

# GEOQUÍMICA ORGÀNICA I EVOLUCIÓ

per EMILI GELPI

## INTRODUCCIÓ

La química orgànica del medi ambient actual és d'una importància fonamental per a l'home, a causa de la seva directa interacció, no solament amb la seva forma de vida sinó, fins i tot, amb la seva preservació. És, per tant, natural que cada dia s'inverteixi un major esforç en l'estudi i comprensió dels processos químics que regeixen la biosfera terrestre. Això, però, no ha pas fet que l'home perdés consciència d'un altre tema fonamental: el del seu origen i, per extensió, el de l'origen de tots els altres éssers vivents. Per la qual cosa no ens ha de sorprendre que, malgrat els múltiples problemes per solucionar en relació amb la qualitat del nostre medi ambient, hom dediqui també un gran esforç a l'estudi del medi ambient ancestral, la química orgànica del qual sembla capaç d'aportar dades significatives sobre el problema de l'origen i aparició dels primers organismes terrestres.

Les primeres proves de l'existència d'éssers vivents a través dels diferents períodes geològics foren obtingudes a partir de la troballa de llurs restes fossilitzades, les quals, tot i havent-se ja observat des del temps dels grecs, no foren estudiades d'una manera sistemàtica fins a l'establiment de la Paleontologia, pels volts de l'any 1800. A partir d'aleshores i mitjançant la recerca sistemàtica de restes fossilitzades, els paleontòlegs pogueren establir d'una manera indisputable l'existència d'entitats de morfologia recognoscible<sup>14</sup> dins el període geològic que comprèn les eres cenozoica, mesozoica i paleozoica, és a dir, fins fa 600 milions d'anys, data que marca el principi del període pre-cambrià. Com a extensió d'aquestes troballes, els micropaleontòlegs han pogut documentar amb força detall la presència, ja dins el període pre-cambrià, de restes microscòpiques d'entitats de morfologia molt simple<sup>1, 2</sup>, pròpia d'organismes procariotes com és ara els bacteris i les algues cianofícies, les quals hom creu que representen les primeres formes de vida sobre la Terra.

Tanmateix, els estudis paleontològics d'evolució de sistemes es troben seriosament limitats per la fragilitat i fàcil descomposició dels teixits vegetals o animals, la qual cosa dificulta enormement els processos naturals de preservació a través de la fossilització.

### FÒSSILS QUÍMICS

D'altra part, hom sap que les formacions geològiques de natura sedimentària, tant les d'origen més recent com les més antigues, contenen restes carbonàcies constituïdes per una àmplia gamma de substàncies orgàniques en diverses proporcions, la detecció i estudi de les quals és de la competència de la geoquímica orgànica. Els estudis geoquímics duts a terme fins al present han posat en evidència que un percentatge relativament elevat de la matèria orgànica que hom pot extreure de mostres geològiques sedimentàries es troba present en forma de «fòssils químics»<sup>8</sup>, o sia compostos orgànics que han retingut llurs característiques estructurals més significatives des de llur deposició com a part d'organismes primitius i subseqüent incorporació a la geosfera mitjançant els coneguts processos de formació i compactació de sediments.

La presència d'aquests fòssils químics por ésser considerada en certs casos com un «marcador biològic»<sup>10</sup> específic, en el sentit que llurs estructures químiques o bé són idèntiques a les corresponents a compostos essencials en els diversos processos del metabolisme de sistemes vivents, o bé se'n deriven directament.

L'estudi del procés d'evolució a nivell molecular compensa les limitacions esmentades anteriorment, pròpies dels estudis paleontològics, puix que, en disgregar-se les macroestructures constituents de qualsevol organisme atrapat en un sediment, perd la seva morfologia característica, però no els seus elements moleculars, per exemple, els lípids, els quals resten incorporats a la massa bioorgànica del sediment. En conseqüència, i com que la recerca d'aquests fòssils químics no requereix la detecció de restes físiques de morfologia definida, l'enfocament geoquímic de la detecció en el camp molecular de l'evidència de vida constitueix possiblement l'única possibilitat de penetrar a les primeres èpoques geològiques per tal d'obtenir una idea sobre el moment d'aparició, a l'escala evolutiva, de les primeres entitats capaces de reproducció i mutació, i sobre els processos bioquímics característics d'aquelles èpoques<sup>11</sup>.

