acids in fruit (Jeong and
305 Lachance, 2001), but only 64% in leaves. The overall composition of alkenoic acids that
306 we found is consistent with that reported in a previous study on fig fruit (Kolesnik *et al.*,
307 1987). Finally, alkenoic acids represent 12% of the total mass of the identified leaf
308 tissue.

309

310 3.6. *n*- ω -Hydroxyalkanoic acids

311 The extractable hydroxy acids that we observed (as TMS ethers and esters) chiefly
312 comprised ω -substituted constituents ranging from C₂₀ to C₂₃ (Table 1). These were the
313 least abundant series of compounds that we observed in the fig leaves (51.0 mg/kg dw).
314 These compounds showed a very narrow unimodal distribution, with a maximum at the
315 C₂₂ homolog (S4), which represented 80% of all hydroxy carboxylic acids. As with
316 other series of alkyl compounds, these acids were dominated by saturated, even-number
317 carbon compounds (CPI 15.3). These long-chain compounds are contained in the
318 cuticles of higher plants, where they are cross-linked to each other and to other aliphatic
319 compounds (Eglinton and Hamilton, 1967). This is the first ever report of these
320 compounds in *Ficus* genus.

321

322 3.7. Sterols

323 We found the following four 4-demethyl sterols (as their corresponding TMS ethers;
324 Table 4): cholesterol (cholest-5-en-3 β -ol, C₂₇ Δ^5); campesterol (24-methylcholest-5-en-
325 3 β -ol, C₂₈ Δ^5); stigmasterol (24-ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol, C₂₉ $\Delta^{5,22}$); and
326 β -sitosterol (24-ethylcholest-5-en-3 β -ol, C₂₉ Δ^5). The predominant sterol was

327 β -sitosterol (634.4 mg/kg dw, 92%), as expected from tissue of vascular plants. The
328 remaining compounds, in order of decreasing abundance, were: campesterol (6%);
329 stigmasterol (1%); and cholesterol (0.2%). Jeong and Lachance (2001) previously
330 detected fucosterol in figs, but not in any parts of the fig tree itself (bark, stem or pith),
331 as we did in leaves. They reported β -sitosterol as the major sterol, followed by
332 stigmasterol, and in least abundance, campesterol; thus, the relative amounts of the last
333 two compounds were opposite to what we observed in our study. These tetracyclic
334 triterpenols were approximately ten times more abundant than pentacyclic ones. C₂₉
335 sterols collectively comprise ~93% of the total sterols, whereas C₂₇ sterols represented
336 only 0.2%. We did not detect any methylenecycloartanol in the fig leaves extract, a
337 compound which was isolated for the first time from fresh (undried) leaves of *Ficus*
338 *carica* by Ahmed *et al.* (1988), using a mixture of hexane and chloroform (8:2; v/v).
339 Oliveira *et al.* (2010) reported the distribution of sterols in latex from *F. carica* with
340 β -sitosterol as the most abundant. Marrelli *et al.* (2012) described sterols in the fruit figs
341 having similar composition close to our results. Finally, the total concentration of
342 sterols in our study (688 mg/kg dw; S3) was lower than that reported by Jeong and
343 Lachance (2001) (4,330 mg/kg dw).

344

345 3.8. Tocopherols

346 We identified four tocopherols (as the corresponding TMS ethers), the most abundant of
347 which was α -tocopherol (95%), a compound with antioxidant properties (S3). The total
348 concentration of tocopherols was 193 mg/kg dw, which is less than that previously
349 reported by Umerie *et al.* (2004) in *F. exasperata* leaves (57,930 mg/kg dw) and also
350 lower than the reported value by Szymanska and Kruk (2008) in the leaves from *Ficus*
351 *elastica* (300 μ g/g dw) which were the highest that they obtained in several selected

352 plants. Three other isomers were also detected in our study but in lower amounts
353 (δ -tocopherol, γ -tocopherol (1) and γ -tocopherol (2)). This is the first ever report of
354 these compounds in *Ficus carica*.

355

356 3.9. Pentacyclic triterpenols

357 Figure 2 shows the mass chromatogram (m/z 189+203+218) of the total lipid extract of
358 the fig leaves, indicating the detected pentacyclic triterpenols. We identified eleven
359 triterpenic alcohols and acetates (the former, as the corresponding TMS ethers):
360 β -amyrin (olean-12-en-3 β -ol); α -amyrin (urs-12-en-3 β -ol); lupeol (lup-20(29)-en-3 β -
361 ol); an unknown acetate (m/z 468); δ -amyrin acetate; β -amyrin acetate; taraxerol
362 acetate; α -amyrin acetate; and three tentatively identified lupeol acetate isomers (m/z
363 468), including lupeol acetate. All of these compounds feature a carbon skeleton
364 corresponding to that of the oleanane, ursane and lupane group. The total concentration
365 of these compounds was 76 mg/kg dw (S3), thereby confirming that despite the ubiquity
366 of triterpenoids in vascular plants, they are less abundant than sterols (ten times less, in
367 our study), the other main triterpenes found in terrestrial flora. The major triterpenoids
368 were β -amyrin acetate (61%) and α -amyrin acetate (23%). Our results are in agreement
369 with those of Abu-Mustafa *et al.* (1964), who reported β -amyrin, β -amyrin acetate and
370 lupeol in fig leaf extracts and also with Marrelli *et al.* (2012) who described in the fruit
371 figs β -amyrin acetate as the major triterpenoid. Oliveira *et al.* (2010) reported the
372 composition of these triterpenoids in latex from *F. carica* and found lupeol as the most
373 abundant.

374

375 3.10. Furanocoumarins

376 We found six furanocoumarins (S3), the four most abundant of which were identified
377 based on retention times and mass spectra: psoralen (7-H-furo-[3,2- γ]-chromen-7-one);
378 bergapten (5-methoxypsoralen); umbelliferone (7-hydroxycoumarin); and xanthotoxin
379 (8-methoxypsoralen). These compounds were the most abundant lipid constituents in
380 *F. carica* leaves, representing 58% of the total mass of the identified compounds. Table
381 2 shows the MS data for the coumarin compounds mentioned in the text, including the
382 main ions from electron fragmentation and their intensities. The other two compounds
383 found, present in only minor amounts, were tentatively identified as pimpinellin and
384 isopimpinellin. Psoralen was the most abundant compound (8382.7 mg/kg dw),
385 followed by bergapten (5109.1 mg/kg dw) (S3). Our results are similar to those of Abu-
386 Mustafa *et al.* (1964), who characterized psoralen and bergapten in *F. sycomorus* and *F.*
387 *salicifolia* (0.8% and 0.5%, respectively, compared to 0.4% and 0.6% they reported).
388 Chunyan *et al.* (2009) extracted psoralen and bergapten from the leaves of *F. carica*,
389 and found twice as much psoralen as bergapten (4.4 mg vs. 2.1 mg, respectively, in 400
390 mg of crude extract).

391

392 The aforementioned results indicate that fig tree leaves might serve as a good source of
393 these compounds, which have a rich array of bioactivities and therefore their potential
394 use as industrial source of this compounds could be considered. For instance, psoralen
395 and, to a lesser extent, xanthotoxin have been used since 1960 to treat leukoderma
396 (vitiligo). Psoralen is also used as a photo-therapeutic agent in the treatment of skin
397 diseases such as psoriasis. Furthermore, fig tree sap has anthelmintic (vermifuge)
398 activity against oxyurids and cestodes, which has been attributed to the proteolytic
399 enzyme ficin (Evans, 1989). However, the sap is also highly toxic, causing hemorrhagic
400 enteritis. Furthermore, De Amorin *et al.* (1999) demonstrated that the anthelmintic

401 activity is weak, and therefore, that the sap has a low therapeutic index. Thus, they
402 ultimately concluded that traditional medicinal use of these saps to treat intestinal
403 worms should not be recommended.

404

405 3.11. Monoglycerides

406 Saturated and unsaturated 1-mono and 2-monoglycerides (1-MG and 2-MG) (S5) were
407 identified in the leaves from *Ficus carica*. To the best of our knowledge, this is the first
408 ever report of these metabolites in *Ficus* genus, although they are well known in other
409 species of vascular plants (Isidorov *et al.*, 2007; Del Río *et al.*, 2009).

410

411 3.11.1. Saturated and unsaturated 1-monoacylglycerols

412 We identified various 1-monoacylglycerols ranging from C₁₂ to C₂₄, which showed
413 relatively equal (low) abundance (146.6 mg/kg dw; see S5(a)). The major homolog of
414 the series was monopalmitin (2,3-dihydroxypropyl hexadecanoate, 79%). Coelho *et al.*
415 (2007) reported the same in a recent work on *Arundo donax* fibers. As with the free
416 saturated fatty acids, the principal fatty acid moiety in the monoacylglycerols was
417 hexadecanoic acid (*n*-C₁₆).

418

419 Unsaturated homologues were also recognized (S5(c)). Linolenic acid (*n*-C_{18:3}) was the
420 most abundant fatty acid occurring as 1-monoglyceride (55%) followed by
421 1-monolinolein (28%). As in the other MG reported the profile showed a predominant
422 abundance of even carbon atom chain-length. The total amount of the unsaturated 1-MG
423 homologues (50.7 mg/kg dw) was lower than saturated members.

424

425 3.11.2. Saturated and unsaturated 2-monoacylglycerols

426 Four saturated (S5(b) and five unsaturated (S5(d)) 2-monoglycerides were also
427 identified and quantified from the leaves of *Ficus carica*. The abundance and profile of
428 saturated 2-MG were very similar to those of the 1-monoglycerides. The unsaturated
429 2-MG were less abundant than the unsaturated 1-MG. Linoleic acid ($n\text{-C}_{18:2}$) was the
430 most abundant fatty acid occurring as 2-monoglyceride (43%) followed by
431 2-monopalmitolein (43%). The total amount of the unsaturated homologues (14.1
432 mg/kg dw) was lower than of the saturated members (40.6 mg/kg dw).

433

434 3.12. 1,3-*n*-Alkanediols

435 This series of long-chain compounds carrying one primary and another secondary
436 hydroxyl function were detected in the leaves of *Ficus carica*. Only two members,
437 hexacosane-1,3-diol and octacosane-1,3-diol were identified and quantified. The most
438 abundant alkanediol was $n\text{-C}_{28}$ -1,3-diol (S4) (11.9 mg/kg dw). Jetter *et al.* (1996) found
439 these compounds in the cuticular waxes of the leaves from *Papaver orientale*
440 ($n\text{-C}_{22}$ -1,3-diol and $n\text{-C}_{24}$ -1,3-diol). Vermeer *et al.* (2003) recognized them in the leaf
441 cuticular waxes from *Ricinus communis* and reported hexacosan-1,3-diol ($n\text{-C}_{26}$) as the
442 maximum of a series ($n\text{-C}_{22}$ - $n\text{-C}_{28}$) with strong predominance of even-numbered
443 homologs. Buschhaus *et al.* (2013) described this series of long-chain dihydroxylated
444 compounds as their bis-TMSi ether derivatives in the petals from *Cosmos bipinnatus*.
445 They reported three members of this particular class of alkanediols ($n\text{-C}_{20}$ - $n\text{-C}_{24}$) with
446 docosan-1,3-diol as the major homolog. To the best of our knowledge, this is the first
447 ever report of these metabolites in *Ficus* genus. The mass spectrum of the $n\text{-C}_{28}$
448 homolog is characterized by a prominent ion at m/z 219 ($[\text{C}_3\text{H}_5(\text{TMSiO})_2]^+$) which is the
449 base peak, an α -fragment ($[\text{C}_2\text{H}_4\text{OTMSi}]^+$) at m/z 453. The molecular ion (m/z 570) and
450 the loss of a methyl group (m/z 555) are less abundant. Other minor ions at m/z 147,

451 144, 129, 103 ([TMSi]⁺), 73 and 57 were also detected. A more detailed description of
452 the mass spectra of these compounds has been reported by the authors cited above.