Aquest tipus d'estudis geoquímics data només del 1935, puix que les fundacions experimentals de la geoquímica orgànica són degudes a TREIBS, que en aquell any<sup>20</sup> descobrí diferents porfirines i pigments en olis minerals, de característiques moleculars que podien relacionar-se amb les de

les porfirines i els pigments propis de plantes i animals d'aquesta època. Aquest descobriment dels primers fòssils químics tingué una influència notable sobre les teories prevalents aleshores quant a l'origen del petroli. En pocs anys i principalment gràcies al desenvolupament de les modernes tècniques d'anàlisi instrumental, com és ara la cromatografia de gasos, l'es-

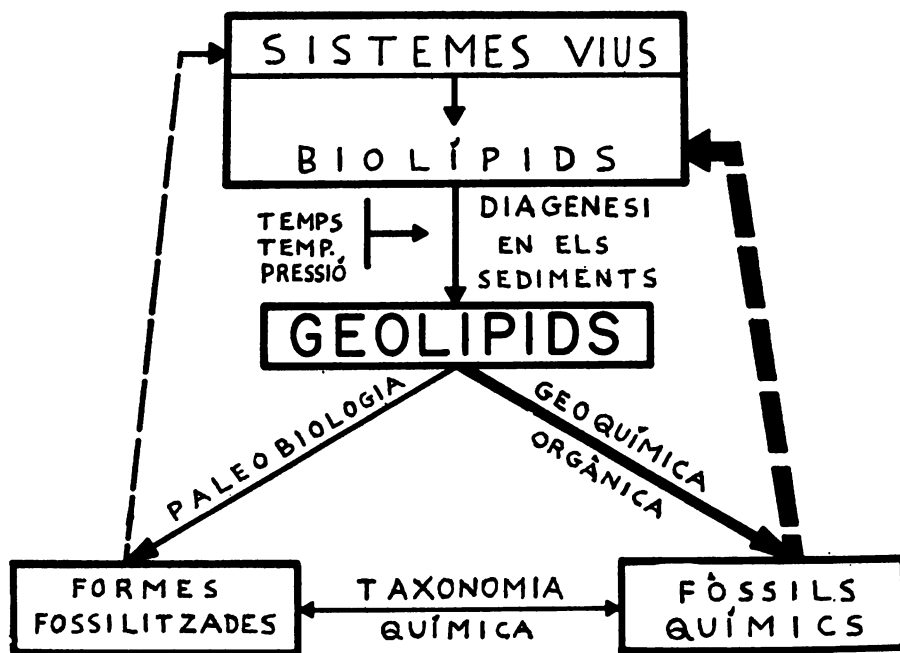


FIG. 1

pectrometria de masses i, sobretot, la combinació d'ambdues, la geoquímica orgànica ha experimentat un notable avenç<sup>9</sup>. Això ha permès d'estendre l'abast d'aquesta ciència des de l'estudi exclusiu del problema de l'origen del petroli fins als estudis de la natura i distribució de la matèria orgànica en sediments pertanyents a diverses èpoques geològiques, i així ha estat guanyat un cúmul d'evidència química sobre les etapes evolutives de l'ecosistema primitiu.

## DIAGÈNESI

És raonable de suposar que les substàncies orgàniques dipositades durant el període de formació dels sediments són susceptibles de sofrir, amb el temps, canvis estructurals, l'extensió dels quals dependrà de l'estabilitat inicial de llurs estructures químiques, de l'activitat biològica anaeròbica, de la pressió, de la temperatura i fins i tot del possible efecte catalític de la matriu rocosa on han estat dipositades. Els dits canvis s'anomenen «canvis diagenètics», i el procés general «diagènesi»<sup>8</sup>. Com a exemple hom pot citar la decarboxilació dels àcids grassos dipositats per organismes primitius, que dona lloc als corresponents hidrocarburs. De fet, aquest és el mecanisme proposat com el responsable de la presència d'hidrocarburs (preferentment de cadenes amb un nombre imparell d'àtoms de carboni) en sediments<sup>15</sup>. Han estat detectades distribucions d'àcids grassos amb predominança dels àcids parells en diversos sediments, les edats dels quals oscil·len entre recents i pre-cambrianes<sup>16</sup>. La reducció, les polimeritzacions i les degradacions tèrmiques són altres possibles processos de transformació.

Entre els compostos més estables durant llargs períodes de temps i sota les condicions característiques de sistemes geològics podem citar els hidrocarburs alifàtics i alicíclics i els àcids grassos. D'altres compostos amb suficient estabilitat tèrmica per a permetre almenys la subsistència de part del material original són, per exemple, les porfirines i els aminoàcids.

## MARCADORS BIOLÒGICS

Els éssers vivents i llurs productes orgànics constitueixen sistemes d'extrema complexitat funcional, però alhora de gran ordre a nivell molecular i cel·lular. Malgrat aquesta complexitat, hi ha innumbrables semblances taxonòmiques entre les diverses classes d'organismes, la qual cosa és indicatiu que aquests organismes possiblement han evolucionat en moltes direccions a partir d'un precursor o precursors comuns. D'entre les estructures orgàniques aïllades de sediments (fòssils químics), només les suficientment estables per a resistir la diagènesi retindran l'ordre característic que distingeix els éssers animats dels inanimats; i com que els sistemes biològics entren matrius moleculars per a sintetitzar llurs compostos orgànics vitals, l'especificitat resultant és una de les propietats més significatives en la llista de característiques biogenètiques.

En general les característiques que ha de reunir qualsevol fòssil químic per a poder ésser considerat un veritable «marcador biològic» són les

següents: a) estructura característica, b) estabilitat davant els processos diagenètics, c) especificitat estructural derivada de processos biològics, i d) poca probabilitat de formació abiòtica. De tots els compostos orgànics constituents dels éssers vius, els lípids semblen reunir les màximes condicions, tot i que llur estabilitat és molt variable. BREGER, en la seva revisió de la geoquímica dels lípids<sup>5</sup>, indica que «la majoria dels lípids, bé que subjectes a alguns canvis després de llur eliminació dels sistemes biològics, es preserven intactes o es converteixen en productes que són estables i tendeixen a ésser preservats». D'entre els constituents dels lípids, els hidrocarburs semblen proporcionar el millor mitjà per a estudiar l'evolució bioquímica, tot i que dins aquesta classe de compostos només els isoprenoides i els hidrocarburs policíclics compleixen els quatre requisits esmentats<sup>6</sup>.

#### TAXONOMIA QUÍMICA

La utilització de criteris químics per a la classificació d'organismes segons les substàncies fabricades per ells, no tan sols complementa els criteris de classificació morfològica, sinó que en alguns casos pot resultar molt més útil i menys subjectiva. Passant de nou a l'escala de temps geològic, la identificació de marcadors biològics entre la matèria orgànica atrapada en formacions de natura sedimentària, i també de restes d'entitats microscòpiques, ens permet d'aplicar criteris de taxonomia química per a establir correlacions de significança evolutiva.