453

454 3.13. Phenolic acids

455 Sixteen phenols and phenolic acids were identified in the leaves of the common fig tree
456 (S6). The total amount was 63.5 mg/kg. The most abundant compounds were benzoic
457 acid (36%), benzyl alcohol (30%) and tyrosol (8.5%). According to Barolo *et al.* (2014)
458 who reviewed *Ficus carica* phytochemicals this is the first time in which phenolics are
459 reported.

460

461 S7 and S8 (Supplementary information) summarizes the composition of cuticular waxes
462 contained in the leaves of the common fig tree (*Ficus carica*) and the corresponding
463 structures of the 15 most abundant biomarkers.

464

465 4. Conclusions

466 The lipid composition of leaves from *Ficus carica* exhibited the following features: the
467 most abundant compounds were the furanocoumarins psoralen and bergapten, which
468 together accounted for 54% of all of the identified compounds in the leaf tissue. The
469 major triterpenoids were β -sitosterol and β -amyrin acetate; aliphatic lipids showed a
470 high relative abundance of *n*-C₂₉ alkane, *n*-C₂₄ alkan-1-ol, *n*-C₁₆ alkanolic acid, *n*-C₂₈
471 and *n*-C₃₀ alkanals, C₂₂ *n*- ω -hydroxy acid and C₂₈ *n*-1,3-alkanediol. The most abundant
472 aliphatic alcohol was phytol; the major tocopherol was the α -isomer and the major
473 alkenoic acid was *n*-C_{18:2} (linoleic acid). Additionally, saturated and unsaturated
474 monoglycerides showed a similar composition to that of the carboxylic acids with
475 palmitic acid (*n*-C₁₆) and linoleic acid (*n*-C_{18:2}) as the most abundant acyl chains

476 esterified to glycerol. *n*-Alkanols (C₈-C₃₄), *n*-alkanals (C₂₂-C₃₂) and their
477 corresponding unsaturated alkenols (C₂₂-C₃₀) and phenolic acids were not previously
478 described in *Ficus carica* plants. Also, *n*-1,3-alkanediols (C₂₆-C₂₈), monoglycerides
479 (C₁₂-C₂₄) *n*- ω -hydroxyalkanoics (C₂₀-C₂₃) to the best of our knowledge have not been
480 previously described in *Ficus* genus.

481

482 **References**

483

484

485 Abdel-Hameed, E. -S. S. (2009). Total phenolic contents and free radical scavenging
486 activity of certain Egyptian *Ficus* species leaf samples. *Food Chemistry*, *114*, 1271-
487 1277.

488

489 Abu-Mustafa E. A., El-Tawil B. A. H., Fayez M. B. E. (1964). Constituents of local
490 plants – IV. *Ficus carica* L., *F. Sycomorus* L. and *F. Salicifolia* L. leaves.
491 *Phytochemistry*, *3*, 701-703.

492

493 Ahmed, W., Khan, A. Q., Malik, A. (1988). Two triterpenes from the leaves of *Ficus*
494 *carica*. *Planta Medica*, *54*, 481.

495

496 Barolo, M. I., Mostacero, N. R., López, S. N. (2014). *Ficus carica* L. (Moraceae): An
497 ancient source of food and health. *Food Chemistry*, *164*, 119-127.

498

499 Buschhaus C., Herz, H., Jetter, R., (2007). Chemical composition of the epicuticular and
500 intracuticular wax layers on adaxial sides of *Rosa canina* leaves. *Annals of Botany*, *100*,
501 1557-1564.

502

503 Buschhaus C., Peng, C., Jetter, R. (2013). Very-long-chain 1,2- and 1,3-bifunctional
504 compounds from the cuticular wax of *Cosmos bipinnatus* petals. *Phytochemistry*, *91*,
505 249-256.

506

507 Chunyan, C., Bo, S., Ping, L., Jingmei, L., Ito, Y. (2009). Isolation and purification of
508 psoralen and bergapten from *Ficus carica* L. leaves by High-Speed Countercurrent
509 Chromatography. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 32, 136-
510 143.

511

512 Coelho, D., Marques, G., Gutiérrez, A., Silvestre, A. J. D., Del Río J. C. (2007).
513 Chemical characterization of the lipophilic fraction of giant reed (*Arundo donax*) fibres
514 used for pulp and paper manufacturing. *Industrial Crops and Products*, 26, 229-236.

515

516 De Amorin, A., Borba, H. R., Carauta, J. P. P., Lopes, D., Kaplan, M. A. C. (1999).
517 Anthelmintic activity of the latex of *Ficus* species. *Journal of Ethnopharmacology*, 64,
518 255-258.

519

520 Del Río, J. C., Marques, G., Rodríguez, I. M., Gutiérrez, A. (2009). Chemical
521 composition of lipophilic extractives from jute (*Corchorus capsularis*) fibers used for
522 manufacturing of high-quality paper pulps. *Industrial Crops and Products*, 30, 241-249.

523

524 Eglinton, G., Hamilton R. J. (1967). Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156, 1322-1335.

525

526 Evans, W.C. (1989). In: *Trease and Evans Pharmacognosy*. Bailliére Tindall, London.

527

528 Gelin, F., Volkman, J. K., De Leeuw, J. W., Sinnighe Damsté, J. S. (1997). Mid-chain
529 hydroxyl long-chain fatty acids in microalgae from the genus *Nannochloropsis*.
530 *Phytochemistry*, 45, 4, 641-646.