En aquest sentit la interdependència entre paleobiologia, geoquímica orgànica, bioquímica i quimiotaxonomia apareix a la figura 1. La distribució inicial de la massa de biolípids es converteix, en el medi geològic i sota els processos diagenètics citats, en el que podríem denominar massa de geolípids. D'entre aquests geolípids la geoquímica orgànica identifica els apropiats marcadors biològics a través de l'especificitat dels quals podem arribar a conèixer el compost precursor. Per la seva part, la paleobiologia identifica les restes morfològiques associades amb els esmentats geolípids, i partint d'ambdues dades és possible de formar-se una idea de la bioquímica i taxonomia característiques d'una determinada època geològica.

Ambdós aspectes, geoquímic i paleobiològic, es relacionen en la taula I, que presenta una descripció dels tipus de microorganismes fossilitzats i de la classe de fòssils químics trobats en algunes formacions geològiques que comprenen un període que va des del període terciari ( $50 \times 10^6$  anys) fins al pre-cambrià ( $3,4 \times 10^9$  anys).

Tal com indiquem a la taula I, han estat identificades restes de microstructures molt semblants a algues blaves-verdes (cianofícies) i bacteris en

dipòsits pre-cambrians. Aquests organismes de natura procariota constitueixen probablement una de les formes més primitives de vida. Al contrari, els sediments de l'època terciària reflecteixen un pas més avançat en la progressió evolutiva amb llur contingut de fòssils d'organismes eucariotes i de major abundància d'hidrocarburs policíclics de natura terpenoide.

#### MARCADORS BIOLÒGICS EN MICROORGANISMES PROCARIOTES

Si les transicions evolutives han de restar reflectides a nivell molecular, l'estudi i classificació taxonòmica dels processos bioquímics i entitats moleculars característics de les formes contemporànies d'organismes ancestrals (procariotes) ens pot proporcionar una indicació sobre la bioquímica de les primeres etapes de l'evolució i, ensem, explicar la presència de certes classes de compostos orgànics en els antics sediments terrestres<sup>12</sup>.

Per exemple, els estudis taxonòmics realitzats en diverses espècies d'algues han demostrat que l'heptadecà normal és en general el compost predominant entre els hidrocarburs dels microorganismes fotosintètics (algues clorofícies i cianofícies i bacteris fotosintètics). Aquesta predominança, però, no és detectada en els bacteris no fotosintètics. En aquest sentit, per exemple, la bimodalitat característica de la distribució dels hidrocarburs

TAULA I

<i>Fòssils (Micro)</i>	<i>Formació</i>	<i>Temps</i>	<i>Química dels fòssils</i>
Formes semblants a algues	Onverwacht series	$3,4 \times 10^9$	n-alcans, isoprenoides
Bastó semblant a bacteri	Fig tree	$3,1 \times 10^9$	n-alcans, isoprenoides
—	Soudan shale	$2,7 \times 10^9$	n-alcans, isoprenoides esterans
Blau verdós	Gunfint chert	$1,9 \times 10^9$	n-alcans, isoprenoides
Cossos orgànics esferoïdals	Nonesuch shale	$1,0 \times 10^9$	n-alcans, isoprenoides
—	Antrim shale	$350 \times 10^6$	n-alcans, isoprenoides
Verd, blau verdós	Green River shale	$50 \times 10^6$	n-alcans, isoprenoides esterans, triterpens

en la formació del Green River ( $50 \times 10^6$  anys), amb un màxim en el  $C_{17}$  i un altre en el  $C_{20}$  i el  $C_{31}$ , assenyalava la contribució combinada de microorganismes fotosintètics d'una banda i de flora superior d'una altra, puix que la taxonomia química típica de les plantes superiors mostra una predominança dels hidrocarburs imparells d'alt pes molecular.