531

532 Gibernau, M., Buser H. R, Frey, J.E., Hossaert-Mc.Key, M. (1997). Volatile compounds
533 from extracts of fig of *Ficus carica*. *Phytochemistry*, 46, 241-244.
534

535 Hosamani K. M., Pattanashettar R. S. (2003). Occurrence of unusual fatty acids in *Ficus*
536 *bengalensis* seed oil. *Industrial Crops and Products*, 18, 139-143.
537

538 Isidorov, V. A., Rusak, M., Szczepaniak, L., Witkowski, S. (2007). Gas
539 chromatographic retention indices of trimethylsilyl derivatives of mono- and
540 diglycerides on capillary columns with non-polar stationary phases. *Journal of*
541 *Chromatography A*, 1166, 207-211.
542

543 Jeong, W. -S., Lachance, P. A. (2001). Phytosterols and fatty acids in fig (*Ficus carica*,
544 var. Mission) fruit and tree components. *Journal of Food Science*, 66, 278-281.
545

546 Jetter, R., Riederer, M., Seyer, A., Mioskowski, C. (1996). Homologous long-chain
547 alkanediols from Papaver leaf cuticular waxes. *Phytochemistry*, 42, 1617-1620.
548

549 Joseph, B., Raj, S.J., (2011). Pharmacognostic and phytochemical properties of *Ficus*
550 *carica* Linn –An overview. *International Journal of PharmTech Research*, 3, 8-12.
551

552 Kolesnik, A. A., Kakhniashvili, T. A., Zherebin, Y. L., Golubev, V. N., Pilipenko, L. N.
553 (1987). Lipids of the fruit of *Ficus carica*. *Chemistry of Natural Compounds*, 22, 394-
554 397.
555

556 Leffingwell (1999). Alkenols and Alkadienols [online] [Accessed 23 March 2015].
557 Available from: <http://www.leffingwell.com/alkenol1.htm>.
558

559 Marques, F. de A., McElfresh, J. S., Millar, J. G. (2000). Kováts retention indexes of
560 monounsaturated C₁₂, C₁₄, and C₁₆ alcohols, acetates and aldehydes commonly found
561 in lepidopteran pheromone blends. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 11, 592-
562 599.

563

564 Marrelli, M., Menichini, F., Statti, G. A., Bonesi, M., Duez, P., Menichini, F., Conforti,
565 F. (2012). Changes in the phenolic and lipophilic composition, in the enzyme inhibition
566 and antiproliferative activity of *Ficus carica* L. cultivar Dottato fruits during
567 maturation. *Food and Chemical Toxicology*, 50, 726-733.

568

569 Méjanelle, L., Sanchez-Gargallo, À., Bentaleb, I., Grimalt, J. O. (2003). Long chain
570 *n*-alkyl diols, hydroxy ketones and sterols in a marine eustigmatophyte,
571 *Nannochloropsis gaditana*, and in *Brachionus plicatilis* feeding on the algae. *Organic*
572 *Geochemistry*, 34, 527-538.

573

574 Oliveira, A. P., Silva, L. R., Andrade, P. B., Valentao, P., Silva, B. M., Gonçalves, R.
575 F., Pereira, J. A., Guedes de Pinho, P. (2010). Further insight into the latex metabolite
576 profile of *Ficus carica*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 10855-10863.

577

578 Saeed, M. A., Sabir, A. W. (2002). Irritant potential of triterpenoids from *Ficus carica*
579 leaves. *Fitoterapia*, 73, 417-420.

580

581 Shepherd, T., Robertson, G. W., Griffiths, D. W., Birch, N. E. (1999). Epicuticular wax
582 composition in relation to aphid infestation and resistance in red raspberry (*Rubus*
583 *idaeus* L.). *Phytochemistry*, 52, 1239-1254.

584

585 Shi, Y. -X., Xu, Y. -K., Hu, H. -B., Na, Z., Wang W. -H. (2011). Preliminary
586 assessment of antioxidant activity of young edible leaves of seven *Ficus* species in the
587 ethnic diet in Xishuangbanna, Southwest China. *Food Chemistry*, 128, 889-894.

588

589 Sonibare, M. A., Jayeola, A. A., Egunyomi, A. (2005). Chemotaxonomic significance
590 of leaf alkanes in species of *Ficus* (Moraceae). *Biochemical Systematics and Ecology*,
591 33, 79-86.

592

593 Szymanska R., Kruk J. (2008). Tocopherol content and isomers' composition in
594 selected plant species. *Plant Physiology and Biochemistry*, 46, 29-33.

595

596 Umerie, S. C., Ogbuagu, A. S., Ogbuagu J. O. (2004). Stabilization of palm oils by
597 using *Ficus exasperata* leaves in local processing methods. *Bioresource Technology*,
598 94, 307-310.

599

600 Vermeer, C. P., Nastold, P., Jetter, R. (2003). Homologous very-long-chain
601 1,3-alkanediols and 3-hydroxyaldehydes in leaf cuticular waxes of *Ricinus communis* L.
602 *Phytochemistry*, 62, 433-438.

603

604 Volkman, J. K., Barrett, S. M., Blackburn, S.I. (1999). Eustigmatophyte microalgae are
605 potential sources of C₂₉ sterols, C₂₂-C₂₈ *n*-alcohols and C₂₈-C₃₂ *n*-alkyl diols in
606 freshwater environments. *Organic Geochemistry*, 30, 307-318.

607

608 Xu, Y., Simoneit, Bernd R. T., Jaffé, R. (2007). Occurrence of long-chain *n*-alkenols,
609 diols, keto-ols and sec-alkanols in a sediment core from a hypereutrophic, freshwater
610 lake. *Organic Geochemistry*, 38, 870-883.

611

612 Yarosh, E. A., Umarov, A. U. (1971). A study of the oil of the seeds of *Ficus carica*.
613 *Chemistry of Natural Compounds (English Translation)*, 71, 99.

614

615 Zhang, Z., Metzger, P., Sachs, J. P. (2011). Co-occurrence of long chain diols, keto-ols,
616 hydroxy acids and keto acids in recent sediments of Lake El Junco, Galápagos Islands.
617 *Organic Geochemistry*, 42, 823-837.

618

619

620

621

622

623

624

625

626

627

628

629

630

631

632

633

634

635

636

637

638

639 **Figures**

640

641 Figure 1. GC–MS total ion current (TIC) chromatogram of compounds (or their
642 corresponding TMS derivatives, whenever possible) corresponding to the total
643 pentane/DCM lipid extract of compounds in leaves of the common fig tree (*Ficus*
644 *carica*). Peak identifications: (1) psoralen; (2) *n*-C₁₆ alkanolic acid; (3) bergapten; (4)
645 phytol; (5) *n*-C_{18:3ω3} fatty acid; (6) *n*-C₁₈ alkanolic acid; (7) *n*-C₂₂ alkanol; (8)
646 2,3-dihydroxypropyl hexadecanoate; (9) *n*-C₂₂ alkanolic acid; (10) *n*-C₂₇ alkane; (11)
647 *n*-C₂₄ alkanol; (12) squalene; (13) *n*-C₂₄ alkanolic acid; (14) *n*-C₂₉ alkane; (15) *n*-C₂₆
648 alkanol; (16) *n*-C₃₀ alkane; (17) *n*-C₂₈ alkanal; (18) *n*-C₃₁ alkane; (19) α-tocopherol;
649 (20) *n*-C₂₈ alkanol; (21) *n*-C₃₀ alkanal; (22) β-sitosterol; (23) *n*-C₃₀ alkanol; (24) β-
650 amyirin acetate; (25) taraxerol acetate; (IS) Internal standard. Quantitative data are given
651 in Tables 1 and S2-S4. Structural formulas of most abundant (#15) are shown in S8.

652

653 Figure 2. Mass chromatogram ($m/z = 189+203+218$) of pentacyclic triterpenes
654 contained in the leaves of the common fig tree (*Ficus carica*).

655

656 Figure 3. Ion chromatogram (m/z 129) of the unknown series of compounds contained
657 in the leaves of the common fig tree (*Ficus carica*) depicting the double isomer
658 distribution of these homologs. Main ions from sterols, fatty acids and glycerols have
659 been subtracted from the ion at m/z 129.

660

661 Figure 4. Electron impact mass spectrometry (EI-MS) fragmentation of the
662 trimethylsilyl (TMS) derivative of the *n*-C₂₈ member (m/z 480) from the unknown
663 series.