Diverses algues cianofícies contemporànies han estat relacionades paleobiològicament amb sediments pre-cambrians, i, com ja hem indicat, ha estat estudiada força a fons llur possible contribució a les complexes distribucions dels hidrocarburs normals i isomèrics identificats en aquells se-

diments. D'altra part, si ens basem en les idees exposades en relació amb els marcadors biològics, el proposat origen biològic d'aquests hidrocarburs queda reforçat per la presència entre ells dels isoprenoides, els quals per llur elevada especificitat són ideals com a marcadors biològics. Aquestes substàncies, bé que absents en estat lliure de les algues clorofícies i cianofícies, es troben àmpliament distribuïdes tant en els bacteris fotosintètics com en els no fotosintètics anaeròbics i, a més, poden haver-se derivat diagenèticament dels pigments i clorofil·les de les algues; tot això pot explicar llur detecció en mostres de l'era pre-cambriana (taula I).

### HIDROCARBURS POLICÍCLICS

Fins fa pocs anys hom acceptava l'absència d'esteroides en organismes procariotes<sup>4</sup>; no obstant això, l'any 1968 aparegueren dos treballs que reportaven la presència de colesterol i B-sitosterol<sup>18</sup> i diversos etilcolesterols<sup>19</sup> en algues blaves-verdes. Així mateix, BIRD *et al.*<sup>8</sup> han identificat recentment una barreja de desmetilesterols en un bacteri. Si a això afegim la identificació<sup>11</sup> d'esqualè en dues espècies d'algues blaves-verdes, arribem a la conclusió que les algues contemporànies són capaces de biosintetitzar esteroides i triterpenoides pentacíclics a través de la coneguda ciclització de l'epòxid d'esqualè, procés que requereix la participació de l'oxigen molecular per a la formació d'aquest epòxid. L'extensió d'aquesta capacitat biosintètica a les corresponents formes primitives d'aquests microorganismes apunta la possibilitat que aquesta via de síntesi hagués estat en actiu molt abans que la concentració d'oxigen a l'atmosfera hagués arribat a nivells de l'ordre de l'1 % de l'actual, com a resultat de l'evolució de la fotosíntesi durant el període mitjà pre-cambrià<sup>17</sup>. És difícil, però, de concebre que un tal procés pugui haver estat operatiu durant les primeres etapes de l'era pre-cambriana, en les quals predominava essencialment una atmosfera anoxigènica. Hom podria suposar, per tant, que la capacitat de síntesi per organismes procariotes de triterpenoides tetra- i pentacíclics a partir de l'epòxid d'esqualè aparegué durant l'últim període de l'era pre-cambriana o fins i tot més tard, per exemple durant el paleozoic.

No obstant això, aquesta suposició, bé que lògica quant a la seva consideració del paral·lisme aparentment necessari entre l'evolució del procés de fotosíntesi i l'evolució de la síntesi de triterpenoides policíclics, no explica la presència, per exemple, d'esterans al Soudan Shale (taula I), l'edat del qual precedeix la de l'aparició dels primers processos fotosintètics d'evolució d'oxigen molecular a partir d'aigua<sup>17</sup>.

Hom accepta comunament que la presència d'esterans o d'altres hidro-

carburs policíclics saturats en sediments, tant antics com recents, implica un procés de reducció diagenètica dels precursors corresponents (esteroides i triterpenoides pentacíclics), puix que la deposició directa en forma reduïda de qualsevol producte de la síntesi de triterpenoides policíclics via epòxid d'esqualè exigiria la participació d'un sistema enzimàtic reductor,