664

665

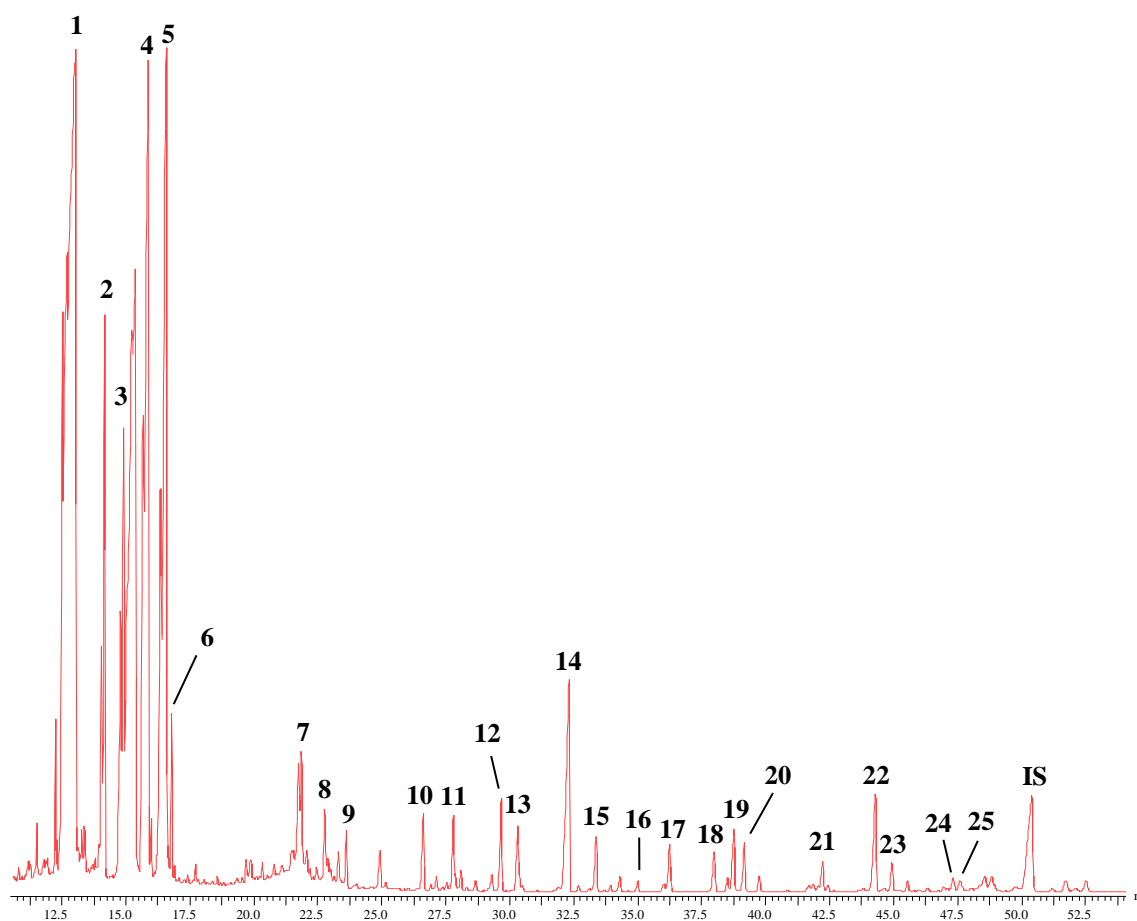
666

667

668

669

670

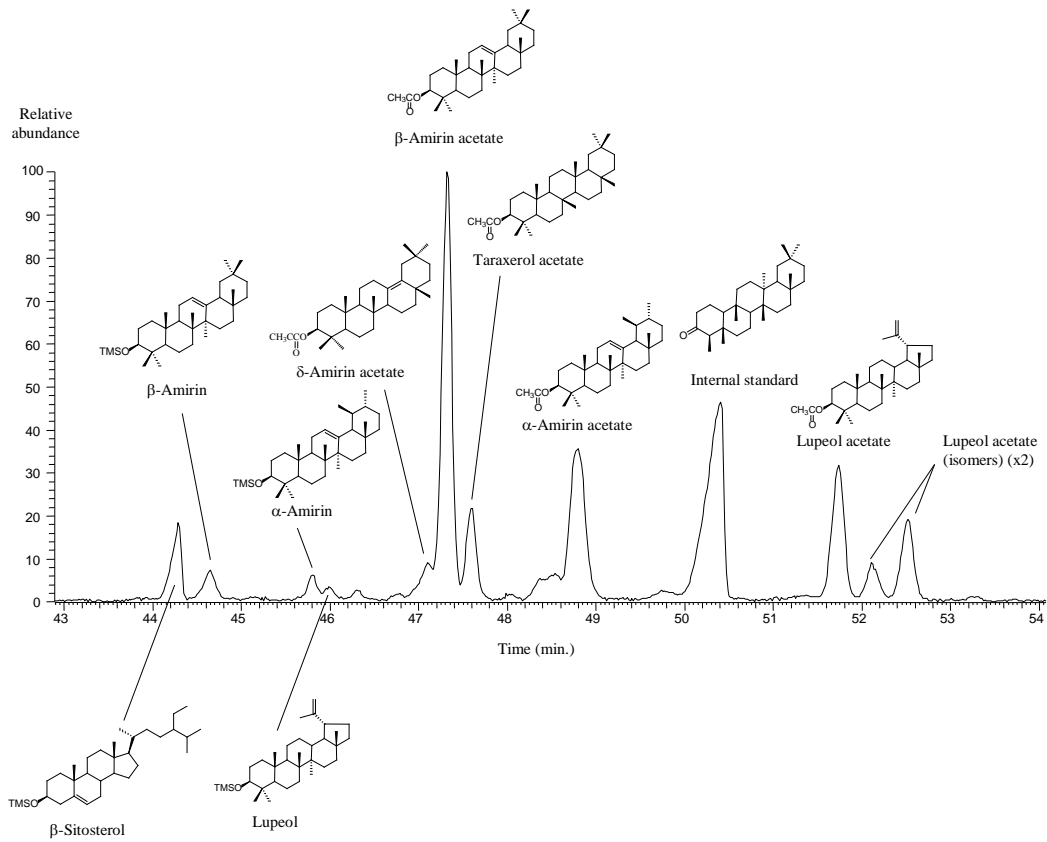


671

672

673 Figure 1. GC–MS total ion current (TIC) chromatogram of compounds (or their
 674 corresponding TMS derivatives, whenever possible) corresponding to the total
 675 pentane/DCM lipid extract of compounds in leaves of the common fig tree (*Ficus*
 676 *carica*). Peak identifications: (1) psoralen; (2) *n*-C₁₆ alkanolic acid; (3) bergapten; (4)
 677 phytol; (5) *n*-C_{18:3} fatty acid; (6) *n*-C₁₈ alkanolic acid; (7) *n*-C₂₂ alkanol; (8) 2,3-
 678 dihydroxypropyl hexadecanoate; (9) *n*-C₂₂ alkanolic acid; (10) *n*-C₂₇ alkane; (11) *n*-C₂₄
 679 alkanol; (12) squalene; (13) *n*-C₂₄ alkanolic acid; (14) *n*-C₂₉ alkane; (15) *n*-C₂₆ alkanol;
 680 (16) *n*-C₃₀ alkane; (17) *n*-C₂₈ alkanal; (18) *n*-C₃₁ alkane; (19) α -tocopherol; (20) *n*-C₂₈
 681 alkanol; (21) *n*-C₃₀ alkanal; (22) β -sitosterol; (23) *n*-C₃₀ alkanol; (24) β -amyrin acetate;
 682 (25) taraxerol acetate; (IS) Internal standard. Quantitative data are given in Tables 1 and
 683 Tables S2-S4 (Supplementary information).

684
685

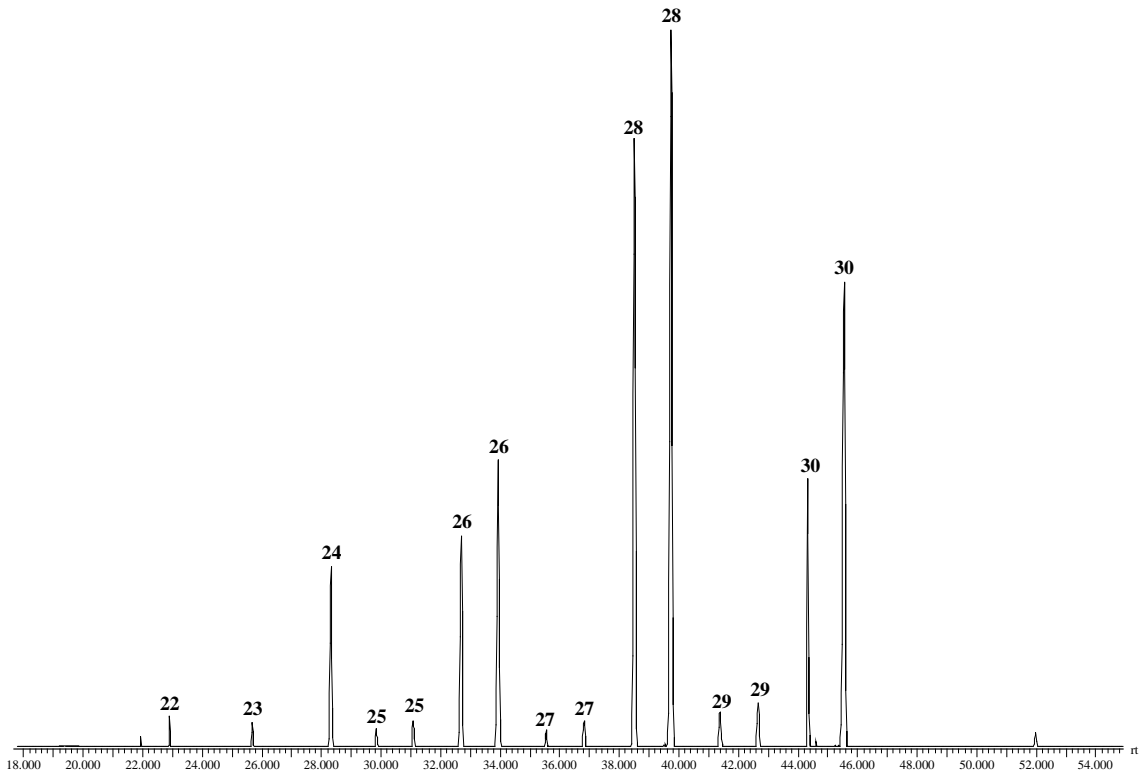


686
687

688 Figure 2. Mass chromatogram ($m/z = 189+203+218$) of pentacyclic triterpenes
689 contained in the leaves of the common fig tree (*Ficus carica*).

690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701

702
703
704

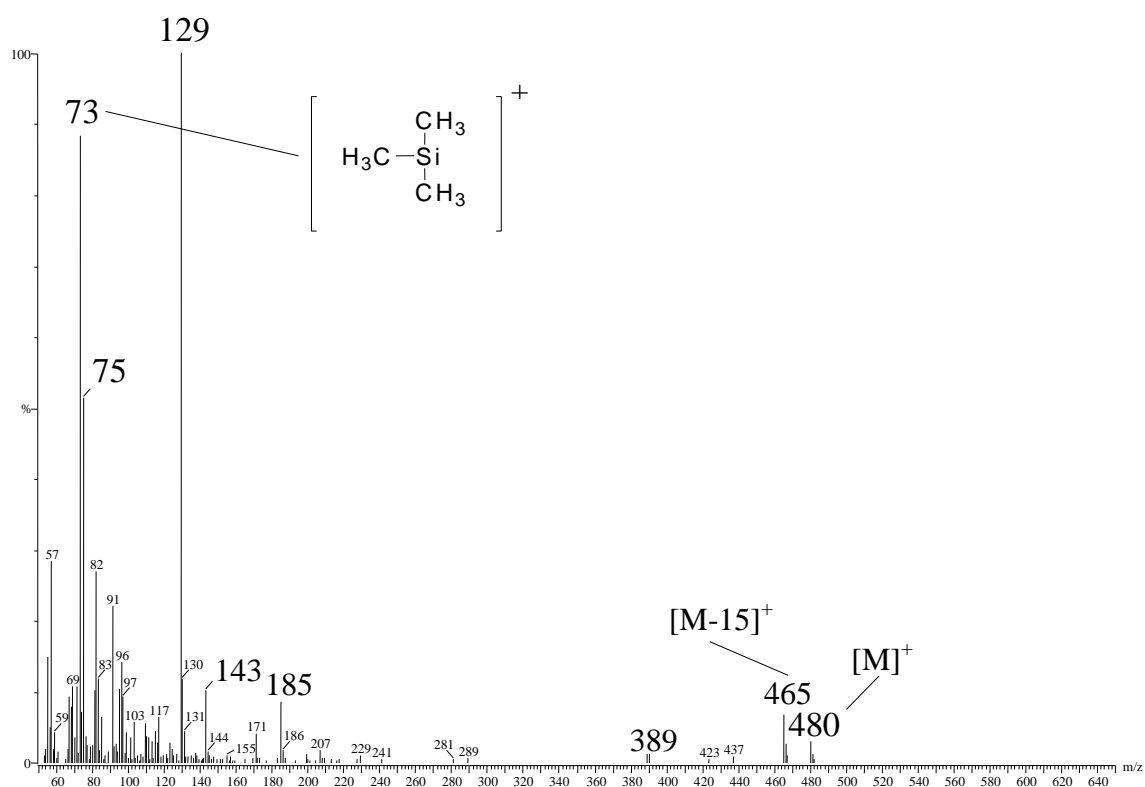


705
706

707 Figure 3. Ion chromatogram (m/z 129) of the homologous series contained in the leaves
708 of the common fig tree (*Ficus carica*) depicting the double isomer distribution of these
709 trimethyl silyl enol ethers artifacts of aliphatic aldehydes. Main ions from sterols, fatty
710 acids and monoglycerols have been subtracted from the ion at m/z 129.

711
712
713
714
715
716
717
718
719
720

721
722
723



724
725

726 Figure 4. Electron impact mass spectrometry (EI-MS) fragmentation of the
727 trimethylsilyl (TMS) derivative of the *n*-C₂₈ member (*m/z* 480) from the trimethyl silyl
728 enol ethers artifacts of aliphatic aldehydes.