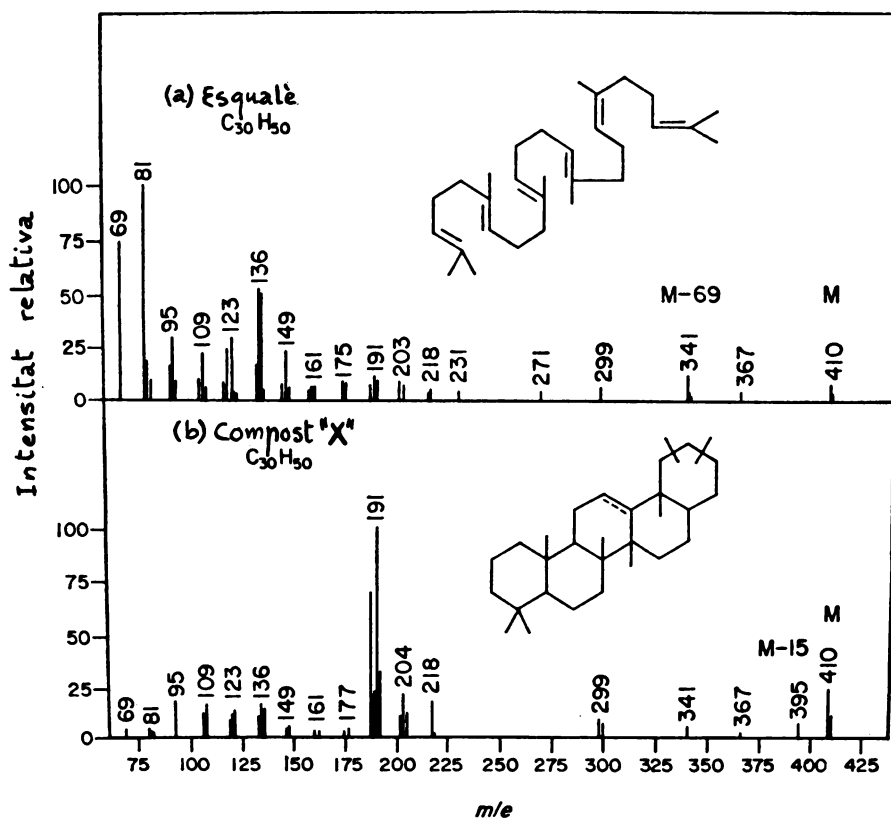


FIG. 2

cosa que generalment és descartada com a improbable per manca d'evidència.

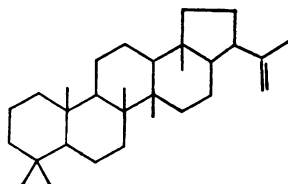
No obstant això, la recent identificació<sup>11</sup> en algues blaves-verdes d'un metabolit de natura triterpenoidal entre la fracció dels hidrocarburs saturats d'aquestes algues obre noves possibilitats en aquest camp. Per exemple, la biosíntesi del citat metabolit indica que l'esmentat sistema enzimàtic reductor pot ésser una realitat o bé que existeix una ruta de síntesi



directa dels cicloalcans saturats a partir de la ciclització de l'esqualè, la qual no exigeix la mediació de l'epòxid. La segona possibilitat podria explicar l'aparició primerenca dels cicloalcans (hidrocarburs cíclics saturats) a l'escala evolutiva.

L'estructura hipotètica proposada inicialment per al dit metabolit <sup>11</sup> i el seu corresponent espectre de masses, juntament amb l'espectre i estructura de l'esqualè, apareixen amb finalitat comparativa a la figura 2.

Malgrat que aquesta identificació és hipotètica, dues publicacions recents han demostrat l'existència d'un triterpè d'anàlogues característiques espectromètriques en el bacteri *Methylococcus capsulatus* <sup>3</sup> i en un bacteri termofílic <sup>7</sup>. Mitjançant la utilització de les substàncies de referència corresponents ha resultat possible d'establir la següent estructura:



Diversos compostos d'igual natura han estat identificats en sediments com els de la regió de Green River <sup>13</sup>, bé que no en els sediments precambrians. Seria interessant de concentrar la recerca de compostos d'aquest tipus en els sediments antics per arribar a confirmar inequívocament allò que les dades acumulades fins ara per la geoquímica orgànica ens indiquen; dit d'una altra manera, que els primers indicis de vida terrestre daten aproximadament de 3.400 milions d'anys.