729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745

746 **Tables**

747

748 Table 1. Composition of linear cuticular waxes contained in the leaves of the common
749 fig tree (*Ficus carica*), as determined in this study.

750 Table 2. Mass spectrometry data for the furanocoumarins investigated in this work.

751

752

753

754

755

756

757

758

759

760

761

762

763

764

765

766

767

768

769

770

771

772

773

774

775

776

777 Table 1. Composition of linear cuticular waxes contained in the leaves of the common
 778 fig tree (*Ficus carica*), as determined in this study.
 779

Table 1
 Composition of linear cuticular waxes contained in the leaves of *Ficus carica* (this study)¹

Chain length	Concentration (mg/kg dry weight) and (%)						
	<i>n</i> -alkane	<i>n</i> -alkanol	<i>n</i> -alkanal	<i>n</i> -1,3- alkanediol	<i>n</i> -alkanoic acid	<i>n</i> - ω - hydroxy acid	Enol ethers artifacts of aliphatic aldehydes
6					2.5		
7					3.2		
8		6.5			10.9		
9		4.7			15.3		
10		1.9			6.5		
11		0.9			2.0		
12		44.0			13.9		
13		2.6			3.7		
14					46.9		
15					22.6		
16		4.4			1113.7		
17					58.4		
18		3.8			235.7		
19		8.0			5.5		9.9
20		13.7			33.9	6.9	9.1
21		13.2			9.9	1.1	17.7
22		187.6	0.4		80.8	41.0	3.8
23	26.3	15.9			16.6	1.8	23.8
24	9.4	213.1	31.0		180.3		11.9
25	42.1	12.7	4.8		9.8		73.4
26	8.3	145.4	51.4	1.6	31.4		11.0
27	177.0	14.0	9.4		2.7		43.1
28	44.9	126.8	138.2	11.9	34.1		
29	863.5 ²	14.4	10.9		2.1		
30	25	82.6	102.1		14.4		
31	109.8	5.1	15.9				
32	3.9	10.5	6.8		0.6		
33							
34		1.2					
Total	1310.0	933.1	371.0	13.5	1956.8	50.8	246.9
carbon number range	C ₂₃ -C ₃₂	C ₈ -C ₃₄	C ₂₂ -C ₃₂	C ₂₆ -C ₂₈	C ₆ -C ₃₂	C ₂₀ -C ₂₃	C ₂₂ -C ₃₀
C _{max} ⁴	C ₂₉	C ₂₄	C ₂₈	C ₂₈	C ₁₆	C ₂₂	C ₂₈
% of the total compounds identified	5.3	3.8	1.5	0.05	7.9	0.2	0.8

¹absolute values of individual homologues from each class of aliphatic compound are expressed in mg/kg of dry weight (\equiv μ g/g dry wt)

²in bold are indicated the most abundant members of the series

³each value corresponds to the sum of the two diastereoisomers identified

⁴number of carbon atoms from the major component of the series.

781 Table 2. Mass spectrometry data for the furanocoumarins investigated in this study.

782

Table 2

Mass spectrometric (EIMS) data from furanocoumarins described

Chemical name	Class	Ret.time [†]	[M] ⁺ (%)	Diagnostic ions <i>m/z</i> (%)
Umbelliferone ≡ 7-Hydroxycoumarin	Psoralen-type	12.52	234 (90)	219 ([M-CH ₃] ⁺ , (100)); 191(23); 163(55); 95(23); 89(23); 73(95)
Psoralen	Psoralen-type	12.70	186 (100)	158 ([M-CO] ⁺ , (98)); 143 ([M+H ⁺ -CO ₂] ⁺ , (1)); 130 ([M-2xCO] ⁺ ≡ [158-CO] ⁺ , (38)); 115 ([M+H ⁺ -CO ₂ -CO] ⁺ , (1)); 102 ([M-3xCO] ⁺ ≡ [130-CO] ⁺ , (77)); 87 (8); 76 (20); 75 (19); 63 (14)
Xanthotoxin ≡ 8-Methoxypsoralen	Psoralen-type	14.78	216 (100)	201 ([M-CH ₃] ⁺ , (32)); 188 ([M-CO] ⁺ , (13)); 173 ([M-CO-CH ₃] ⁺ , (57)); 145 ([M+2xCO-CH ₃] ⁺ , (28))
Isopimpinellin ≡ 5,8-Dimethoxypsoralen	Psoralen-type	15.23	246	231 ([M-CH ₃] ⁺); 218 ([M-2xCH ₃] ⁺); 216; 203 ([M-CH ₃ -CO] ⁺ ≡ [231-CO] ⁺); 188 ([M ⁺ -CO-2x CH ₃] ⁺ ≡ [203-CH ₃] ⁺); 175 ([203-CO] ⁺); 160 ([M-2xCO-2xCH ₃] ⁺); 147 ([175-CO] ⁺)
Bergapten ≡ 5-Methoxypsoralen	Psoralen-type	15.37	216 (100)	201 ([M-CH ₃] ⁺ , (37)); 190; 188 ([M-CO] ⁺ , (21)); 175 (10); 173 ([M-CO-CH ₃] ⁺ ≡ [188-CH ₃] ⁺ , (82)); 145 ([M-2xCO-CH ₃] ⁺ ≡ [173-CO] ⁺ , (48)); 117 ([M-3xCO-CH ₃] ⁺); 89 ([M-4xCO-CH ₃] ⁺)
Pimpinellin	Angelicin-type	15.98	246	231 ([M-CH ₃] ⁺); 203 ([231-CO] ⁺); 188 ([M ⁺ -CO-2x CH ₃] ⁺ ≡ [203-CH ₃] ⁺); 175 ([203-CO] ⁺); 147 ([175-CO] ⁺)

[†] GC retention time (min) on a DB-5ms column

783

784

785

786