#### BIBLIOGRAFIA

1. BARGHOORN, E. S., MEINSCHIN, W. G. i SCHOPF, J. W. — «Science», 148, 461 (1965).
2. BARGHOORN, E. S. i SCHOPF, J. W. — «Science», 152, 758 (1966).
3. BIRD, C. W., LYNCH, J. M., PIRT, S. J. i REID, W. W. — «Tetrahedron Letters», 34, 3189 (1971).
4. BLOCH, K. — *Evolving Genes and Proteins*, Ed. V. Bryson i H. J. Vogel. Academic Press, New York, 1965.
5. BREGER, I. — «J. American Oil Chem. Soc.», 43, 196 (1966).
6. CALVIN, M. — *Chemical Evolution*, Oxford University Press, 23, New York, 1969.
7. DE ROSA, M., GAMBACORTA, A., MINALE, L. i BU'LOCK, J. D. — «Chem. Comm.», 619, 1971.
8. DEGENS, E. T. — *Geochemistry of Sediments*. Prentice Hall, 1965.
9. E EGLINTON, G. — *Advances in Organic Geochemistry* (P. A. Schenk i I. Havernar, eds.), Pergamon Press, 1968.

10. GELPI, E. — Ph. D. Thesis, University of Houston, 490-523, Houston, 1968.
11. GELPI, E. SCHNEIDER, H., MANN, J. i ORÓ, J. — «Phytochemistry», 9, 603 (1970).
12. GELPI, E., ORÓ, J., SCHNEIDER, H. J. i BENNETT, E. O. — «Science», 161, 700 (1968).
13. GELPI, E., WSZOLEK, P. C., YANG, E. i BURLINGAME, A. L. — «Anal. Chem.», 43, 864 (1971).
14. GLAESSNER, M. F. i DAILY, B. — «South Austral. Rec.», 13, 369 (1959).
15. KVENVOLDEN, K. A. — «Nature», 209, 573 (1966).
16. — «J. Am. Oil Chemist Soc.», 44, 629 (1967).
17. OLSON, J. M. — «Science», 168, 438 (1970).
18. REITZ, R. C. i HAMILTON, J. G. — «Comp. Biochem. Physiol.», 25, 401 (1968).
19. SOUZA, N. J. DE, i NES, W. R. — «Science», 162, 363 (1968).
20. TREIBS, A. — «Angew. Chem.», 49, 682 (1936).

## DISCUSSIÓ

### ORÓ

¿Creieu que aplicant mètodes d'estudi d'indicadors biomoleculars hom podria identificar el període geològic de pas de la no-vida a la vida?

### GELPI

Una de les característiques més acusades d'un indicador biomolecular o marcador biològic és la de la seva especificitat, com acabem de veure. En aquest sentit, encara que els hidrocarburs alicíclics poden, la majoria, ésser sintetitzats abiòticament, les estructures pentacíclics del tipus ací descrit són necessàriament de procedència biològica.

Malgrat que, en teoria i a partir dels criteris exposats en relació amb la natura dels referits indicadors, podria donar-se una resposta afirmativa a aquesta pregunta, a la pràctica la presència d'aquest tipus de substàncies en sediments d'una era geològica determinada ens indicaria solament, com a mínim, quant hem de retrocedir per a acostar-nos cronològicament a la frontera del pas de la no-vida a la vida. Crec que seria interessant que els geoquímics orgànics concentrassin esforços en la recerca d'estructures d'aquest tipus.

### PREVOSTI

¿No serien aquest compostos molt complexos, per a ésser compostos de frontera?

**GELPI**

Hem parlat dels primers i més simples microorganismes unicel·lulars, alguns dels quals sembla que no han evolucionat significativament, segons l'opinió d'experts paleobiòlegs. Aquests microorganismes, d'una manera sorprenent, semblen capaços de sintetitzar aquests tipus de substàncies, o almenys llurs formes contemporànies. Tanmateix no crec que aquests compostos puguin ésser considerats més complexos que una proteïna, per exemple, en relació amb les premisses necessàries per a llur factura per entitats biològiques.